

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/78 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823702.4

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310994C

[22] 申请日 2003.9.22 [21] 申请号 03823702.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.4 [33] DE [31] 10246512.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010499 2003.9.22

[87] 国际公布 WO2004/033522 德 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.4

[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 T·费克 J·魏卡德 W·菲舍尔

[56] 参考文献

CN1334833A 2002.2.6

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 20 页

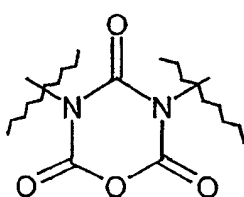
[54] 发明名称

含有噁二嗪三酮基团的低粘度可辐射固化和
热固化多异氰酸酯

[57] 摘要

本发明涉及一种制备带有活性的可辐射固化的
双键且任选也可热固化的低粘度多异氰酸酯或多异
氰酸酯次级产品的方法, 和低粘度多异氰酸酯混合
物或其次级产品, 以及它们在涂料复合物中的应用。

1. 制备含有至少一个脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品的方法, 其特征在于, 含有至少一个式 1 的噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品与含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚双键的醇在 -20°C 至 100°C 之间反应, 该脲基甲酸酯基团带有至少一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚的双键, 所述丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚连接至脲基甲酸酯基团的氧原子, 所述氧原子通过两个单键被连接。



式 1

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在碱性催化剂的存在下进行。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于所述催化剂的 $\text{pK}_a > 7.5$ 。

4. 权利要求 2 方法, 其特征在于所述催化剂含有胺。

5. 权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在至少一种稳定剂的存在下进行。

6. 权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的存在下进行。

7. 权利要求 1 的方法, 其特征在于含有噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯由 1,6-己基二异氰酸酯制备而来。

8. 权利要求 1 的方法, 其特征在于多异氰酸酯带有游离或封端的异氰酸酯基团。

9. 权利要求 1 的方法, 其特征在于反应是在含有 0.1 到 10wt% 的缩脲二酮基团的额外的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品的存在下进行的。

10. 权利要求 1 的方法, 其特征在于另外使用了一种多官能团的

醇。

11. 由权利要求 1 的方法制备的多异氰酸酯和多异氰酸酯次级产品, 其中该多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品含有至少一个脲基甲酸酯基团, 该脲基甲酸酯基团带有至少一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚的双键, 所述丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚连接至脲基甲酸酯基团的氧原子, 所述氧原子通过两个单键被连接。

12. 权利要求 11 的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品, 其含有一种选自酚、HALS 胺或吩噻嗪的稳定剂。

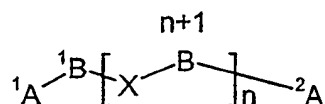
13. 多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物, 其含有 a) 含有至少一个脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品, 该脲基甲酸酯基团带有至少一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚的双键, 所述丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚连接至脲基甲酸酯基团的氧原子, 所述氧原子通过两个单键被连接, 和 b) 含有 0.1 到 10wt % 缩脲二酮基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品, 相对于全部多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物。

14. 权利要求 13 的多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物, 其特征在多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品混合物的 b) 含有不饱和基团。

15. 权利要求 13 的多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物, 其特征在于另外包含一种带有缩脲二酮和脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品 c)。

16. 权利要求 13 的多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物, 其含有一种选自酚、HALS 胺或吩噻嗪的稳定剂。

17. 权利要求 13 的多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物, 其含有具有式 2 的结构



式 2

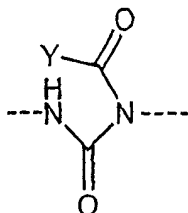
其中

1A , 2A 代表异氰酸酯或代表相同的或不同的异氰酸酯次级产品结构, 其带有亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或噁二嗪三酮结构并且在 N 位上带有下述 1B 至 ^{n+1}B 基团,

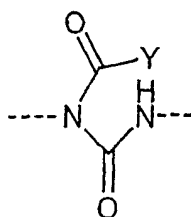
1B 到 ^{n+1}B 是相同的或不同的以脂肪族、环脂族或芳香脂肪族二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团为模型得到的基团,

X 代表结构 X-1 和/或 X-2 中的一个,

和任选的少量相同或不同的含有亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或噁二嗪三酮结构的异氰酸酯次级产品基团,



结构式 X-1



结构式 X-2

Y 代表含有至少一个活性双键的有机基团;

n 是一个大于 1 小于 20 的数, 并代表本发明化合物中具有式 2 的所有分子的平均值。

18. 含有根据权利要求 1 的方法制备的化合物的涂料、胶粘剂、固化组合物体系和密封组合物。

19. 带有涂层的基质, 该涂层含有权利要求 11 的多异氰酸酯或

多异氰酸酯次级产品的反应产物。

20. 权利要求 19 的基质，该基质包括木材、金属、塑料和/或矿物质。

21. 带有涂层的基质，该涂层含有权利要求 13 的多异氰酸酯混合物或多异氰酸酯次级产品混合物的反应产物。

22. 权利要求 21 的基质，该基质包括木材、金属、塑料和/或矿物质。

含有二噁三酮基团的低粘度可辐射固化和热固化多异氰酸酯

本发明涉及一种制备低粘度多异氰酸酯或其次级产品的方法、以及低粘度多异氰酸酯混合物或其次级产品及其在涂料化合物中的应用，所述低粘度多异氰酸酯或其次级产品带有活性可辐射固化双键并且也可任选地热固化。

