

[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 200580008626.6

[51] Int. Cl.

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509905C

[22] 申请日 2005.3.5

[21] 申请号 200580008626.6

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] DE [31] 102004012902.9

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002333 2005.3.5

[87] 国际公布 WO2005/092943 德 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.18

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·德特姆布勒 J·魏卡德

D·格利茨塔-弗郎茨 W·菲色尔

J·施米茨 H·蒙德斯托克

[56] 参考文献

CN1033389A 1989.6.14

EP0825211A 1998.2.25

EP1013688A 2000.6.28

CN1391589A 2003.1.15

CN1284973A 2001.2.21

审查员 陈辉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

新型辐射固化粘合剂的制备

[57] 摘要

本发明涉及新型粘合剂的制备方法，该粘合剂包含在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，还任选含有对异氰酸酯呈活性的基团，还涉及该粘合剂在涂料组合物中的应用。

1. 一种制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，所述粘合剂含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，还任选含有NCO-活性基团，其中在D)和任选的E)存在下，A)与B)首先反应，然后与C)反应：

A)一种或多种含有脲二酮基的NCO-官能化合物，

B)一种或多种含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团并含有异氰酸酯-活性基团的化合物，

C)一种或多种不同于B)的含羟基化合物，这些化合物中至少一种的OH官能度 ≥ 2 ，

D)一种或多种作为催化剂的含有酚根的化合物，

E)助剂和添加剂，

与组分C)的化合物的反应至少按比例进行，形成脲基甲酸酯基。

2.如权利要求1所述的制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，其特征在于，含脲二酮基的组分A)的化合物是基于1,6-己二异氰酸酯。

3.如权利要求1或2所述的制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，其特征在于，组分B)中使用丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯和/或丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物。

4.如权利要求1或2所述的制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，其特征在于，组分C)中使用一种或多种选自以下的化合物：单体二醇和三醇、由所述单体二醇和三醇得到的聚醚以及平均分子量 $M_n < 1000$ 克/摩尔的聚内酯。

5.如权利要求1或2所述的制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，其特征在于，组分D)中使用四丁基铵4-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基铵2-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基铵4-甲酰基酚盐、四丁基铵4-腈酚盐、四丁基磷4-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基磷2-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基磷4-甲酰基酚盐、水杨酸四丁基铵和/或水杨酸四丁基磷作为催化剂。

6.如权利要求 1 或 2 所述的制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法，其特征在于，该方法的温度为 20℃至 100℃。

7.含有脲基甲酸酯基并含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团的粘合剂，其通过权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法制得。

8. 涂料组合物，其包含：

a)一种或多种如权利要求 7 所述的含有脲基甲酸酯基的粘合剂，

b)任选的一种或多种含有游离的或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯，其任选含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，

c)任选的其它化合物，所述化合物不同于 a)中所述的化合物，含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，并且任选含有 NCO-活性基团，

d)任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯-活性化合物，所述化合物不含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，

e)引发剂，

f)任选的助剂和添加剂。

9.用由权利要求 7 所述的含有脲基甲酸酯基的粘合剂得到的涂料涂布的基材。

新型辐射固化粘合剂的制备

本发明涉及新型粘合剂的制备方法,该粘合剂包含在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团,还任选含有对异氰酸酯呈活性的基团,还涉及该粘合剂在涂料组合物中的应用。

带有活性双键的涂料体系通过光化辐射如 UV 光、IR 辐射或电子束进行固化是已知的,并且已经在工业中建立了该方法。该方法是涂料技术中最快速的固化方法之一。

如果辐射固化与独立的可控制的第二交联步骤结合,可以得到特别有利的性质。这种涂料体系称为双固化体系(例如, Macromol.Symp.187, 531-541, 2002)。

因为对现代涂料体系的环境和经济方面的要求,使得它们必须尽可能少地使用有机溶剂,甚至是根本不使用有机溶剂来调节粘度,因此希望使用本身就是低粘度的涂料原料。已知为此长期以来一直提及带有脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯,如 EP-A0 682012 中所描述的。

在工业中,通过一元醇或多元醇与过量的脂族和/或脂环族二异氰酸酯反应来制备这些物质(参考, GB-A 994890、EP-A 0000194 或 EP-A 0712840)。然后通过减压下蒸馏的方法除去未反应的二异氰酸酯。依据 DE-A 19860041,该步骤也可以用具有活性双键的 OH 官能化合物进行,例如丙烯酸羟烷酯,尽管在制备特别低单体产物时会有困难。为了能够充分降低残余异氰酸酯含量(残余单体小于 0.5 重量%),蒸馏步骤在高达 135°C 的温度下进行,所以即使在纯化的过程中双键也有可能在热引发下发生聚合反应,这意味着无法再得到理想产物。

EP-A 0825211 描述了由噁二嗪三酮合成脲基甲酸酯结构的方法,尽管没有提到具有活性双键的辐射固化衍生物。提及的所有内容是使用含有马来酸酯和/或富马酸酯的聚酯;关于辐射固化的可能性没有进行描述。

US-A 5777024 描述了带有活性双键的羟基官能单体与含有 NCO 的脲基甲酸酯改性的异氰脲酸酯反应来制备低粘度可辐射固化的脲基甲酸酯。

通过脲二酮(uretdione)与醇开环反应形成脲基甲酸酯化合物作为粉末涂料中的交联机理是已知的(参考, 国际水性、高固体和粉末涂料论文集(Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium), 2001, 第 28 届, 405-419, 以及 US-A 2003 0153713)。然而, 对该目的所需的反应温度对于目标制备基于带有活性双键的脲基甲酸酯的辐射固化单体来说太高($\geq 120^{\circ}\text{C}$)。

历史上, 脲二酮环与醇直接反应形成脲基甲酸酯最初被研究用于溶剂型、不含异氰酸酯的 2K[2-组分]聚氨酯涂料。因为反应速率低, 不进行催化该反应没有任何技术价值(F.Schmitt, Angew.Makromol.Chem.(1989), 171, 第 21-38 页)。但是, 用合适的催化剂, 1,6-己二异氰酸酯(HDI)基脲二酮固化剂(curatives)与多元醇之间的交联反应据说在可以 $60-80^{\circ}\text{C}$ 开始(K.B.Chandalia; R.A.Englebach; S.L.Goldstein; R.W.Good; S.H.Harris; M.J.Morgan; P.J.Whitman; R.T.Wojcik, 国际水性、高固体和粉末涂料论文集(2001), 第 77-89 页)。这些催化剂的结构目前为止还没有公开。目前为止也没有公开利用该反应制备的商品。

