

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97132005

C08G 18/08 (2006.01)

※ 申請日期： 97.8.22

※IPC 分類：

18/18 (2006.01)

18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備含有光可固化基團之低黏性脲甲酸酯之方法(一)

PROCESS FOR PREPARING LOW-VISCOSITY ALLOPHANATES

CONTAINING ACTINICALLY CURABLE GROUPS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

湛新智慧財產私人有限責任公司

ALLNEX IP S.A.R.L.

代表人：(中文/英文)

1. 戴唐爾麥利安/DELTENRE, MYRIAM

2. 漢納羅倫特/HENEN, LAURENT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

盧森堡盧森堡市格蘭德街 76 號

76, GRAND-RUE, 1660 LUXEMBOURG, LUXEMBOURG

國 籍：(中文/英文)

盧森堡/LUXEMBOURG

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 盧麥可/LUDEWIG, MICHAEL

2. 費絲裘/FISCHER, WOLFGANG

3. 漢姆特/KUCZEWSKI, HELMUT

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2007 年 08 月 25 日；10 2007 040 240.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明涉及含有可光化固化基團的低黏度脲甲酸酯的製備方法。本發明涉及多異氰酸酯的低黏度反應產物的製備方法，所述多異氰酸酯含當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的活化基團。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for preparing low-viscosity reaction products of polyisocyanates containing activated groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請按 35 U.S. C. §119 (a)-(d) 要求於 2007 年 8 月 25 日提交的德國專利申請第 10 2007 040 240.8 號優先權。

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及多異氰酸酯的低黏度反應產物的製備方法，所述多異氰酸酯含有當暴露於光化輻射 (actinic radiation) 時通過聚合反應的烯屬不飽和活化基團，涉及它們的製備方法，還涉及它們在塗料材料中的用途。

【先前技術】

通過諸如 UV 光、IR 輻射的光化輻射或電子束對攜帶活化雙鍵的塗料系統的固化是工業上已知並應用了的。這是塗料技術中最快速的固化方法之一。基於此原理的塗料組合物因而被稱為輻射或光化固化或可固化系統。

環境和經濟方面對現代塗料系統的要求是，對於黏度調整，應當儘量少使用或根本不使用有機溶劑，因此希望使用已經是低黏度的塗料原料。為此目的長時期以來一直已知的是具有脲甲酸酯結構的多異氰酸酯，尤其是如 EP-A 0 682 012 所描述。

在工業上這些物質是通過使單羥基或多羥基醇與大量過量的脂族和/或脂環族二異氰酸酯進行反應製備的(參見 GB-A 994 890、EP-A 0 000 194 或 EP-A 0 712 840)。這接下

來要借助於低壓蒸餾去除未反應的二異氰酸酯。根據 DE-A 198 60 041，這一步也可以用具有活化雙鍵的 OH 官能化合物進行，例如丙烯酸羥烷基酯，儘管對於特別低單體含量的產品製備中會出現困難。由於蒸餾步驟需在最高為 135°C 的溫度下進行，為了能夠充分降低殘餘異氰酸酯的含量(殘餘單體按重量計<0.5%)，因此即使在純化過程期間，在熱引發下雙鍵可通過聚合發生反應，這意味著不再可能獲得理想的產品。

低單體含量的含脲甲酸酯的聚胺酯基輻射固化黏結劑的製備描述在 EP-A 0 867 457 和 US-A 5 739 251 中。然而這些黏結劑不攜帶活化雙鍵，代之的是攜帶非反應性的烯丙基醚基團(結構 $R-O-CH_2-CH=CH_2$)。因此需要添加引入所需 UV 反應性的反應性稀釋劑(丙烯酸的低分子量酯)。

一直不乏從異氰酸酯衍生物而不是胺基甲酸酯和異氰酸酯間接製備脲甲酸酯的嘗試。例如，EP-A 0 825 211 描述了由氧雜二吡三酮類(oxadiazinetriones)合成脲甲酸酯結構的方法，儘管其中沒有提到含活化雙鍵的輻射固化衍生物。向輻射固化系統特定情況的變換描述在 WO 2004/033522 中。

另一種途徑是打開脲二酮類(uretdiones)(參見 Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419 以及 US-A 2003 0153713)以得到脲甲酸酯結構，其也已成功地變換到輻射固化系統(WO 2005/092942)。

這兩種途徑均需要高等級的基本材料為起始原料，並且只會導致富含副產物的脲甲酸酯產品。

US 5 777 024 描述了通過使攜帶活化雙鍵的羥基官能單體與脲甲酸酯改性的異氰脲酸酯多異氰酸酯的異氰酸酯基團進行反應製備低黏度的輻射固化脲甲酸酯。經由脲甲酸酯基團連接的基團是飽和的，因此任何可能的較高官能度是必然的。

EP-B 694 531 描述了含有輻射固化基團的親水化(hydrophilicized)脲甲酸酯的多階段製備方法。不過在該情況下，首先製備 NCO 和丙烯酸酯官能的胺基甲酸酯，其在添加進一步的 NCO 和丙烯酸酯官能的胺基甲酸酯之後被親水化並隨後被脲甲酸酯化。對於脲甲酸酯化的工藝溫度，所記載的溫度為 100-110°C。

最後，EP-A 1 645 582 中介紹了一種方法，該方法從簡單的二異氰酸酯出發，通過與羥基官能的丙烯酸酯的反應，不需要產物的蒸餾，得到低黏度的脲甲酸酯。然而，此方法的一個缺點在於，只有使用很難獲得的銨鹽才能達到令人滿意的反應速度。此外，所描述的產品的黏度也不及可通過例如 EP-A 0 825 211 中所描述的方法得到的脲甲酸酯的黏度低。

因此本發明的目的是要提供這樣的一種方法，採用此方法可以提供如 EP-A 1 645 582 中所描述的那樣具有較低黏度且可通過光化輻射交聯的脲甲酸酯(輻射固化脲甲酸酯)，其可以通過更容易獲得的基本材料得到。

從 EP-A 1 645 582 出發，現已發現，通過使用作為催化劑的辛酸鋅與三級胺的組合，可以製備出這種特別低黏度的輻射固化脲甲酸酯。EP-A 1 645 582 中只描述了僅使用一個組分作為催化劑。儘管事實上 EP-A 1 645 582 同樣涉及低黏度脲甲酸酯問題，但 EP-A 1 645 582 同樣地沒有能描述通過使所述兩種化合物組合可以若干倍地降低黏度。

【發明內容】

本發明因此提供一種輻射固化脲甲酸酯 (radiation-curing allophanates) 的製備方法，所述輻射固化脲甲酸酯的殘餘單體含量小於 0.5 重量%，NCO 含量小於 1 重量%，該方法包括：