采用辐射方法，如紫外线、红外辐射或电子束辐射，对含有活性双键的涂料体系进行固化已经广为所知并且已在技术上得到实现。在涂料技术中这是最快的固化方法之一。但附着力是一个常见的问题。而且可电磁辐射固化的涂料的固化依赖于适当的辐射剂量。在光照差或没有光照的地区，会导致固化显著变差或根本不交联。

以多异氰酸酯和多元醇为基础的粘合剂非常适合制造高品质的涂料。所期望的各种涂料性质，如附着力、弹性、耐化学性、耐候性或耐划痕性等，可以通过改变原料而在很宽的范围内进行调整。

把上述两个互相独立的固化机理结合到一个粘合体系中，可以使它们的优点结合起来。这种称作“双固化”体系的体系是已知的。例如，在美国专利 US-A 4 342 793 中记载了由可辐射固化活性稀释剂，如丙烯酸酯、多元醇和多异氰酸酯组成的涂料体系的应用情况。这个体系存在的问题是在没有光照的地区，这种可辐射固化的活性稀释剂留下来成为增塑剂，并由此会对膜的性质产生不良影响，或者甚至会与膜分离，从而导致了不希望的生理效应出现。

同样已知的是其可辐射固化组分以化学键方式连接到多异氰酸酯上的“双固化”粘合剂，可以避免上述问题的出现。例如，欧洲专利申请 EP-A0 928 800 记载了 NCO-官能化的含异氰脲酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯作为一种组分的“双固化”涂料体系的应用情况。为了能够容易地使用这些涂料化合物，需要达到足够低的粘度，所以使用了不同的有机溶剂。

由于生态和成本的要求，现代的涂料体系如果使用有机溶剂，也要尽可能少地使用，因此为了降低粘度，希望使用低粘度的涂料树脂。特别如欧洲专利 EP-A0 682 012 所记载，为此目的的具有脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯早已问世。

脲基甲酸酯在涂料化合物中早有应用（参见 GB-PS 994 890, EP-A0 000 194），其在工业上用单羟基或多羟基醇和过量脂肪族或脂环族二异氰酸酯反应制备。未反应的二异氰酸酯通过真空蒸馏去除。EP 0 712 840 也记载了一种混合的脂肪族/芳香族“杂脲基甲酸酯”。

EP-A0867457 记载了含脲基甲酸酯、可辐射固化的聚氨酯基粘合剂的制备。但这些粘合剂不含游离的 NCO 基，粘度在 25℃ 时大于 10000mPa · s（实施例 6-8），不含活性双键，只有非活性烯丙基醚基团（结构 $R-CH_2-CH=CH_2$ ）。所以必须加入能够引入必需的紫外活性的活性稀释剂（低分子量丙烯酸酯）。这些物质不能用于双固化过程。

德国公开说明书 DE-A 198 60 041 记载了带有脲基甲酸酯结构和活性双键的含异氰酸酯的双固化粘合剂。该方法采用含有过量二异氰酸酯的常规配方，不希望的未反应的单体二异氰酸酯必须再通过后续的必须液膜蒸馏除去。但是这个过程的一个主要缺点是，在 135℃ 蒸馏时可以预期存在高的热负荷，而在这种条件下，活性双键特别容易发生聚合。较低的温度又不足以使二异氰酸酯单体的含量足够低，这是健康和安全原因所不能承受的。因此这个方法实际上不适合工业化。

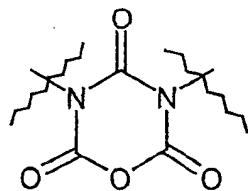
EP-A 0 825 211 记载了一种通过使二氰酸根合噁二嗪三酮与酚、饱和的脂肪族或脂环族或芳香脂肪族一元醇或多元醇反应合成脲基甲酸酯结构的方法。使用碱性化合物，特别优选 pKa 值大于 7.5 的化合物，作为反应的催化剂。此文没有记载双键的稳定性。

本发明的目的是提供带有活性双键的氨基甲酸酯丙烯酸酯和双固化粘合剂，其在制备或后处理时仅需要低于 100℃ 的温度。除此之外，尤其是当可挥发有机溶剂（VOC = 可挥发有机化合物）限制在最低含量或没有的时候，理想的粘合剂在室温应具有足够低的粘度，即低于 10000mPa · s。

现在已经发现通过噁二嗪三酮和含有一个活性双键的醇类反应可以得到低粘度异氰酸酯官能化的双固化粘合剂。这特别出乎意料，是因为 EP-A 0 825 211 提出：源于丙烯酸酯基团的常见酚类稳定剂也会和噁二嗪三酮反应，因此可预期发生了所不希望的提前聚合，所以这个合成路线应是不实用的。

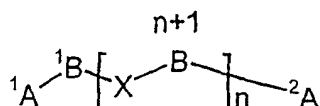
本发明提供一种制备含有至少一个脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品的方法，该脲基甲酸酯基团带有至少一个丙

烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚的双键，所述丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚连接至脲基甲酸酯基团的氧原子，所述氧原子通过两个单键被连接，其特征在于含有至少一个噁二嗪三酮基团（式 1）的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品和带有一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚双键的醇在 -20°C 到 100°C 之间反应。



式 1

通过本发明的方法，即通过使噁二嗪三酮（式 1）官能化的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品和含有一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚双键的醇在 -20°C 到 100°C 之间进行反应并加入碱类催化剂以及一种或几种稳定剂，可得到的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品可以用式 2 更加详细地描述。



