



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110621715 A

(43)申请公布日 2019.12.27

(21)申请号 201880032310.8

(22)申请日 2018.05.07

(30)优先权数据

17171588.1 2017.05.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/061644 2018.05.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/210592 DE 2018.11.22

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 F·卢卡斯 A·潘琴科

K·布罗依尔 F·黑特歇

C·K·塔姆

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/80(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C07C 263/16(2006.01)

权利要求书7页 说明书15页

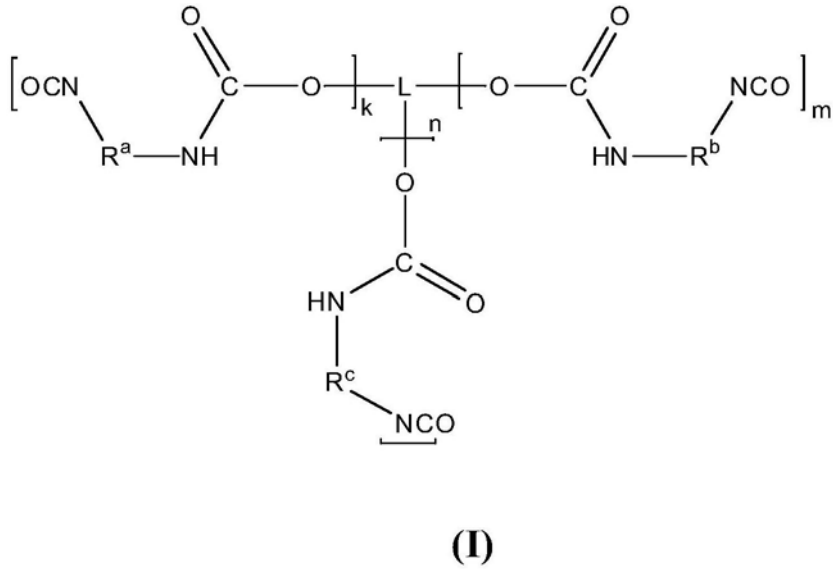
(54)发明名称

多异氰酸酯(p)及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种通式(I)的多异氰酸酯(P)、制备通式(I)的多异氰酸酯(P)的方法以及通式(I)的多异氰酸酯(P)作为清漆中的交联剂的用途。制备通式(I)的多异氰酸酯(P)的方法包括使反应混合物(RM)反应以得到通式(I)的多异氰酸酯(P),该混合物包含至少一种通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(IIIf)的环状异氰酸酯和至少一种具有至少两个羟基的醇。

1. 一种通式 (I) 的多异氰酸酯 (P) :

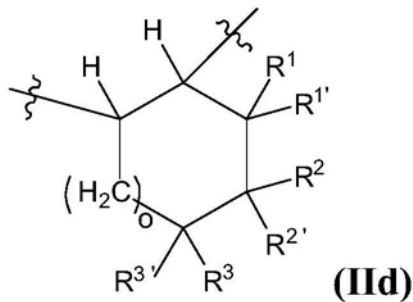
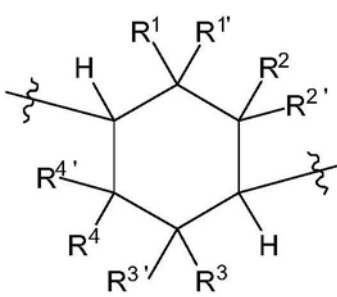
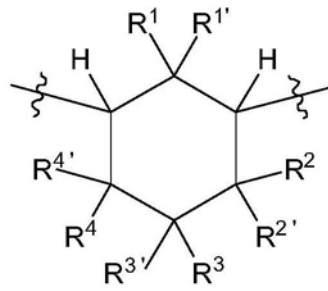
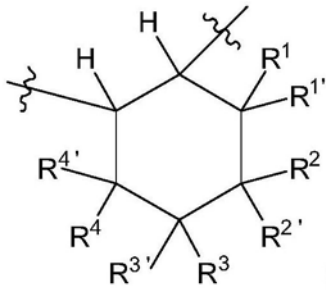


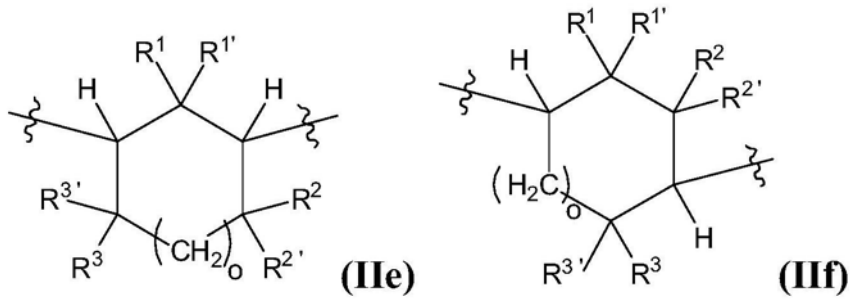
其中

k、m、n各自独立地为0、1、2或3,其中k、m和n的总和为至少2且至多6;和

L为具有至多14个碳原子的线性或支化有机基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

R^a、R^b、R^c各自独立地选自通式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe) 和/或 (IIf) 的基团:





其中

o 为0-10,和

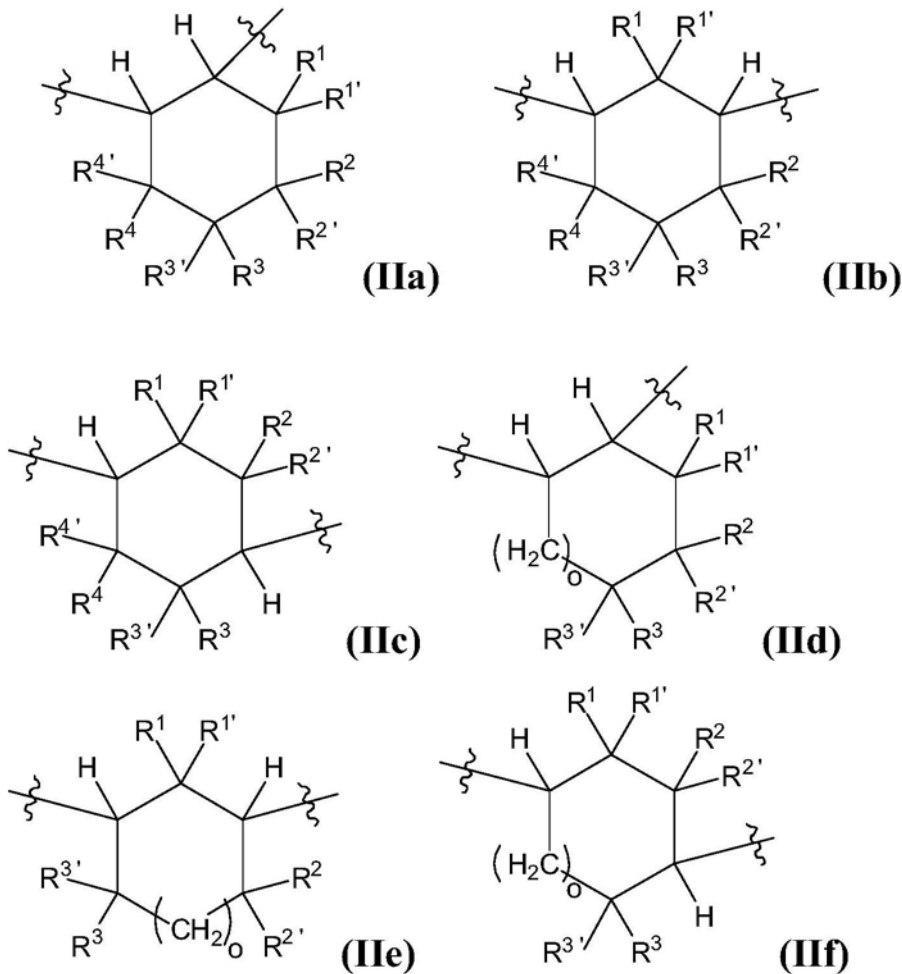
$R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H, OR^5 和未取代或至少单取代的 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基和 C_6-C_{14} 芳基,其中 R^5 为 C_1-C_{10} 烷基。

2. 根据权利要求1的多异氰酸酯(P), 其中

k, m, n 各自独立地为0、1、2或3, 其中 k, m 和 n 的总和为至少2且至多6; 和

L为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族、脂环族或芳族基团, 其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

R^a, R^b, R^c 各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的基团:



