

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809421.5

[51] Int. Cl.

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C07D 251/34 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100549057C

[22] 申请日 2003.3.27 [21] 申请号 03809421.5

[30] 优先权

[32] 2002.3.27 [33] FR [31] 02/03877

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000976 2003.3.27

[87] 国际公布 WO2003/080697 法 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.26

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 J - M · 伯纳德

[56] 参考文献

CN1334833A 2002.2.6

US5750629A 1998.5.12

CN1258306A 2000.6.28

US5143994A 1992.9.1

CN1131682A 1996.9.25

EP645411A 1995.3.29

WO9907765A 1999.2.18

审查员 朱 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 6 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

具有高官能度的低粘度多异氰酸酯及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及通过二异氰酸酯或三异氰酸酯单体的缩聚获得的具有高平均官能度的多异氰酸酯组合物，包括：(a) 0.5 - 30wt% 的携带单一脲二酮官能团的化合物；(b) 0.5 - 45wt% 的携带单一异氰脲酸酯官能团的化合物；(c) 至少 40wt% 的分子量不低于具有最小分子量且携带至少两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯单体的平均分子量的三倍的多异氰酸酯化合物的混合物，所述混合物具有不低于 4% 的下列比率：属于脲二酮环的羰基官能团/属于异氰脲酸酯环的羰基官能团 + 属于脲二酮环的羰基官能团；d) 0 - 25 质量% 的除了 a)、b) 和 c) 以外的携带至少一个异氰酸酯官能团的化合物；和 e) 0 - 10 质量% 的杂质。

1、通过二异氰酸酯或三异氰酸酯单体的缩聚获得的具有大于 3 的平均官能度的多异氰酸酯组合物，包括下述组分：

(a)以组分(a)、(b)和(c)的总质量为基准计，0.5 - 30 质量%的分子量不超过具有最高分子量的异氰酸酯单体的平均分子量的两倍的携带单一脲二酮官能团的化合物；

(b)以组分(a)、(b)和(c)的总质量为基准计，0.5 - 45 质量%的分子量不超过所述具有最高分子量的异氰酸酯单体的平均分子量的三倍的携带单一异氰脲酸酯官能团的化合物；

组分(a)/(b)的摩尔比是 0.02 - 2，

(c)以组分(a)、(b)和(c)的总质量为基准计，至少 40 质量%的分子量至少等于具有最小分子量且携带至少两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯单体的平均分子量的三倍的多异氰酸酯化合物的混合物，和

所述混合物包括以下化合物：

(i)携带至少两个异氰脲酸酯官能团的化合物，不包括含有脲二酮官能团的那些，

(ii)携带至少两个脲二酮官能团的化合物，不包括含有异氰脲酸酯官能团和单体单元数少于 5 的那些，

(iii)携带至少一个异氰脲酸酯官能团和至少一个脲二酮官能团的化合物，其分子量高于以上异氰酸酯单体化合物的最高分子量的三倍，

所述混合物具有至少等于 4% 的下列比率：属于脲二酮官能团的羰基官能团/属于异氰脲酸酯官能团的羰基官能团 + 属于脲二酮官能团的羰基官能团；

d)以组分(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的总质量为基准计，0 - 25 质量%的不同于组分(a)、(b)和(c)的携带至少一个异氰酸酯官能团的化合物；和

e)以组分(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的总质量为基准计，0 - 10 质

量%的杂质。

2、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于它具有大于3的官能度。

3、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于以组分(a)+(b)+(c)的总质量为基准计，它包括1-30质量%的组分(a)。

4、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于以组分(a)+(b)+(c)的总质量为基准计，它包括5-40质量%的组分(b)。

5、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于以组分(a)+(b)+(c)的总质量为基准计，组分(c)占至少45质量%。

6、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于质量比 $[(c)(i)+(c)(iii)/(b)]$ 大于2。

7、如权利要求6所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于质量比 $[(c)(i)+(c)(iii)/(b)]$ 大于3。

8、如权利要求6所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于质量比 $[(c)(i)+(c)(iii)/(b)]$ 大于4。

9、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于以化合物(c)(i)+(c)(ii)+(c)(iii)的总量为基准计，化合物(c)(ii)的量少于30wt%。

10、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于组分(d)不超过组分(a)+(b)+(c)+(d)+(e)的总质量的10质量%。

11、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于以组分(a)+(b)+(c)+(d)+(e)的总质量为基准计，组分(e)占0.05-10质量%。

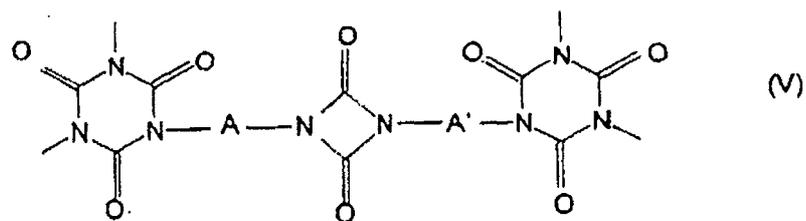
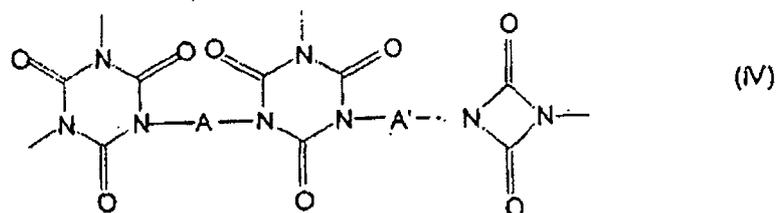
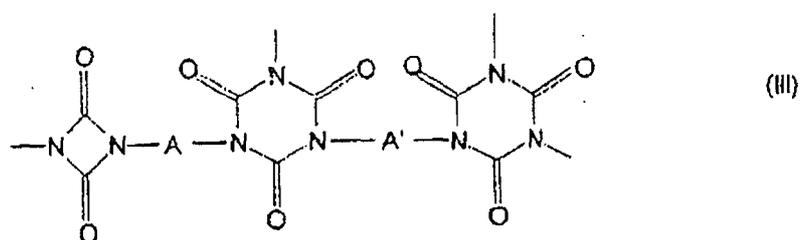
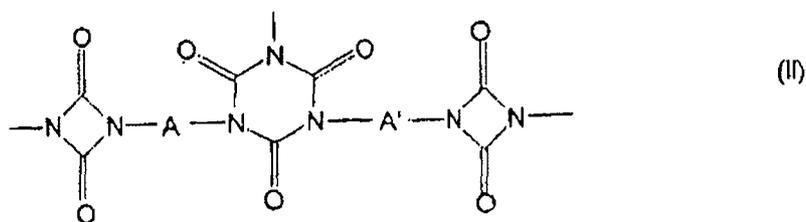
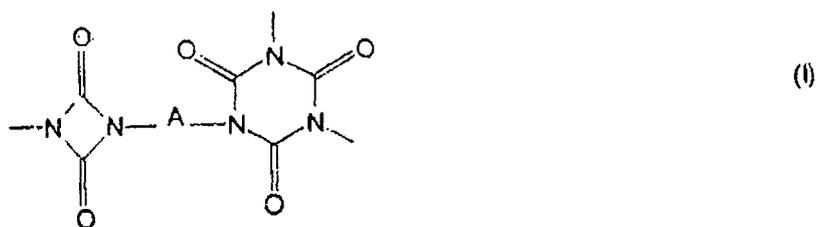
12、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于组分(e)由经缩聚催化剂形成的残留物和/或起始异氰酸酯单体的缩聚的副产物和/或溶剂组成。