- 1) 通過使以下物質反應製備具有輻射固化基團的含 NCO 基團的胺基甲酸酯：
 - A) 一種或多種含異氰酸酯基團的化合物，
 - B) 一種或多種羥基官能的化合物，其含有當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團(輻射固化基團)，和
 - C) 任選的含有 NCO-反應性基團的進一步的化合物，
 - D) 任選地，在催化劑的存在下；
- 2) 在以下物質的存在下，不進一步加入含異氰酸酯基團的化合物，同時或隨後使具有輻射固化基團的含 NCO 基團的胺基甲酸酯發生反應：
 - E) 辛酸鋅及，

F) 三級胺，

A)中化合物的 NCO 基團與 B)和如果使用的話 C)中化合物的 OH 基團的比例為 1.45 : 1.0 至 1.1 : 1.0。

本發明進一步提供一種塗料組合物，其包含：

- a) 一種或多種可由本發明的方法得到的輻射固化脲甲酸酯，
- b) 任選的一種或多種含游離或被保護的異氰酸酯基團的多異氰酸酯，其不含當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，
- c) 任選的不同於 a)中那些的其他化合物，其含有當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，且任選含有游離或被保護的 NCO 基團，
- d) 任選的一種或多種含活性氫的異氰酸酯反應性化合物，
- e) 一種或多種引發劑，
- f) 任選的溶劑及
- g) 任選的助劑和添加劑。

當在組分 F)中使用包含至少九個碳原子且不含進一步官能度的三級胺時，本發明的方法是有利的。

當 A)中組分存在六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)和/或 4,4'-二異氰酸根合二環己基甲烷時，本發明的方法是有利的。

當在組分 B)中存在(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸

羥丙酯和/或(甲基)丙烯酸羥丁酯時，本發明的方法是有利的。

當 A)中化合物的 NCO 基團與 B)和如果使用的話 C)中化合物的 OH 基團的比例為 1.35 : 1.0 至 1.3 : 1.0 時，本發明的方法是有利的。

當脲甲酸酯化進行到最終產物的 NCO 含量低於 0.2 重量%時，本發明的方法是有利的。

本發明進一步提供可由本發明方法得到的輻射固化脲甲酸酯。

本發明進一步提供可由本發明方法得到的輻射固化脲甲酸酯在製備塗料、塗料材料、黏合劑、印刷油墨、鑄模樹脂、牙科化合物、膠料、光致抗蝕劑、立體光刻系統 (stereolithography system)、用於複合材料的樹脂和密封劑中的用途。

本發明進一步提供用塗料塗覆的基材，所述的塗料是使用可由本發明方法得到的輻射固化脲甲酸酯獲得的。

優選 A)中化合物的 NCO 基團與 B)和如果使用的話 C)中化合物的 OH 基團的比例為 1.43 : 1.0 至 1.2 : 1.0，更優選為 1.35 : 1.0 至 1.3 : 1.0。

合適的含異氰酸酯的化合物 A)包括芳族、脂族和脂環族多異氰酸酯。合適的多異氰酸酯為數均分子量低於 800 g/mol 的式 $Q(NCO)_n$ 的化合物，其中 n 為 2 至 4 的數，Q 為芳族 C_6-C_{15} 烴基、脂族 C_4-C_{12} 烴基或脂環族 C_6-C_{15} 烴基。例如以下系列的二異氰酸酯是適宜的：2,4-/2,6-甲苯二異氰

酸酯(TDI)、亞甲基二苯基二異氰酸酯(MDI)、三異氰酸根合壬烷(TIN)、萘二異氰酸酯(NDI)、4,4'-二異氰酸根合-二環己基甲烷、3-異氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛酮二異氰酸酯 = IPDI)、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、2-甲基五亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯(THDI)、十二亞甲基二異氰酸酯、1,4-二異氰酸根合環己烷、4,4'-二異氰酸根合-3,3'-二甲基二環己基甲烷、2,2-二(4-異氰酸根合環己基)丙烷、3-異氰酸根合甲基-1-甲基-1-異氰酸根合-環己烷 (MCI)、1,3-二異氰酸根合-4-甲基環己烷、1,3-二異氰酸根合-2-甲基環己烷和 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-m-或-p-亞二甲苯基二異氰酸酯(TMXDI)以及這些化合物構成的混合物。

同樣適合作為含異氰酸酯的化合物 A)的是上述異氰酸酯自身或彼此間進行反應形成脲二酮類或異氰脲酸酯類的反應產物。作為例子可以提到的有 Desmodur® N3300、Desmodur® N3400 或 Desmodur® N3600 (均來自 Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE)。

進一步適合作為含異氰酸酯的化合物 A)的是上述異氰酸酯與其他異氰酸酯反應性化合物進行反應形成預聚物的反應產物。這種異氰酸酯反應性化合物尤其是多元醇，例如諸如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和多羥基醇。作為多元醇，可以使用相對高分子量的羥基化合物，以及使用少量低分子量的羥基化合物。

組分 A)的化合物可以相應地直接引入到本發明的方法

當中，或者可以在實施本發明的方法之前，由任意的前體開始經初步反應進行製備。

作為組分 A) 優選是使用單體二異氰酸酯。特別優選使用六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、異佛酮二異氰酸酯 (IPDI) 和/或 4,4'-二異氰酸根合二環己基甲烷，非常特別優選使用六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)。

光化輻射是指：電磁輻射、電離輻射，尤其是電子束、UV 輻射，還有可見光 (Roche Lexikon Medizin, 第 4 版；Urban & Fischer Verlag, Munich 1999)。

對於本發明的目的而言，當曝露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團 (輻射固化基團) 為乙烯基醚、馬來醯基、富馬醯基、馬來醯亞胺、二環戊二烯基、丙烯醯胺、丙烯酸類和甲基丙烯酸類基團，優選考慮乙烯基醚、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基團，更優選為丙烯酸酯基團。

組分 B) 的含羥基化合物的合適例子有：(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯，單(甲基)丙烯酸聚環氧乙烷酯 (如 PEA6/PEM6；Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)，單(甲基)丙烯酸聚環氧丙烷酯 (如 PPA6、PPM5S；Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)，單(甲基)丙烯酸聚環氧烷酯 (如 PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)，聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯，例如 Tone M100[®] (Dow, Schwalbach, DE)，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯，羥丁基乙烯基醚，(甲基)丙烯酸 3-羥基-2,2-二甲

基丙基酯，羥基官能的單、二或可能的話更高級的丙烯酸酯，例如二(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯或五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯，這些可以通過使諸如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇的多羥基(任選烷氧基化)醇進行反應而得到。