其中

o 为0、2或3, 和

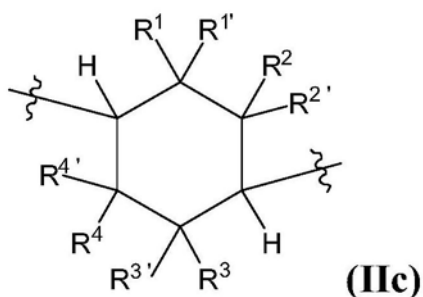
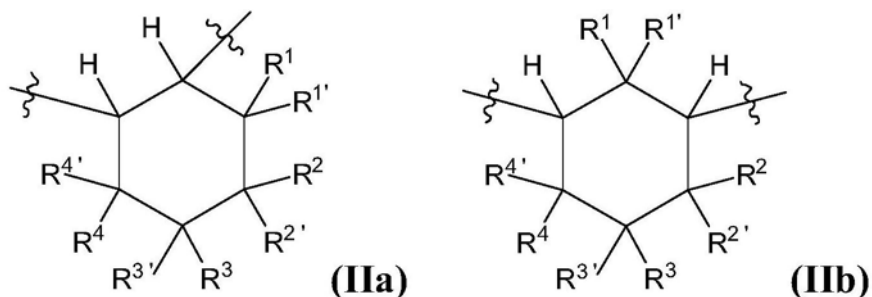
R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H和C₁-C₁₀烷基。

3. 根据权利要求1或2的多异氰酸酯(P), 其中

k、m、n各自独立地为0、1、2或3, 其中k、m和n的总和为至少2且至多6; 和

L为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族或脂环族基团, 其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

R^a 、 R^b 、 R^c 各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)和/或(IIc)的基团:



其中

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基、乙基和丙基。

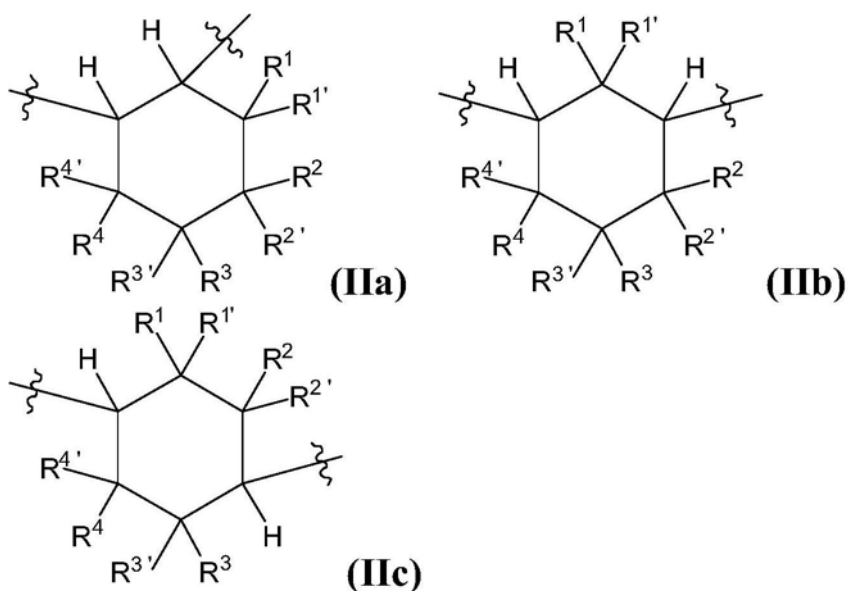
4. 根据权利要求1-3中任一项的多异氰酸酯(P), 其中

k为2或3, 和

m、n为0, 和

L为具有至多10个碳原子的线性或支化脂族基团, 其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

R^a 选自通式(IIa)、(IIb)和/或(IIc)的基团,



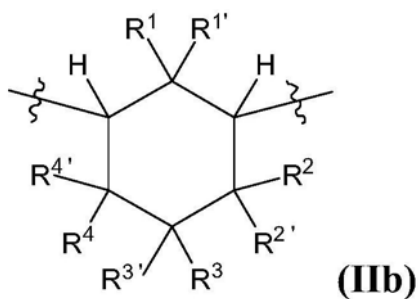
其中

$R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团 $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4$ 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

5. 根据权利要求1-4中任一项的多异氰酸酯(P),其中
k为3,和

m、n为0,和

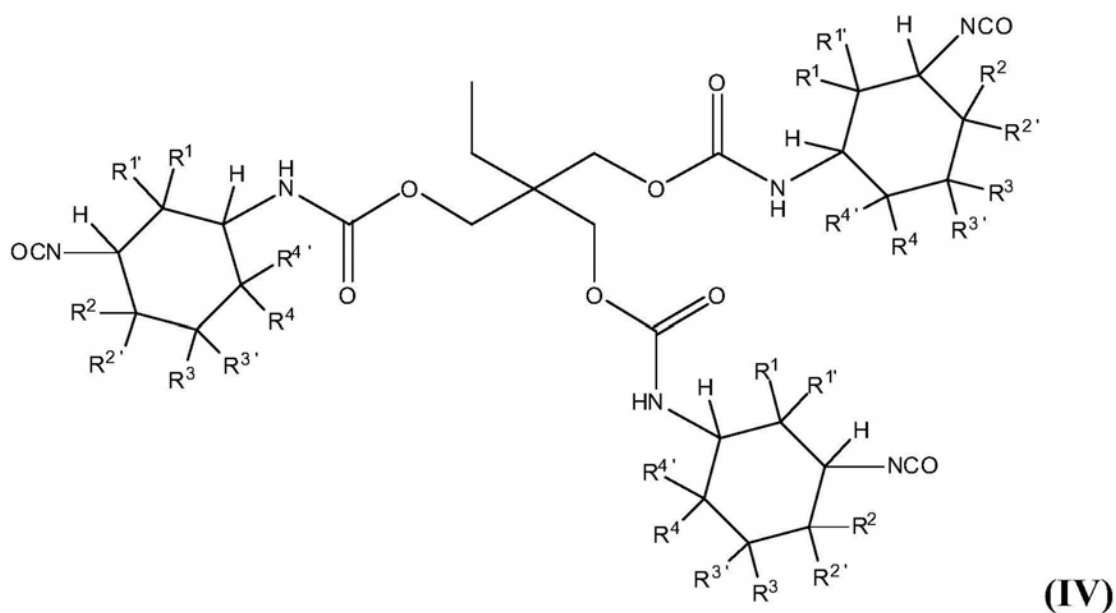
L为具有至多6个碳原子的线性或支化有机基团,其可任选地包含至少一个氧原子,
 R^a 为通式(IIb)的基团,



其中

$R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团且至多三个基团 $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4$ 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

6. 一种通式(IV)的多异氰酸酯(P):



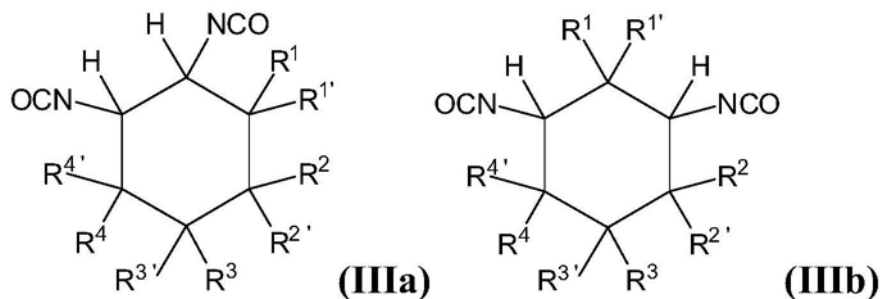
其中

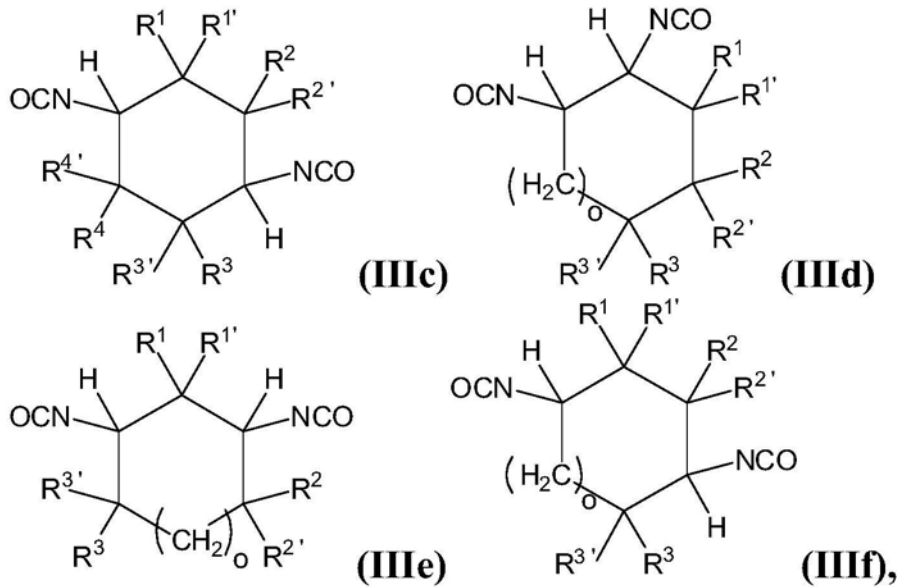
R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 各自独立地选自H和甲基,其中至少一个基团且至多两个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 或 $R^{2'}$ 为甲基,和