式 2

下面说明式 2 中的标志占位符。

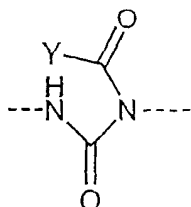
^1A , ^2A 代表异氰酸酯或代表相同的或不同的异氰酸酯次级产品，其含有亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩脲二酮(uretadione)、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或噁二嗪三酮结构并且在 N 位上带有下列基团 ^1B 至 ^{n+1}B 的，

^1B 到 ^{n+1}B 是相同的或不同的以脂肪族、环脂族或芳香脂肪族二异氰酸酯的二个异氰酸酯基团为模型得到的基团，

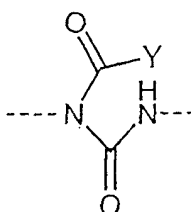
X 代表结构 X-1 和/或 X-2 中的一个，

和任选的少量相同或不同的含有亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸

酯、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或嘧二嗪三酮结构的异氰酸酯次级产品基团，



结构式 X-1



结构式 X-2

Y 代表含有至少一个活性双键的有机基团；

n 是一个大于 1 小于 20 的数，并代表存在于本发明化合物中的所有具有式 2 的分子的平均值。

亚结构 1A , 2A 是异氰酸酯或是相同的或不同结构的异氰酸酯次级产品，其具有亚氨基嘧二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或嘧二嗪三酮结构类型并且在 N 位上带有基团 B。 1A , 2A 优选代表异氰酸酯基团、封闭的异氰酸酯基团或氨基甲酸酯基团。具有一个不饱和基 Y 而且是通过一个 H-Y 分子和一个异氰酸酯基团反应得到的氨基甲酸酯优选作为氨基甲酸酯基团，其中特别优选带有相同基团，即 1A 与 2A 相同的氨基甲酸酯基团。 1A , 2A 特别优选代表异氰酸酯基团，在这种情况下 $^1A = ^2A$ 。

亚结构 1B 到 ^{n+1}B 是以脂肪族、环脂族或芳香脂肪族二异氰酸酯的两个异氰酸酯基为模型得到的基团，并且是能够通过使基于一个或多个上述二异氰酸酯的嘧二嗪三酮反应而引入到粘合剂中的基团。

根据 ^{13}C -NMR (见实施例)，由本发明方法得到的产品中官能团含量优选限定在以下范围之内：

2 - 35 % 脲基甲酸酯 (含在结构 X-1 和 X-2 中),

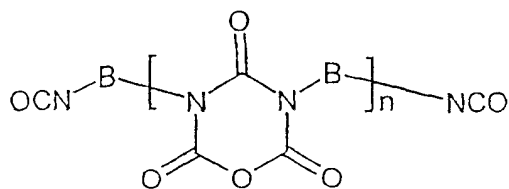
0.1 - 5 % 缩脲二酮

0 - 5 % 噁二嗪三酮

0.1 - 25 % 氨基甲酸酯

通过脂肪族、环脂族和/或芳香脂肪族二异氰酸酯或多异氰酸酯和二氧化碳的反应可以制备用于合成本发明的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品的含有至少一个噁二嗪三酮基团的优选原料。优选的脂肪族、环脂族和/或芳香脂肪族二异氰酸酯的例子包括亚乙基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、三甲基己基二异氰酸酯、1,3-和1,4-二异氰酸根合甲基环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和芳香脂肪族二异氰酸酯 1,3-和1,4-二甲苯基二异氰酸酯 (XDI, 日本, Takeda 商业产品) 或其混合物。1,6-二异氰酸根合己烷是优选的。

优选的含有至少一个噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯符合通式 5,



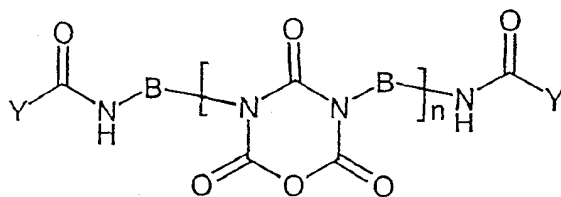
结构式 5

其中在优选作为析出物来合成本发明粘合剂的噁二嗪三酮中, 结构 5 中的 n 是一个大于 1 小于 20 的数, 而具有不同 n_i 的分子一般同时存在于一个相同的多异氰酸酯中。优选平均值是 $n = \frac{\sum n_i}{i}$ 的噁二嗪三酮,

其中 n 小于 10, 优选小于 5, 特别优选小于 3。

这样的多异氰酸酯有市售 (Baymicron Oxa WM06[®], Bayer AG)。在德国申请专利 DE 167066 中对制备方法进行了记载。在根据该申请制备噁二嗪三酮时, 根据反应条件的不同, 缩脲二酮的含量为 0.1 到 5wt %。

优选的含有至少一个噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯次级产品符合通式 6,



结构式 6

它们优选通过使符合通式 5 的含有至少一个嘧二嗪三酮基团的多异氰酸酯与 H-Y 化合物反应来制备。

亚结构 Y 是一个含有至少一个可电磁辐射聚合的双键的基团，是由相应的异氰酸酯活性官能团失去 H 质子而形成的。术语异氰酸酯活性官能团指的是醇基 (-OH)、氨基 (NH) 或硫醇基 (SH)，其中优选氨基和醇基，特别优选醇基。电磁辐射可固化的双键指的是乙烯基、乙烯基醚基、丙烯基、烯丙基、顺丁烯二酰基、反式丁烯二酰基、顺丁烯二酰亚胺基、联环戊二烯基、丙烯酰胺基、丙烯酸和甲基丙烯酸基，其中优选乙烯基醚、丙烯酸和甲基丙烯酸基团，更优选丙烯酸基团。