同樣也適合作為 B)的成分的是由含有雙鍵的酸與任選含有雙鍵的環氧化合物進行反應所得到的醇，例如(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或雙酚 A 二縮水甘油醚的反應產物。

另外同樣可以使用由任選不飽和的酸酐與任選含有丙烯酸酯基團的羥基化合物和環氧化合物進行反應所得到的不飽和醇。作為例子，存在馬來酸酐與(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯和(甲基)丙烯酸縮水甘油酯的反應產物。

特別優選組分 B)的化合物對應於上述的種類且具有 0.9 至 1.1 的 OH 官能度。

優選使用(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯和(甲基)丙烯酸羥丁酯。非常特別優選丙烯酸羥乙酯和丙烯酸羥丙酯。

除了組分 B)的 OH 官能不飽和化合物以外，在本發明的方法當中也可以使用進一步的化合物 C)，所述化合物 C)不同於 B)的化合物且包含 NCO-反應性基團，例如 OH、SH 或 NH。

這些例如可以是含有當暴露於光化輻射時通過聚合與

烯屬不飽和化合物反應的基團的 NH 或 SH 官能化合物。

作為組分 C)，另外還可以使用曝露於光化射線時是非反應性的化合物，例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和多羥基醇，以影響產品的性能。作為多元醇，可以使用相對高分子量的羥基化合物，以及使用少量低分子量的羥基化合物。

相對高分子量的羥基化合物包括聚胺酯化學中常見的羥基聚酯、羥基聚醚、羥基聚硫醚、羥基聚縮醛、羥基聚碳酸酯、二聚體脂肪醇和/或酯醯胺，每個的平均分子量為 400 至 8000 g/mol，優選平均分子量為 500 至 6500 g/mol 的那些。優選的相對高分子量的羥基化合物是羥基聚醚、羥基聚酯和羥基聚碳酸酯。

可以使用的低分子量多羥基化合物為通常在聚胺酯化學中常見的多元醇，分子量為 62 至 399，例如乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-二(羥甲基)環己烷、二(羥甲基)-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或 1,4-二(2-羥乙氧基)苯、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A、四溴雙酚 A、甘油、三羥甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、對環己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基葡萄糖苷和 4,3,6-二脫水己糖醇。

合適的聚醚多元醇為在聚胺酯化學中常見的聚醚，例如四氫呋喃、氧化苯乙烷、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁

烷或環氧氯丙烷的，尤其是環氧乙烷和/或環氧丙烷的加成化合物或混合加成化合物，使用二至六價的起始物分子製備，所述的起始物分子例如水或上述的多元醇或含 1-至 4-NH 鍵的胺。優選的是含平均 2 至 4 個羥基且可以包含最多 50 重量%結合的聚環氧乙烷單元的環氧丙烷聚醚。

合適的聚酯多元醇的例子包括多羥基化合物與多元羧酸的反應產物，所述多羥基化合物優選為二羥基化合物以及另外任選三羥基化合物，所述多元羧酸優選為二元羧酸。可以使用相應的多元羧酸酸酐或相應的低級醇的多元羧酸酯或其混合物代替游離的多元羧酸來製備聚酯。多元羧酸可以為脂族、脂環族、芳族和/或雜環的，且可以在適當的情況下被取代例如被鹵素原子取代，和/或是不飽和的。作為例子提到的是己二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、丁二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、偏苯三酸、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、戊二酸酐、四氯鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、馬來酸、富馬酸、二聚和三聚脂肪酸(例如油酸，任選作為與單體脂肪酸的混合物)、對苯二甲酸二甲酯或對苯二甲酸二乙二醇酯(bis-glycol terephthalate)。優選在低於 60°C 熔化且具有 2 或 3 個端 OH 基團的羥基聚酯。

可以考慮的聚碳酸酯多元醇可以由碳酸衍生物與二醇反應得到，所述碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或碳醯氯。這種二醇的合適例子包括乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、

1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-二(羥甲基)環己烷、二(羥甲基)-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或 1,4-二(2-羥乙氧基)苯、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A 和四溴雙酚 A 或所述二醇的混合物。二醇組分優選接納 40%至 100%重量的己二醇，優選 1,6-己二醇，和/或己二醇衍生物，優選除了端 OH 基團外還含有醚基或酯基的那些，例子是按 DE-A 1 770 245 使 1 mol 的己二醇與至少 1 mol、優選 1 至 2 mol 的己內酯進行反應得到的產物或由己二醇自身醚化給出二或三己二醇得到的產物。這些衍生物的製備例如在 DE-A 1 570 540 中是已知的。也可以使用 DE-A 3 717 060 中所述的聚醚-聚碳酸酯二醇，達到很好的效果。

羥基聚碳酸酯應基本上是直鏈的。然而，由於結合了多官能團組分，特別是低分子量的多元醇，它們也可以任選為略帶支鏈的。適合此目的的化合物的例子包括三羥甲基丙烷、1,2,6-己三醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、對環己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基葡萄糖苷和 4,3,6-二脫水-己糖醇。

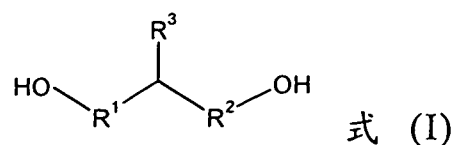
另外，可以結合具有親水化作用的基團，尤其是如果設想從水性介質使用時，例如在水性塗料材料中。具有親水化作用的基團是離子基團，其可以為陽離子性或陰離子性的，和/或非離子親水基團。陽離子性、陰離子性或非離子性分散化合物是這樣一些：含有例如銻、銨、磷、羧酸根、磺酸根或膦酸根基團或含有可以通過形成鹽轉化成上

述基團的基團(潛在的離子基團)，或者含有聚醚基團且可以借助於存在的異氰酸酯反應性基團結合。優選適宜的異氰酸酯反應性基團是羥基和胺基團。

含有離子性或潛在離子性基團的合適化合物的例子為單和二羥基羧酸、單和二胺基羧酸、單和二羥基磺酸、單和二胺基磺酸以及還有單和二羥基膦酸或單和二胺基膦酸以及它們的鹽，例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基特戊酸、N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺乙基胺基)-乙烷磺酸、乙二胺-丙基或丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸、IPDI 與丙烯酸酯的加合物(EP-A 0 916 647，實施例 1)及其鹼金屬和/或銨鹽；在例如 DE-A 2 446 440(第 5-9 頁，式 I-III)中所描述的亞硫酸氫鈉與丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸鹽、2-丁烯二醇與 NaHSO_3 的丙氧基化加合物，以及能夠轉化成陽離子基團的結構單元，例如 N-甲基二乙醇胺，作為親水性的合成組分。優選的離子性或潛在離子性化合物為具有羧基或羧酸根和/或磺酸根和/或銨基團的那些。特別優選的離子性化合物是含有羧基和/或磺酸根基團作為離子性或潛在離子性基團的那些，例如 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸的鹽、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸的鹽或 IPDI 與丙烯酸酯的加合物的鹽(EP-A-0 916 647，實施例 1)以及二羥甲基丙酸的鹽。

