

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 18/08
C08G 18/77



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809642.5

[43] 公开日 2003 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 1429240A

[22] 申请日 2001.5.7 [21] 申请号 01809642.5

[30] 优先权

[32] 2000.5.18 [33] DE [31] 10024624.9

[86] 国际申请 PCT/EP01/05143 2001.5.7

[87] 国际公布 WO01/88006 德 2001.11.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.18

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·-J·拉尔斯 R·哈尔帕尔普

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 改性聚异氰酸酯

[57] 摘要

本发明涉及改性聚异氰酸酯和聚异氰酸酯混合物、其生产方法以及其在聚氨酯合成材料生产中作为起始组分的用途，尤其是作为交联剂用于水溶性或水分散性涂料粘合剂或粘合剂组分的用途，所述粘合剂包含能够与异氰酸酯基团反应的基团。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 改性聚异氰酸酯, 其通过聚异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)丙磺酸反应来制备。

2. 权利要求1的改性聚异氰酸酯, 其特征在于

5

a) 平均异氰酸酯官能度为至少1.8,

b) 异氰酸酯基团含量(以NCO计算; 分子量=42)为4.0到26.0重量%,

c) 磺酸盐基团含量(以 SO_3^- 计算; 分子量=80)为0.1到7.7重量%, 和任选地

10

d) 键合于聚醚链内的环氧乙烷单元的含量(以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 计算; 分子量=44)为0到19.5重量%, 其中所述聚醚链包含统计平均数为5到55个环氧乙烷单元。

3. 权利要求1和2的改性聚异氰酸酯, 其特征在于

a) 平均异氰酸酯官能度为2.0到4.8,

15

b) 异氰酸酯基团含量(以NCO计算; 分子量=42)为7.0到23.0重量%,

c) 磺酸盐基团含量(以 SO_3^- 计算; 分子量=80)为0.2到6.3重量%, 和任选地

d) 键合于聚醚链内的环氧乙烷单元的含量(以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 计算; 分子量=44)为0到17.0重量%, 其中所述聚醚链包含统计平均数为7到30个环氧乙烷单元。

20

4. 权利要求1到3的改性聚异氰酸酯, 其特征在于所述聚异氰酸酯是脂肪族、环脂族、芳脂族和/或芳香族聚异氰酸酯。

5. 权利要求1到4的改性聚异氰酸酯, 其特征在于所述聚异氰酸酯是脂肪族和/或环脂族聚异氰酸酯。

25

6. 用于制备权利要求1到5的改性聚异氰酸酯的方法, 其特征在于在叔胺存在下使非改性聚异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸反应。

7. 权利要求6的方法, 其特征在于所述反应在包含环氧乙烷单元的聚烯化氧聚醚醇的存在下进行, 和/或所使用的非改性聚异氰酸酯已经包含了环氧乙烷聚醚单元。

30

8. 权利要求6和7的方法, 其特征在于

A) 平均官能度为2.0到5.0和脂肪性、环脂性、芳脂性和/或芳香性键接的异氰酸酯基团的含量(以NCO计算;分子量=42)为8.0到27.0重量%的聚异氰酸酯组分,与

5 B) 基于组分A)和B)的总重量为0.3到25.0重量%的2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸,和任选地

C) 基于组分A)、B)和C)的总重量最多为25重量%的包含统计平均数为5到35个环氧乙烷单元的一元聚烯化氧聚醚醇,在

10 D) 基于组分B)的磺酸基团为0.2到2.0当量的叔胺存在下彼此反应,保持NCO基团与对NCO基团具有反应活性的基团的当量比为2:1到400:1。

9. 权利要求6到8的方法,其特征在于

A) 平均官能度为2.3到4.5和脂肪性和/或环脂性键接的异氰酸酯基团的含量(以NCO计算;分子量=42)为14.0到24.0重量%的聚异氰酸酯组分,与

15 B) 基于组分A)和B)的总重量为0.5到25.0重量%的2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸,和任选地

C) 基于组分A)、B)和C)的总重量最多为20重量%的包含统计平均数为5到35个环氧乙烷单元的一元聚烯化氧聚醚醇,在

20 D) 基于组分B)的磺酸基团为0.5到1.5当量的叔胺存在下彼此反应,保持NCO基团与对NCO基团具有反应活性的基团的当量比为4:1到250:1。

25 10. 权利要求6到9的方法,其特征在于基于1,6-二异氰酸根合己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷和/或4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的聚异氰酸酯被用作所述聚异氰酸酯组分A)。