结构式 X-1 和 X-2 中描述的脲基甲酸酯基团和在 1A , 2A 中任选存在的氨基甲酸酯基团基于亚结构 Y，并且基于特别优选由 Y 衍生的醇，由此也可以使用不同醇的混合物。

根据本发明，含有至少一个嘧二嗪三酮基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品将和例如下列醇反应：

优选的醇包括：(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯 (PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd.)、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯 (PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd.)、聚环氧丁烷单(甲基)丙烯酸酯 (PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd.)、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯如 (Tone M100[®]; Union Carbide)、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-2,2-二甲基丙酯，多元醇如三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、一缩二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、一缩二季戊四醇或其混合物的单丙烯酸酯、双丙烯酸酯或四丙烯酸酯；优选丙烯

酸酯化的单醇，如二(甲基)丙烯酸丙三醇酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸一缩二季戊四醇酯。可以由含双键的酸和任选含双键的环氧化合物反应得到的醇，如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或双酚 A 二缩水甘油醚反应的产物，也符合本发明的要求。

除了结构 X-1 和 X-2 的脲基甲酸酯结构外，亚结构 X 可以任选含有少量其它的相同的或不同的带有亚氨基嘧二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲或嘧二嗪三酮结构的异氰酸酯次级产品基团。优选由二羟基化合物和异氰酸酯基团反应得到的氨基甲酸酯型结构。更加优选使用乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、二缩三丙二醇、基于环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的短链聚醚、1,2-和 1,3-丙二醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、单(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯和乙酯、丙三醇酯及其乙氧基化和丙氧基化衍生物、或用丙烯酸酯化上述醇可获得的混合物、2-氨基乙醇和同分异构的氨基丙醇。也可使用短链聚酯二醇如 ϵ -己内酯扩链的二醇，如乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇。优选诸如乙二醇、己二醇的二醇、单(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯和丙三醇酯，特别优选乙二醇和己二醇。

根据本发明的方法，将含嘧二嗪三酮的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品的温度调节到 -20 到 100℃，优选 0 到 100℃ 或 20 到 80℃，特别优选 40 到 60℃，并且其中已经溶有所需量的稳定剂。在加入含有活性双键的醇和适当的催化剂后，二氧化碳自动生成并以气体形式逸出。通过使用 800 到 0mbar 或 200 到 10mbar 的真空或引入如空气或氮气的惰性气体可以加速除去反应混合物中的二氧化碳。在反应要结束时，优选使用 200 到 10mbar 的真空并保持真空度直到检测不到二氧化碳的生成。

反应中可以使用惰性溶剂如甲苯、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、二甲基甲酰胺，但优选不加入溶剂。替换地，反应也可以在稀释剂中进行，这种稀释剂在紫外线固化时同样会(共)聚合。这样的反应性稀释剂在 P. K. T. Oldring 编著的 Chemistry &

Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, p. 237-285 中有记载。丙烯酸或甲基丙烯酸的酯, 优选下列醇的丙烯酸酯可以作为例子引用。单羟基醇有同分异构的丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇, 以及脂环族醇如异冰片、环己醇和烷基化环己醇、二环戊醇, 芳基脂肪族醇如苯氧基乙醇和壬基苯基乙醇, 及四氢糠醇。这些醇的烷氧基衍生物也可以使用。二元醇有例如乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇、2-乙基己二醇和二缩三丙二醇或这些醇的烷氧基衍生物。优选的二元醇是 1, 6-己二醇、双丙甘醇和二缩三丙二醇。三元醇有丙三醇或三羟甲基丙烷或其烷氧基衍生物。四元醇是季戊四醇或其烷氧基衍生物。优选具有低羟基含量的醇, 特别优选低于 20mg/g KOH 的醇。

带有例如丙烯酸酯基团的可辐射聚合的粘合剂必须进行保护以防止自聚合。所以要加入能够抑制聚合的酚类稳定剂。但是, 其他的稳定剂, 如本领域技术人员所熟悉的 HALS 稳定剂 (HALS = 受阻胺光稳定剂) 的缺点是达不到这样的稳定效果。还是会缓慢地发生自由基聚合。

在抽真空之前, 加入另一种稳定剂, 优选非酚类稳定剂也是有用的。而且, 在这个过程中, 挥发性的催化剂会部分或全部被从反应混合物中带走。最后, 通常加入另一种酚类稳定剂来获得长期稳定性, 反应产物任选用空气饱和。

一般来说适宜的催化剂是 $pK_a > 7.5$ 的化合物。不同的催化剂适用于不同的含双键的醇。特别地, 催化剂的选择及其用量对噁二嗪三酮环的反应转化率和聚合的趋势有极大影响。最重要的是, 普通稳定剂即使是和噁二嗪三酮环或异氰酸酯基团反应的趋势在这里也具有关键作用。催化剂有利的用量范围在 0.001 到 5.0wt%, 优选 0.01 到 2.0wt%, 特别优选 0.05 到 0.5wt%。

适宜的催化剂是叔胺, 如三甲胺、三乙胺、三丁胺、二异丙基乙基胺、N, N-二甲基苄基胺、1, 5-二氮杂二环 [4. 3. 0] 壬-5-烯 (DBN)、1, 8-二氮杂二环 [5. 4. 0] 十一-7-酮 (DBU)、四甲基丁二胺、四甲基丙二胺、二甲基氨基芳基化合物如二甲基氨基苯、二甲基氨基吡啶; 碳酸、甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸和取代苯甲酸的碱金属和碱土金属盐, 及脂肪族和芳香族羟基化合物的醇化物如酚钠和甲醇钠。也可以