合適的非離子性親水化合物例如為含有至少一個羥基或胺基的聚氧化烯醚。這些聚醚包括 30%至 100%重量部

分的源自於環氧乙烷的單元。合適的化合物包括官能度介於 1 至 3 之間的直鏈構造的聚醚，但還包括通式(I)的化合物，



其中

R^1 和 R^2 彼此獨立地各自為具有 1 至 18 個碳原子的二價脂族、脂環族或芳族基團，其可以被氧和/或氮原子中斷，且

R^3 為端烷氧基的聚環氧乙烷基團。

非離子性親水化合物例如還有每個分子平均含 5 至 70、優選 7 至 55 個環氧乙烷單元的單羥基聚環氧烷聚醚醇，例如可由常規方式烷氧基化合適的起始物分子得到(如，Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie，第 4 版，第 19 卷，Verlag Chemie，Weinheim 31-38 頁)。

合適起始物分子的例子為飽和一元醇，例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構體戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、異構體甲基環己醇或羥甲基環己烷、3-乙基-3-羥基-甲基氧雜環丁烷或四氫糠醇、二乙二醇單烷基醚，例如二乙二醇單丁醚，諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇的不飽和醇，諸如苯酚的芳香醇，異構體甲酚或甲氧基苯酚，諸如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇的芳脂族醇，諸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、

二異丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基和 N-乙基環己胺或二環己胺的仲單胺，以及諸如嗎啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑的雜環仲胺。優選的起始物分子是飽和一元醇。特別優選的是使用二乙二醇單丁醚為起始物分子。

5 適於烷氧基化反應的環氧烷特別地為環氧乙烷和環氧丙烷，在烷氧基化反應中可以按任意的順序或以混合物的形式使用它們。

● 聚環氧烷聚醚醇為直鏈聚環氧乙烷聚醚或者為其環氧
10 烷單元的至少 30 mol%、優選至少 40 mol%是由環氧乙烷單元組成的混合聚環氧烷聚醚。優選的非離子性化合物為包含至少 40 mol%環氧乙烷單元和不過 60 mol%環氧丙烷單元的單官能混合聚環氧烷聚醚。

15 特別地，當使用含離子性基團的親水化試劑時，有必要研究其對催化劑 D)以及特別是 E)的作用的影響。基於這個原因，優選非離子性化合物作為親水化試劑。

● 催化劑組分 D)的合適化合物包括對於本領域技術人員來說本身已知的胺基甲酸酯化催化劑，例如有機錫化合物、鋅化合物或胺屬催化劑。作為例子可以提到的有機錫化合物包括如下：二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、
20 雙乙醯丙酮二丁基錫和例如辛酸錫的羧酸錫。所提到的錫催化劑可以任選與諸如胺基矽烷或 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷的胺屬催化劑組合使用。作為鋅化合物，例如可以使用乙醯丙酮鋅或辛酸鋅，後者也催化脲甲酸酯化反應。

優選的是，在 D)中使用二月桂酸二丁基錫或辛酸鋅作

為胺基甲酸酯化催化劑。

在本發明的方法中，如果真要使用催化劑組分 D)，則基於該方法產品的固體含量而言，其使用量為 0.001 重量% - 5.0 重量%，優選為 0.001 重量% - 0.1 重量%。

5 作為脲甲酸酯化催化劑 E)，採用的是辛酸鋅。用於本發明目的的術語「辛酸鋅」也包含技術上的異構體產品混合物，其除了各種異構辛酸鹽外還可以包含部分的 C₆-C₁₉ 脂肪酸的鋅鹽。可以使用的產品的例子有購自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE 的 Borch Kat 22 或購自 Goldschmidt GmbH, Essen, DE 的 Tegokat[®] 620。

10 基於該方法產品的固體含量而言，脲甲酸酯化催化劑的使用量為 0.001 - 5.0 重量%，優選為 0.001 - 1.0 重量%，更優選為 0.05 - 0.5 重量%。

15 原則上即使對於 D) 中的胺基甲酸酯化反應也可以使用脲甲酸酯化催化劑 E)，從而將兩階段過程簡化成單階段反應。

● 催化劑 E) 可以以一份全部一次地添加，或者分成多份添加，或者連續地添加。優選全部一次加入。

20 由於單獨使用辛酸鋅的脲甲酸酯化反應十分緩慢，並且往往是不完全的，因此本發明中有必要使用三級胺作為組分 F)。合適的三級胺優選具有至少九個碳原子，不但可以存在芳族基團，還可以存在脂族基團，它們也可以相互橋聯。所述胺優選不包含進一步的官能團。合適化合物的例子有 *N,N,N*-苄基二甲胺、*N,N,N*-二苄基甲胺、*N,N,N*-環己

基二甲胺、*N*-甲基嗎啉、*N,N,N*-三苄胺、*N,N,N*-三丙胺、*N,N,N*-三丁胺、*N,N,N*-三戊胺或 *N,N,N*-三己胺。這裏優選使用 *N,N,N*-苄基二甲胺。

基於該方法產品的固體含量而言，三級胺的使用量為 0.01 重量%-5.0 重量%，優選為 0.01 重量%- 1.0 重量%，更優選為 0.05 重量%-0.5 重量%。

優選將胺一次性地與辛酸鋅一起或者在加入辛酸鋅後立即加入。在辛酸鋅也被用作胺基甲酸酯化催化劑的情況下，可以設想剛好在脛甲酸酯化前加入三級胺，但這不是優選的。

脛甲酸酯化反應優選進行到產品的 NCO 含量低於 0.5 重量%，更優選低於 0.2 重量%。

原則上可以在脛甲酸酯化反應結束後使剩餘的 NCO 基團含量與 NCO-反應性化合物(例如醇)進行反應。這使得產品具有特別低的 NCO 含量。

還可以通過技術人員已知的方法將催化劑 D)和/或 E)施加到載體材料，從而將它們用作非均相催化劑。

在本發明的方法中，可以在任何需要的時候使用溶劑或反應性稀釋劑。

合適的溶劑對於本方法的產品中存在的官能團來說是惰性的，從加入它們的時候直到該方法結束都是如此。合適的溶劑例如是塗料工業中所用的那些，例如烴、酮和酯，如甲苯、二甲苯、異辛烷、丙酮、丁酮、甲基異丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、四氫呋喃、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲

基乙醯胺和二甲基甲醯胺，但優選不添加任何溶劑。

作為反應性稀釋劑，可以使用在 UV 固化過程中同樣 (共)聚合並因此結合到聚合物網路當中且對 NCO 基團是惰性的化合物。作為例子，這樣的反應性稀釋劑示例性地描述在 P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp. 237-285 當中。它們可以是丙烯酸或甲基丙烯酸與單或多官能醇的酯，優選為丙烯酸的酯。合適醇的例子包括異構丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇，還有脂環醇，例如異茨醇(isobornol)、環己醇和烷基化環己醇、二環戊醇，芳基脂肪醇，例如苯氧乙醇和壬基苯乙醇，以及四氫糠醇類。另外可以使用這些醇的烷氧基化衍生物。合適的二羥基醇例如是諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、異構丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇和三丙二醇的醇或這些醇的烷氧基化衍生物。優選的二羥基醇是 1,6-己二醇、二丙二醇和三丙二醇。合適的三羥基醇為甘油或三羥甲基丙烷或它們的烷氧基化衍生物。四羥基醇有季戊四醇或其烷氧基化衍生物。

必須對本發明的黏結劑進行穩定化以免過早聚合。因此，在反應之前和/或反應期間加入抑制聚合的穩定劑作為組分 A)或 B)的成分。就此而言優選使用吩噻吡。其他可行的穩定劑是酚類，例如對甲氧基苯基、2,5-二第三丁基氫醌或 2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚。同樣合適的有用於穩定的

N-氧基化合物，例如 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧化物(TEMPO)或其衍生物。也可以將穩定劑以化學方式結合到黏結劑之中；就此而言上述種類的化合物是合適的，尤其是如果它們還攜帶進一步的游離脂肪醇基團或者一級或二級胺基團並因此可以借助於胺基甲酸酯或脲團化學連接至組分 A)的化合物的話。特別適合此目的是 2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶 N-氧化物。

相反，在 E)中不大優選使用諸如 HALS 類化合物(HALS =受阻胺光穩定劑)的其他穩定劑，因為已知它們不能產生這種有效的穩定作用，反而可能導致不飽和基團的「緩慢(creeping)」自由基聚合。

穩定劑的選擇應使它們在催化劑 D)和 E)的影響下是穩定的，並且在反應條件下不與本發明方法中的組分發生反應。這可能導致穩定性質的損失。

為了穩定反應混合物，特別是不飽和基團，以免過早的聚合，可以將優選為空氣的含氧氣體通入到反應混合物當中和/或反應混合物之上。優選該氣體的水分含量非常低，以防止異氰酸酯存在下的不需要的反應。

通常，在本發明的黏結劑的製備過程中加入穩定劑，最後，為了實現長期的穩定性，用酚類穩定劑重複進行穩定化，並任選用空氣對反應產物進行飽和。

在本發明的方法中，基於該方法產品的固體含量而言，穩定劑組分的使用量通常為 0.001 重量% - 5.0 重量%，優選為 0.01 重量% - 2.0 重量%，更優選為 0.05 重量% - 1.0

重量%。

本發明方法在不超過 100°C，優選為 20 至 100°C，更優選為 40 至 100°C，特別是 60 至 90°C 的溫度實施。

本發明方法的一個或兩個階段是在例如靜態混合器、擠出機或混料機中連續地實施，或者是在例如攪拌反應器中分批地實施，這一點不重要。

優選本發明的方法在攪拌反應器中實施。

可借助於安置在反應容器中的適當測量儀器和/或基於對取樣的分析來監控反應過程。合適的技術是技術人員已知的。例如它們包括黏度測量，NCO 含量、折射率、OH 含量的測量、氣相色譜(GC)、核磁共振波譜(NMR)、紅外光譜(IR)和近紅外光譜(NIR)。優選用 IR 檢測存在的游離 NCO 基團(對於脂族 NCO 基團，譜帶位於大約 $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$)以及採用 GC 分析 A)、B)和如果使用的話 C)中未反應的化合物。

可由本發明方法得到的不飽和脲甲酸酯，尤其是基於優選使用的 HDI 的那些，優選在 23°C 時的剪切黏度 $\leq 100\,000 \text{ mPas}$ ，更優選 $\leq 70\,000 \text{ mPas}$ 。

可由本發明方法得到的不飽和脲甲酸酯，尤其是基於優選使用的 HDI 的那些，優選數均分子量 M_n 為 600 至 3000 g/mol，更優選為 750 至 1500 g/mol。

可由本發明方法得到的不飽和脲甲酸酯優選含有少於 0.5 重量%的游離二和/或三異氰酸酯單體，更優選少於 0.1 重量%。

本發明的輻射固化脲甲酸酯可用於生產塗料和油漆，還有黏合劑、印刷油墨、鑄模樹脂、牙科化合物、膠料、光致抗蝕劑、立體光刻系統、用於複合材料的樹脂和密封劑。不過在黏合劑黏接或密封情況下，一個要求是，若使用 UV 輻射固化，待黏接或密封的兩個基材中的至少一個應能透過 UV 輻射；換言之，一般來說，它必須是透明的。若使用電子束，應當保證對電子有充分的透過性。優選用於油漆和塗料。

本發明進一步提供塗料組合物，包含：

- a) 一種或多種本發明的輻射固化脲甲酸酯，
- b) 任選的一種或多種含有游離的或被保護的異氰酸酯基團的多異氰酸酯，其不含當曝露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，
- c) 任選的不同於 a) 中那些的其他化合物，其含有當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，且任選含有游離的或被保護的 NCO 基團，
- d) 任選的一種或多種含有活性氫的異氰酸酯反應性化合物，
- e) 引發劑，
- f) 任選的溶劑和
- g) 任選的助劑和添加劑。

組分 b) 的多異氰酸酯本身是技術人員已知的。這裏優選的是使用任選用異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、脲二酮和/或亞胺基氧雜二吡三酮(iminooxadiazinetrione)基團改

性且基於六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸根合二環己基甲烷和/或三甲基六亞甲基二異氰酸酯的化合物。

這種情況下，NCO 基團也可以被保護(blocked)，使用的保護劑(blocking agent)為在對組分 A)的描述中已經提到的化合物。

組分 c)的化合物特別包括諸如胺基甲酸酯丙烯酸酯的化合物，所述的胺基甲酸酯丙烯酸酯優選基於六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸根合二環己基甲烷和/或三甲基六亞甲基二異氰酸酯，其任選可以已經用異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、脲二酮和/或亞胺基氧雜二吡三酮基團改性，且不含含有活性氫的對異氰酸酯基團有反應性的官能團。

含 NCO 的胺基甲酸酯丙烯酸酯可以作為 Roskydal[®] UA VP LS 2337、Roskydal[®] UA VP LS 2396 或 Roskydal[®] UA XP 2510 商購自 Bayer AG, Leverkusen, DE。