11. 权利要求6到10的方法,其特征在于脂肪性和/或环脂性取代的、非环状和/或环状的叔胺被用作组分D)。

12. 权利要求6到11的方法,其特征在于三乙胺、二甲基环己基胺和/或N-甲基吗啉被用作组分D)。

30 13. 权利要求1到5的改性聚异氰酸酯作为起始组分在制备聚氨酯合成材料中的用途。

14. 权利要求1到5的改性聚异氰酸酯作为交联组分用于水溶性或

者水分散性涂料粘合剂或者涂料粘合剂组分的用途。

15. 权利要求1到5的改性聚异氰酸酯作为起始组分用于制备用聚氨酯化学中已知的封闭剂封闭的聚异氰酸酯的用途。

16. 包含权利要求1到5的改性聚异氰酸酯的涂层组合物。

5 17. 涂有权利要求16的涂层组合物的基材。

改性聚异氰酸酯

5 本发明涉及改性聚异氰酸酯和聚异氰酸酯混合物、其制备方法以及其在制备聚氨酯合成材料中作为起始组分的用途，尤其是作为水溶性或水分散性涂料粘合剂或粘合剂组分的交联剂的用途，所述粘合剂或粘合剂组分具有对异氰酸酯基团有反应性的基团。

10 针对日益严格的环境法规背景，近年来水分散性聚异氰酸酯对于各种应用领域显示出重要性。它们目前尤其被用作交联组分，用于优质高值水稀释性双组分聚氨酯涂料(2K-PUR涂料)，或作为添加剂用于水分散体粘合剂，在纺织品整理或无甲醛纺织品印花油墨中被用来交联水分散体，此外还适于例如作为助剂用于纸的湿增强处理(参看例如EP-A 0 959 087和其中引用的文献)。

15 在实践中，对于所有这些应用领域目前事实上仅应用借助于聚醚亲水改性的非离子聚异氰酸酯。这类水分散性聚异氰酸酯的制备详细地论述于例如EP-A 0 959 087，第2页，第25-46行。

20 然而，尽管聚醚改性聚异氰酸酯对于大多数各类应用而言获得了广泛的市场认可，但是其具有很多原则性的缺点。例如，由于在分散期间要克服很高的粘度最大值，它们通常只有借助于施加相当大的剪切力(例如高速搅拌器)才能被均匀地引入到水介质中。此外，尤其在水性2K-PUR涂料中用作交联剂时对于足够的分散性要求的高聚醚含量赋予制备的涂层以持久的亲水性。

为了回避这些缺点，已经尝试通过加入离子基团进行亲水改性来制备自分散性聚异氰酸酯。

25 EP-A 0 443 138、EP-A 0 510 438和EP-A 0 548 669描述了例如包含化学键接的羧基基团的聚异氰酸酯混合物。这类聚异氰酸酯尽管可以在中和所述羧基基团之后，以非常精细分散的形式被搅拌进入含水体系，而不必须使用高剪切力，但是它们不具有十分充分的储藏稳定性，特别是以中和的形式。由于已知的羧酸酯基团的催化活性，30 异氰酸酯基团的聚合在室温下即已起始，例如三聚成聚异氰脲酸酯或生成 α -聚酰胺结构，其通常导致产品在几天以后发生凝胶化。

EP-A 0 703 255描述了离子性亲水化的水乳化性聚异氰酸酯，其

包含聚异氰酸酯与任何具有至少一个硫酸基团或其阴离子的羟基-、巯基-或氨基-官能化合物的反应产物作为乳化剂。这里提到的用于制备乳化剂的优选硫酸构建组分是：具有脂肪性键接的OH基团的羟基磺酸或这类羟基磺酸的盐，例如特定的聚醚-磺酸盐，例如以Tegomer[®] (Th. Goldschmidt AG, Essen, DE) 标记出售的产品，不饱和醇的亚硫酸氢盐加合物，例如可以根据DE-A 2 417 664、DE-A 2 437 218或DE-A 2 446 440的叙述可制备的产品，羟基乙烷-和羟基丙烷磺酸以及氨基磺基甜菜碱，其可以通过用1,3-丙烷磺酸内酯季铵化叔氨基醇来制备。然而这些亲水化试剂同样具有很多缺点。

10 例如，羟基丙烷磺酸与其酸酐，1,3-丙磺酸内酯，其是致癌性的，处于平衡。因此，尤其在工业规模上，它只能以水溶液形式使用，而且原则上不适合作为构成组分用于制备改性聚异氰酸酯。

另一方面，提及的羟基乙磺酸、Tegomer[®]类型的聚醚-磺酸盐和不饱和醇的亚硫酸氢盐加合物，也可以其钠盐形式的无水产品以工业规模提供。虽然使用这些钠盐原则上可以制备水乳化性聚异氰酸酯，但是他们在水性涂料体系中用作交联组分的适用性是非常有限的。由于碱中和的磺酸盐基团与常规涂料粘合剂只具有低的相容性，因此它们在水性2K-PUR涂料中的应用通常导致混浊的、有时不均匀的涂层。与通常在分散体中使用的挥发性中和胺不同的是，钠离子甚至在固化之后仍残留在涂料薄膜中，从而使其具有持久的亲水性。

20 在EP-A 0 703 255中作为亲水性组分提出的羟基磺酸类，如该出版物的具体实施方案的实施例所表明的，通常还会导致明显发黄的聚异氰酸酯，这也妨碍了这些产品作为交联组分在优质高值涂料体系中的应用。由于上述原因，用磺酸盐基团改性的聚异氰酸酯尚未能够在市场上取得一席之地。