R^3 、 R^3 、 R^4 和 R^4 为H。

7. 一种制备根据权利要求1-6中任一项的多异氰酸酯(P)的方法,包括使包含以下组分(a)和(b)的反应混合物(RM)反应以得到多异氰酸酯(P):

(a) 至少一种通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(IIIf)的环状异氰酸酯:





其中

o为0-10,和

R¹、R^{1'}、R²、R^{2'}、R³、R^{3'}、R⁴、R^{4'}各自独立地选自H、OR⁵和未取代或至少单取代的C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₁₀链烯基和C₆-C₁₄芳基,其中R⁵为C₁-C₁₀烷基,和

(b)至少一种具有至少两个羟基的醇。

8.根据权利要求7的方法,其中组分(a)选自1,3-二异氰酸酯基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-5-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-4-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-5-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基-6-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-甲基-4,5-二乙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4,6-三异丙基环己烷或1,3-二异氰酸酯基-2,4,6-三丁基环己烷。

9.根据权利要求7或8的方法,其中组分(b)选自乙二醇、1,1-二甲基乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘油、环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、1,1-双(羟甲基)环己烷、1,2-双(羟甲基)环己烷、1,3-双(羟甲基)环己烷、1,4-双(羟甲基)环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、赤藓醇、苏糖醇、木糖醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿糖醇(lyxitol)、山梨糖醇、甘露糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇、双甘油、二羟甲基丙烷、二季戊四醇、核糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、焦儿茶酚、儿茶酚、氢醌、连苯三酚、羟基氢醌、间苯三酚、新戊二醇羟基新戊酸酯、三乙醇胺、三丙醇胺、1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸,分子量为162-4500g/mol,优选250-2000g/mol的聚四氢呋喃,分子量为134-2000g/mol的聚1,3-丙二醇或聚丙二醇或分子量为238-2000g/mol的聚乙二醇。

10.根据权利要求7-9中任一项的方法,其中组分(b)包含至少两种醇,其中至少一种醇

包含两个羟基,并且至少一种醇包含三个羟基。

11. 根据权利要求7-10中任一项的方法,其中反应混合物(RM)包含70-99重量%的组分(a)和1-30重量%的组分(b),特别优选包含80-95重量%的组分(a)和5-20重量%的组分(b),尤其优选85-92重量%的组分(a)和8-15重量%的组分(b),基于反应混合物(RM)中组分(a)和(b)的总重量。

12. 根据权利要求7-11中任一项的方法,其中

i) 反应混合物(RM)在20-90°C,特别优选40-85°C,尤其优选50-80°C的温度下反应,和/或

ii) 反应混合物(RM)在无催化剂存在下反应。

13. 根据权利要求7-12中任一项的方法,其中在至少一部分组分(a)和(b)反应之后,通过加入至少一种组分(c)来终止反应混合物(RM)的反应,其中至少一种组分(c)优选选自甲苯磺酸、甲苯磺酰氯、苯甲酰氯、苄基氯、亚磷酸二丁酯、磷酸二丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯。

14. 根据权利要求7-13中任一项的方法,其中

i) 在至少一种组分(a)或(b),优选组分(b)完全反应之后终止反应,和/或

ii) 将仍未反应量的组分(a)和/或组分(b)与组分(c)分离。

15. 根据权利要求1-6中任一项的多异氰酸酯(P)作为清漆中的交联剂的用途。

多异氰酸酯 (p) 及其制备方法

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种通式 (I) 的多异氰酸酯 (P)、制备通式 (I) 的多异氰酸酯 (P) 的方法以及通式 (I) 的多异氰酸酯 (P) 作为清漆中的交联剂的用途。制备通式 (I) 的多异氰酸酯 (P) 的方法包括使反应混合物 (RM) 反应以得到通式 (I) 的多异氰酸酯 (P), 该混合物包含至少一种通式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe) 和/或 (III f) 的环状异氰酸酯和至少一种具有至少两个羟基的醇。

[0003] 有机多异氰酸酯在塑料、模塑组合物和粘附性连接领域, 特别是在漆料行业中起着至关重要的作用。由于有机异氰酸酯的毒性, 通常使它们与多元醇反应以获得蒸气压较低的产物。在这种情况下主要形成低分子量和储存稳定的聚氨酯, 其具有其他反应性异氰酸酯基团, 并且其生理危害性明显小于有机异氰酸酯原料。然而, 与有机异氰酸酯原料相比, 由此获得的聚氨酯通常具有较低异氰酸酯基团含量, 这就是必须使用更多的材料从而存在所需量的异氰酸酯基用于进一步反应的原因。

[0004] 在现有技术中描述了由有机异氰酸酯和醇制备多异氰酸酯。

[0005] 例如, US-A 2015/0183922 公开了基于双(异氰酸酯基甲基)环己烷和三羟甲基丙烷的多异氰酸酯组合物。在这种情况下, 多异氰酸酯组合物既包含一分子三羟甲基丙烷与三分子双(异氰酸酯基甲基)环己烷的反应产物, 又包含两分子三羟甲基丙烷与五分子双(异氰酸酯基甲基)环己烷的反应产物。除其他脂族、芳族和芳脂族多异氰酸酯和多异氰酸酯衍生物以外, 这些反应产物还用作交联剂。

[0006] WO 2009/071533 公开了含脲基甲酸酯基的多异氰酸酯, 其通过使异佛尔酮二异氰酸酯与多元醇或含羟基的胺在催化剂存在下反应而获得。除至少一种包含对异氰酸酯呈反应性的基团的组分外, 含脲基甲酸酯基的多异氰酸酯还用于双组分聚氨酯漆中。在此, 含脲基甲酸酯基的多异氰酸酯用作交联剂组分。

[0007] US-A 3,595,838 公开了包含聚酯多元醇和异氰酸酯化合物的含聚氨酯的漆组合物。异氰酸酯化合物为三羟甲基丙烷和双(异氰酸酯基甲基)苯的加合物。为了制备该加合物, 异氰酸酯用量相对于三羟甲基丙烷为7-16倍过量, 因此该加合物可充分溶于溶剂并与聚酯多元醇相容。

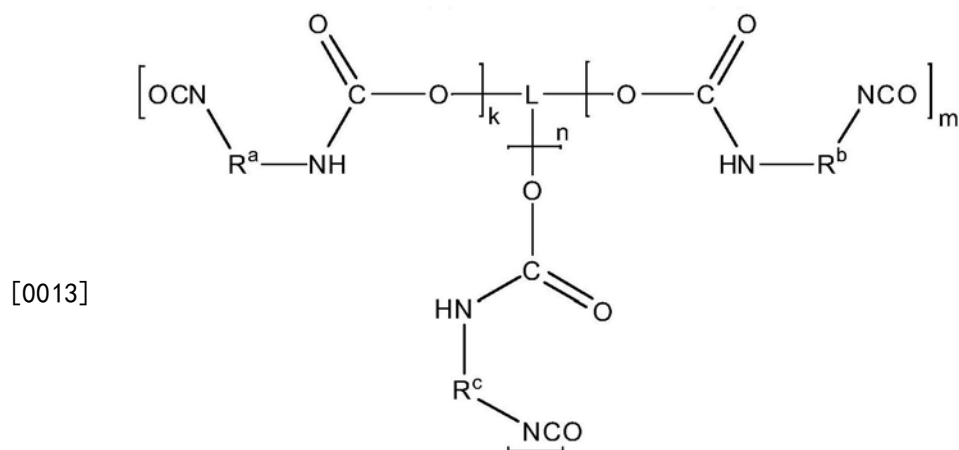
[0008] DE-A 1090196 公开了一种制备具有低蒸气压的单异氰酸酯或多异氰酸酯的方法, 其中使用一种或多种醇与大过量的二异氰酸酯。合适醇为饱和和不饱和的二醇和多元醇。

[0009] DE-A 953012 公开了一种制备多异氰酸酯的方法, 其中类似于 DE-A 1090196, 使低分子量多元醇与过量脂族和/或芳族二异氰酸酯反应。所用醇为三元醇或四元醇, 例如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇或三乙醇胺, 其任选地以与二元醇如乙二醇或丁二醇的混合物使用。

[0010] 与此类似, DE-B 870400 也描述了通过使可以与二元醇的混合物存在的三元醇或四元醇与至少一摩尔的二异氰酸酯反应来制备有机多异氰酸酯。作为二异氰酸酯列出的为脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。DE-B 870400 中列出的芳族二异氰酸酯包括例如甲苯二异氰酸酯和二亚苯基二异氰酸酯。

[0011] 因此,本发明的目的为提供一种新型多异氰酸酯及其制备方法。

[0012] 该目的通过通式 (I) 的多异氰酸酯 (P) 实现:



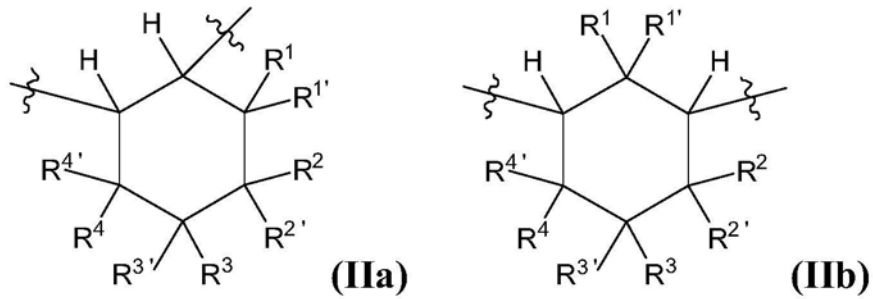
(I)

[0014] 其中

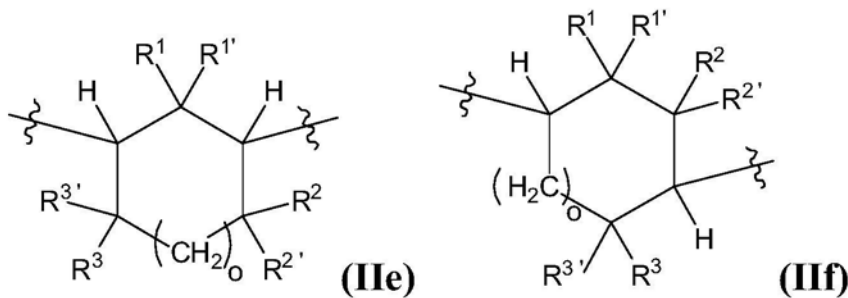
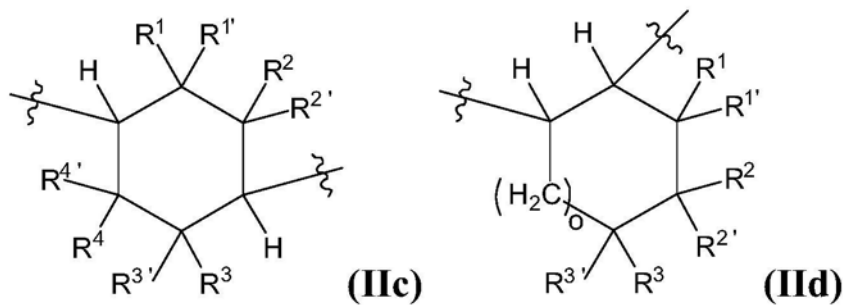
[0015] k、m、n各自独立地为0、1、2或3,其中k、m和n的总和为至少2且至多6;和

[0016] L为具有至多14个碳原子的线性或支化有机基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

[0017] R^a、R^b、R^c各自独立地选自通式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe) 和/或 (IIf) 的基团:



[0018]



[0019] 其中

[0020] o为0-10, 和

[0021] $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H、OR⁵和未取代或至少单取代的C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₁₀链烯基和C₆-C₁₄芳基, 其中R⁵为C₁-C₁₀烷基。

[0022] 令人惊奇地发现, 与现有技术中所述的多异氰酸酯相比, 通式(I)的多异氰酸酯(P)具有较高异氰酸酯基团含量和相当粘度。因此与现有技术中所述的方法相比, 需要较少量的多异氰酸酯用于进一步的反应, 这降低了转化物的生产成本。

[0023] 在本发明的上下文中, 多异氰酸酯应理解为是指包含两个或更多个异氰酸酯基团(-NCO)的有机化合物。

[0024] 在本发明的上下文中, 聚氨酯应理解为是指包含两个或更多个氨基甲酸酯基团(-O-CO-NH-)的有机化合物。

[0025] 在本发明的上下文中, 定义如“C₁-C₁₀烷基”, 例如对于式(IIa)至(II f)中的基团R¹至R^{4'}所定义, 表示该取代基可以为具有1-10个碳原子的烷基。除非另有说明, 否则它可以为线性或分支的, 但也可以同时具有一定比例的两种形式。相应烷基的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。

[0026] 在本发明的上下文中, 定义如“C₅-C₁₂环烷基”, 例如对于式(IIa)至(II f)中的基团R¹至R^{4'}所定义, 表示该取代基可以为具有5-12个碳原子的环烷基。相应环烷基的实例为环

戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片烷基或金刚烷基。

[0027] 在本发明的上下文中,定义如“C₆-C₁₄芳基”,例如对于式(IIa)至(IIf)中的基团R₁至R₄‘所定义,表示该取代基可以为具有6-14个碳原子的芳族体系。芳族体系可以为单环、双环或多环芳族体系。在多环芳族体系的情况下,单独的环可以为完全或部分饱和的。相应芳基的实例为苯基、萘基、蒽基或菲基。

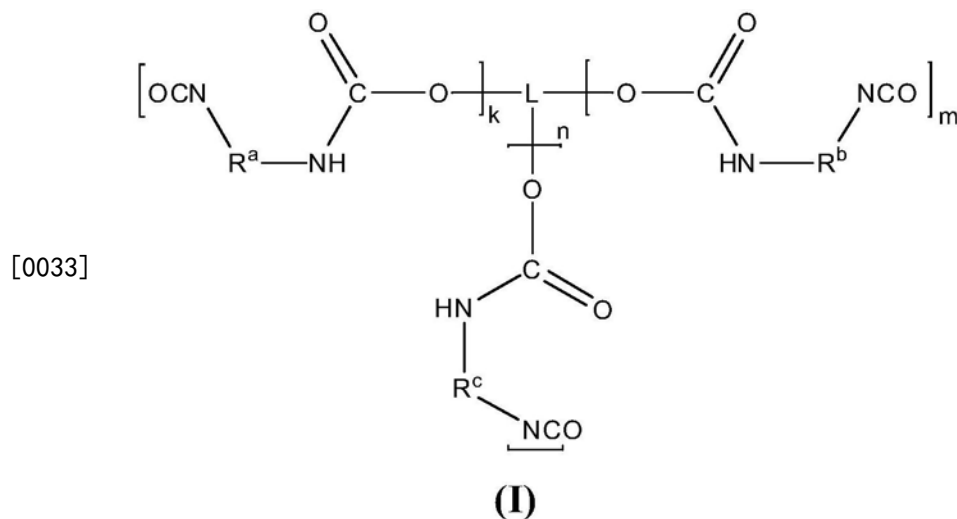
[0028] 在本发明的上下文中,定义如“C₂-C₁₀链烯基”,例如对于式(IIa)至(IIf)中的基团R₁至R₄‘所定义,表示该取代基可以为具有2-10个碳原子的链烯基。该碳基优选为单不饱和的,但它还可以是二或多不饱和的。在本发明的上下文中,C₂-C₁₀链烯基为乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、顺-或反-2-丁烯基或ω-丁烯基。

[0029] 在本发明的上下文中,名称“未取代”表示C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₁₀链烯基或C₆-C₁₄芳基除氢(H)外不具有其他取代基。

[0030] 在本发明的上下文中,名称“至少单取代”表示C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基可具有正好一个取代基,或者两个或更多个取代基。取代基可以相同或不同,并且为如上所定义的C₁-C₁₀烷基。

[0031] 下文详细说明本发明。

[0032] 多异氰酸酯(P)具有通式(I):

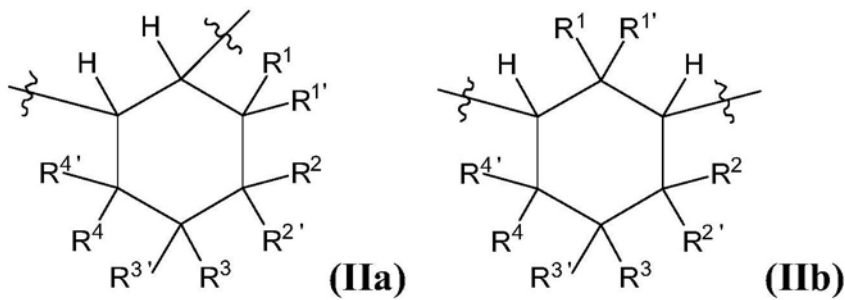


[0034] 其中

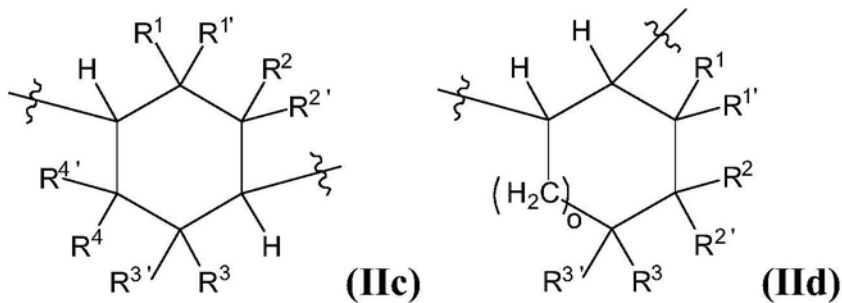
[0035] k、m、n各自独立地为0、1、2或3,其中k、m和n的总和为至少2且至多6;和

[0036] L为具有至多14个碳原子的线性或支化有机基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