使用环形脂肪族和环形芳香族氮化合物，如 C_1-C_4 N-烷基吡咯、吡咯啉、吡咯烷、吡唑、咪唑、咪唑啉、咪唑烷、同分异构的三唑、任选烷基化的嘧啶、哒嗪、同分异构的三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉和吡啶。优选的催化剂是叔胺，如三甲胺、三乙胺、三丁胺、二异丙基乙基胺、N,N-二甲基苄基胺、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯 (DBN)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-酮 (DBU)，特别优选的催化剂是三乙胺、二异丙基乙基胺和 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-酮 (DBU)。

本发明的多异氰酸酯化合物必须进行稳定化以防止早期聚合。酚类如对甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚可以用于此目的。N-氧化合物也可以起到稳定作用，如 2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物 (TEMPO) 或其衍生物。稳定剂也可以以化学键连入粘合剂中；前述的几类化合物均适用于此，尤其是当它们还带有游离的脂肪醇基团或伯胺或仲胺基团时，就可以通过氨基甲酸酯基或脲基构成以化学键连接的稳定剂。2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-N-氧化物尤其适合于此。其他自由基捕捉剂如吩噻嗪也可以使用。

按照本发明的方法，可以利用聚氨酯化学中常用的其他反应来对产品进行进一步改性。游离的异氰酸酯基团可以用常用的封闭剂封闭。如果要改变 $NC=O/OH$ 反应的反应温度以延长一个全配方体系的保存期，即交联前的最大加工时间时，这是特别有用的。可用的封闭剂是 ϵ -己内酰胺、甲基乙基酮肟、3,5-二甲基吡唑、二异丙基胺、丙二酸二乙酯、咪唑、二乙胺和乙酰乙酸酯。

如果本发明的产物仍然含有异氰酸酯基团，那么也可以将其与异氰酸酯活性化合物进行反应。优选的异氰酸酯活性化合物例如是二醇、二胺或是氨基醇，这些化合物也可以含有其他的活性双键。因此，乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、二缩三丙二醇、基于环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的短链聚醚、1,2-和 1,3-丙二醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、单(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯和乙酯、丙三醇酯及其乙氧基化和丙氧基化的衍生物、或用丙烯酸酯化上述醇可获得的混合物、2-氨基乙醇和同分异构的氨基丙醇都可以使用。短链聚酯二醇如聚 ϵ -己内酯扩链的二醇，如乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇也可

使用。优选诸如乙二醇、己二醇的二醇、单甲基丙烯酸三羟甲基丙酯和丙三醇酯，更优选乙二醇和己二醇。

本发明也涉及到涂料、粘合剂和固化组合物体系，其中可含有以下的成分：

- 1.) 本发明的多异氰酸酯或多异氰酸酯次级产品
- 2.) 任选的一种或多种其它的多异氰酸酯，其任选含有活性双键
- 3.) 任选的一种或多种自由基聚合引发剂，其可以被热引发或可以被高能辐射引发
- 4.) 任选的一种或多种异氰酸酯活性化合物，其任选含有活性双键
- 5.) 任选的紫外吸收剂和/或 HALS 稳定剂以提高耐候性
- 6.) 任选的常用涂料添加剂如流动控制剂和排气剂
- 7.) 任选的催化剂来加速热交联反应
- 8.) 任选的溶剂和
- 9.) 任选的活性稀释剂。

2.) 中提到的多异氰酸酯优选基于六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯并且优选含有异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、缩脲二酮和/或亚氨基嘧二嗪三酮结构。

能够被辐射和/或热引发的引发剂可以作为 3.) 中的引发剂使用以引发自由基聚合。这里优选能够被紫外线或可见光引发的光引发剂。光引发剂是本身已知的市售化合物，从本质上可以分为单分子 (I 型) 和双分子 (II 型) 引发剂两种类型。适合的 (I 型) 体系是芳族酮化合物，例如二苯甲酮和叔胺的结合物、烷基二苯甲酮、4,4'-二(二甲氨基)二苯甲酮 (Michler 酮)、蒽酮和卤化二苯甲酮以及上述类型化合物的混合物。同样适合的是 (II 型) 引发剂，如二苯乙醇酮及其衍生物、苯偶酰缩酮、酰基氧化膦，例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、二酰基氧化膦、乙醛酸苯酯、樟脑醌、 α -氨基烷基苯酮、 α ， α -二烷氧基乙酰苯酮和 α -羟烷基苯酮。

相对于涂料树脂的重量，用量是 0.1 到 10wt%，优选 0.1 到 5wt% 的光引发剂可以单独使用，或者由于常见的有益的协同效应也可以彼此结合使用。

如果使用电子束而不使用紫外辐射，则可以不要光引发剂。如本

领域技术人员所知，电子束辐射是由热发射产生的，并通过电势差来加速。随后高能电子被驱赶通过一个钛膜并被引到要固化的粘合剂上。电子束固化的一般原理在“Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints”, Vol. 1, P. K. T. Oldring (Ed.), SITA Technology, London, England, p.101-157, 1991 中有详细介绍。