总之, 可以认为醇与脲二酮在低于 100°C 温度下开环反应制备低粘度辐射固化脲基甲酸酯在现有技术中还是未知的。

因此, 本发明的目的是提供一种制备低粘度脲基甲酸酯的方法, 所述脲基甲酸酯含有可光致固化的基团和有利的异氰酸酯-活性基团, 因此适合用作双固化应用中的交联剂; 基于它们的脲基甲酸酯结构, 这些化合物应该具有比相应的只含有氨基甲酸酯结构的化合物低的粘度。而且, 低于 100°C 的温度应该足以用于它们的制备和/或后处理。

目前已经发现, 通过脲二酮官能和 NCO 官能化合物与含有可光致固化双键的醇和与多羟基化合物使用酚盐作为催化剂进行反应, 可以得到含有可光致固化基团和任选的 NCO-活性基团且符合上述要求的粘合剂。

对于本发明来说, 术语“辐射固化基团”、“可光致固化基团”和“在暴

露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物进行聚合反应的基团”含义相同。

在组分 B)的化合物中,在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物进行聚合反应的基团是例如,乙烯基、乙烯基醚、丙烯基、烯丙基、马来酰基、富马酰基、马来酰亚胺、二环戊二烯基、丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸基,优选使用下类活性基团:乙烯基醚、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基,更优选的是丙烯酸酯基。

NCO-活性基团指 OH-、SH-和 NH-官能化合物,特别是羟基、伯氨基和/或仲氨基、和/或天冬氨酸酯基。优选的是羟基。

因此,本发明提供一种制备含有脲基甲酸酯基的粘合剂的方法,该粘合剂含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团,还任选含有 NCO-活性基团,其中在 D)和任选的 E)存在下, A)与 B)首先反应,然后与 C)反应:

A)一种或多种含有脲二酮基的 NCO-官能化合物,

B)一种或多种含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团并含有异氰酸酯-活性基团的化合物,

C)一种或多种不同于 B)的含羟基化合物,这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 ,

D)一种或多种作为催化剂的含有酚根(phenoxide group)的化合物,

E)助剂和添加剂,

与组分 C)的化合物的反应至少按比例进行,形成脲基甲酸酯基(the reaction with compounds of component C) proceeding at least proportionally with formation of allophanate groups)。

本发明还提供了通过本发明方法制得的其它粘合剂。

在组分 A)中,可使用含有至少一个脲二酮基和一个 NCO 基的所有有机化合物。

较佳地, A)中使用的化合物的脲二酮基含量(以 $C_2N_2O_2=84$ 克/摩尔计算)为 3 重量%至 60 重量%,更优选为 10 重量%至 50 重量%,特别优选为 25 重量%至 40 重量%。

较佳地, A)中使用的化合物在具有上述脲二酮基含量的同时,其 NCO 基含量(以 $NCO=42$ 克/摩尔计算)为 3 重量%至 60 重量%,更优选为 10 重量%

至 50 重量%，特别优选为 15 重量%至 25 重量%。

这种化合物通常由脂族、脂环族、芳族和/或芳脂族二异氰酸酯或多异氰酸酯通过本领域技术人员已知的方法进行催化二聚反应制得(参考, J.Prakt.Chem.1994, 336, 第 196-198 页)。

合适的二异氰酸酯的例子包括 1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4-二异氰酸酯根合甲基环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1,3-和 1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯(来自日本 Takeda 的 XDI 商品)、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯(MDI)、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)或它们的混合物。对于本发明来说, 优选使用 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和/或它们的混合物。

文中使用的催化剂的例子包括以下: 三烷基磷、二甲基氨基吡啶、三(二甲基氨基)磷。

二聚反应的结果以本领域技术人员已知的方式取决于使用的催化剂、反应条件和使用的二异氰酸酯。特别是可以形成每分子中平均含有不止一个脲二酮基的产物, 一定数目的脲二酮基要进行分布。根据所使用的催化剂、反应条件和使用的二异氰酸酯, 也会形成除了脲二酮外还含有其它结构单元的产物混合物, 这些其它结构单元例如异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮。

特别优选的组分 A)的化合物包括 HDI 的催化二聚反应的产物, 该产物中游离的 HDI 含量小于 0.5 重量%, NCO 含量为 17-25 重量%, 优选为 21-24 重量%, 23℃的粘度为 20-500mPas, 优选为 50-200mPas。

通过催化二聚反应制得的 NCO 官能化合物优选直接用在组分 A)中; 或者一些异氰酸酯基也可以先进行其它反应, 所得产物再用于 A)。该其它反应是, 例如, 一些游离 NCO 基的封端反应, 或 NCO 基与异氰酸酯化学中已知的 NCO-活性化合物进一步反应(例如, 尤其在 J. Prakt.Chem.1994, 336, 第 185 页中所描述的), 形成亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲、噁二嗪三酮、噁唑烷酮、酰基脲或碳二亚胺结构。该过程给出了含有脲二酮基的高分子量的化合物, 根据选择的比例, 该化合物也可

以含有不同量的 NCO 基。

适合的封端剂是，例如，醇、内酰胺、肟、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、酚类、咪唑、吡唑和胺，诸如丁酮肟、二异丙胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄基胺、环戊酮、羧乙酯或这些封端剂的任何所需的混合物。对 NCO 基封端的步骤是本领域技术人员熟知的，示例性地描述在有机涂料进展(Progress in Organic Coatings)1999, 36, 148-172 中。

例如，NCO 基也可以部分地与具有亲水作用且含有至少一个异氰酸酯-活性基团的化合物一起使用，这些化合物可单独使用或作为混合物使用。当本发明方法的产物需要分散或溶解在水中或为含水混合物时，尤其需要使用具有亲水作用的化合物。