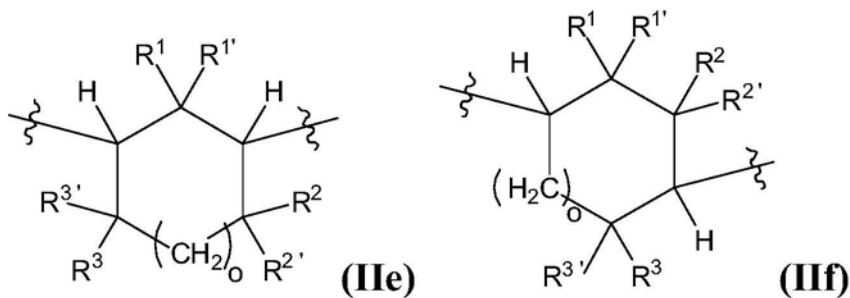
[0037] R^a、R^b、R^c各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的基团:



[0038]



[0039]



[0040] 其中

[0041] o为0-10, 和

[0042] $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H、OR⁵和未取代或至少单取代的C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₁₀链烯基和C₆-C₁₄芳基, 其中R⁵为C₁-C₁₀烷基。

[0043] k、m和n各自独立地为0、1、2或3。在这种情况下, k、m和n的总和为至少2且至多6, 特别优选至多4。

[0044] 优选地, k为至少2, 特别优选至少3且至多4, 并且m和n为0。k、m和n的值可以取统计平均的奇数值, 但是它们为基于通式(I)的异氰酸酯(P)的各单独分子的偶数值。

[0045] 根据本发明, L为具有至多14个碳原子的线性或支化有机基团, 其可以任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子, L包含至少一个, 优选至少两个碳原子。

[0046] 氮和/或氧原子数不受限制。在基团中, L通常不大于5, 优选不大于4, 更优选不大于3, L特别优选包含最多一个氮或一个氧原子。此外, 在两个氮和/或氧原子之间通常存在至少一个碳原子, 优选至少两个碳原子。在一个优选实施方案中, L不含任何杂原子(即N或O)。

[0047] L优选为线性或支化的(k+m+n)价, 优选二价至六价, 特别优选二价至四价, 尤其优选三价有机基团, 其取决于其化合价键合于2-6个, 特别优选2-4个, 尤其优选3个氨基甲酸酯基团。在本申请的上下文中, “化合价”应理解是指被有机基团L取代的含氨基甲酸酯基的基团的数目。

[0048] L优选为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族、脂环族或芳族基团,其可以任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子。合适的线性或支化脂族、脂环族或芳族基团衍生自相应(k+m+n)元醇,其在下文中更详细地进一步描述。

[0049] L更优选为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族或脂环族基团,其可以任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子。

[0050] L甚至更优选为具有至多10个碳原子的线性或支化脂族基团,其可以任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子。

[0051] L特别优选为具有至多6个碳原子的线性或支化脂族基团,其可以任选地包含至少一个氧原子。

[0052] 通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的基团 R^a 、 R^b 和 R^c 为多异氰酸酯(P)内的分子片段。在此对本领域技术人员清楚的是通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和(IIf)中的波浪线显示相应分子片段的末端,并且在这些点上,相应分子片段键于异氰酸酯基团的氮原子或多异氰酸酯(P)的氨基甲酸酯基团的氮原子。

[0053] 优选地,通式(I)中的 R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的基团,其中o为0、2或3,并且 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 各自独立地选自H和未取代或至少单取代的 C_1 - C_{10} 烷基。

[0054] 更优选地,通式(I)中的 R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)和/或(IIc)的基团,其中 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基、乙基和丙基。

[0055] 甚至更优选地,通式(I)中的 R^a 、 R^b 和 R^c 选自通式(IIa)、(IIb)和/或(IIc)的基团,其中 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

[0056] 特别优选地,通式(I)中的 R^a 、 R^b 和 R^c 为通式(IIb)的基团,其中 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团和至多三个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

[0057] 尤其优选地,通式(I)中的 R^a 、 R^b 和 R^c 为通式(IIb)的基团,其中 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 和 $R^{2'}$ 各自独立地选自H和甲基,其中至少一个基团和至多三个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 和 $R^{2'}$ 为甲基,并且其中 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 为H。

[0058] 在一个优选实施方案中,多异氰酸酯(P)具有通式(I),其中k、m、n各自独立地为0、1、2或3,其中k、m和n的总和为至少2且至多6;和

[0059] L为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族、脂环族或芳族基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

[0060] R^a 、 R^b 、 R^c 各自独立地选自通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的基团,其中

[0061] o为0、2或3,和

[0062] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H和 C_1 - C_{10} 烷基。

[0063] 在一个更优选的实施方案中,多异氰酸酯(P)具有通式(I),其中k、m、n各自独立地为0、1、2或3,其中k、m和n的总和为至少2且至多6;和

[0064] L为具有至多14个碳原子的线性或支化脂族或脂环族基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

[0065] R^a 、 R^b 、 R^c 各自独立地选自通式 (IIa)、(IIb) 和/或 (IIc) 的基团,其中

[0066] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基、乙基和丙基。

[0067] 在一个更优选的实施方案中,多异氰酸酯 (P) 具有通式 (I),其中k为2或3,和

[0068] m、n为0,和

[0069] L为具有至多10个碳原子的线性或支化脂族基团,其可任选地包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子,

[0070] R^a 选自通式 (IIa)、(IIb) 和/或 (IIc) 的基团,其中

[0071] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

[0072] 在一个特别优选的实施方式中,多异氰酸酯 (P) 具有通式 (I),其中k为3,和

[0073] m、n为0,和

[0074] L为具有至多6个碳原子的线性或支化脂族基团,其可任选地包含至少一个氧原子,

[0075] R^a 为通式 (IIb) 的基团,其中

[0076] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团和至多三个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

[0077] 在一个尤其优选的实施方案中,多异氰酸酯 (P) 具有通式 (I),其中k为3,和

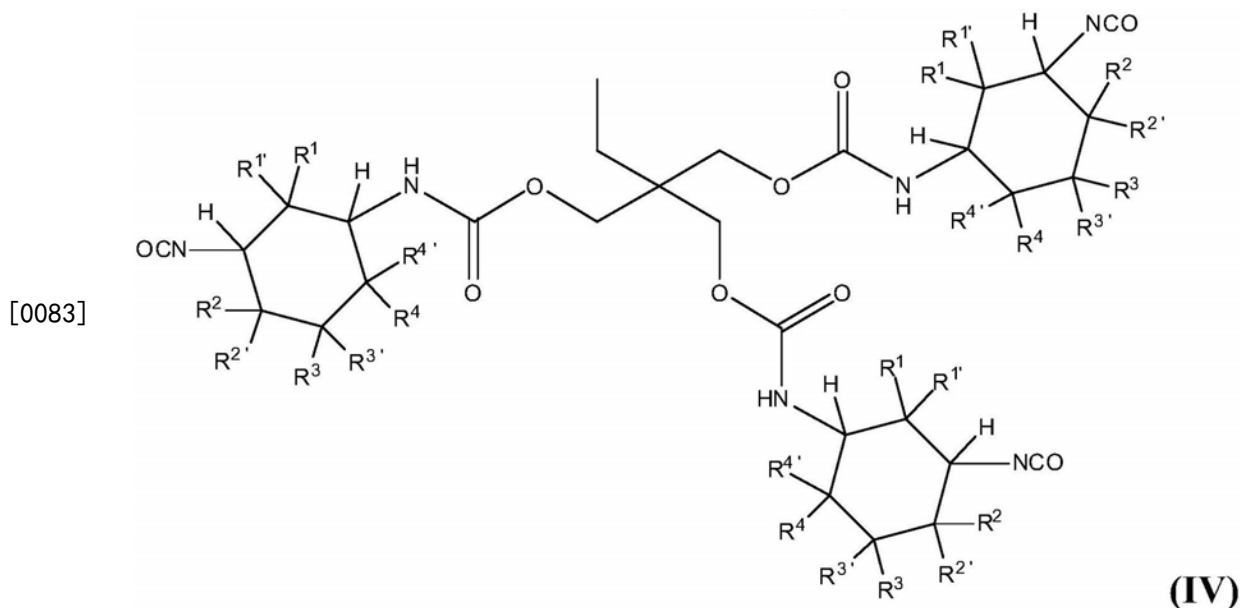
[0078] m、n为0,和

[0079] L为具有至多6个碳原子的线性或支化脂族基团,其可任选地包含至少一个氧原子,

[0080] R^a 为通式 (IIb) 的基团,其中

[0081] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 各自独立地选自H、甲基和乙基,其中至少一个基团和至多三个基团 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 或 $R^{4'}$ 为甲基或乙基,优选甲基。

[0082] 在一个最优选实施方案中,多异氰酸酯 (P) 具有通式 (IV) :