活性双键进行的热固化也可以通过加入热分解自由基生成体来实现。如本领域技术人员所知，合适的实例为过氧化物类，如二烷基二碳酸酯如二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯，二烷基过氧化物如过氧化二月桂酰，芳族或脂族酸的过氧化酯如过氧化苯甲酸叔丁基酯或过氧化-2-乙基己酸叔戊基酯，无机过氧化物如过二硫酸铵和过硫酸钾，有机过氧化物如 2,2-二-(过氧化叔丁基)丁烷、过氧化二枯基和叔丁基氢过氧化物或者是偶氮类化合物，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-羟丁基)]丙酰胺}，2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羟丁基)]丙酰胺}，2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}。高取代的 1,2-二苯基乙烷(苯频哪醇)也是适合的，例如 3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷，1,1,2,2-四苯基-1,2-乙二醇或者它们的甲硅烷基化衍生物。

也可以使用可被紫外光和可被热作用引发的引发剂组合物。

4.) 中的异氰酸酯活性化合物是例如多元醇。它们可以从含有二元酸、三元酸和不饱和酸如马来酸(酸酐)的二元醇、三元醇和四元醇(聚酯多元醇)得到。为了增加所需要的双键密度，也可以使用低分子量多元醇的酯化产物，如三丙烯酸季戊四醇酯或者是聚酯丙烯酸酯如德国 BASF AG 的 Laromer[®] PE 44F。多元醇也可以由如丙烯酸或甲基丙烯酸的脂肪族酯、苯乙烯、丙烯腈单体和带有羟基官能团的单体如羟烷基(甲基)丙烯酸酯进行自由基共聚得到(聚丙烯酸酯多元醇)。如果使用(甲基)丙烯酸的缩水甘油酯，那么所得到的也可有利地进行辐射固化的聚丙烯酸酯多元醇也可以随后用(甲基)丙烯酸改性。二元醇和多元醇(聚酯多元醇)与位阻胺的烷基化产物，例如通过将马来酸酯加入到脂环族伯胺中所制备的产物(天冬氨酸酯)也是合适的。也可以

使用碳酸的聚酯(聚碳酸酯)。

5.) 中提到的紫外吸收剂和 HALS 稳定剂适合于提高固化的漆膜的耐候性。紫外吸收剂的吸收范围最大应到 390nm, 例如三苯基三嗪类(如 Tinuvin 400(Ciba 的商业产品))或 N,N'-二苯基乙二酰胺(如 Sanduvor 3206(Clariant 的商业产品))并且相对于固体树脂紫外吸收剂的加入量是 0.5 到 3.5%。适宜的 HALS 稳定剂也有商业产品(Tinuvin 292 或 Tinuvin 123(均为 Ciba 商业产品)或者 Sanduvor 3258(Clariant 商业产品))。优选相对于固体树脂的量是 0.5 到 2.5%。

6.) 中提到的常规流动控制剂和排气添加剂一般基于聚丙烯酸酯和聚硅氧烷。

7.) 中提到的催化剂是例如锡和/或锌盐或有机锡化合物、锡和/或锌皂如辛酸锡、二月桂酸二丁锡、氧化二丁锡, 或者是叔胺如二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)。

8.) 中提到的溶剂是不和异氰酸酯及活性双键发生反应的溶剂。例如使用酯类、酮类、醚类、醚酯、烷烃或是芳香族溶剂如二甲苯或甲苯。

9.) 中提到的活性稀释剂是在紫外固化时也能(共)聚合的稀释剂。这类活性稀释剂记载于 P. K. T. Oldring 编的 Chemistry & Technology of UV EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, London, p. 237-285 中。丙烯酸或甲基丙烯酸的酯, 优选下列醇的丙烯酸酯可以作为例子引用。单羟基醇有同分异构的丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇, 脂环族醇如异冰片、环己醇和烷基化环己醇、二环戊醇, 芳基脂肪族醇如苯氧基乙醇和壬基苯基乙醇, 和四氢糠醇。这些醇的烷氧基衍生物也可以使用。双羟基醇有例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、同分异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇、二缩三丙二醇或这些醇的烷氧基衍生物。优选的双羟基醇是 1,6-己二醇、双丙甘醇和二缩三丙二醇。三羟基醇有丙三醇或三羟甲基丙烷或其烷氧基衍生物。四羟基醇是季戊四醇或其烷氧基衍生物。

如果本发明的涂料体系的所有成分配制到一起形成一个组分并且还存在游离的异氰酸酯基团, 那么这个体系的储存期有限。所以优选的制剂形式是双组分体系, 组分 1 包括成分 1.) 和任选的成分 2.),

组分 2 包括成分 4.)。如果需要, 其他组分可以加入组分 1 或 2 或两者中。这样特殊的组分就具有了各成分的储存稳定性。在使用前, 把这两个组分按照所述比例混合在一起或者通过使用所谓的双组分设备施涂。

涂料化合物的涂覆可以使用涂料领域已知的常规方法, 例如雾化法、刀涂法、辊涂法、浇注法、蘸涂法、离心浇注法、刷涂法或喷涂法。

可以通过下述的加工步骤同时和/或分段进行固化:

- 任选地让溶剂蒸发。这可以在室温进行, 任选在高温进行, 优选 60°C 到 90°C

- 如果使用了 3.) 中的光引发剂, 则优选在高能辐射, 即紫外辐射或日光, 例如波长 200 到 700nm 的光的作用下进行辐射固化, 或者用高能电子进行辐照 (电子束辐射, 150 到 300keV)。可以作为光或紫外光的辐射源的例子有高压或中压汞蒸汽灯, 其中可以通过掺杂诸如镓或铁等其它元素来对汞蒸汽进行改性。激光、脉冲激光 (即紫外闪光辐射体)、卤素灯泡或激发辐射体也可以使用。辐射源可以安装滤光器, 以阻止发射辐射光谱中的某一部分。例如, 为了健康和安全原因, 属于例如 UV - C 或 UV - C 和 UV - B 范围的辐射可以被过滤掉。辐射源可以安装在固定的地方, 这样需要被辐射的物品就通过机械装置移动通过辐射源; 或者是辐射源是可移动的, 需要被辐射的物品在固化时固定不动。用紫外光固化交联时的常规充分辐射剂量范围是 80 到 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