13、如权利要求1所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于组分(d)包括所述残留异氰酸酯单体。

14、如权利要求13所要求的多异氰酸酯组合物，特征在于所述异氰酸酯单体占组分(a)+(b)+(c)+(d)+(e)的总质量的0.05-20质量%。

15、如权利要求 1-14 的任一项所要求的组合物，特征在于它还包括不超过 (a)+(b)+(c)+(d)+(e) 的 200 质量% 的量的有机溶剂或有机溶剂的混合物，该有机溶剂或有机溶剂的混合物在环境温度下为液体，不包含异氰酸酯官能团和不包含能够与异氰酸酯官能团反应的官能团，具有不超过 200℃ 的沸点，并且与组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 混溶。

16、如权利要求 1-14 的任一项所要求的组合物，特征在于含有至少一个脲二酮官能团和至少一个异氰脲酸酯官能团的化合物包括选自以下化学式 (I) - (V) 中的基团，



其中 A 和 A' 可以是相同或不同的，表示在去除两个异氰酸酯官能团之后的异氰酸酯单体化合物的残基。

17、如权利要求 1-14 的任一项所要求的组合物，特征在于它包括 1-100% 的使用封闭剂封闭的存在于组合物中的 NCO 基团。

18、如权利要求 17 所要求的组合物，特征在于该封闭剂选自酰亚胺类、内酰胺类、丙二酸酯类、异羟肟酸酯类和含氮杂环化合物中的

单官能封闭剂。19、如权利要求 17 所要求的组合物，特征在于该封闭剂是甲基乙基酮肟或丙酮酸甲酯肟。

20、如权利要求 17 所要求的组合物，特征在于该封闭剂是羟基丁二酰亚胺。

21、如权利要求 17 所要求的组合物，特征在于该封闭剂选自含有下述基团的化合物：吡咯基，2H-吡咯基，咪唑基，吡嗪基，嘧啶基，哒嗪基，吲嗪基，异吲唑基，吲唑基，吲唑基，嘌呤基，喹啉基，异喹啉基，吡唑烷基，咪唑烷基和三唑基。

22、制备如权利要求 1 - 21 的任一项所要求的多异氰酸酯组合物的方法，包括下列步骤：

i) 制备包括起始异氰酸酯单体和任选的与异氰酸酯官能团反应的其它单体的起始反应介质；

ii) 让起始反应介质在二聚催化剂的存在下反应，任选通过将反应介质加热到至少 40℃ 的温度；

iii) 包括未反应的单体的步骤 ii) 的反应产物与三聚或环三聚催化剂在三聚或环三聚条件下反应；

iv) 从步骤 iii) 的反应产物中脱除未反应的起始单体；

v) 该反应介质在步骤 i) - iv) 之前、期间或之后任选与封闭剂反应；

其中工艺步骤 iii) 进行到获得至少 35% 的存在于起始反应介质中的异氰酸酯单体的转化率为止。

23、制备如权利要求 1 - 21 的任一项所要求的多异氰酸酯组合物的方法，包括下列步骤：

i) 制备包括起始异氰酸酯单体和任选的与异氰酸酯官能团反应的其它单体的起始反应介质；

ii) 让起始单体与三聚或环三聚催化剂在三聚或环三聚条件下反应；

iii) 步骤 ii) 的反应介质在二聚催化剂的存在下反应，任选通过将反应介质加热到至少 40℃ 的温度；

iv) 从步骤 iii) 的反应产物中除去未反应的起始单体;

v) 该反应介质在步骤 i)-iv) 之前、期间或之后任选与封闭剂反应;

其中工艺步骤 iii) 进行到获得至少 35% 的存在于起始反应介质中的异氰酸酯单体的转化率为止。

24、如权利要求 23 所要求的方法, 特征在于二聚催化剂选自三(N, N-二烷基)磷酰三胺, N, N-二烷基氨基吡啶类或三烷基膦类的化合物。

25、如权利要求 23 所要求的方法, 特征在于二聚催化剂选自三烷基膦类的化合物。

26、如权利要求 23 所要求的方法, 特征在于三聚催化剂选自三烷基膦类的化合物。

27、用于制备涂料的如权利要求 1-21 的任一项所要求的组合物, 特征在于它还包括连续或同时添加的含反应性氢的共反应剂。

28、如权利要求 1-21 的任一项所要求的组合物用于制备涂料的用途。

29、制备聚合物的方法, 特征在于它包括下列步骤:

- 让如权利要求 1-21 的任一项所定义的多异氰酸酯组合物与包括含反应性氢的共反应剂接触; 和

- 将如此形成的反应介质加热到使各组分交联的温度。

酸酯基的多异氰酸酯混合物。然而，如上所述，该方法的缺陷在于最终多异氰酸酯组合物的官能度的降低，尤其由于“真”脲基甲酸酯，即由两个异氰酸酯单体链和一个脲基甲酸酯官能团组成的化合物（它的官能度在二异氰酸酯的情况下是2）或聚脲基甲酸酯的存在。

因此，本发明的一个目的是提供在其中通过二异氰酸酯的缩聚而获得的情况下具有至少3，优选大于3的高官能度，以及在通过三异氰酸酯的缩聚而获得的情况下具有甚至更高官能度的减低粘度的任选封闭的多异氰酸酯组合物。

本发明的另一个目的是提供具有相对低的单脲二酮多异氰酸酯含量，并且其起始单体的转化率大于35%的减低粘度的任选封闭的多异氰酸酯组合物。

本发明的再一个目的是提供具有减低的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯，尤其单异氰脲酸酯化合物的含量的减低粘度的任选封闭的多异氰酸酯组合物，该含量有利地不高于45wt%和优选不高于40wt%，按多异氰酸酯组合物的异氰酸酯的重量计。

这些目的可通过本发明来达到，其一个主题是通过二异氰酸酯或三异氰酸酯单体的缩聚获得的具有高平均官能度的多异氰酸酯组合物，包括：

(a)以组分a)、b)和c)的总质量为基准计，0.5-30质量%的分子量不超过具有最高分子量的异氰酸酯单体的平均分子量的两倍的携带单一脲二酮官能团的化合物；

(b)以组分a)、b)和c)的总质量为基准计，0.5-45质量%的分子量不超过所述具有最高分子量的异氰酸酯单体的平均分子量的三倍的携带单一异氰脲酸酯官能团的化合物；

(a)/(b)的摩尔比是0.02-2，有利地0.2-1.8，优选低于或等于1.6，

(c)以组分a)、b)和c)的总质量为基准计，至少40质量%的分子量至少等于具有最小分子量且携带至少两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯单体的平均分子量的三倍的多异氰酸酯化合物的混合物，和

所述混合物包括:

(i) 携带至少两个异氰脲酸酯官能团的化合物, 不包括含有脲二酮官能团的那些,

(ii) 携带至少两个脲二酮官能团的化合物, 不包括含有异氰脲酸酯官能团和单体单元数少于 5 的那些,

(iii) 携带至少一个异氰脲酸酯官能团和至少一个脲二酮官能团的化合物, 其分子量超过以上异氰酸酯单体化合物的最高分子量的三倍,

所述混合物具有至少等于 4% 的下列比率: 属于脲二酮环的羰基官能团/属于异氰脲酸酯环的羰基官能团 + 属于脲二酮环的羰基官能团;

d) 以组分 a)、b)、c)、d) 和 e) 的总质量为基准计, 0-25 质量% 的不同于 a)、b) 和 c) 的携带至少一个异氰酸酯官能团的化合物; 和

e) 以组分 a)、b)、c)、d) 和 e) 的总质量为基准计, 0-10 质量% 的杂质。

术语“高平均官能度”是指大于 3, 有利地大于 3.5 和优选大于 4 的官能度。

应该认识到, 在以上定义的类别 a) - e) 之间没有重叠, 以及以上在 c) 中定义的类别 (i)、(ii) 和 (iii) 之间没有重叠。这意味着, 多异氰酸酯组合物的各组分属于在 a)、b)、c) (i)、c) (ii)、c) (iii)、d) 和 e) 中定义的类别中的一种, 并且是仅仅一种。换句话说, 根据本发明的多异氰酸酯组合物的各组分在形成所述多异氰酸酯组合物的各类组分的百分率的计算中仅仅被采用 (compartiblize) 一次。

表述“具有最高(或最低)分子量的异氰酸酯单体的平均分子量”是指, 当仅仅一种单体存在时, 所述“平均分子量”等于所述唯一单体的分子量, 当存在两种不同单体时, 所述“平均分子量”等于具有较高分子量(或分别地, 较低分子量)的单体的分子量, 以及当存在三或三种以上的不同单体时, 所述“平均分子量”等于具有最高分子量(或分别地, 最低分子量)的两种异氰酸酯单体的平均分子量。作为一般原则, 在本发明中使用不超过三种不同单体。

对于本发明来说, 术语“减低粘度”被认为是指是在 25°C 下测量和以

mPa. s 表示的粘度减低至少 10%，有利地至少 12% 和优选至少 20%，相对于通过相同起始单体的环三聚获得和具有相同官能度的已知多异氰酸酯组合物。

一般，对于高于 35%，优选高于 40% 的转化率来说，根据本发明的多异氰酸酯组合物具有大约 1000mPa. s 到大约 50000mPa. s 的粘度。例如，在其中起始单体是 HDI 的情况下，对于 37% 的异氰酸酯官能团的转化率（通过用二丁基胺的定量测定法来测量），根据本发明的组合物的粘度一般低于 25000mPa. s 和有利地低于 20000mPa. s。

组分 a) 包括“单脲二酮化合物”，它们是两个异氰酸酯单体分子的缩合产物，还称之为“真二聚体”，并且有利地占组分 a)、b) 和 c) 的质量的 1 - 30 质量%。

组分 b) 包括“单异氰脲酸酯化合物”，它们是三个异氰酸酯单体分子的缩合产物，还称之为“真三聚体”，并且占组分 a)、b) 和 c) 的质量的 5 - 40 质量%。