[0084] 其中

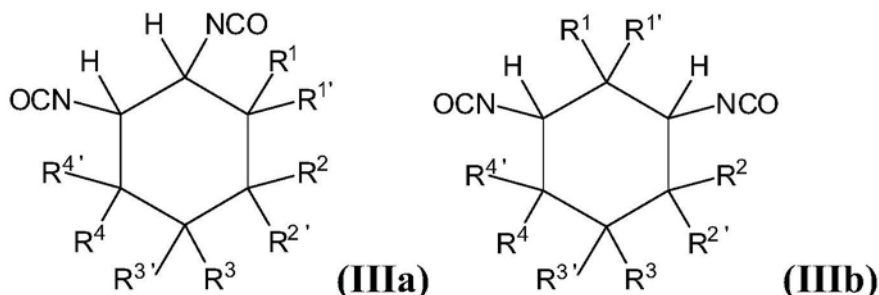
[0085] R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 各自独立地选自H和甲基,其中至少一个基团和至多两个基团 R^1 、 $R^{1'}$

、 R^2 或 R^2' 为甲基,和

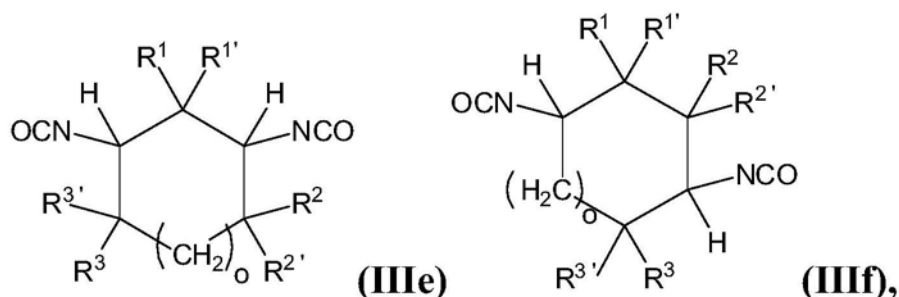
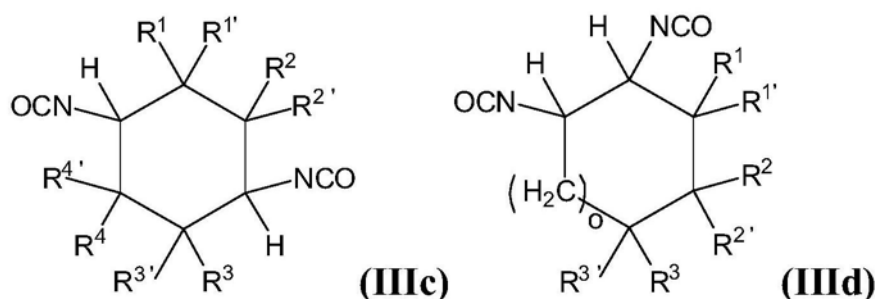
[0086] R^3 、 R^3' 、 R^4 和 R^4' 为H。

[0087] 本发明的另一主题为制备多异氰酸酯(P)的方法,其包括使包含以下组分(a)和(b)的反应混合物(RM)反应以得到多异氰酸酯(P):

[0088] (a)至少一种通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(III f)的环状异氰酸酯:



[0089]



[0090] 其中

[0091] o 为0-10,和

[0092] R^1 、 R^1' 、 R^2 、 R^2' 、 R^3 、 R^3' 、 R^4 、 R^4' 各自独立地选自H、 OR^5 和未取代或至少单取代的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_{10} 链烯基和 C_6 - C_{14} 芳基,其中 R^5 为 C_1 - C_{10} 烷基,和

[0093] (b)至少一种具有至少两个羟基的醇。

[0094] 多异氰酸酯(P)通过以下详细说明的方法制备。

[0095] 在本发明方法中,使包含通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(III f)的环状异氰酸酯(组分(a))和至少一种具有至少两个羟基的醇(组分(b))的反应混合物(RM)反应以获得组合物(C),其包含通式(I)的多异氰酸酯(P)。

[0096] 下文中详细说明组分(a)和(b)。

[0097] 反应混合物(RM)包含至少一种通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或

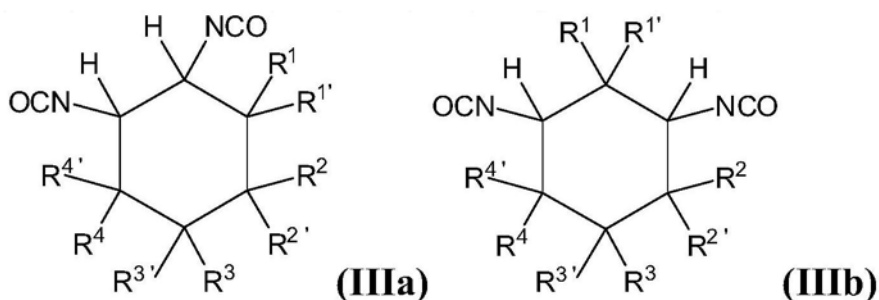
(III f) 的环状异氰酸酯作为组分 (a)。

[0098] 在本发明的上下文中同义使用名称“组分 (a)”和“至少一种通式 (III a)、(III b)、(III c)、(III d)、(III e) 和/或 (III f) 的环状异氰酸酯”。

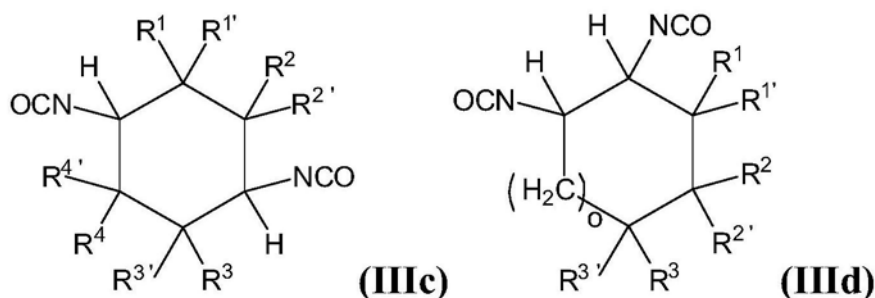
[0099] 在这种情况下,名称“至少一种环状异氰酸酯”既是指正好一种环状异氰酸酯,也是指两种或更多种通式 (III a)、(III b)、(III c)、(III d)、(III e) 和/或 (III f) 的环状异氰酸酯的混合物。

[0100] 合适环状异氰酸酯及其制备方法原则上为本领域技术人员已知的,并且可以例如通过光气化衍生它们的胺而制备。

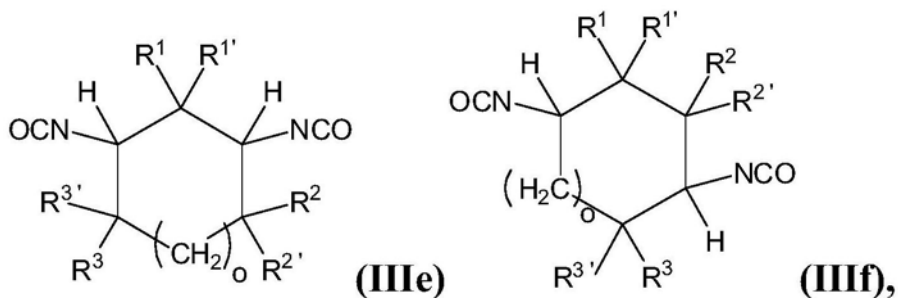
[0101] 在本发明方法中使用的至少一种环状异氰酸酯具有至少一种通式 (III a)、(III b)、(III c)、(III d)、(III e) 和/或 (III f) :



[0102]



[0103]



[0104] 其中

[0105] o为0-10, 和

[0106] $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}$ 各自独立地选自H、OR⁵和未取代或至少单取代的C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₁₀链烯基和C₆-C₁₄芳基,其中R⁵为C₁-C₁₀烷基。

[0107] 至少一种通式 (III a)、(III b)、(III c)、(III d)、(III e) 和/或 (III f) 的环状异氰酸酯中的基团R¹至R^{4'}原则上与通式 (I) 或 (IV) 的多异氰酸酯 (P) 的式 (II a) 至 (II f) 中的基团R¹至R^{4'}相同。因此以上与通式 (III a) 至 (III f) 中的基团R¹至R^{4'}有关的细节和优选情形相应地适用于通式 (I) 或 (IV) 的多异氰酸酯 (P) 的通式 (II a) 至 (II f) 中的基团R¹至R^{4'}。

[0108] 因此,为了获得一定多异氰酸酯(P),本领域技术人员清楚的是必须将至少一种通式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(IIIf)的环状异氰酸酯用作组分(a),其基团R¹至R⁴与通式(I)或(IV)的多异氰酸酯(P)中的式(IIa)至(IIf)中的相应基团R¹至R⁴相同。

[0109] 组分(a)优选选自1,3-二异氰酸酯基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-5-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-4-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-5-异丙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基-6-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-甲基-4,5-二乙基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4,6-三异丙基环己烷或1,3-二异氰酸酯基-2,4,6-三丁基环己烷。