辐射任选也可以在没有氧的情况下进行, 例如在惰性气体氛围或低氧气氛中进行。氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体都优选可以作为惰性气体使用。此外, 辐射可以通过在涂层上覆盖对辐射透明的介质下进行。它们的例子有塑料膜、玻璃或者液体比如水。

根据辐射剂量和固化条件的不同, 任选使用的引发剂的类型和浓度可以以本领域技术人员已知的方式发生变化。

固定安装的高压汞辐射源尤其优选用于固化。这时光引发剂的浓度是 0.1 到 10wt %, 特别优选 0.2 到 3.0wt %, 相对于涂料中的固体。优选用于固化这些涂料的辐照剂量是 200 到 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$, 是在 200 到 600nm 的波长范围测量的。

- 如果使用了 3.) 中可以热引发的引发剂, 则可以通过升高温度来固化。

- 通过含 NCO 成分与可以和 NCO 发生反应的成分交联来实现固化。这可以在室温或者升高温度进行, 最高升温到 150℃是有利的。7.) 中引用的化合物适合用作催化剂。在优选的固化过程中, 含 NCO 成分的反应通过升温或在温度保持不变时延长紫外辐照时间而在紫外固化(辐照)期间部分进行。红外辐照也可以用来代替升温进行固化, 或者也可以和升温结合使用。

如果通过第一个加工步骤, 优选辐射引发聚合进行(预)交联, 并通过第二个加工步骤(如 NCO-OH 的反应)进行后交联, 那么可有利地使用双固化体系。在这两个步骤之间, 涂料具有足够的稳定性以进行暂时存放和例如成型。最后的固化和所期望的稳定性将在第二个步骤得到。

本发明的粘合剂也可用作胶粘剂和密封组合物。在用紫外辐射进行固化的情况下, 所需要的使用条件是要被粘合或密封在一起的两个基质中至少有一个必须能够透过紫外光, 即它通常必须是透明的。在用电子束辐射的情况下, 必须确保对电子有足够的透过率。

适用的基质包括木材、金属、塑料、矿物质和/或预涂过的基质或是这些基质的混合基质。

本发明的粘合剂也适于作为热成型、注塑和压铸过程的固化组合物。在此将一个要被涂覆的物体放入模具中, 保留物体表面和模具间的最大间隙是 1cm, 优选小于 0.3cm。将本发明的粘合剂通过挤出机压入模具, 然后热固化和/或辐射固化。

实施例

通过湿分析法测定 NCO 的含量。

为了测量缩脲二酮、脲基甲酸酯、氨基甲酸酯和嘧二嗪三酮基团的含量, 进行了 100 MHz ^{13}C -NMR 谱的测试, 溶剂为 CDCl_3 , 驰豫延迟为 4s, 扫描 2000 次, 采集时间为 1.03 秒, 激发角为 30°。对所有羰基范围内的信号和 NCO 的信号进行了积分并对信号进行了指认: NCO $\delta(^{13}\text{C}) = 121.4$; 嘧二嗪三酮 $\delta(^{13}\text{C}) = 143.9(2\text{C})$ 和 $\delta(^{13}\text{C}) = 147.8(1\text{C})$; 脲基甲酸酯 $\delta(^{13}\text{C}) = 153.8(1\text{C})$, $155.7(1\text{C})$, 氨基甲酸酯 $\delta(^{13}\text{C}) = 156.3(1\text{C})$, 缩脲二酮 $\delta(^{13}\text{C}) = 157.1(2\text{C})$ 。根据积

分的结果得出了各种亚结构的摩尔比并换算成质量百分数。在这个过程中每个亚结构都确定了相应的分子量。为了算出质量百分数, 剩余基团的质量也要进行计算。(NCO: 42g/mol (剩余部分 42g/mol = 3CH₂), 噁二嗪三酮: 128g/mol (剩余部分 84g/mol = 6CH₂), 脲基甲酸酯: 101g/mol (剩余部分 183g/mol = 6CH₂ + CH₂CH₂-OCO-CH=CH₂, 丙烯酸羟乙酯的情况), 氨基甲酸酯: 59g/mol (剩余部分 141g/mol = 3CH₂ + CH₂CH₂-OCO-CH=CH₂, 丙烯酸羟乙酯的情况), 缩脲二酮 84g/mol (剩余部分 84g/mol = 6CH₂)).

本发明的实施例:

下面的实施例中, 所有的百分数都是质量百分数。

实施例 1

在 50℃ 将 69.54g Baymicron Oxa WM 06 (Bayer AG 商业产品) 和 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中, 20 分钟内滴加 0.1g 三乙胺、30.08g 丙烯酸 2-羟乙酯和 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。反应混合物在 50℃ 搅拌大约 3h, 开始时是常压, 一旦放出的气体开始减少 (大约 2h), 就在真空 (大约 25mbar) 下, 直到再没有气体放出。接着加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚并在 50℃ 溶解 30 分钟。用空气饱和 (4 l/h) 20 分钟。得到的产品的粘度在 23℃ 是 1185mPa · s。NCO 含量 10.9%, 噁二嗪三酮含量 = 1.3%, 脲基甲酸酯含量 19.2%, 氨基甲酸酯含量 6.5%, 缩脲二酮含量 1.0%。