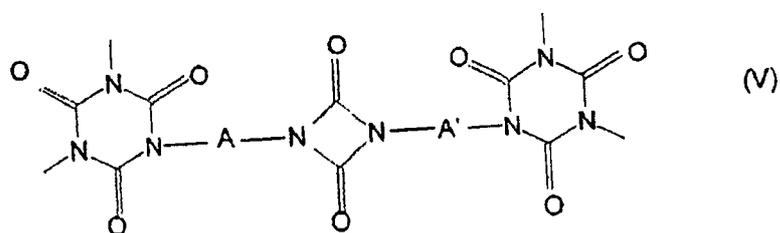
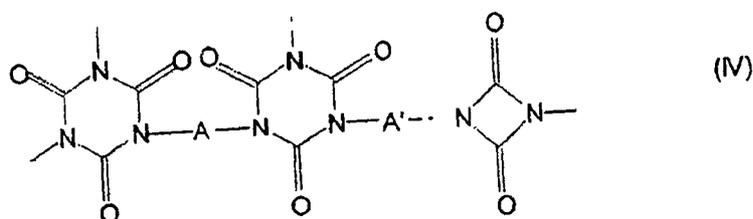
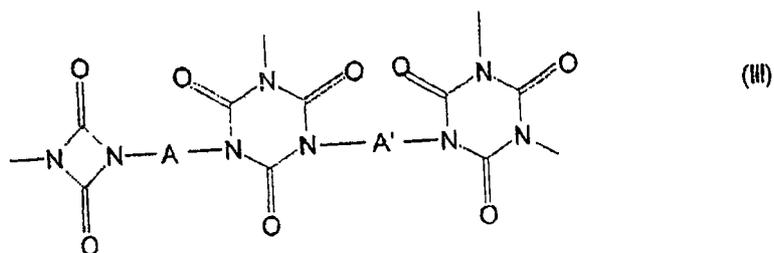
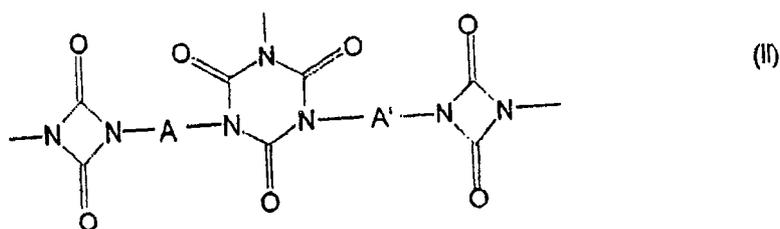
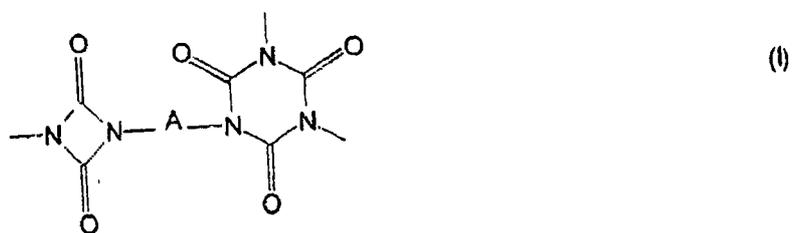
在化合物 c) 的混合物中，化合物 (i) 和 (iii) 共同具有以下事实：它们包括在携带异氰脲酸酯官能团的“重级分”的类别中。类别 b) 包括携带仅一个异氰脲酸酯官能团的化合物。在本发明中，其质量比 $[c) (i) + c) (iii) / b)]$ 大于 2，有利地大于 3 和优选大于 4 的多异氰酸酯组合物也是优选的。具体地说，已经令人惊奇地发现，以上定义的比率的值足以获得在本发明意义内的高官能度。

化合物 c) 的混合物有利地包括：

- 含有由一个或多个烃型链连接的两个脲二酮环的多异氰酸酯化合物；

- 含有由一个或多个烃型链连接的两个异氰脲酸酯环的多异氰酸酯化合物。

形成混合物 c) 的一部分的含有至少一个脲二酮环和至少一个异氰脲酸酯环的化合物有利地包括选自以下化学式 (I) - (V)，和它们的混合物中的基团，



其中 A 和 A' 可以是相同或不同的，表示在去除两个异氰酸酯官能团之后的异氰酸酯单体化合物的残基。

有利的是，A 和 A' 是相同的，表示仅仅含碳和氢原子的二价烃型链。

优选的是，组合物 c) 占组分 a)+b)+c) 的质量的至少 45 质量% 和有利地至少 50 质量%。具体地说，这里值得记住的是，在 c) 中分类的化合物的质量越高，异氰酸酯官能团的数目（即官能度）增加得越多，前提是，在 c) (ii) 中分类的化合物的数量小于在 c) 中分类的其它化合物的数量。为了获得最高官能度，优选的是，化合物 c) (ii) 的量少于 30wt%，优选少于 20wt% 和更优选少于 15wt%，相对于在 c) 中分类的化合物的总量。

如在本发明的情况下那样，通过增加转化率通常获得了官能度的增加。然而，如在现有技术中所出现的情况那样，这一般导致了粘度的非常显著的增高。用本发明的组合物，发现该现象发生的程度较轻。

在这里还有用地应记住，含有异氰脲酸酯单元的“重”化合物的形成使组合物的平均官能度增加了 1。在整个本发明中，如本领域中使用的那样，官能度用质量来表示，也就是说，各要素的官能团作为关于其质量比的百分率加权。

如前所述，本发明的组合物具有高官能度，即大于 3，有利地大于 3.5，优选大于 4 的平均官能度，然而粘度没有如在现有技术中对于具有这种官能度的多异氰酸酯组合物所述的粘度那么高。

根据本发明的一个有利的实施方案，组分 d) 不超过组分 a)+b)+c)+d)+e) 的总质量的 10 质量%，以及不超过组分 a)+b)+c)+d)+e) 的总质量的 5 质量%。

根据本发明的一个有利的实施方案，组分 e) 占 0.05 - 10 质量%，一般 0.1 - 8 质量%，尤其不超过 5 质量%，相对于组分 a)+b)+c)+d)+e) 的总质量。不用说，e) 的成分对于存在于 a)、b)、c) 或 d) 中的异氰酸酯官能团是惰性的。

组分 e) 一般由不携带游离异氰酸酯官能团的化合物组成，尤其由经缩聚催化剂形成的残留物和/或起始异氰酸酯单体的缩聚的副产物和/或溶剂组成。

组分 d) 包括所述一种或多种起始异氰酸酯单体，其有利地占组分 a)+b)+c)+d)+e) 的总质量的 0.05 - 20 质量%，更通常 0.1 - 10 质量%，