具有亲水作用的化合物是指所有含有至少一个异氰酸酯-活性基团的离子、潜离子和非离子型亲水化合物。这些化合物优选含有羟基和/或氨基官能团作为异氰酸酯-活性基团。

优选使用含有至少一个异氰酸酯-活性基团和至少一个其它官能团的化合物作为组分 C)的离子或潜离子型亲水化合物，这些其它官能团例如-COOY、-SO₃Y、-PO(OY)₂(Y=H, NH₄⁺, 金属阳离子)、-NR₂、-NR₃⁺、-PR₃⁺(R=H、烷基、芳基)。潜离子型亲水化合物指在与水性介质相互作用后达到任选 pH 决定的离解平衡并因此带负电荷、正电荷或为中性的化合物。

合适的离子或潜离子型亲水化合物的例子是一羟基羧酸和二羟基羧酸、一氨基羧酸和二氨基羧酸、一羟基磺酸和二羟基磺酸、一氨基磺酸和二氨基磺酸，以及一羟基膦酸或一氨基膦酸和二氨基膦酸和它们的盐，诸如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、乙二胺-丙基或丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙磺酸、马来酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI 和丙烯酸加合物(EP-A 0916647, 实施例 1)及其碱金属和/或铵盐；亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁烯二醇与 NaHSO₃ 的丙氧化加合物，例如 DE-A 2446440(第 5-9 页，通式 I-III)中所描述的，以及可

以转化为阳离子基团的结构单元，诸如 N-甲基二乙醇胺，作为亲水合成组分。优选的离子或潜离子型亲水化合物是具有羧基或羧酸盐和/或磺酸盐基和/或铵基的化合物。特别优选的离子化合物是含有羧基和/或磺酸盐基作为离子或潜离子基团的化合物，例如 N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸的盐、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸的盐或 IPDI 与丙烯酸的加合物的盐(EP-A-0916647，实施例 1)，以及二羟甲基丙酸的盐。

可以使用具有聚醚结构的化合物作为亲水性非离子化合物，优选的是含有至少一个羟基或氨基作为异氰酸酯-活性基团的基于环氧烷的聚醚。

具有聚醚结构的这些化合物可以是例如，具有至少 30 摩尔%的环氧乙烷、平均每分子中含有 5 到 70 个、优选为 7 到 55 个环氧乙烷的单官能聚环氧烷聚醚醇，例如以常规的方法由合适的原料分子的烷氧基化反应得到的化合物(例如，Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie，第 4 版，第 19 卷，Verlag Chemie，Weinheim，第 31-38 页)。

合适的原料分子的例子是饱和一元醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇及其异构体、己醇及其异构体、辛醇及其异构体和壬醇及其异构体、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、同分异构的甲基环己醇或羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇；二甘醇单烷基醚，例如二甘醇一丁醚；不饱和醇，例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳香醇，例如苯酚、同分异构的甲酚或甲氧基苯酚；芳脂族醇，例如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇；一元仲胺，例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基-和 N-乙基环己胺或二环己胺，以及杂环仲胺，例如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑。优选的原料分子是饱和一元醇。特别优选使用二甘醇一丁醚作为原料分子。

适用于烷氧基化反应的环氧烷特别是环氧乙烷和环氧丙烷，它们可以任意顺序互相独立地用在烷氧基化反应中，或作为混合物用在该反应中，得到封端聚醚或共聚醚。

较佳地，具有聚醚结构的化合物是简单的聚环氧乙烷聚醚或混合聚环

氧烷聚醚，其中至少 30 摩尔%、优选至少 40 摩尔%的环氧烷单元由环氧乙烷单元构成。

特别优选的是单官能的混合聚环氧烷聚醚，其含有至少 40 摩尔%的环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔%的环氧丙烷单元。

特别当使用含有离子基团的亲水剂时，必须研究其对催化剂 D)作用的影响。为此，优选的是非离子型亲水剂。

可以单独使用或作为混合物使用的合适的组分 B)的化合物是(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯(例如，PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals, Ltd., 英国)、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯(例如，PPA6、PPM5S; Laporte Performance Chemicals, Ltd., 英国)、聚环氧烷单(甲基)丙烯酸酯(例如，PEM63P, Laporte Performance Chemicals, Ltd., 英国)、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯(例如，Tone M100[®]Dow, Schwalbach, 德国)、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、3-羟基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、羟基官能单、二或可能的高级丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸丙三醇酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯或五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯，它们可通过任选烷氧基化的多元醇如三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇任选作为工业上得到的混合物反应来制得。

也适合作为组分 B)的是含有双键的酸与任选含有双键的环氧化物反应制得的醇，例如，(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或双酚 A 二缩水甘油醚的反应产物。

另外，也可以使用通过任选不饱和的酸酐与任选含有丙烯酸酯基的羟基化合物和环氧化物反应制得的不饱和醇。例如，这些醇是马来酸酐与(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的反应产物。

特别优选的 B)的化合物是丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、Tone M100[®](Dow, Schwalbach, 德国)、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯(例如，PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals, Ltd., 英国)、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯(例如，PPA6、PPM5S; Laporte Performance Chemicals, Ltd., 英国)和丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物。

组分 C)包含一种或多种不同于 B)的含羟基化合物,至少一种这类化合物的官能度 ≥ 2 。这些化合物可以是单体和/或聚合物。

合适的低分子量一元醇、二元醇或多元醇的例子是短链(即含有 2 到 20 个碳原子)脂族、芳脂族或脂环族一元醇、二元醇或多元醇。一元醇的例子是甲醇、乙醇、同分异构的丙醇、丁醇、戊醇、以及双丙酮醇、脂肪醇或氟化醇,诸如以名称 Zonyl[®]从 DuPont 得到的醇。二元醇的例子是乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置异构的二乙基辛二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2 和 1,4-环己二醇、氢化双酚 A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羟基丙酸 2,2-二甲基-3-羟基丙酯。合适的三醇的例子是三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷或丙三醇。合适的多元醇的例子是二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。优选的是 1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇和三羟甲基丙烷。

也合适的是高分子量多元醇,诸如聚酯多元醇、聚醚多元醇、羟基官能(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物、羟基官能聚氨酯或相应的混合物(参考, Römpp Lexikon Chemie, 第 465-466 页, 第 10 版, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)。

在制备羟基官能聚酯中,特别可以使用以下 6 组单体组分:

1.(环)烷烃二醇,例如,具有与脂(环)族基连接的羟基的二元醇,诸如在上述低分子量二元醇中提及的化合物,以及分子量 M_n 为 200 至 4000 克/摩尔、优选为 300 至 2000 克/摩尔、更优选为 450 至 1200 克/摩尔的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。也可以使用上述二醇与 ϵ -己内酯或其它内酯的反应产物作为二醇。

2.羟基数等于或大于 3、分子量 M_n 为 92 至 254 克/摩尔的醇,例如丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇、由这些醇制备的聚醚,诸如 1 摩尔三羟甲基丙烷与 4 摩尔环氧乙烷的反应产物,或通过与 ϵ -己内酯或其它内酯反应得到的醇。

3.一元醇,例如乙醇、1-和 2-丙醇、1-和 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、环己醇和苯甲醇。

4.分子量 M_n 为 104 至 600 克/摩尔的二元羧酸和/或它们的酸酐,例如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸、丙二酸、丁二酸、丁二酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二双酸、氢化二聚脂肪酸。

5.较高官能度的羧酸和/或它们的酸酐,例如,偏苯三酸和偏苯三酸酐。

6.一元羧酸,例如苯甲酸、环己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、天然和合成的脂肪酸。

合适的含羟基聚酯包括组 1 或 2 中的至少一种组分与组 4 或 5 中的至少一种组分的反应产物。或者,也可以使用醇与内酯的上述反应产物。含羟基的聚酯的数均分子量 M_n 为 500 至 10000 克/摩尔,优选为 800 至 3000 克/摩尔,羟基含量为 1 重量%至 20 重量%,优选为 3 重量%至 15 重量%。聚酯可以就这样使用,或者作为在适用于本发明方法的活性稀释剂或溶剂中的溶液使用。

合适的不仅仅是所述的聚酯多元醇,还有树枝状或高支化的化合物,例如由乙氧基化的季戊四醇与二羟甲基丙酸得到的化合物。

例如,合适的聚碳酸酯多元醇通过上述在聚醚多元醇中提及的醇与有机碳酸酯通过已知的方法反应制得,这些有机碳酸酯例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。它们的数均分子量通常为 500 至 5000 克/摩尔,优选为 750 至 2500 克/摩尔,羟基官能度为 1.5 至 3。

合适的聚醚是例如,由上述低分子量一元醇、二元醇或多元醇制得的环氧烷聚醚。或者是通过聚合四氢呋喃得到的聚醚。聚醚的数均分子量 M_n 为 400 至 13000 克/摩尔,优选为 400 至 2500 克/摩尔,特别优选为 500 至 1200 克/摩尔,羟基含量为 1 重量%至 25 重量%,优选为 3 重量%至 15 重量%。

WO03/000812 中第 8 至 16 页中详细地描述了(甲基)丙烯酸酯(共)聚合

物, 并且涉及合适的制备方法, 适用于本发明的只是那些含有至少一个羟基的(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物。(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物的数均分子量 M_n 优选为 500 至 10000 克/摩尔, 更优选为 1000 至 5000 克/摩尔, 羟基含量为 1 重量%至 20 重量%, 更优选为 3 重量%至 15 重量%。

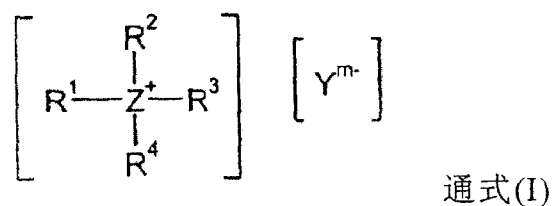
组分 C)中特别优选使用一种或多种选自以下的化合物: 单体二醇和三元醇、由它们得到的聚醚和平均分子量 $M_n < 1000$ 克/摩尔的聚内酯。

作为催化剂组分 D)的化合物, 除了依据本发明使用的酚盐外, 原则上可以使用本领域技术人员本来已知的用于催化异氰酸酯基与异氰酸酯-活性基团反应的化合物, 它们可单独使用或作为任意的混合物使用。

文中可提及的例子包括叔胺如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-桥亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)或金属盐, 诸如氯化铁(III)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、棕榈酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)、二乙酸二丁基锡(IV)和乙醇酸铝或这类催化剂的任何所需混合物。

但是, 在 D)中只优选使用酚盐和/或含有酚根的化合物作为催化剂。

含有酚根的组分 D)的化合物优选对应通式(I),

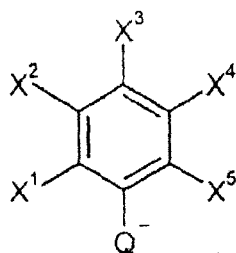


式中:

Z 是氮或磷,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相互独立地是氢, 或者是相同或不同的、任选不饱和的含有取代基或含有杂原子的最多具有 24 个碳原子的脂族、脂环族或芳族基,

Y 是通式(II)的酚根,



通式(II)

式中：

Q 是氧，

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 相互独立地是选自以下的取代基：氢、卤素、氰基、羟基、酰胺基、胺基、醚基、酯基、硫醚基、酮基、醛基和羧酸酯基，以及任选不饱和的含有取代基或含有杂原子的最多具有 24 个碳原子的脂族、脂环族或芳族基，并任选形成环或多环体系的部分。

作为含有酚根的通式(I)的化合物，特别优选使用酚铵和酚磷，尤其优选使用四烷基铵酚盐和四烷基磷酚盐。

特别优选的酚盐是四丁基铵 4-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基铵 2-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基铵 4-甲酰基酚盐、四丁基铵 4-腈酚盐、四丁基磷 4-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基磷 2-(甲氧基羰基)酚盐、四丁基磷 4-甲酰基酚盐、水杨酸四丁基铵和/或水杨酸四丁基磷。

也可以在方法过程中原位生成上述组分 D)的酚盐。通过使用相应的酚和如氢氧化四丁基铵或氢氧化四丁基磷之类的强碱，可以在方法过程中生成催化活性的酚盐。

就这一点可以指出，组分 E)的酚稳定剂也可以通过与碱反应形成酚盐，该酚盐用作组分 D)需要的催化剂。在此情况下，应该确保这种酚盐与相应的酚相反，不再具有任何稳定作用。还应该记住如氢氧化四丁基铵或氢氧化四丁基磷之类的强碱会催化其它异氰酸酯衍生物的形成，特别是三聚反应。