另外，已經描述過的在輻射固化塗料領域中已知的反應性稀釋劑可以用作 c)的成分，條件是它們不含有任何 NCO-反應性基團。

組分 d)的化合物可以是飽和或不飽和的。與 NCO 基團反應的化學官能團是含有活化氫原子的官能團，例如羥基、胺或硫醇。

優選的是飽和多羥基化合物，例子有聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚(甲基)丙烯酸酯多元醇和/

或聚胺酯多元醇，它們在塗料、黏合劑黏接、印刷油墨或密封劑技術中是已知的，且不含當曝露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團。

不飽和的羥基官能的化合物是例如，環氧丙烯酸酯，聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯和丙烯酸化的聚丙烯酸酯，其在輻射固化塗料領域是已知的並具有 30 至 300 mg KOH/g 的羥值。

另外可以使用作為成分 d) 已經描述的在輻射固化塗料領域中已知的反應性稀釋劑，條件是它們含有 NCO-反應性基團。

作為用於自由基聚合的組分 e) 的引發劑，可以使用能通過熱和/或輻射活化的引發劑。就此而言通過 UV 或可見光活化的光引發劑是優選的。光引發劑本身是商業出售的已知化合物，分為單分子(I 型)和雙分子(II 型)引發劑。合適的(I 型)系統為芳香酮化合物，如二苯甲酮類與三級胺的組合、烷基二苯甲酮、4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮(Michler 酮)、蒽酮和鹵代二苯甲酮或所述類型的混合物。進一步適宜的是(II 型)引發劑，例如二苯乙醇酮及其衍生物、苯偶醹縮酮、醯基磷氧化物例如 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、雙醯基磷氧化物、苯甲醯甲酸酯、樟腦醯、 α -胺基烷基苯酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮和 α -羥基烷基苯酮。

基於成膜黏結劑的重量而言，引發劑的使用量為 0.1 重量%至 10 重量%，優選為 0.1%至 5%重量，其可以作為單獨的物質使用，或者常常由於有利的協同效應原因而相互

組合地使用。

如果使用電子束代替 UV 輻射則無需光引發劑。技術人員已知電子束是借助於熱發射產生並由電位差加速的。高能電子然後穿過鈦箔並被導向到待固化的黏結劑上。電子束固化的一般原理詳細描述在“Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints”, Vol. 1, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, London, England, pp. 101-157, 1991 當中。

在活化雙鍵熱固化的情況下，這也可以通過添加熱分解自由基引發劑來發生。如技術人員已知的那樣，適宜的是例如過氧化合物，例如諸如過氧化二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯的二烷氧基二碳酸酯，二烷基過氧化物，例如二月桂基過氧化物，芳香酸或脂肪酸的過酸酯，例如過苯甲酸第三丁酯或過氧化 2-乙基己酸第三戊酯，無機過氧化物，例如過二硫酸銨、過二硫酸鉀，有機過氧化物，例如 2,2-二(第三丁基過氧)丁烷、過氧化二異丙苯、第三丁基過氧化氫，或偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙醯胺]、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮二(N-環己基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羥丁基)]丙醯胺}、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羥丁基)]丙醯胺、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺}。還可行的是高取代的 1,2-二苯基乙烷類(苯醌醇類)，例如 3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、1,1,2,2-四苯基乙烷-1,2-二醇或其甲矽烷基化衍

生物。

也可以使用可通過 UV 光及熱活化活化的引發劑的組合。

組分 e)的助劑和添加劑包括上述類型的溶劑。

另外，為了增加固化塗膜的耐候穩定性，可以使 e)中還包含 UV 吸收劑和/或 HALS 穩定劑。優選它們的組合。前者應該具有不超過 390 nm 的吸收範圍，例如三苯基三吡類型(如 Tinuvin[®] 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE))、諸如 Tinuvin[®] 622(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)的苯並三唑類或草醯苯胺類(oxalic dianilides)(如 Sanduvor[®] 3206 (Clariant, Muttenz, CH))，基於樹脂固體而言按 0.5 重量% - 3.5 重量%添加。合適的 HALS 穩定劑可商購(Tinuvin[®] 292 或 Tinuvin[®] 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) 或 Sanduvor[®] 3258 (Clariant, Muttenz, CH))。基於樹脂固體的優選量為 0.5 重量% - 2.5 重量%。

在 e)中同樣可以包含顏料、染料、填料、流平(levelling)添加劑和脫揮發份添加劑。

另外如果必要的話，在 e)中可以存在聚胺酯化學中已知用於加速 NCO/OH 反應的催化劑。這些例如是錫鹽或鋅鹽或有機錫化合物、錫皂和/或鋅皂，例如辛酸錫、二月桂酸二丁基錫、二丁基氧化錫或諸如二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)的三級胺。

採用在塗料技術中已知和慣常的方法將本發明的塗料

組合物施加到待塗覆的材料上，這些方法例如有噴塗、刮塗、輥塗、澆注、浸漬、旋塗、刷塗或噴射，或者借助於印刷技術，例如絲網印刷、凹版印刷、柔板印刷或膠版印刷，也可以借助於遷移方法。

合適的基材例如有：木材，金屬，特別是在漆包線漆、卷材塗料、罐塗料或集裝箱塗料應用中使用的金屬，以及塑膠，包括膜形式的塑膠，特別是 ABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM 和 UP(按照 DIN 7728T1 的縮寫)，紙張、皮革、紡織品、氈、玻璃、木材、木製材料、軟木、無機黏結的基材如木板和纖維水泥板、電子元件或礦物基材。還可以塗覆由各種上述材料構成的基材，或者塗覆已經塗過的基材，例如車輛、飛機或船隻以及它們的部件，特別是車身或用於外部裝配的部件。例如為了生產膜，也可以在基材上暫時施加塗料組合物，然後使它們部分或完全固化，並任選再使它們脫離。

對於固化，例如可以通過閃蒸全部或部分地除去所存在的溶劑。

隨後或同時，可以相繼或同時進行任選必要的熱和光化學固化操作或多個這種操作。

如果必要，熱固化可以在室溫或者在升高的溫度下進行，優選在 40 至 160°C，更優選 60 至 130°C，非常優選是

80 至 110°C。

如果在 d) 中使用光引發劑，則首選通過曝露於高能輻射進行輻射固化，換句話說是 UV 輻射或日光，例如波長 200 至 700 nm 的光，或者通過高能電子轟擊(電子束，150 至 300 keV)進行輻射固化。所用的光或 UV 光輻射源例如是高壓或中壓汞蒸氣燈，汞蒸汽可以已經通過摻雜諸如鎵或鐵的其他元素而改性。雷射、脈衝燈(已知名稱 UV 閃光燈)、鹵素燈或準分子發射器(excimer emitters)也同樣是可行的。作為其設計的固有部件，或通過使用特殊的濾光器和/或反射器，可以裝備發射器，從而阻止部分 UV 光譜的發射。作為例子，例如出於職業衛生的原因，可以濾掉歸於 UV-C 或歸於 UV-C 和 UV-B 的輻射。發射器可以按固定方式安裝，這樣借助於機械裝置使需要照射的材料輸送經過輻射源，或者發射器可以是可移動的，而需照射的材料在固化過程中可以保持固定。通常，在 UV 固化的情況下足以交聯的輻射劑量範圍是 80 至 5000 mJ/cm²。