有利地不超过 2 质量%和优选不超过 1 质量%。

组分 d)还包括异氰酸酯化合物,有利地异氰酸酯单体化合物,任选在二异氰酸酯单体的缩聚反应之后添加,比如低分子量(不超过 500)的异氰酸酯或三异氰酸酯,例如赖氨酸三异氰酸酯。

本发明的另一个主题是还包括不超过 200 质量%,有利地不超过 100 质量%和优选不超过 50 质量%的量的有机溶剂或有机溶剂的混合物的如以上所定义的组合,以组分 a)、b)、c)、d)和 e)的总和为基准计。

有机溶剂或有机溶剂的混合物一般在环境温度下是液体,不包含异氰酸酯官能团且不包含能够与异氰酸酯官能团反应的官能团,具有不超过 300°C,有利地 250°C和优选不超过 200°C的沸点,并且与组分 a)、b)、c)和 d)混溶。还适当的是,所述溶剂的熔点(术语溶剂还指溶剂的混合物)不高于环境温度,有利地 0°C;在混合物的情况下,熔点不是明显的(当然,低共熔混合物除外),在这种情况下,以上值是指终熔点。

本发明的另一个主题是存在于组合物中的 1-100%和有利地 10-100%的 NCO 基团已与具有不稳定氢的化合物反应的如以上所定义的多异氰酸酯组合物。含有不稳定氢的一些化合物被称为“封闭剂”,因为它们能够通过热或物理化学方法恢复异氰酸酯官能团。这些封闭剂一般在 50-200°C下在 5 分钟到 1 小时的时间内恢复异氰酸酯官能团。

优选地,本发明的组合物的多异氰酸酯化合物是两个、三个或三个以上的携带两个或三个异氰酸酯官能团的异氰酸酯分子(在本说明书中表示为二异氰酸酯单体或三异氰酸酯单体)的缩合产物。

它们可以是含有纯脂族性质的线性、支化或环状烃型骨架的异氰酸酯单体,或可以是芳族异氰酸酯。

尤其可以提及的线性脂族单体是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。还可以提及脂族单体,其烃型骨架是支化的,但其异氰酸酯官能团由伯碳原子所携带,例如 2-甲基戊烷二异氰酸酯。还可以提及其至少一个异氰酸酯官能团是在仲、叔或新戊基脂环族位置上的单体。

它们尤其是其中异氰酸酯官能团被仲、叔或新戊基脂环族碳原子所携带的单体，尤其脂环族异氰酸酯。这些单体应有利地使得两个异氰酸酯官能团的至少一个距离最近的环不超过1个碳原子，优选直接连接于其上。另外，这些脂环族单体有利地含有选自仲、叔和新戊基异氰酸酯官能团仲的至少一个和优选两个异氰酸酯官能团。

可以提及的单体的实例包括下列化合物：

-对应于芳族异氰酸酯单体和尤其 TDI(甲苯二异氰酸酯)和二异氰酸根联苯的携带异氰酸酯官能团的芳族核的氢化产物的化合物，用缩写 H_{12} MDI 表示的化合物(4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷)，各种 BIC[双(异氰酸根合甲基环己烷)]化合物和环己基二异氰酸酯，任选被取代；

和尤其

- 降冰片烷二异氰酸酯，常用其缩写 NBDI 表示；
- 异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI 或更尤其 3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯；
- 可以提及的芳族单体包括：
 - 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)；
 - 2,6-(4,4'-二苯基甲烷)二异氰酸酯(MDI)；
 - 1,5-萘二异氰酸酯(NDI)；
 - 对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)。

优选的是脂族异氰酸酯单体，包括脂环族异氰酸酯单体，优选的单体是含有多亚甲基连接基的脂族异氰酸酯单体。术语“脂族异氰酸酯单体”被认为是指其至少一个异氰酸酯官能团连接于 sp^3 杂化碳原子；有利地两个异氰酸酯官能团和优选全部异氰酸酯官能团连接于 sp^3 杂化碳原子的单体。

如以上定义的低分子量的起始异氰酸酯单体一般具有至少 12%，优选至少 15% 和更优选至少 20% 的异氰酸酯基含量，按相对于异氰酸酯总重量的 NCO 的重量来表示。

起始单体还能够是如以上定义的低分子量的异氰酸酯的低聚产物，这些低聚产物携带封闭或未封闭异氰酸酯官能团。

封闭基团是含有至少一个反应性氢原子的化合物与如以上定义的多异氰酸酯的异氰酸酯官能团反应的产物。

封闭剂(它可以是封闭剂的混合物)应使得封闭反应能够描述如下:



其中 MA-H 表示封闭剂;

其中 MA-表示封闭基团;

其中 I_s 是所研究的携带异氰酸酯官能团的残基。

所述封闭剂含有至少一个携带不稳定氢或更准确地说反应性氢的官能团,可以定义该官能团的要么对应于酸的电离(包括苯酚和醇官能团的氢),要么对应于碱,一般含氮碱的缔合酸的 pK_a 。含有氢的官能团的 pK_a 至少等于 4,有利地至少等于 5 和优选至少等于 6,并且不超过 14,有利地不超过 13,优选不超过 12 和更优选不超过 10,只是内酰胺必须被排除在外,其 pK_a 大于这些值,它们构成了虽然对于本发明可以接受但不优选的封闭剂。

封闭剂有利地仅包括一个不稳定氢。

可以提及的根据本发明的封闭剂的非限制性实例包括羟胺衍生物,比如羟基丁二酰亚胺,脲类,比如甲基乙基酮脲或丙酮酸甲酯脲,苯酚衍生物或类似化合物,酰胺衍生物,比如酰亚胺类和内酰胺类,以及丙二酸酯类或酮酯类和异羟肟酸酯(hydroxamates)类。