也可以通过本领域技术人员已知的方法将催化剂 D)施加到载体材料上，将它们作为多相催化剂使用。

催化剂组分 D)的化合物可以有利地溶解在参与本发明方法的组分中的一种中，或者溶解在其中的一部分中。特别是依据本发明使用的酚盐一般

可以很好地溶解在极性羟基化合物中,使得在少量 C)的溶液中的 D)可以作为液体形式的浓溶液计量加入。

在本发明的方法中,以方法产物的固体含量为基准计,催化剂组分 D)的用量通常为 0.001-5.0 重量%,优选为 0.01-2.0 重量%,更优选为 0.05-1.0 重量%。

在本发明的方法中,也可以使用例如溶剂或活性稀释剂作为组分 E)的成分。

合适的溶剂从它们加入直到过程结束对方法产物中存在的官能团都呈惰性。合适的溶剂是,例如,油漆工业中使用的溶剂,诸如烃、酮和酯,例如,甲苯、二甲苯、异辛烷、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺,尽管优选不加入任何溶剂。

可以使用在紫外固化过程中也会发生(共)聚合反应从而被结合到聚合物网状结构中的化合物作为活性稀释剂。如果这些化合物已经与含 NCO 的化合物 A)接触,则它们必须对 NCO 基呈惰性。如果它们只是在 A)与 B)反应后加入,则不需要有这种限制。P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, 第 2 卷, 1991, SITA Technology, London, 第 237-285 页中示例性地描述了这类活性稀释剂。它们可以是丙烯酸或甲基丙烯酸(优选是丙烯酸)与单官能醇或多官能醇形成的酯。合适的醇的例子包括丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇以及这些醇的同分异构体,以及脂环族醇,诸如异冰片醇(isobornyl)、环己醇和烷基化的环己醇、二环戊醇;芳脂族醇,诸如苯氧基乙醇和壬基苯基乙醇和四氢糠醇。另外,可以使用这些醇的烷氧基化衍生物。合适的二元醇是例如以下所列的醇:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、丁二醇及其同分异构体、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇和三丙二醇,以及这些醇的烷氧基化衍生物。优选的二元醇是 1,6-己二醇、双丙甘醇和三丙二醇。合适的三元醇是丙三醇或三羟甲基丙烷或它们的烷氧基化衍生物。四元醇是季戊四醇或其烷氧基化衍生物。

本发明的粘合剂必须是稳定的，能够抵抗过早聚合。因此，在组分 A) 至 D) 反应前和/或反应期间，优选将抑制聚合反应的酚类稳定剂作为组分 E) 的成分加入。文中使用的酚类例如对甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。还合适的是用于稳定的 N-羟氧基化合物，诸如 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧化物(TEMPO)或其衍生物。稳定剂也可以通过化学方式结合到粘合剂中；本文中上述种类的化合物具有适用性，特别是如果它们还含有游离的脂族醇基或伯胺基或仲胺基，因而可以通过氨基甲酸酯基或脲基化学连接到组分 A) 的化合物上。用于此目的特别合适的是 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶 N-氧化物。优选的是酚类稳定剂，特别是对甲氧基苯酚和/或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

其它稳定剂，例如来自 HALS(HALS=位阻胺光稳定剂)类的化合物，相反却不宜用在 E) 中，因为已知它们不能起到这样有效的稳定作用，而可能导致不饱和基团的“蠕变(creeping)”自由基聚合。

为了稳定反应混合物，特别是稳定不饱和基团，抵抗过早聚合，可以向反应混合物中和/或向反应混合物上方通入含氧气体，优选是空气。该气体优选具有极低的含水量，以防止在游离异氰酸酯基存在发生不希望有的反应。

一般来说，稳定剂在本发明粘合剂的制备过程中加入，结束时，为了取得长期稳定性，用酚类稳定剂再进行稳定化处理，并且任选用空气使反应产物饱和。

在本发明的方法中，以方法产物的固体含量为基准计，稳定剂组分的用量通常为 0.001-5.0 重量%，优选为 0.01-2.0 重量%，更优选为 0.05-1.0 重量%。

本发明的方法以这样的顺序进行：A) 首先与 B) 反应，直到 NCO 基完全转化。形成的中间物任选储存和/或运输。然后是脲二酮基与组分 C) 的反应。

组分 A) 中的 NCO 基与组分 B) 中的 NCO-活性基团的比例为 1:1 至 1:1.5，优选为 1:1 至 1:1.2，特别优选为 1:1。A) 中的脲二酮基与 C) 中的羟

基的比例为 1:0.4 至 1:6, 优选为 1:0.9 至 1:4, 特别优选为 1:0.9 至 1:2。另外, 必需的是 A) 中的 NCO 基和脲二酮基的总量大于 B) 中的 NCO-活性基团和脲二酮基-活性基团的总量。

根据选择组分 A)-C) 的比例, 得到不含异氰酸酯-活性基团如 OH 基或仍然含有这种基团的方法产物。

本发明的方法优选在 20℃ 至 100℃ 的温度下进行, 更优选为 40℃ 至 90℃。特别是脲二酮基与羟基的反应在 60℃ 至 90℃ 进行。

根据本发明得到的粘合剂的粘度尤其取决于所用组分 C) 的官能度、分子量和化学性质以及所用的化学计量比。例如, 当使用优选的单体二醇或三醇以及由它们得到的平均分子量低于 1000 克/摩尔的聚内酯和/或聚醚时, 得到的粘合剂在 23℃ 的粘度优选低于 100000mPas, 更优选低于 75000mPas, 很优选低于 40000mPas。数均分子量优选为 500 至 5000, 特别优选为 800 至 2000 克/摩尔。

本发明方法是连续还是间歇进行都是不重要的, 连续进行例如在静态混合器中进行, 间歇进行例如在搅拌反应器中进行。

优选本发明的方法在搅拌反应器中进行, 第一步中组分 A) 和 B) 的加料顺序, 以及第二步中由 A) 和 B) 产生的中间物与 C) 的加料顺序都是任意的。E) 中的稳定剂优选在组分 B) 被加热前加入。组分 E) 的其它部分可以在任意时刻按时加入。优选直到 A) 和 B) 已经制备出中间物后才加入 D) 的酚盐化合物。