如果願意的話，也可以在不存在氧的情況下進行照射，例如在惰性氣體氣氛下進行或在氧減少的氣氛下進行。合適的惰性氣體首選為氮、二氧化碳、稀有氣體或燃燒氣體。另外可以在用能透過輻射的介質覆蓋塗層的情況下進行照射。這種的例子例如為聚合物膜、玻璃或諸如水的液體。

依照輻射劑量和固化條件，可以按本領域技術人員已知的方式改變所使用的任何引發劑的類型及濃度。

特別優選使用固定安裝的高壓汞燈進行固化。然後基於塗層的固體而言以 0.1 重量%至 10 重量%，更優選為 0.2 重量%至 3.0 重量%的濃度使用光引發劑。為了固化這些塗料，優選採用在 200 至 600 nm 波長範圍下測量為 200 至 3000 mJ/cm² 的劑量。

在通過提高溫度在 d) 中使用可熱活化引發劑的情況下。這種情況下可以通過輻射、熱傳導和/或對流的方式將熱能引入到塗料中，通常使用塗料技術中常規的紅外燈、近紅外燈和/或烘箱。

施加的膜的厚度(固化前)通常為 0.5 至 5000 μm，優選為 5 至 1000 μm，更優選為 15 至 200 μm。如果使用了溶劑，則在施加之後和固化之前通過慣常的方法將其去除。

【實施方式】

實施例

除另有說明外，所有的百分比均為按重量計。

NCO 含量%的確定是基於 DIN EN ISO 11909，通過在與丁胺反應之後用 0.1 mol/l 的鹽酸反滴定進行的。

按照 ISO/DIS 3219:1990，使用購自 Haake，DE 的盤對盤旋轉黏度計 Roto Visko 1 進行黏度測量，剪切速率 47.94/s。

進行實驗時普遍的 23°C 環境溫度用 RT 表示。

膽鹼 2-乙基己酸鹽 (choline 2-ethylhexanoate) 的製備(用於

比較例)：

在帶有攪拌裝置的 1000 ml 玻璃燒瓶中，在 RT 下將 83 g 的 2-乙基己酸鈉溶於 600 ml 甲醇中。隨後分批加入 69.8 g 氯化膽鹼，混合物在室溫下進一步攪拌 10 個小時。濾掉形成的沉澱物，在減小的壓力下使用旋轉蒸發器將溶液濃縮至大約三分之一，直到再次形成沉澱物。用約 400 ml 丙酮進行稀釋，接下來再次進行過濾，再次在減小的壓力下除掉溶劑。剩下的殘留物再次用約 400 ml 的丙酮溶解，接下來進行過濾，除掉溶劑。得到 117 g 結晶穩定的液體產物，其以這種形式用作脲甲酸酯化催化劑。

實施例 1：本發明含脲甲酸酯的黏結劑(NCO/OH=1.33:1)

將 230.45 g 六亞甲基二異氰酸酯(Desmodur[®] H, Bayer MaterialScience, Leverkusen)和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管(air traversal)0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二月桂酸二丁基錫 (Desmorapid[®] Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen)，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 267.18 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 5.78%的理論 NCO 值。加入 2.0 g 的 *N,N*-二甲基苄胺，混合物攪拌約 5 分鐘，直到均勻化。隨後混入 1.5 g 辛酸鋅(Borchi[®] Kat 22, 購自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE)，混合物於 80°C 下攪拌，直至 NCO 含量下降到低於 0.2%(大約 16 小時)。得

到殘餘 NCO 含量為 0.16%且黏度為 39500 mPas (23°C)的無色樹脂。

實施例 1 的比較例：非本發明的含脲甲酸酯的黏結劑
(NCO/OH=1.33:1)

將 231.16 g 六亞甲基二異氰酸酯(Desmodur[®] H, Bayer MaterialScience, Leverkusen)和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二月桂酸二丁基錫(Desmorapid[®] Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen)，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 268.01 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 5.77%的理論 NCO 值。隨後將溫度提高到 80°C，在 6 小時的時間裏緩慢地計量加入 0.75 g 膽鹼 2-乙基己酸鹽。在約超過一半的時間後觀察到明顯的放熱，這就需要冷卻混合物。儘管如此，仍完成計量，接下來再另外攪拌兩小時。得到殘餘 NCO 含量為 0.1%且黏度為 75400 mPas (23°C)的無色樹脂。

實施例 2：本發明含脲甲酸酯的黏結劑(NCO/OH=1.25:1)

將 221.95 g 六亞甲基二異氰酸酯和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二

月桂酸二丁基錫，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 274.48 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 4.46% 的理論 NCO 值。加入 2.0 g 的 *N,N*-二甲基苄胺，混合物攪拌約 5 分鐘，直到均勻化。隨後混入 1.5 g 辛酸鋅(Borchi® Kat 22，購自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE)，混合物於 80°C 下攪拌，直至 NCO 含量下降到低於 0.2%(大約 17 小時)。得到殘餘 NCO 含量為 0.12%且黏度為 24000 mPas (23°C)的無色樹脂。

實施例 2 的比較例：非本發明的含脲甲酸酯的黏結劑 (NCO/OH=1.25:1)

將 223.18 g 六亞甲基二異氰酸酯和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二月桂酸二丁基錫，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 276.00 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 4.46%的理論 NCO 值。隨後於 70°C 下在 6 小時的時間裏緩慢地計量加入 0.75 g 膽鹼 2-乙基己酸鹽。在所述時間接近終點時觀察到明顯的放熱，這就需要冷卻混合物。儘管如此，仍完成計量，接下來再另外攪拌兩小時。得到殘餘 NCO 含量為 0.05%且黏度為 35800 mPas (23°C)的無色樹脂。

實施例 3：本發明含脲甲酸酯的黏結劑(NCO/OH=1.43:1)