还可以提及含氮杂环,其含有 2-9 个碳原子和除了该氮原子以外还含有选自氮、氧和硫中的 1-3 个其它杂原子。这些基团例如选自吡咯基, 2H-吡咯基,咪唑基,嘧啶基,哒嗪基,吡嗪基,嘧啶基,哒嗪基,吲哚基,异吲哚基,吲哚基,吲唑基(indazolyl),嘌呤基,喹啉基,异喹啉基(isoquinolyl),吡唑烷基,咪唑烷基和三唑基。尤其优选含有 2-4 个碳原子和 1-3 个氮原子的杂环,比如吡唑基,咪唑基和三唑基,这些基团任选被选自 NH_2 , $NH(C_1-C_6\text{烷基})$, $N-(二(C_1-C_6\text{烷基}))$, OH , SH , CF_3 , $C_1-C_6\text{烷基}$, $C_3-C_6\text{环烷基}$, $C_5-C_{12}\text{芳基}$, 尤其苯基,在芳基中含有 5-12 个碳原子的 $C_6-C_{18}\text{芳烷基}$, 尤其苄基,和在芳基中含有 5-12 个碳原子的 $C_6-C_{18}\text{烷芳基}$ 中的 1-3 个取代基取代。

1, 2, 3-三唑基, 1, 2, 4-三唑基和 3, 5-二甲基吡唑基是特别优选的。

为了测定 pKa 值, 可以参看 “The determination of ionization constants, a laboratory manual, A. Albert of E. P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd., London”。

对于封闭剂的名单, 可以参看 Z. Wicks (Prog. Org. Chem., (1975), 3, 73, 和 Prog. Org. Chem., (1989), 9, 7) 和 Petersen (Justus Liebigs, Annalender Chemie, 562, 205, (1949)。

有机溶剂有利地选自:

- 芳族烃类, 尤其甲苯, 二甲苯或 Solvesso®;
- 酯类, 比如乙酸正丁酯, 己二酸二甲酯, 戊二酸甲酯, 或它们的混合物;
- 醚酯类, 比如乙酸甲氧基丙酯;
- 醚类, 比如乙二醇丁醚;
- 酮类, 比如甲基异丁基酮;
- 氟化溶剂, 比如三氟甲苯。

根据本发明的多异氰酸酯组合物可以通过包括下列步骤的方法来获得:

i) 制备包括起始一种或多种异氰酸酯单体和任选的与异氰酸酯官能团反应的其它单体的起始反应介质;

ii) 让起始反应介质在二聚催化剂的存在下反应, 任选通过将反应介质加热到至少 40°C 的温度;

iii) 包括未反应的单体的步骤 ii) 的反应产物与 (环) 三聚催化剂在 (环) 三聚条件下反应;

iv) 从步骤 iii) 的反应产物中脱除未反应的起始单体;

其中工艺步骤 iii) 进行到获得至少 35%, 有利地至少 40% 的存在于起始反应介质中的异氰酸酯单体的转化率为止。

单体的残留水平通过在溶剂比如二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 或四氢呋喃 (THF) 中用凝胶过滤色谱型分离柱分离多异氰酸酯混合物之后的定量

测定法来测量。检测方法是红外光谱法，在用已知浓度的单体校准之后测得了在 2250cm^{-1} 处的 NCO 带。

作为变型，根据本发明的多异氰酸酯组合物还可以通过包括下列步骤的方法来获得：

i) 制备包括起始异氰酸酯单体和任选的与异氰酸酯官能团反应的其它单体的起始反应介质；

ii) 让起始单体与（环）三聚催化剂在（环）三聚条件下反应；

iii) 步骤 ii) 的介质在二聚催化剂的存在下反应，任选通过将反应介质加热到至少 40°C 的温度；

iv) 从步骤 iii) 的反应产物中除去未反应的起始单体；

其中工艺步骤 iii) 进行到获得至少 35%，有利地至少 40% 的存在于起始反应介质中的异氰酸酯单体的转化率为止。

该反应能够在有或无溶剂的情况下进行。一般优选在没有溶剂的情况下进行该反应。

根据本发明的方法，还可以通过排出未反应的起始单体和让它们在缩聚步骤中再循环来连续制备多异氰酸酯组合物。

根据本发明的化合物 a)、b) 和 c) 能够由单一单体或不同单体的混合物获得。

形成脲二酮化合物的反应能够不用加热而只由催化途径来完成。不用加热的该催化二聚是根据本发明的有利的实施方案之一。这些特殊催化剂是本领域技术人员已知由异氰酸酯官能团提供脲二酮的那些，该过程具有很少或没有其它类型的缩合（尤其异氰脲酸酯的形成）。下面给出了专门用于二聚的此类催化剂的几个说明性实例。

因此，专门用于二聚的催化剂是本领域技术人员已知用于由异氰酸酯官能团形成脲二酮基团的那些，选自三(N, N-二烷基)磷酰三胺或 N, N-二烷基氨基吡啶类或三烷基磷类的化合物。用于生产根据本发明的组合物的二聚催化剂的最尤其优选的实例以三烷基磷类催化剂为代表。

根据一个变型，可以有利地在由催化途径形成脲二酮化合物的反应过程中加热反应介质。二聚反应然后经由催化和热途径来进行。还应该

指出的是，用某些催化剂，比如三烷基磷，温度的增加促进了三聚反应。

某些催化剂，比如三(N,N-二烷基)磷酰三胺或N,N-二烷基氨基吡啶类的那些导致了作为占主导的产物的二聚体的特定形成。当使用此类“二聚”催化剂时，可以有利地添加三聚催化剂，以便使二聚和三聚反应联合进行。

另外，某些催化剂能够同时催化二聚和三聚反应。这些催化剂的实例以三烷基磷类的那些为代表。

在本发明中的催化二聚方法的新颖性在于以下事实，虽然催化二聚反应是本身已知的，但该催化二聚进行到获得大于35%，有利地大于40%，或甚至大于这些界限的起始单体和/或低聚物类的转化率为止。