[0110] 组分(a)更优选选自1,3-二异氰酸酯基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-5-甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二甲基环己烷、1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基环己烷和1,3-二异氰酸酯基-2,4-二乙基-6-甲基环己烷。

[0111] 仍更优选地,组分(a)包含至少80重量%,优选至少90重量%,特别优选至少98重量%的至少一种选自1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷或1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷的环状异氰酸酯,基于反应混合物(RM)中组分(a)的总重量。

[0112] 组分(a)特别优选由至少一种选自1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷或1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷的环状异氰酸酯组成。

[0113] 组分(a)优选为1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷和1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷的混合物。该混合物中的1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷和1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷的重量分数原则上可以取任何所需值。

[0114] 在这种情况下,组分(a)优选包含基于组分(a)的总重量为50-95重量%的1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷和5-50重量%的1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷。

[0115] 在本发明方法中使用的组分(a)优选具有130-500g/mol,特别优选140-350g/mol的分子量。

[0116] 反应混合物(RM)包含至少一种具有至少两个羟基的醇作为组分(b)。在本发明的上下文中,名称“羟基”应理解为是指-OH。

[0117] 在本发明的上下文中,同义使用名称“组分(b)”和“至少一种具有至少两个羟基的醇”。

[0118] 名称“至少一种醇”在此是指正好一种醇以及两种或更多种具有至少两个羟基的不同醇的混合物。在本发明的上下文中,名称“至少两个羟基”应理解为是指组分(b)可具有正好两个羟基和三个或更多个羟基。具有至少两个羟基的合适醇通常是本领域技术人员已知的。

[0119] 组分(b)优选选自乙二醇、1,1-二甲基乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘油、环己

烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、1,1-双(羟甲基)环己烷、1,2-双(羟甲基)环己烷、1,3-双(羟甲基)环己烷、1,4-双(羟甲基)环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、赤藓醇、苏糖醇、木糖醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿糖醇(lyxitol)、山梨糖醇、甘露糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇(isomalt)、双甘油、二羟甲基丙烷、二季戊四醇、核糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、焦儿茶酚、儿茶酚、氢醌、连苯三酚、羟基氢醌、间苯三酚、新戊二醇羟基新戊酸酯、三乙醇胺、三丙醇胺、1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸,分子量为162-4500g/mol,优选250-2000g/mol的聚四氢呋喃,分子量为134-2000g/mol的聚1,3-丙二醇或聚1,2-丙二醇或分子量为238-2000g/mol的聚乙二醇。

[0120] 组分(b)更优选选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、甘油、赤藓醇、苏糖醇、木糖醇、核糖醇、阿糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、双甘油、二羟甲基丙烷或二季戊四醇。

[0121] 还更优选地,组分(b)选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和甘油。

[0122] 组分(b)特别优选选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷和甘油。

[0123] 组分(b)优选包含基于反应混合物(RM)中的组分(b)的总重量为至少80重量%,优选至少90重量%,特别优选至少98重量%的至少一种选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和甘油的醇,其中特别优选乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷和甘油。

[0124] 组分(b)更优选由至少一种选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和甘油的醇组成,其中特别优选乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷和甘油。

[0125] 在一个优选实施方案中,组分(b)包含至少两种醇,其中至少一种醇包含两个羟基,并且至少一种醇包含至少三个羟基。包含至少三个羟基的醇优选包含至多六个羟基,特别优选至多四个羟基,尤其优选正好三个羟基。

[0126] 在该实施方案中,包含两个羟基的醇优选选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和二甘醇,并且包含至少三个羟基的醇优选选自三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和甘油。

[0127] 在该实施方案中,组分(b)优选包含至少25重量%,更优选至少50重量%,特别优选至少60重量%,尤其优选至少75重量%的包含至少三个羟基的至少一种醇,其基于反应混合物(RM)中的组分(b)的总重量。

[0128] 包含至少两个羟基的至少一种醇尤其优选为乙二醇,并且包含至少三个羟基的醇尤其优选为三羟甲基丙烷。

[0129] 组分(a)与组分(b)的摩尔比优选为20:1至5:1,优选15:1至7:1,尤其优选为12:1至9:1,基于反应混合物(RM)中的组分(a)和(b)的总量。

[0130] 组分(b)优选至少部分溶解于组分(a)中。名称“至少部分溶解”在此表示将基于组分(b)的总重量为优选至少5重量%,更优选至少20重量%,特别优选至少50重量%的组分(b)溶解于组分(a)中。

[0131] 基于反应混合物(RM)中组分(b)的总重量为优选至少80重量%,特别优选至少90重量%的组分(b)溶解于组分(a)中。组分(b)特别优选完全溶于反应混合物(RM)中的组分(a)中。这意指反应混合物(RM)优选不含组分(a)和组分(b)的分离相。

[0132] 组分(a)和(b)可以通过所有本领域技术人员已知的方法溶解。组分(a)和(b)优选在搅拌下溶解。

[0133] 组分(a)和(b)原则上可以在任何所需温度下溶解。组分(a)和(b)优选在0-30°C的温度下溶解。

[0134] 组分(a)和(b)在本发明方法中优选通过加成反应彼此反应。

[0135] 反应混合物(RM)的反应原则上可以在任何所需温度下进行。反应混合物(RM)优选在20-90°C,更优选40-85°C,特别优选50-80°C,尤其优选60-75°C的温度下反应。在低于90°C的反应温度下,除多异氰酸酯(P)之外,还可以减少或基本避免形成不希望副产物。

[0136] 下文中与反应混合物(RM)有关的所有数值均是指反应之前的混合物。

[0137] 反应混合物(RM)优选包含基于反应混合物(RG)的总重量为70-99重量%的组分(a)和1-30重量%的组分(b)。

[0138] 反应混合物(RM)特别优选包含80-95重量%的组分(a)和5-20重量%的组分(b),尤其优选85-92重量%的组分(a)和8-15重量%的组分(b),基于反应混合物(RM)中组分(a)和(b)的总重量。

[0139] 反应混合物(RM)优选在惰性气体气氛下,特别优选在氮气气氛下反应。

[0140] 反应混合物(RM)的反应可以在至少一种催化剂存在下进行。然而,反应混合物(RM)的反应优选在无催化剂存在下进行。

[0141] 在反应混合物(RM)的反应在至少一种催化剂存在下进行的情况下,优选选择反应的反应条件,使得基本避免具有其他官能团如脲基甲酸酯、缩二脲、二氮杂环丁二酮(uretdione)或异氰脲酸酯基,特别是脲基甲酸酯基团的反应产物的形成。

[0142] 因此,反应混合物(RM)在催化剂存在下优选在不超过90°C,更优选85°C,特别优选80°C,尤其优选75°C的温度下反应。

[0143] 此外,一旦至少一种组分(a)或(b),优选组分(b)已经完全反应,使得不形成与氨基甲酸酯基团,特别是例如脲基甲酸酯基团反应的转化产物,优选终止反应混合物(RM)的反应,优选通过将反应混合物(RM)冷却至低于60°C,更优选低于50°C,特别优选低于40°C的温度。

[0144] 在本发明的上下文中,催化剂应理解为是诱导或影响化学反应但本身不被消耗的那些化合物。合适催化剂原则上是本领域技术人员已知的。

[0145] 合适催化剂包括例如有机胺,特别是脂族、脂环族或芳族叔胺,布朗斯台德酸和/或路易斯酸性金属化合物;特别优选路易斯酸性有机金属化合物。

[0146] 合适脂族叔胺为例如三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N'',N''-五甲基-(3-氨基丙基)乙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚丙基三胺、N,N,N',N'-四甲基胍、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺、N,N-二甲基乙醇胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚或其混合物。

[0147] 合适脂环族胺包括例如三亚乙基二胺(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,DABCO)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯(DBN)、N-甲

基-N'-(2-二甲基氨基乙基)哌嗪、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉或其混合物。

[0148] 适合作为催化剂的芳族胺为例如1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-(N,N-二甲基氨基丙基)咪唑或其混合物。

[0149] 优选的有机胺为N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基胍、三亚乙基二胺(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,DABCO)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、N,N'-二甲基哌嗪或其混合物。

[0150] 合适布朗斯台德酸包括例如三氟乙酸、硫酸、氯化氢、溴化氢、磷酸、高氯酸或其混合物。

[0151] 合适路易斯酸性有机金属化合物特别是锌化合物和锡化合物,特别优选具有至少两个且至多十二个碳原子的羧酸的那些。相应锌化合物包括例如硬脂酸锌(II)、正辛酸锌(II)、2-乙基己酸锌(II)、环烷酸锌(II)、乙酰丙酮酸锌(II)或其混合物。可商购的含锌催化剂为例如来德国朗根费尔德的OMG Borchers GmbH的**Borchi®** Kat 22。