因此，本发明的目的是提供新型的水分散性聚异氰酸酯，其适合于所有水分散性聚异氰酸酯的应用领域，并且不具有现有技术的那些缺点。这些新型的聚异氰酸酯应该基于易得的、毒理学上可接受的构成组分，这使得可以对中和剂进行自由选择，并且尤其应该易于与常规涂料粘合剂相容。

30 通过提供下文更详细地描述的本发明的水分散性聚异氰酸酯或聚异氰酸酯混合物，已经可以达到该目的。为了简化本发明的描述，在

下文中，术语“聚异氰酸酯”也以同样的意义指各种聚异氰酸酯的混合物。

5 本发明基于以下令人惊奇的发现：尽管通常被用作两性离子生物缓冲剂的2-(环己基氨基)-乙磺酸和3-(环己基氨基)-丙磺酸具有超过300℃的熔点，它们却可以在非常温和的反应条件下、在适合的中和胺存在下与聚异氰酸酯反应，从而制备可以在水中乳化为精细分散形式的、贮存稳定的浅色产品。这是令人惊奇的，因为许多结构十分类似的其它氨基磺酸即使在激烈得多的条件下也不能与聚异氰酸酯起反应。

10 尽管在某些出版物中，例如EP-A 0 061 628和EP-A 0 206 059，主题是聚醚改性聚异氰酸酯，也概括地提到了包含磺酸盐基团的化合物用于制备亲水性聚异氰酸酯的用途，并且羟基磺酸类和氨基磺酸类也作为用于水分散性交联剂的适合的构成组分在EP-A 0 469 389中被提到，但是对于本领域技术人员而言，还不能从这些出版物中，正如
15 不能从EP-A 0 703 255中一样，获得2-(环己基氨基)乙磺酸和3-(环己基氨基)-丙磺酸用于制备水分散性聚异氰酸酯具有特殊的适用性的任何启示。

因此，本发明提供改性聚异氰酸酯，其可以通过聚异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸反应而制备。在至少部分的磺酸基团被中和之后，它们是可以在水中分散的。本发明还
20 提供这些磺酸用于制备水分散性聚异氰酸酯的用途。

通过本发明利用2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸的改性使已经用例如环氧乙烷聚醚单元改性的聚异氰酸酯的分散性得到显著地改善，因此可以省去外加乳化剂的使用或高剪切力的
25 使用，这大大简化了即用制剂的制备。这是本发明的另一方面。

尤其是，本发明提供的聚异氰酸酯具有：

- a) 至少1.8的平均异氰酸酯官能度，
- b) 4.0到26.0重量%的异氰酸酯基团含量(以NCO计算；分子量=42)，
- 30 c) 0.1到7.7重量%的磺酸盐基团含量(以 SO_3^- 计算；分子量=80)，和任选地
- d) 0到19.5重量%的键合于聚醚链内的环氧乙烷单元含量(以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$

计算；分子量=44），其中所述聚醚链包含统计平均数为5到35个环氧乙烷单元，

5 所述聚异氰酸酯可以通过脂肪族、环脂族、芳脂族和/或芳香族聚异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸反应来制备。

本发明还提供用于制备这些改性聚异氰酸酯的方法。为此，使聚异氰酸酯与2-(环己基氨基)乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸反应，该反应可以在包含环氧乙烷单元的聚烯化氧聚醚醇存在下进行，和/或所用的聚异氰酸酯任选地已经包含这类单元。对于磺酸基团中和的10 反应是在叔胺存在下进行的。

尤其是，所述反应通过以下步骤进行，其中

A) 平均官能度为2.0到5.0和脂肪性、环脂性、芳脂性和/或芳香性键接的异氰酸酯基团的含量(以NCO计算；分子量=42)为8.0到27.0重量%的聚异氰酸酯组分，与

15 B) 基于组分A)和B)的总重量为0.3到25.0重量%的2-(环己基氨基)乙磺酸和/或3-(环己基氨基)丙磺酸，和任选地

C) 基于组分A)、B)和C)的总重量最多为25重量%的包含统计平均数为5到35个环氧乙烷单元的一元聚烯化氧聚醚醇，在

20 D) 基于组分B)的磺酸基团为0.2到2.0当量的叔胺存在下彼此反应，保持NCO基团与对NCO基团具有反应活性的基团的当量比为2:1到400:1。对所述原料化合物的其他性质和用量比值的选择应使得到的反应产物满足上述a)到d)中的条件。

25 本发明还提供这些聚异氰酸酯作为起始组分在制备聚氨酯合成材料中的用途，尤其是作为交联剂用于水溶性或水分散性涂料粘合剂或涂料粘合剂组分在生产使用基于这类粘合剂或粘合剂组分的水性涂料制剂的复盖物中的用途。