將 238.48 g 六亞甲基二異氰酸酯和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二月桂酸二丁基錫，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 258.06 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 7.19% 的理論 NCO 值。加入 1.88 g 的 *N,N*-二甲基苄胺，混合物攪拌約 5 分鐘，直到均勻化。隨後混入 1.5 g 辛酸鋅(Borchi® Kat 22，購自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE)，混合物於 80°C 下攪拌，直至 NCO 含量下降到低於 0.2%(大約 20 小時)。得到殘餘 NCO 含量為 0.19%且黏度為 79000 mPas (23°C)的無色樹脂。

實施例 3 的比較例：非本發明的含脲甲酸酯的黏結劑
(NCO/OH=1.43:1)

將 239.74 g 六亞甲基二異氰酸酯和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。加入 25 mg 二月桂酸二丁基錫，以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 259.43 g 丙烯酸羥丙酯。然後持續進行攪拌，直至達到 7.18%的理論 NCO 值。隨後於 70°C 下在 6 小時的時間裏緩慢地計量加入 0.75 g 膽鹼 2-乙基己酸鹽。在約超過一半的時間後觀

察到明顯的放熱，這就需要冷卻混合物。儘管如此，仍完成計量，接下來再另外攪拌一小時。得到殘餘 NCO 含量為 0.0% 且黏度為 125000 mPas (23°C) 的無色樹脂。

5 實施例 4：本發明含脲甲酸酯的黏結劑(NCO/OH=1.33:1)，只用一種催化劑的方法，沒有二月桂酸二丁基錫

● 將 229.93 g 六亞甲基二異氰酸酯 (Desmodur H[®], Bayer MaterialScience, Leverkusen) 和 50 mg 吩噻吡加入到 500-ml
10 四頸玻璃燒瓶中，所述燒瓶配備有迴流冷凝器、可加熱的油浴、機械攪拌器、空氣導管 0.5 (l/h)、內部溫度計和滴液漏斗，將此初始物料加熱到 70°C。然後，首先加入 1.5 g 辛酸鋅 (Borchi[®] Kat 22, 購自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE)，然後加入 1.94 g 的 *N,N*-二甲基苄胺，和以使溫度不超過 80°C 的速率滴加 266.58 g 丙烯酸羥丙酯。添加結束後，
15 在 80°C 下繼續進行攪拌，直至 NCO 含量下降到低於 0.2%(大約 24 小時)。得到殘餘 NCO 含量為 0.13% 且黏度為 38200 mPas (23°C) 的無色樹脂。
●

實施例 5：塗料配方和塗料材料

20 使實施例 1 產品的一部分與 3.0% 的光引發劑 Darocur[®] 1173 (光引發劑, Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE 的商品) 充分混合。使用縫隙為 90 μm 的骨製刮漿刀將混合物以薄膜的形式抽放到玻璃板上。經 UV 照射(中壓汞燈, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm²)

得到堅硬、透明的塗層，即使用鋼毛(0/0/0 級)以作用到膜上的力為 500 g 來回進行刮擦 10 次也難以破壞此塗層。

匯總：

實施例/比較例	NCO/OH	黏度, 本發明	黏度, 非本發明
1/1	1.33:1.0	39 500 mPas	75 400 mPas
2/2	1.25:1.0	24 000 mPas	35 800 mPas
3/3	1.43:1.0	79 000 mPas	12 5000 mPas
4/1	1.33:1.0	38 200 mPas	75 400 mPas

在所有的實施例中，用辛酸鋅和胺製備的本發明黏結劑的黏度只有非本發明產品黏度的 50-70%。在合成過程中也沒有顯著的放熱峰，這代表著明顯的技術工藝優勢。

為了說明的目的，雖然前面已經對本發明進行了詳細的描述，但應該理解的是，這種細節只是為了此目的，除了由申請專利範圍所限定的以外，本領域的技術人員在不偏離本發明精神和範圍的情況下可以對其作出變動。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

公告本

102年10月22日修正
劃線(本)

十、申請專利範圍：

1. 一種製備輻射固化脲甲酸酯的方法，該脲甲酸酯殘餘單體含量小於 0.5 重量%並且 NCO 含量小於 1 重量%，該方法包括：

- 1) 通過使以下物質進行反應製備具有輻射固化基團的含 NCO-基團的胺甲酸酯：

- A) 一種或多種含異氰酸酯基團的化合物，
B) 一種或多種羥基官能的化合物，其含有當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團(輻射固化基團)，和
C) 任選的含有 NCO-反應性基團的進一步的化合物，

- D) 任選地，在催化劑的存在下；

- 2) 在以下物質的存在下，不進一步加入含異氰酸酯基團的化合物，隨後使所述具有輻射固化基團的含 NCO 基團的胺甲酸酯反應：

- E) 辛酸鋅，和，
F) 三級胺，其包含至少九個碳原子，且不含有其他的官能性，

- A)中化合物的 NCO 基團與 B)和 (如果使用的話)
C)中化合物的 OH 基團的比例為 1.45 : 1.0 至 1.1 : 1.0。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的製備輻射固化脲甲酸酯的方法，其中組分 A)包含選自六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、

異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、4,4'-二異氰酸根合二環己基甲烷及其混合物。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的製備輻射固化脲甲酸酯的方法，其中組分 B) 包含選自(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯及其混合物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的製備輻射固化脲甲酸酯的方法，其中 A) 中化合物的 NCO 基團與 B) 和如果使用的話 C) 中化合物的 OH 基團的比例為 1.35:1.0 至 1.3:1.0。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的製備輻射固化脲甲酸酯的方法，其中脲甲酸酯化反應進行到反應產物的 NCO 含量低於 0.2 重量%。
6. 一種由根據申請專利範圍第 1 項的方法得到的輻射固化脲甲酸酯。
7. 一種包含根據申請專利範圍第 6 項的輻射固化脲甲酸酯的組合物，該組合物選自塗料、塗料材料、黏合劑、印刷油墨、鑄模樹脂、牙科化合物、膠料、光致抗蝕劑、立體光刻系統、用於複合材料的樹脂和密封劑。
8. 一種塗料組合物，其包含：
 - a) 一種或多種根據申請專利範圍第 6 項的輻射固化脲甲酸酯，
 - b) 任選的一種或多種含游離或被保護的異氰酸酯基團的多異氰酸酯，其不含當暴露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，
 - c) 任選的不同於 a) 中那些的其他化合物，其含有當暴

露於光化輻射時通過聚合與烯屬不飽和化合物反應的基團，且任選含有游離或被保護的 NCO 基團，

d) 任選的一種或多種含活性氫的異氰酸酯反應性化合物，

e) 一種或多種引發劑，

f) 任選的溶劑，和

g) 任選的助劑和添加劑。

9. 一種用從根據申請專利範圍第 6 項的輻射固化脲甲酸酯得到的塗料所塗覆的受質。