可通过安装在反应容器内的测量设备和/或根据取样的分析结果来监控反应过程。本领域技术人员知道合适的技术。这些技术包括, 例如, 粘度测量、折射率的测量、OH 含量的测量、气相色谱(GC)、核磁共振谱(NMR)、红外光谱(IR)和近红外光谱(NIR)。优选的是检测任何存在的游离 NCO 基(对于脂族 NCO 基, 谱带在约 $\nu = 2272\text{cm}^{-1}$ 处), 尤其是检测脲二酮基(例如, 基于 1,6-己二异氰酸酯的脲二酮的谱带在 $\nu = 1761\text{cm}^{-1}$ 处)的红外光谱, 和用于分析来自 B) 和 C) 的未反应化合物的气相色谱分析。脲二酮基与羟基的反应可以不进行完全, 而是在达到一定转化率后即终止。通过加入酸性试

剂，例如本领域技术人员已知的用于稳定异氰酸酯基的酸性试剂，来抑制其它(蠕变)反应。特别合适的是酸或酸衍生物，例如苯甲酰氯、邻苯二甲酰氯、三价磷酸、亚磷酸和/或亚磷酸、次磷酸、磷酸和/或磷酸以及上述6种酸的酸式酯、硫酸及其酸式酯和/或磺酸。

本发明的粘合剂可用于生产涂料和油漆，以及粘合剂、印刷油墨、浇注树脂、牙用化合物、胶料、光刻胶、立体平版印刷体系(sterolithography)、用于复合材料的树脂和密封剂。但是，在粘合剂粘合或密封的应用中，有这样的要求，即在紫外辐射固化的情况下，要相互粘合或密封的两个基片材中的至少一个要能使紫外辐射透过；换句话说，一般而言，该基材必须是透明的。在电子束的情况下，应确保对电子的足够穿透性。优选使用在油漆和涂料中。

本发明还提供涂料组合物，其包含：

- a)一种或多种依据本发明得到的粘合剂，
- b)任选的一种或多种含有游离的或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯，其任选含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，
- c)任选的其它化合物，该化合物不同于a)中所述的化合物，含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，并且任选含有NCO-活性基团，
- d)任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯-活性化合物，该化合物不含在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，
- e)引发剂，
- f)任选的助剂和添加剂。

多异氰酸酯b)是芳族、芳脂族、脂族或脂环族二异氰酸酯或多异氰酸酯。也可以使用这类二异氰酸酯或多异氰酸酯的混合物。合适的二异氰酸酯或多异氰酸酯的例子是1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及其同分异构体或它们的任意所需异构体含量的混合

物、异氰酸甲酯基-1,8-辛二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯及其同分异构体、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯或它们具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、嘧二嗪三酮、脲二酮、亚氨基嘧二嗪二酮结构的衍生物，和它们的混合物。优选的是基于低聚化和/或衍生化的二异氰酸酯且通过合适的方法不含有过量二异氰酸酯的多异氰酸酯，特别是那些基于 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及其同分异构体的多异氰酸酯，和它们的混合物。特别优选的是 HDI 的低聚异氰脲酸酯和亚氨基嘧二嗪二酮和它们的混合物，以及 IPDI 的低聚异氰脲酸酯。

还可以任选使用用涂料技术领域技术人员已知的化合物封端的上述异氰酸酯。可提及的封端剂的例子如下：醇、内酰胺、脲、丙二酸酯、乙酰乙烷基酯、三唑、酚类、咪唑、吡唑和胺，诸如丁酮脲、二异丙胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮脲、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄基胺、环戊酮、羧乙酯或这些封端剂的任何所需的混合物。

多异氰酸酯 b)可任选含有一个或多个在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的官能团。这些基团可通过 B)中所说明的不饱和异氰酸酯-活性化合物(包括优选的范围)与饱和多异氰酸酯经本来已知的方法来制备。这种含 NCO 的氨基甲酸酯丙烯酸酯可以 Roskydal[®]UA VP LS 2337、Roskydal[®]UA VP LS 2396 或 Roskydal[®]UA XP 2510 从德国 Leverkusen 的 Bayer AG 购得。

可以使用如聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚硅氧烷、聚酯、聚碳酸酯、聚醚之类的聚合物作为组分 c)的化合物，这些聚合物应含有通过暴露于光化辐射能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团。这类基团是 α, β -不饱和羧酸衍生物，诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺和乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚和含有二环戊二烯基单元的化合物。优选的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。例子包括辐射固化技

术中已知的并在 E) 中例举的活性稀释剂(参考, Römpp Lexikon Chemie, 第 491 页, 第 10 版, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)或辐射固化技术中已知的粘合剂, 诸如聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、蜜胺丙烯酸酯、硅氧烷丙烯酸酯、聚碳酸酯丙烯酸酯和丙烯酸化的聚丙烯酸酯, 它们任选含有异氰酸酯-活性基团, 特别是羟基。

合适的化合物 d) 是例如, C) 中描述的羟基官能单体化合物或聚合物以及水, 水只在涂布后任选以环境湿气的形式与剩余组分接触。另外, 可以使用 NH-官能化合物, 诸如胺封端的聚醚、聚胺和天冬氨酸酯。

可以采用能热活化和/或辐射活化的引发剂作为用于自由基聚合反应的组分 e) 的引发剂。本文中优选使用通过紫外或可见光活化的光引发剂。光引发剂是本来已知的化合物, 可以商购, 区分为单分子引发剂(类型 I)和双分子引发剂(类型 II)。合适的(类型 I)体系是芳族酮化合物, 例如, 二苯甲酮与叔胺组合、烷基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(米歇尔酮(Michler's ketone))、蒽酮和卤代二苯甲酮或上述类型的混合物。其它适合的(类型 II)的引发剂例如苯偶姻及其衍生物、苯偶酰缩酮、酰基膦氧化物(例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物)、二酰基膦氧化物、苯基乙醛酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷酰苯、 α, α -二烷氧基乙酰苯和 α -羟基烷酰苯。