最后，本发明还提供这些聚异氰酸酯作为起始组分在制备水分散性或以水中以分散体存在的封闭聚异氰酸酯中的用途。

30 用于本发明方法的组分A)通常具有的平均NCO官能度为2.0到5.0、优选地2.3到4.5，异氰酸酯基团的含量为8.0到27.0重量%、优选14.0到24.0重量%，和单体二异氰酸盐的含量低于1重量%、优选地低于0.5重量%。其包含至少一种具有脂肪性、环脂性、芳脂性和/或芳香

性键接的异氰酸酯基团的有机聚异氰酸酯。

组分A)的聚异氰酸酯是任何聚异氰酸酯，其由至少两种二异氰酸酯构成并且通过简单的脂肪族、环脂族、芳脂族和/或芳香族二异氰酸盐的改性进行制备，并且具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基氧杂二嗪二酮和/或氧杂二嗪三酮结构，例如以下文献中所描述的：J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200, DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053和DE-A 3 928 503或EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396和EP-A 0 798 299。

10 用于制备这类聚异氰酸酯的适合的二异氰酸酯是可以用于光气化或无光气方法，例如氨基甲酸乙酯热裂解得到的任何的二异氰酸酯。优选的异氰酸酯是分子量范围为140到400、具有脂肪性、环脂性、芳脂性和/或芳香性键接的异氰酸酯基团的那些，例如1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、15 1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-和1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-和1,4-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮-二异氰酸酯, IPDI), 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3) 20 异氰酸根合-甲基环己烷、双(异氰酸根合甲基)-降冰片烷、1,3-和1,4-双(2-异氰酸根合-丙-2-基)-苯(TMXDI)、2,4-和2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、2,4'-和4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)、1,5-二异氰酸根合萘或这类二异氰酸酯的任意的混合物。

25 起始组分A)优选地是仅仅具有脂肪和/或环脂性键接的异氰酸酯基团的所述类型的聚异氰酸酯。

非常特别优选的起始组分A)是基于HDI、IPDI和/或4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的具有异氰脲酸酯结构的聚异氰酸酯。

然而，除这些疏水性聚异氰酸酯之外，借助于环氧乙烷聚醚亲水改性的，通过例如描述于EP-A 0 959 087, 第2页第25-46行的方法制备的聚异氰酸酯也适合作为原料化合物A)。

30 组分B)是2-(环己基氨基)-乙磺酸(CHES)、3-(环己基氨基)-丙磺酸(CAPS)或这两种氨基磺酸的任意的混合物。这些化合物是已知的，

它们是结晶形态的两性离子物质，具有高于300℃的熔点。CHES和CAPS的制备描述于例如Bull. Soc. Chim. France 1985, 463和Z. Chem. 7, 151 (1967)。

5 这些氨基磺酸B)在本发明方法中的用量为组分A)和B)总重量的0.3到25重量%、优选0.5到25重量%。

任选地共用的组分C)是一元聚烯化氧聚醚醇，其包含统计平均数为每分子5到35、优选地7到30个环氧乙烷单元，例如可以本身已知的方式通过适合的起始原料分子的烷氧基化作用获得的产物(参见例如Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 第4版, 第19卷, 10 Verlag Chemie, Weinheim, 第31-38页)。

用于制备在本发明方法中使用的聚醚醇C)的适合的起始原料分子，在此可以例举的是：饱和一元醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、环己醇、异构体的甲基环己醇或羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基oxetan或四氢糠醇；15 不饱和醇，例如烯丙醇、1,1-二甲基-烯丙醇或油醇，芳醇类例如酚、异构的甲酚或甲氧基苯酚，芳脂族醇例如苻醇、茴香醇或肉桂醇；仲一元胺，例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、双(2-乙基己基)-胺、N-甲基-和N-乙基环己基胺或二环己基胺，以及杂环的仲胺，例如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑，20 胺。

优选的起始原料分子是具有最多4个碳原子的饱和一元醇。尤其优选甲醇作为起始原料分子。

适合于所述烷氧基化反应的烯化氧特别是环氧乙烷和环氧丙烷，其可以任意的顺序或者作为混合物在所述烷氧基化反应中使用。

25 聚烯化氧聚醚醇C)既可以是纯的聚环氧乙烷聚醚，也可以是混合的聚烯化氧聚醚，其中烯化氧单元包含的环氧乙烷单元至少达到30mol%、优选至少40mol%的水平。

用于本发明方法的优选的起始组分C)是纯的聚乙二醇一甲基醚醇，其包含统计平均数为7到30、尤其优选7到25个环氧乙烷单元。

30 如果使用的话，所述聚醚醇C)在本发明方法中的用量基于组分A)、B)和C)的总重量为最多25重量%、优选最多20重量%。

在本发明方法中叔胺D)用于中和起始组分B)的磺酸基团。它们是

例如叔一元胺，例如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、二甲基环己基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-甲基哌啶或者N-乙基哌啶，或者叔二胺，例如1,3-双-(二甲氨基)-丙烷、1,4-双-(二甲氨基)-丁烷或者N,N'-二甲基哌嗪。然而，包含对异氰酸酯具有反应活性的基团的叔胺也可以是适合的，但是较少优选的中和胺，例如链烷醇胺，例如二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺或者三乙醇胺。