脲二酮环的形成尤其在诸如三烷基磷类，三(N,N-二烷基)磷酰三胺类和N,N,N',N'-四烷基胍类之类的化合物的存在下进行。

环三聚催化剂能够是已知用于该目的的任何催化剂。可以提及叔胺，比如三乙胺，曼尼希碱，比如三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚，四烷基铵，比如四甲基铵、四乙基铵和四丁基铵的氢氧化物或弱有机酸盐或氟化物，羟基烷基铵的氢氧化物和弱有机酸盐，比如羧酸N,N,N-三甲基-N-羟基乙基铵或氢氧化N,N,N-三甲基-N-羟基丙基铵；羧酸，比如乙酸，丙酸，辛酸或苯甲酸的碱金属、碱土金属、锡、锌或其它金属盐，或这些金属的碳酸盐；碱金属、碱土金属、锡、锌或其它金属的醇盐或酚盐；叔烷基磷类，比如在US3211703中公开的那些；重金属化合物，比如在US3135111中公开的乙酰丙酮酸铁，在EP89297中公开的六甲基二硅氮烷；或在FR9916687中公开的稀土金属的醇盐。

在环三聚反应结束时，用任何已知方式，尤其通过添加催化剂毒物或通过用氧化铝柱吸附来钝化环三聚催化剂。

在其中催化环二聚步骤在环三聚反应之后进行的情况下，适当的是确保三聚催化剂已的确被钝化。

一般，当在如刚才所述的方法中使用二聚和/或三聚催化剂时，不用说，根据本发明的多异氰酸酯组合物还可以含有痕量的这些催化剂或由它们分解获得的衍生物。

当希望获得如以上定义的封闭多异氰酸酯组合物时，存在于反应介质中的异氰酸酯官能团与封闭剂在上述步骤之前、期间或之后反应。

然而，优选在缩聚反应之后和在脱除未反应的异氰酸酯单体之后进行封闭反应。

根据本发明的多异氰酸酯组合物的许多优点之一是：它们能够用作制备聚合物和/或交联材料的基料，尤其能够用作所有类型的涂料，比如清漆和色漆的主要成分之一。在此类用途中，可交联聚合物的硬度质量属于在技术和功能上所希望有的那些性能之列。

制备聚合物的方法包括下列步骤：

- 让根据本发明的多异氰酸酯组合物与包括醇、苯酚、硫醇或某些胺类（包括苯胺类）形式的含反应性氢的衍生物的共反应剂接触；这些衍生物能够具有线性或支化和取代或未取代脂族、脂环族或芳族烃型骨架，优选烷基，包括环烷基和芳烷基或芳基骨架（这些共反应剂，通常多元醇是本身已知的），并且在与多异氰酸酯反应之后形成了网络；

- 和将如此形成的反应介质加热到使各组分交联的温度。

有利的是，该温度不超过大约 300°C，优选至少等于 60°C，更优选至少等于 80°C 和优选不超过 250°C 和还更优选不超过 200°C，时间少于或等于 15 小时，优选少于或等于 10 小时和更优选少于或等于 8 小时。本领域技术人员已知的是，温度越高，通过固化进行交联所需的时间越少。因此，在 300°C 下的固化仅仅需要几十秒，甚至几分钟，而 60°C 的温度需要按小时计的时间。

在交联反应介质中可以包括有机溶剂。还可以提供水悬浮液。

该任选的溶剂优选是低极性的，即它的介电常数仅仅大于或等于 4，或更优选大于或等于 5。

根据本发明，优选的低极性溶剂是本领域技术人员所公知的那些，尤其芳族溶剂，比如苯，酮，比如环己酮，甲基乙基酮和丙酮；轻烷基酯和尤其己二酸酯；或以商品名 Solvesso® 出售的那类石油馏分。

一般，该溶剂与以上多异氰酸酯组合物的溶剂相同。

形成共反应剂的组合物的一部分的衍生物一般是二官能、低官能或

多官能衍生物，能够是单体，或能够由二聚、低聚或聚合获得，以及在任选交联的聚氨酯的制备中使用；它们的选择将通过预期用于最终应用的聚合物的官能度和它们的反应性来规定。

尤其当希望拥有稳定的“双组分”组合物时（即，同时包括两种反应剂：根据本发明的多异氰酸酯组合物，在该情况下至少部分封闭，以及含反应性氢的化合物），优选避免使用可催化封闭异氰酸酯的释放的含反应性氢的衍生物。因此，在胺当中，优选仅使用不催化根据本发明的封闭异氰酸酯官能团的分解或酰胺基转移的那些。这些共反应剂一般是本领域技术人员所公知的。

本发明因此还涉及例如包括连续或同时添加的下列成分的漆组合物：

- 根据本发明的封闭多异氰酸酯；
- 如上所述的含反应性氢的共反应剂；
- 任选的本身已知的催化剂（尤其对于肟类以锡为基础的那些）；
- 任选的至少一种颜料，比如二氧化钛；
- 任选的水相；
- 任选的保持混合物的组成成分在乳液或悬浮液中的表面活性剂；
- 任选的有机溶剂；
- 任选的脱水剂。

催化剂有利地是潜催化剂，尤其形成了以申请公司或其法律上的前身（包括名称为“Rhône-Poulenc”的公司）的名义公开的专利和专利申请的主题的那些。

本发明还涉及根据以上方法通过使用这些组合物获得的色漆和清漆。

下列实施例举例说明本发明。

所使用的缩写：

HMDZ：六甲基二硅氮烷

HDI：六亚甲基二异氰酸酯

AcO(n-butyl)：乙酸正丁酯

NCO 官能团: 异氰酸酯官能团

MEKO: 丁酮或甲基乙基酮

DMP: 3,5-二甲基吡唑

PolyNCO: 多异氰酸酯

存在于本说明书、实施例和权利要求书中的各种组分的量按质量百分率表示, 除非另有规定。

下面回忆了常用的术语的含义:

- 双-二聚体: 由三个单体的缩合获得和含有两个脲二酮单元的低聚物;
- 三-二聚体: 含有三个脲二酮单元的四聚体;
- 双-三聚体: 含有两个异氰脲酸酯单元的五聚体;
- 三聚体-二聚体: 含有一个异氰脲酸酯单元和一个脲二酮单元的四聚体;
- 三聚体-二聚体-三聚体: 含有两个异氰脲酸酯单元和一个脲二酮单元的六聚体;
- “重级分”对应于具有大于或等于单体分子量的 7 倍的分子量的低聚物。