[0152] 锡化合物包括例如乙酸锡(II)、正辛酸锡(II)、2-乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、二丁基氧化锡(IV)、二丁基氯化锡(IV)、二丁基乙酸锡(IV)、二丁基丁酸锡(IV)、2-乙基己酸二丁基锡(IV)、月桂酸二丁基锡(IV)、马来酸二丁基锡(IV)、乙酸二辛基锡(IV)、月桂酸二辛基锡(IV)或其混合物。

[0153] 其他路易斯酸性化合物包括金属卤化物和金属配合物,优选铁、铝、锆、镉、镍和钴的乙酰丙酮根合配合物和其他二酮根合(dionato)配合物或其混合物。特别优选的金属配合物是乙酰丙酮酸锆(IV)和其他二酮酸锆(IV),以及二酮酸铝(III),其可以以名称**K-KAT®**4205、**K-KAT®** XC-9213、**K-KAT®** XC-A 209、**K-KAT®** XC-6212和**K-KAT®**5218由King Industries获得。其他金属催化剂由Blank等,Progress in Organic Coatings,1999,第35卷,第19-29页描述。

[0154] 合适的无锡和无锌替代物还有铯、铋和钛化合物。

[0155] 有用的铯和铋化合物包括使用以下阴离子的那些: F^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_2O_4^{2-}$ 、 $S_2O_5^{2-}$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $S_2O_7^{2-}$ 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $(OC_nH_{2n+1})^-$ 、 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 、 $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ 或 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$,其中n表示数值1-20。优选的阴离子为式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 或 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ 的阴离子,其中n表示数值1-20,其中特别优选式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 的阴离子,其中n表示数值1-20。

[0156] 优选的铯和铋化合物特别是甲酸铯(I)、乙酸铯(I)、正丙酸铯(I)、正己酸铯(I)、新癸酸铯(I)、2-乙基己酸铯(I)、辛酸铋(III)、2-乙基己酸铋(III)、新癸酸铋(III)或新戊酸铋(III)或其混合物。

[0157] 相应可商购含铯和铋的催化剂为例如King Industries的K-KAT 348、XC-B221;XC-C227、XC 8203和XK-601,TIB Chemicals的TIB KAT 716、716LA、716XLA、718、720、789,例如德国朗根费尔德OMG Borchers GmbH的**Borchi®** Kat 24、**Borchi®** Kat 315或**Borchi®** Kat 320。

[0158] 在钛化合物中,优选钛(IV)醇盐 $Ti(OR)_4$,特别优选具有1-8个碳原子的醇ROH的那

些,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇。异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、优选甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇或叔丁醇,特别优选异丙醇和正丁醇。

[0159] 取决于活性,通常使用至少一种催化剂,其量基于组分(a)的异氰酸酯基团的总量为0.001-10mol%。

[0160] 反应混合物(RM)的反应优选在无溶剂下进行,但还可以在至少一种溶剂存在下进行。合适溶剂是本领域技术人员通常已知的。

[0161] 所用溶剂通常可以是不含对异氰酸酯基呈反应性的任何基团的所有溶剂。该类溶剂的实例是芳族、脂族和/或脂环族烃及其混合物,氯化烃、酮、酯、烷氧基化烷基链烷酸酯、醚和上述溶剂的混合物。

[0162] 通过反应混合物(RM)的反应,获得根据上述定义的多异氰酸酯(P)。

[0163] 在一个优选实施方案中,在至少一部分组分(a)和(b)反应之后终止反应混合物(RM)的反应。优选仅在至少一种组分(a)或(b),优选组分(b)完全反应之后才终止反应混合物(RM)的反应。反应混合物(RM)的反应可以通过本领域技术人员已知的任何方法终止。

[0164] 在至少一部分组分(a)和(b)反应之后,优选通过加入至少一种组分(c)来终止反应混合物(RM)的反应。至少一种组分(c)防止多异氰酸酯(P)与另一分子多异氰酸酯(P)或与反应混合物(RM)中存在的其他化合物的进一步反应,并因此确保更高的产物纯度。特别地,使用至少一种组分(c)意指可尽可能避免具有脲基甲酸酯基或异氰脲酸酯基的化合物的形成。

[0165] 合适组分(c)包括例如有机酸和酰氯,例如苯磺酸、苯磺酰氯、甲苯磺酸、甲苯磺酰氯、苯甲酸、苯甲酰氯、苄基氯、亚磷酸、磷酸或亚磷酸或磷酸的酸性酯,例如亚磷酸二丁酯、磷酸二丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯。

[0166] 至少一种组分(c)优选选自甲苯磺酸、甲苯磺酰氯、苯甲酰氯、苄基氯、亚磷酸二丁酯、磷酸二丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯。

[0167] 优选由多异氰酸酯(P)移除仍未反应的量的组分(a)和组分(b)。在此可以通过所有本领域技术人员已知的方法,例如通过薄膜蒸馏、萃取、结晶或分子蒸馏来进行移除。移除特别优选通过薄膜蒸馏进行。

[0168] 优选使用惰性质子或非质子溶剂由多异氰酸酯(P)移除组分(a)和(b)。合适溶剂尤其已经在上文进行了描述,且为不含任何对异氰酸酯基团呈反应性的基团的那些。

[0169] 通过本发明方法生产的多异氰酸酯(P)适用于许多技术领域,例如作为清漆、粘合剂、涂料组合物和汽车漆料中的交联剂,优选作为清漆中的交联剂。

[0170] 因此,本发明进一步提供多异氰酸酯(P)作为清漆中的交联剂的用途。

[0171] 以下实施例旨在更具体地阐明本发明,但本发明不限于此。

实施例

[0172] 在以下工作实施例中使用的至少一种环状异氰酸酯(a)(组分(a))为MCDI(1,3-二异氰酸酯基-4-甲基环己烷和1,3-二异氰酸酯基-2-甲基环己烷的混合物)。在以下实施例中使用的包含两个羟基的醇为二甘醇。在以下实施例中使用的包含至少三个羟基的醇为三羟甲基丙烷。

[0173] 多异氰酸酯中的NCO基团的含量通过下述方法测定:

[0174] 精确称量0.5g含多异氰酸酯的混合物,并将其溶于100ml N-甲基吡咯烷酮中。向该溶液中加入10ml 1N二正丁基胺在二甲苯中的溶液。将由此获得的混合物在室温下静置15分钟,随后多异氰酸酯和二正丁基胺彼此反应。在反应完成后,将形成的混合物用1N盐酸返滴定,以测定中和混合物中的未反应二正丁基胺所需的盐酸总体积。

[0175] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)表征通过本发明方法获得的多异氰酸酯。

[0176] GPC系统的仪器说明:

[0177] 注射器:自动进样器WATERS 717Plus

[0178] 洗脱液:四氢呋喃(流速:0.5ml/min)

[0179] 泵:WATERS 515型(双活塞泵)

[0180] 检测器1:UV检测器WATERS 2489(波长:254nm)

[0181] 检测器2:差示折光计WATERS 2414(测量温度:35℃)

[0182] 柱附件:PL凝胶柱(600x7.5毫米),4根串联连接的柱

[0183] 柱填料:交联的聚苯乙烯-二乙烯基苯基质,粒度为5 μ m

[0184] 孔宽:**1x50Å**

[0185] **3x100Å**

[0186] 校准:Basonat HI 100,摩尔质量范围为2200-168g/mol

[0187] 软件:PSS WinGPC Unity NT

[0188] 对比例1

[0189] 首先将500g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、44g三羟甲基丙烷和14.16g二甘醇加入1升具有温度计(连接至温度可调的油浴)、搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的三颈烧瓶中并在搅拌下加热至80℃。如上所述,通过滴定测定原料反应期间的NCO含量变化。在NCO含量达到异佛尔酮二异氰酸酯与三羟甲基丙烷和二甘醇完全反应的理论值后,通过加入300ppm苄基氯和磷酸二(2-乙基己基)酯的混合物(50/50重量%)来终止反应。如此获得的无色组合物通过在3毫巴和175℃下的薄膜蒸馏来纯化,以移除未反应的异佛尔酮二异氰酸酯。

[0190] 将240.1g该组合物溶于102.9g乙酸丁酯中。所得淡黄色溶液(70重量%,在乙酸丁酯中)的NCO含量为8.6%且粘度为1810mPa·s。

[0191] 工作实施例1

[0192] 首先将500g MCDI,44g三羟甲基丙烷和14.16g二甘醇加入1升具有温度计(连接至温度可调的油浴)、搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的三颈烧瓶中并在搅拌下加热至80℃。如上所述,通过滴定测定原料反应期间的NCO含量变化。在NCO含量达到MCDI与三羟甲基丙烷和二甘醇完全反应的理论值后,通过加入300ppm苄基氯和磷酸二(2-乙基己基)酯的混合物(50/50重量%)来终止反应。如此获得的无色组合物通过在3毫巴和175℃下的薄膜蒸馏来纯化,以移除未反应的异佛尔酮二异氰酸酯。

[0193] 将251.1g该组合物溶于107.6g乙酸丁酯中。所得淡黄色溶液(70重量%,在乙酸丁酯中)的NCO含量为10.6%且粘度为2000mPa·s。