这些中和胺D)在本发明方法中的用量相应于叔氨基团与组分B)的磺酸基团的当量比为0.2到2.0、优选0.5到1.5。

为了实施本发明方法，起始组分A)、B)和任选组分C)在叔胺D)存在于下于40到150℃、优选50到130℃的温度下彼此反应，保持NCO基团与对NCO基团具有反应活性的基团的当量比为2:1到400:1、优选4:1到250:1，优选直至反应达到理论计算的NCO含量。

叔胺D)的存在通常足以催化组分A)、B)和任选组分C)的反应，但是其他聚氨酯化学中已知的常规催化剂任选地用以加速本发明方法中的反应，例如其他叔胺，例如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲胺、N,N-内亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基-氨基环己烷或者N,N'-二甲基哌嗪，或者金属盐，例如氯化铁(III)、三(乙基-乙酰乙酸)铝、氯化锌、正辛酸锌(II)、2-乙基-1-己酸锌(II)、2-乙基己酸锌(II)、硬脂酸锌(II)、环烷酸锌(II)、乙酰丙酮锌(II)、正辛酸锡(II)、2-乙基-1-己酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、棕榈酸锡(II)、氧化二丁基锡(IV)、二氯化二丁基锡(IV)、二乙酸二丁基锡(IV)、二丁基锡(IV)马来酸氢盐、二月桂酸二丁基锡(IV)、二乙酸二辛基锡(IV)或者乙醇酸钼，或者这类催化剂的任意的混合物。

如果使用的话，这些催化剂在本发明方法中的用量为反应组分(Partner)总重量的0.001到2重量%、优选0.005到0.5重量%。

本发明方法可以任选地在适合的、对异氰酸酯基团为惰性的溶剂中进行。适合的溶剂是例如本身已知的常规涂料溶剂，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇一甲基-或者-乙基醚-乙酸酯、1-甲氧基丙-2-基乙酸酯、3-甲氧基-正丁基乙酸酯、丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯、二甲苯、氯苯、石油溶剂，更高度取代的芳香化合物，例如以溶剂石脑油商品名，Solvesso[®]、Isopar[®]、Nappar[®](Deutsche

EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) 和 Shellisol[®] (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE) 可在市场上买到的那些, 碳酸酯例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸1,2-亚乙酯和碳酸1,2-亚丙酯, 内酯例如β-丙醇酸内酯、γ-丁内酯、ε-己内酯和ε-甲基己内酯, 以及例如丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、二乙二醇乙基-和丁基醚-乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮和N-甲基己内酰胺等溶剂, 或者这类溶剂的任意的混合物。

在本发明方法中, 起始组分的性质和用量比值的其他选择, 在叙述的上下文中, 应使得得到的聚异氰酸酯符合上述a)到d)中的叙述, 其中a)平均NCO官能度优选为2.0到4.8、尤其优选为2.4到3.8, b)NCO含量优选为7.0到23.0重量%、尤其优选为10.0到22.0重量%, c)磺酸盐基团的含量(以SO₃⁻计算; 分子量=80)优选为0.2到6.3重量%、尤其优选为0.6到4.8重量%和d)键合于聚醚链中的环氧乙烷单元的含量优选为最多17重量%、尤其优选为最多15重量%。

本发明方法的产品是透明的、实际上无色的聚异氰酸酯, 其组成如以上已经描述的, 其可以通过仅仅搅拌到水中而容易地转化为沉淀-稳定的分散体, 而不必使用高剪切力。

在具有高NCO含量和较高官能度的化合物中, 在低磺酸盐基团含量下已经具有的优异分散性, 是本发明聚异氰酸酯特别用于水性2K-PUR涂料的优势, 因为用这样的方式可以制备高度交联的涂料, 其除具有很好的耐溶剂性和耐化学试剂性之外, 因为其低的亲水基团含量, 还尤其具有优异的耐水性。

其它非亲水化聚异氰酸酯, 尤其是上述类型的涂料聚异氰酸酯, 任选可以在乳化以前加入到通过本发明方法制备的聚异氰酸酯中, 其中优选对用量比值进行选择, 使得得到的聚异氰酸酯混合物满足上述a)到d)中的条件, 因此也是本发明的聚异氰酸酯, 因为这些通常包括以下成分的混合物:

(i) 本发明亲水改性的聚异氰酸酯, 和

(ii) 例举类型的非改性聚异氰酸酯。

在这类混合物中, 本发明方法产品对于随后混合的非亲水性聚异氰酸酯成分起到乳化剂的作用。

本发明的聚异氰酸酯对于通过异氰酸酯加聚方法制备聚异氰酸酯

合成材料是有价值的起始原料。

为此，聚异氰酸酯优选以水乳液形式使用，其可以与分散在水中的多羟基化合物一起在水性二组分体系意义上反应。

5 本发明的聚异氰酸酯尤其优选用作交联剂，用于溶解或者分散在水中的涂料粘合剂或者涂料粘合剂组分，这些组分具有对异氰酸酯基团具有反应活性的基团，尤其是醇类羟基基团，在生产使用基于这类粘合剂或者粘合剂组分的水性涂料制剂的涂层中使用。根据任何方法，使用本领域技术人员已知的机械工具或者使用双组分喷雾枪，可在涂料制剂加工以前，借助于简单的搅拌将交联剂，任选以乳化形式，
10 与粘合剂或者粘合剂组分混合。

就此而论，可以举例的涂料粘合剂或者涂料粘合剂组分是：溶解或者分散在水中的包含羟基基团的聚丙烯酸酯，尤其是分子量范围为1,000到10,000的那些，其与作为交联剂的有机聚异氰酸酯是有价值的二组分粘合剂，或者分散在水中的，任选氨基甲酸乙酯-改性的包含羟基基团的聚酯树脂，其类型是聚酯和醇酸树脂化学中已知的。原则上，
15 溶解或者分散在水中并且包含对异氰酸酯具有反应活性的基团的所有粘合剂均适合作为反应参与物用于本发明的聚异氰酸酯混合物。对此还包括，例如，分散在水中的聚氨酯或者聚脲，由于在氨基甲酸乙酯或者脲基团中存在活性氢原子，所述聚氨酯或聚脲可与聚异氰酸酯交联。
20

本发明的聚异氰酸酯混合物通常在本发明的应用中作为交联组分用于水性涂料粘合剂，其量相应于NCO基团与对NCO基团具有反应活性的基团、尤其是醇类羟基基团的当量比为0.5:1到2:1。

25 本发明的聚异氰酸酯混合物还可以任选以较小的量混入非功能性水性涂料粘合剂中，以获得十分特殊的性能，例如作为改善粘着性的添加剂。

本发明的聚异氰酸酯当然还可以聚氨酯化学中本身已知的封闭剂封闭的形式与上述的水性涂料粘合剂或者涂料粘合剂组分结合，在水性单组分PUR烘干体系意义上使用。适合的封闭剂是例如丙二酸二乙
30 酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮肟、丁酮肟、 ϵ -己内酰胺、3,5-二甲基吡唑、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑或者这些封闭剂任意的混合物。

作为对于借助于本发明聚异氰酸酯配制的水性涂料的基材可以是任何的基材，例如金属、木材、玻璃、石料、陶瓷原料、混凝土、刚性和软质合成材料、纺织品、皮革和纸张，其在涂覆以前还可以任选地具有常规底漆。

5 用本发明聚异氰酸酯配制的水性涂料制剂，其中可以任选地加入涂料领域中常规的助剂和添加剂，例如流动助剂、着色颜料、填料、消光剂或者乳化剂，通常在于室温下干燥时已经具有好的涂料性能。

然而，它们当然还可以在强制条件下于升高的温度下干燥或者在最高260℃的温度下烘干。

10 由于其优异的水中乳化性，这使得可以在水性涂料粘合剂中获得均匀的、特别精细分散的分布，因此使用本发明的聚异氰酸酯作为交联组分用于水性聚氨酯涂料得到了具有优异的光学性质、尤其是高表面光泽度、高流动性和高透明度的涂层。

15 除作为交联组分用于水性2K-PUR涂料的优选用途之外，本发明的聚异氰酸酯还突出地适合作为交联剂用于水分散体粘合剂、皮革和纺织品涂层或者纺织品印染浆、作为无AOX造纸助剂或者作为添加剂用于无机建筑材料例如混凝土或者灰泥组合物。

以下实施例用来进一步说明本发明。除非另外注明，所有百分比数据指重量百分比。

20

实施例

实施例1

25 将950g (4.90eq) 聚异氰酸酯与50g (0.23eq) 3-(环己基氨基)-丙磺酸(CAPS)、29g (0.23mol) 二甲基环己基胺和257g的1-甲氧基丙-2-基乙酸酯一起在干燥氮气下于80℃搅拌5小时，其中所述聚异氰酸酯包含异氰脲酸酯基团并且基于1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)，其NCO含量为21.7%、平均NCO官能度为3.5(根据GPC)、单体的HDI含量为0.1%和粘度为3,000mPas (23℃)。在冷却到室温之后，得到了具有以下特性数据的本发明聚异氰酸酯混合物的实际上无色的透明溶液：

30 固体含量：80%

NCO含量：15.7%

NCO官能度：3.3

粘度(23℃): 590mPas

色值: 15 APHA

磺酸盐基团含量: 1.4%

环氧乙烷含量: 0.0%

5

实施例2

10 将970g(5.0eq)在实施例1中描述的包含异氰脲酸酯基团并且基于HDI的聚异氰酸酯与30g(0.14eq)2-(环己基氨基)-乙磺酸(CHES)、18g(0.14mol)二甲基环己基胺和255g二丙二醇二甲醚一起在干燥氮气