以成膜粘合剂的重量为基准计, 使用量为 0.1 重量%至 10 重量%、优选为 0.1 重量%至 5 重量%的引发剂可作为单独的物质使用, 或者考虑到通常有利的协同效应, 可以相互组合使用。

当使用电子束而不是紫外辐射时, 不需要光引发剂。如本领域技术人员已知的, 通过热量发射来产生电子束并在电势差作用下使之加速。然后高能电子通过钛箔, 被引导到待固化的粘合剂上。电子束固化的一般原理详细描述在“Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints”, 第 1 卷, P.K.T Oldring (Ed.), SITA Technology, London, 英国, 第 101-157 页, 1991。

如果活性双键发生热固化, 则该反应也可以通过加入热分解自由基引发剂来进行。如本领域技术人员已知的, 合适的是例如过氧化物, 诸如二

碳酸二烷氧基酯如双(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯,二烷基过氧化物如过氧化二月桂基,芳族或脂族酸的过酸酯如过苯甲酸叔丁酯或过氧化 2-乙基己酸叔戊酯,无机过氧化物如过氧二硫酸铵、过氧二硫酸钾,有机过氧化物如 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、过氧化二枯基、氢过氧化叔丁基,或偶氮化合物,诸如 2,2'-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]-甲酰胺、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮二(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}。还可以使用高度取代的 1,2-二苯基乙烷(苯频哪醇),诸如 3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、1,1,2,2-四苯基乙烷-1,2-二醇或其甲硅烷基化衍生物。

也可以使用可通过紫外光活化和热活化的引发剂的组合。

组分 f)的助剂和添加剂包括在 E)中所述的一类溶剂。

另外,为了提高固化涂层的耐候性,f)还可包含紫外吸收剂和/或 HALS 稳定剂。优选是它们的组合。前者的吸收范围应该不超过 390 纳米,例如三苯基三嗪类(例如, Tinuvin[®]400(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, 德国)),苯并三唑类如 Tinuvin[®]622(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, 德国)或 N,N'-二苯基乙二酰胺(例如, Sanduvor[®]3206(Clariant, Muttenez, 瑞士)),并且加入量以树脂固体为基准计为 0.5 重量%至 3.5 重量%。合适的 HALS 稳定剂是可以商购的(Tinuvin[®]292 或 Tinuvin[®]123(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, 德国)或 Sanduvor[®]3258(Clariant, Muttenez, 瑞士)。优选的用量以树脂固体为基准计为 0.5 重量%至 2.5 重量%。

f)同样可以包含颜料、染料、填料、均化添加剂和脱挥发添加剂。

另外,如果必需的话,f)中还可以包含聚氨酯化学中用于加快 NCO/OH 反应的已知催化剂。这些催化剂是例如,锡盐或锌盐或有机锡化合物、锡皂和/或锌皂,诸如辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡,或叔胺,诸如二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO),例如铋化合物、锆化合物或钼化合

物。

用涂料技术中已知的常规方法将本发明的涂料组合物施涂到待涂布的材料上，这些方法例如喷涂(spraying)、刮涂、辊涂、浇注、浸涂、旋涂、刷涂或喷射涂布(squirting)或通过印刷技术进行涂布，印刷技术例如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷或胶印，以及通过转移方式进行涂布。

合适的基材是例如，木材、金属—特别包括漆包线漆、卷材涂层、罐头涂层或容器涂层应用中所用的金属，以及塑料—包括膜形式的塑料，特别是 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(依据 DIN 7728T1 的缩写)、纸张、皮革、织物、毡、玻璃、木材、木质材料、软木、无机结合的基材—例如，木板和纤维水泥板、电子组装件或矿物基材。还可以涂布由各种上述材料组成的基材，或涂布已经过涂布的基材，诸如车辆、飞机或船只以及它们的部件，特别是车身或用于外部安装的部件。例如，还可以将涂料组合物暂时施涂到基材上，然后使它们部分或全部固化，任选再剥离它们，以产生膜。

对于固化，可以通过例如闪干全部或部分除去存在的溶剂。

随后或者同时，可以连续或者同时进行热固化(任选必需的)和光化学固化操作。

如果必需的话，热固化可以在室温或增高的温度下进行，优选在 40-106℃，较优选在 60-130℃，更优选在 80-110℃。

如果在 e)中使用光引发剂，则优选通过暴露于高能辐射即紫外辐射或日光(例如波长在 200-700 纳米的光)或者通过用高能电子(电子束，150 至 300keV)轰击来进行辐射固化。所用的光或紫外光辐射源是例如，高压或中压汞蒸气灯，汞蒸气可通过掺杂如镓或铁之类的其它元素进行过改性。激光器、脉冲灯(称为 UV 闪光灯)、卤素灯或准分子发射器也是可以的。作为它们设计的固有部分或者通过使用特定的滤光片和/或反射器，可以将发射器装配成紫外光谱的一部分被阻止发射。例如，为了职业卫生，可以滤出

属于 UV-C 或 UV-C 和 UV-B 的辐射。发射器可以固定的方式安装，使要被辐射的材料通过机械装置移动通过辐射源，或者在固化的过程中，发射器移动，而要被辐射的材料保持静止。通常在紫外固化的情况下足以用于交联的辐射剂量设定在 80 至 5000 毫焦/平方厘米的范围内。

如果需要的话，辐射也可以在无氧条件下进行，例如在惰性气氛或氧气减少的气氛中进行。合适的惰性气体优选为氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体。也可以通过用对辐射透明的介质覆盖涂层来进行辐射。这类物质的例子是例如，聚合物膜、玻璃或液体如水。

根据辐射剂量和固化条件，可以本领域技术人员已知的方式改变所用的任何引发剂的类型和浓度。

特别优选的是使用固定安装的高压汞灯进行固化。然后使用以涂料的固体为基准计浓度为 0.1 重量%至 10 重量%、更优选 0.2 重量%至 3.0 重量%的光引发剂。对于固化这些涂层，在 200 至 600 纳米的波长范围内测量的使用剂量优选为 200 至 3000 毫焦/平方厘米。