请记住, 根据本领域的常用技术, 低聚物级分的各种组分通过红外结构分析来确定, 它们的分布和它们的官能度使用多异氰酸酯化合物的特性带, 即异氰酸酯官能团的带, 烷基带, 异氰脲酸酯的 CO 带和脲二酮的那些带来给出和定量。这样获得了对应于各示例合成法的低聚物分布(重量)。

对于各低聚物和各低聚物级分, 具有相应的测量的官能度(根据 NCO 官能团的含量), 在纯低聚物的情况下, 可以与理论值类比(因此, HDI 二聚体具有 2 的官能度)。

请记住, 在本领域中, 以下列方式获得官能度: 将组合物的各低聚物的重量百分率乘以其固有官能度, 然后计算由各低聚物提供的官能度的总和。该总和表示低聚物组合物的平均官能度。在本发明的情况下, 最终组合物用由 Polymer Laboratories 公司以 PL Gel mixed type E

的商品名出售的一组凝胶渗透柱进行分离。

根据 1988 年 9 月的 AFNOR 标准 NFT52-132 (偶尔称之为二丁基胺法) 以通常方式测量 NCO 滴定度。

根据 1994 年 11 月的标准 NFENIS03219 (通过转筒法测定粘度的方法) 以通常方式测量粘度。

以下实施例 1 和 2 是使用三丁基磷作为催化剂的低粘度和高官能度的多异氰酸酯组合物的代表。

实施例 1:

在氮气下将 310g 的 HDI 加入到装有机械搅拌器、冷凝器和加料漏斗的三颈反应器中。反应介质通过用氮气鼓泡 1 小时来脱气, 然后在氮气下添加 1.18g 的三正丁基磷。反应介质在 60℃ 下加热大约 10 小时。

当根据二丁基胺方法测定的 NCO 官能团的转化率是 39.6% (这对应于 79.2% 的 HDI 的理论转化率) 时, 通过添加相对于所引入的催化剂的 1 摩尔当量的甲苯磺酸甲酯来骤冷反应。该 39.6% 的转化率对应于根据凝胶渗透色谱技术对脱除 HDI 单体之前的反应混合物测定的 63.1% 的 HDI 的转化率。将反应介质在 80℃ 下搅拌 2 小时。

通过在大约 200g/h 的流速下, 用薄膜装置, 在 0.4 毫巴的真空和 160℃ 下蒸馏出未转化的 HDI 单体来纯化产物。该操作重复第二次, 获得了 162g 的 HDI 低聚产物, 即 52% 的收率。

产物的特性如下所示:

转化率: 63%

蒸馏之后的反应混合物的 NCO 滴定度: 18.7%

在 25℃ 下的反应混合物的粘度: 1043mPa.s

官能度: 大约 3.5

在下表中给出了脱除 HDI 单体之后获得的混合物的组成。

类别	化合物	官能度	wt%	对官能度的贡献
	HDI (起始单体)	2	1	0.02
a)	HDI 脲二酮 (HDI 二聚体)	2	24	0.48
b)	三聚体	3	15	0.45
c) (ii)	双-二聚体	2	8	0.16
c) (iii)	三聚体-二聚体	3	10	0.3
c) (ii)	三-二聚体	2	4	0.08
c) (i) 和 (iii)	双-三聚体+(三聚体-二聚体-三聚体)	4	12	0.48
c) (i) 和 (iii)	重级分	~ 5.8	26	1.51

- 真二聚体与总和 (真二聚体 + 真三聚体) 的比率是 0.61。
- 根据总体分布测定的比率 $C=0$ 二聚体/ $C=0$ (二聚体+三聚体) 是 43 %。
- 重化合物由如在本发明中定义的序列, 即三聚体-二聚体, 三聚体-三聚体-二聚体, 三聚体-二聚体-三聚体等嵌段的序列组成。
- 化合物 [(三聚体-二聚体)+(三-二聚体)+(双-三聚体)+(三聚体-二聚体-三聚体)+重级分] 与三聚体化合物的比率, 即比率 [(c) (i)+c) (iii))/b)] 是大约 3.5。

实施例 2:

该方法如前一实施例那样进行, 不同的是三正丁基磷的量是 2.25g 和在凝胶渗透色谱法之后测定的 HDI 的转化率是 85.6%。

官能度是大约 5。

在单体蒸馏之前的物质的分布如下所示:

类别	化合物	官能度	wt%	对官能度的贡献
	HDI (起始单体)	2	14.4	‡
a)	HDI 脲二酮 (HDI 二聚体)	2	5	0.116
b)	三聚体	3	7	0.245
c) (ii)	双-二聚体	2	1.2	0.028
c) (iii)	三聚体-二聚体	3	3.3	0.115
c) (ii)	三-二聚体	2	1.1	0.025
c) (i) 和 (iii)	双-三聚体+(三聚体-二聚体-三聚体)	4	6.3	0.294
c) (i) 和 (iii)	重级分	~6	61.7	4.32

‡：在组合物的总官能度的计算中不考虑

· 重质化合物由如在本发明中定义的序列，即三聚体-二聚体，三聚体-三聚体-二聚体，三聚体-二聚体-三聚体等嵌段的序列组成。

· 化合物 [(三聚体-二聚体)+(三-二聚体)+(双-三聚体)+(三聚体-二聚体-三聚体)+重级分] 与三聚体化合物的比率，即比率 [(c) (i)+c) (iii))/b)] 是大约 10。

· 在二聚体和三聚体官能团之间的分布如下所示：

	% 三聚体 C=O 官能团	% 二聚体 C=O 官能团	比率 C=O 二聚体/C=O (三聚体+二聚体)
总分布	69.1%	30.9%	30.9%
重级分	56.2%	21.7%	27.9%
Bisspecies*	6.9%	4.2%	37.9%
Truespecies**	6%	5%	45.3%

*术语“Bisspecies”是指双二聚体和双三聚体

**术语“Truespecies”是指二聚体（组分 a）和环三聚体（组分 b）。