下于80℃搅拌4小时。在冷却到室温之后,得到了具有以下特性数据的本

发明聚异氰酸酯混合物的实际上无色的透明溶液:

固体含量: 80%

NCO含量: 16.1%

NCO官能度: 3.4

15 粘度(23℃): 660mPas

色值: 10 APHA

磺酸盐基团含量: 0.9%

环氧乙烷含量: 0.0%

20 实施例3

将900g(4.97eq)聚异氰酸酯与100g(0.45eq)CAPS和57g(0.45mol)二甲基环己基胺在干燥氮气下于80℃一起搅拌10小时,其中所述聚异氰酸酯包含异氰脲酸酯基团并基于HDI,其NCO含量为23.2%、平均NCO官能度为3.2(根据GPC)、单体的HDI为0.1%和粘度为

25 1200mPas(23℃)。在冷却到室温之后,得到了具有以下特性数据的本

发明聚异氰酸酯混合物的实际上无色的透明溶液:

固体含量: 100%

NCO含量: 18.0%

NCO官能度: 2.9

30 粘度(23℃): 9200mPas

色值: 25 APHA

磺酸盐基团含量: 3.4%

环氧乙烷含量: 0.0%

实施例4

将900g (4.65eq) 在实施例1中描述的包含异氰脲酸酯基团并且基于HDI的聚异氰酸酯与50g (0.23eq) CAPS、29g (0.23mol) 二甲基环己基胺、50g (0.10q) 的起始于甲醇并且平均分子量为500的单官能聚环氧乙烷聚醚和作为溶剂的257g二丙二醇二甲醚一起在干燥氮气下于80℃搅拌6小时。在冷却到室温之后, 得到了具有以下特性数据的本发明聚异氰酸酯混合物的实际上无色的透明溶液:

- 10 固体含量: 80%
- NC0含量: 14.1%
- NC0官能度: 3.3
- 粘度(23℃): 630 mPas
- 色值: 10 APHA
- 15 磺酸盐基团含量: 1.4%
- 环氧乙烷含量: 3.6%

实施例5

将1357g (3.84eq) 在乙酸丁酯中的70%的溶液形式聚异氰酸酯与50g (0.23eq) CAPS、29g (0.23mol) 二甲基环己基胺和另外的34g乙酸丁酯一起在干燥氮气下于80℃搅拌12小时, 其中所述聚异氰酸酯含有异氰脲酸酯基团并且基于1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI), NC0含量为11.9%、平均NC0官能度为3.3(根据GPC)、单体的IPDI含量为0.2%和粘度为650mPas (23℃)。在冷却到室温之后, 得到了具有以下特性数据的本发明聚异氰酸酯混合物的实际上无色的透明溶液:

- 20 固体含量: 70%
- NC0含量: 10.3%
- NC0官能度: 3.1
- 30 粘度(23℃): 810 mPas
- 色值: 10-15 APHA
- 磺酸盐基团含量: 1.2%

环氧乙烷含量: 0.0%

实施例6(对比)

将950g(4.90eq)在实施例1中描述的包含异氰脲酸酯基团和基于
5 HDI的聚异氰酸酯与50g(0.36eq)2-甲氨基乙磺酸(甲基牛磺酸)、
46g(0.36mol)二甲基环己基胺和262g的1-甲氧基丙-2-基乙酸酯在干
燥氮气下于80℃一起搅拌。在8小时之后,所述反应混合物仍然是混浊
和不均匀的。甚至在升高温度到120℃并继续4小时之后,所述起始组
10 分仍然没有彼此反应。在暗黄色反应混合物中,甲基牛磺酸以结晶形
态作为沉淀沉降。

实施例7(对比)

将950g(4.90eq)在实施例1中描述的包含异氰脲酸酯基团和基于
HDI的聚异氰酸酯与50g(0.40eq)2-氨基乙磺酸(牛磺酸)、
15 51g(0.40mol)二甲基环己基胺和263g的1-甲氧基丙-2-基乙酸酯在干
燥氮气下于80℃一起搅拌。在8小时之后,所述反应混合物仍然是混浊
的。甚至在升高温度到120℃并继续6小时之后,所述起始组分仍然没
有彼此反应。在黄色反应混合物中,甲基牛磺酸以结晶沉淀形式沉降。

20 实施例8(对比,类似于EP-B 0 703 255,实施例5)

将800g(4.13eq)在实施例1中描述的、包含异氰脲酸酯基团并且基
于HDI的聚异氰酸酯与200g(0.30eq)聚环氧乙烷聚醚二醇-磺酸钠
(Tegomer[®] DS-3404, Th. Goldschmidt AG, Essen, DE; OH数: 84,
磺酸盐基团含量: 大约6.0%, 环氧乙烷含量: 大约82.2%)和250g作为
25 溶剂的1-甲氧基丙-2-基乙酸酯一起在干燥氮气下于80℃搅拌5小时。
在冷却到室温之后,得到了具有以下特性数据的水分散性聚异氰酸酯
混合物的微黄色的透明溶液:

固体含量: 80%

NCO含量: 12.9%

30 NCO官能度: 3.7

粘度(23℃): 1,800 mPas

色值: 150 APHA

磺酸盐基团含量: 1.0%

环氧乙烷含量: 13.2%

实施例9(乳液的制备)

5 在每种情况下向装有100g去离子水的锥形烧瓶中各加入35g得自
 实施例1、2和4的本发明的80%聚异氰酸酯溶液、40g得自实施例5的70%
 溶液, 以及25g的得自实施例3的本发明聚异氰酸酯混合物, 在每种情
 况下相当于大约20重量%的固体含量, 然后在每种情况下将所述混合物
 10 用磁力搅拌器于900rpm搅拌1min。通过该步骤制备的乳液在5h的停留
 时间之后仍然十分稳定。它们既不显示可见的CO₂释放, 也不显示可见
 的沉淀物或者沉降物。用Zetasizer仪器 (Malvern Instruments
 GmbH, Herrenberg, DE) 测定平均粒子尺寸, 作为各种聚异氰酸酯混
 合物的分散性的度量。下表显示所述测定值。

聚异氰酸酯混合物得自	平均粒度 [nm]
实施例1	116
实施例2	412
实施例3	83
实施例4	93
实施例5	242

15

实施例10(作为用于水性2K-PUR涂料的应用)

将100重量份的水性不含共溶剂 (Colöser)、羟基官能聚丙烯酸
 酯分散体与0.5重量份的市场上可买到的消泡剂 (Foamaster[®] TCX,
 Henkel KGA, DE) 混合, 其中所述聚丙烯酸酯分散体的固体含量为45%
 20 和OH含量为2.5%, 基于固体树脂计, 基本上包含48.0%甲基丙烯酸甲
 酯、27.4%丙烯酸正丁酯、21.6%羟基-C₃-烷基甲基丙烯酸酯(环氧丙烷
 在甲基丙烯酸上的加成物)和3.0%丙烯酸。将39.5重量份的来自实施例
 1的本发明聚异氰酸酯混合物(相当于异氰酸酯基团与醇类羟基基团的
 当量比为1:1)加入到该混合物中, 并将该混合物通过剧烈搅拌
 25 (2,000rpm)均化。然后通过添加水将固体含量调节到40%。

为了对比, 由100重量份的如上所述的羟基官能聚丙烯酸酯分散体

和48.0重量份的按照EP-B 0 703 255中实施例8的聚异氰酸酯(相当于异氰酸酯基团与醇类羟基基团的当量比为1:1)通过如上所述方法制备涂料。

- 5 可以涂覆使用的涂料的加工时间为大约3小时。将该涂料涂覆到玻璃板上,湿膜的层厚度为150 μ m(大约60 μ m干基),在空气中蒸发分钟之后,在强制条件(30min/60 $^{\circ}$ C)下干燥。得到了具有以下性能的漆膜:

聚异氰酸酯来自	实施例1	实施例8(对比)
膜光学性能	透明	混浊
光泽度,视觉观察 ^{a)}	0	5
摆杆硬度[s],1天/7天后 ^{b)}	125/143	79/105
耐溶剂性 ^{c)}		
水(30min)	0	5
异丙醇/水 1:1(1min)	0	3
MPA/二甲苯 1:1(1min)	0	1
丁基乙二醇(1min)	0	2
丙酮(1min)	1	4

^{a)}评价: 0(很好)-5(差)

^{b)}Konig摆杆硬度(DIN 53157)

^{c)}评价: 0-5(0=漆膜无变化; 5=完全溶解)

- 10 对比显示,使用来自本发明实施例1的聚异氰酸酯得到透明的、高光泽度、坚固和耐溶剂的漆膜,而使用来自实施例8的包含磺酸钠基团的聚异氰酸酯得到混浊的并且明显软的涂层,此外其不具有耐水性和足够的耐溶剂性。

15 实施例11(封闭聚异氰酸酯的制备)

- 将350g(1.31eq)的来自实施例1的本发明聚异氰酸酯混合物于70 $^{\circ}$ C首先加入反应器,然后将126g(1.31eq)3,5-二甲基吡唑在30min期间分批加入,使得反应混合物的温度不超过80 $^{\circ}$ C。当添加结束时,将该混合物于70 $^{\circ}$ C接着搅拌大约2小时,直至通过红外光谱不再能检测到自由异氰酸酯基团。冷却到40 $^{\circ}$ C之后,在强烈搅拌下,在30min期间注入539g去离子水。得到了具有以下特性数据的封闭聚异氰酸酯的精细分散的微蓝色调的分散体:
- 20

-
- 固体含量: 40 %
封闭NCO基团含量: 5.4 %
NCO官能度: 3.7
粘度(23℃): 160 mPas
- 5 共溶剂含量: 6.9 %