在 e)中的热活化引发剂通过提高温度应用的情况中，可以通过辐射、热传导和/或对流将热能引入到涂层中，通常使用涂料技术中常用的烘箱、近红外灯和/或红外灯。

施涂的膜厚度(在固化前)通常为 0.5 至 5000 微米，优选为 5 至 1000 微米，更优选为 15 至 200 微米。若使用了溶剂，则溶剂在施涂后、固化前通过常规方法除去。

实施例

所有百分数是重量百分数，除非另有说明。

根据 DIN EN ISO 11909，在与丁胺反应后用 0.1 摩尔/升的盐酸反滴定来进行 NCO 百分含量的测定。

根据 ISO/DIS 3219:1990，用锥板粘度计(SM-KP)(Viskolab LC3/ISO，来自 Paar Physica，Ostfildern，德国)进行粘度测量。

使用型号为 157 的仪器(来自 Perkin Elmer，Überlingen，德国)测量红

外光谱, 测量在两片氯化钠片之间施涂的液膜上进行。

用 GC(使用十四烷作为内标, 炉温 110℃, 进样器温度 150℃, 载气为氮气, 仪器: 6890N, Agilent, Waldbronn, 德国, 柱: Restek RT 50, 30 米, 内径 32 毫米, 膜厚为 0.25 微米)分析剩余单体的量和挥发性合成组分的量。

依据 DIN 53216/1 草案 4/89, ISO 3251 测量固体。

实验进行时主要采用的 23℃ 的环境温度称为 RT。

Desmodur®N 3400: HDI 多异氰酸酯, 主要含有脲二酮结构, 粘度为 185mPas/23℃, NCO 含量为 21.4%, 德国 Leverkusen 的 Bayer AG 的商品;

Desmorapid®Z: 二月桂酸二丁基锡(OBTL), 德国 Leverkusen 的 Bayer AG 的商品;

Darocur®1173: 光引发剂, 德国 Lampertheim 的 Ciba Spezialitätenchemie GmbH 的商品;

Desmophen®850: 含羟基的线型聚酯, 无溶剂, 羟基含量为 8.5%, 当量重量为 200 克/当量, 23℃ 的粘度(用乙酸甲氧基丙酯稀释至固体含量为 75%)为 850mPas。

实施例 1 描述了合适的催化活性酚盐的制备, 该酚盐用在本发明实施例 2-6 中。

实施例 1 水杨酸四丁基铵

在室温下, 向带有回流冷凝管、加热油浴、机械搅拌器和内温度计的玻璃烧瓶中加入 35.90 克水杨酸乙酯和 282.13 克水, 将这些组分充分搅拌在一起。然后加入 139.98 克氢氧化四丁基铵(浓度 40%, 在水中), 将反应混合物加热到 60℃。在 60℃ 搅拌 1 小时(烧瓶内的物质变得透明)。然后使反应混合物冷却, 在 20 毫巴的减压下和 30-45℃ 的温度下蒸馏除去水。在 60℃ 将剩余物溶解在 200 毫升甲苯中。然后重蒸馏混合物。剩余物从 50 毫升乙酸丁酯中重结晶。过滤出产物, 用乙酸丁酯进行洗涤, 在 80℃ 和 10 毫巴的真空干燥箱中干燥。得到熔点为 93℃ 的白色固体。

实施例 2 本发明的含有脲基甲酸酯的粘合剂

在室温下,向带有回流冷凝管、搅拌器和滴液漏斗且通空气(6升/小时)的三颈烧瓶中加入 47.02 克 Desmodur[®]N3400、0.10 克 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 0.001 克 Desmorapid[®]Z,然后将该初始进料加热到 60℃。缓慢滴加 28.00 克丙烯酸 2-羟乙酯,在此过程中,温度最高达到 70℃。然后将反应混合物保持在 70℃,直到 NCO 含量<0.1%为止。然后加入 20.00 克乙酸丁酯和 4.42 克三羟甲基丙烷,并溶解在该反应混合物中。加入 0.41 克实施例 1 中的催化剂。将反应混合物加热到 80℃,并保持在 80℃,直到 5.5 小时后,在 IR 光谱中 $\nu = 1768\text{cm}^{-1}$ 处只检测到极弱的脲二酮基信号峰为止。所得产物是透明的,粘度为 8700mPa·s/23℃,固体含量为 81.8%,NCO 含量为 0%。

按照与实施例 2 类似的步骤进行实施例 3-6。用量的单位为[克],所加的物质、反应时间和结果列在下表中。

实施例	2	3	4	5	6
Desmodur [®] N3400	47.02	45.93	43.89	41.78	20.12
丙烯酸 2-羟乙酯	28.00	27.35	26.14	24.88	11.45
乙酸丁酯	20.00	20.00	20.00	20.00	20.92
三羟甲基丙烷*	4.42	6.16	-	-	-
乙氧基化的三羟甲基丙烷	-	-	9.42	12.79	-
Desmophen [®] 850	-	-	-	-	51.10
实施例 1 的催化剂	0.41	0.41	0.41	0.41	0.76
加入实施例 1 的催化剂后的反应时间	5.5 小时	2.0 小时	13.0 小时	4.0 小时	15.0 小时
固体含量	81.8	81.1	81.3	80.6	81.9
23℃的粘度	8700	4180	5350	2250	2350

*)由三羟甲基丙烷制备的聚醚,平均 4-倍(4-fold)乙氧基化(羟值为 550, 23℃的动态粘度为 505mPa·s)

对比例 1 和 2: 尝试制备含有脲基甲酸酯的粘合剂

研究 US-A 2003 301 537 13 中所描述的用于粉末涂料(包括含脲二酮基的固化剂和不带有活性双键的聚合羟基化合物)交联的催化剂的适用性:

对比例 C1：重复实施例 2，但是在该对比例中用等摩尔量的氢氧化四丁基铵替换实施例 1 的催化剂。

对比例 C2：重复实施例 2，但是在该对比例中用等摩尔量的氟化四丁基铵替换实施例 1 的催化剂。

实施例	2	C1	C2
加入催化剂后的反应时间	5.5 小时	2.5 小时	2.0 小时
视觉评价	透明	非常混浊	非常混浊
固体含量[%]	81.8	81.7	82.2
23℃的粘度[mPas]	8700	12000	16000

比较结果表明依据对比例 C1 和 C2 的产物具有更高的粘度，并且因为明显混浊而不能用作涂料组合物。