实施例 2

在 60℃ 将 52.86g Baymicron Oxa WM 06 和 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入带有回流冷凝管、搅拌器和气体入口的三口烧瓶中, 并让空气流过 (每小时 1/4 烧瓶体积)。然后在 5 分钟内滴加 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 46.74g 丙烯酸 2-羟乙酯 (保持 60℃) 并再搅拌 1 小时。反应混合物冷却至 50℃ 并加入 0.1g 三乙胺 (有气体放出, 不能干扰空气的引入)。一旦放出的气体开始减少 (大约 4 小时), 在真空下 (大约 20mbar) 继续搅拌大约 2.5 小时直到没有气体放出。接着加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚并在 50℃ 溶解 30 分钟。得到的产品的粘度在 23℃ 是 8215mPa · s。NCO 含量 0.7%, 噁二嗪三酮含量 = 0.0%, 脲基甲酸酯含量 14.7%, 氨基甲酸酯含量 15.6%, 缩脲

二酮含量 0.5%。

实施例 3

在室温将 1000g Desmodur H (Bayer AG 商业产品) 加入一个带有夹套盘管冷凝器和搅拌器的三口烧瓶中并用 CO_2 饱和 2.5 小时。在继续引入 CO_2 的情况下升温至 45°C ，快速加入 1g 三正丁基膦并把混合物加热至 60°C 。监测 NCO 含量。当 $\text{NCO} < 30\%$ (大约 19 小时) 时，加入 2.76g 甲苯磺酸甲酯并在 80°C 继续搅拌 2 小时。将 1065g 粗产品 ($\text{NCO} = 28.9\%$) 通过降膜蒸发器除去单体 HDI (起始和主要的蒸发器 $120^\circ\text{C}/0.2\text{mbar}$)。产量 641g ($\text{NCO} = 16.8$)。

实施例 4

在 50°C 将 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 67.87g 实施例 3 得到的产物加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中，在 20 分钟内滴加 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.08g 三乙胺和 31.49g 丙烯酸 2-羟乙酯，滴加时要保持温度为 50°C 。在 50°C 搅拌反应混合物，开始是在常压下，一旦放出的气体开始减少 (大约 2 小时)，加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 0.001g 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基并继续在真空 (大约 25mbar) 下搅拌大约 3.5 小时直到没有气体放出为止。然后加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 0.16g 磷酸二丁酯并在 50°C 溶解 30 分钟。得到的产品的粘度在 23°C 是 $5695\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。NCO 含量 7.7%，二嗪三酮含量 = 2.58%，脲基甲酸酯含量 19.7%，氨基甲酸酯含量 7.2%，缩脲二酮含量 1.0%。

实施例 5

将 421.67g 丙烯酸 2-羟乙酯和 0.9g 氧化二丁锡加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中并加热到 110°C 。在 1 小时内加入 1077.43g ϵ -己内酯并在 110°C 继续搅拌 19 小时。得到一种羟值是 136 的一元醇。

实施例 6

在 60°C 将 778.61g Baymicron Oxa WM 06 和 2.03g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入带有回流冷凝管、搅拌器和气体导入管的三口烧瓶中。当 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶解以后，导入空气 (2l/h)。40 分钟后，加入 2.03g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、10.15g 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一-7-酮和 1205.15g 实施例 5 的产物。反应混合物开

始发泡，在 50℃ 搅拌 3 小时。然后加入 0.04g 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基并抽真空 (20mbar)。当停止放出气体后，消除真空，加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚并溶解 (30 分钟)，并继续导入空气。得到的产品的粘度在 23℃ 是 5000mPa · s。NCO 含量 4.9%，噁二嗪三酮含量 = 0.7%，脲基甲酸酯含量 11.2%，氨基甲酸酯含量 3.0%，缩脲二酮含量 0.5%。

实施例 7

将 491.91g 实施例 1 的产物、7.84g 乙二醇和 0.25g 二月桂酸二丁锡加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中，并在 50℃ 搅拌 3 小时。得到的产品的粘度在 23℃ 是 5680mPa · s。NCO 含量 8.1%，噁二嗪三酮含量 = 1.07%，脲基甲酸酯含量 17.63%，氨基甲酸酯含量 9.04%，缩脲二酮含量 0.91%。

实施例 8

将 3600g 乙酸丁酯加入高压反应釜中并加热到 165℃ (大约 2.3bar)。然后在 3 小时内计量加入 2772.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、3207.6g 甲基丙烯酸甲酯和 1663.2g 丙烯酸正丁酯的溶液。同时，在 3.5 小时计量加入 277.2g Peroxan DB (二叔丁基过氧化物, Pergan GmbH 的商业产品) 和 480g 乙酸丁酯的溶液。继续搅拌 1 小时，然后把混合物冷却到 40℃。混合物用 T5500 过滤器移出并放入容器中。

实施例 9

将 3567.88g 实施例 8 的产物、417.78g 丙烯酸、2.75g 三乙基苄基氯化铵、2.75g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.56g 2,5-二叔丁基对苯二酚和 8.17g 对甲氧基苯酚加入带有回流冷凝管、搅拌器和气体导入管的三口烧瓶中，并在通入空气的情况下加热到 90℃。经过 120 小时后冷却。得到的产品的粘度在 23℃ 是 735mPa · s。

应用实施例

将产品与多元醇按 NCO: OH 摩尔比 1:1 混合并加入 5% Irgacure 184 (Ciba 的商业产品)。然后用手工涂覆器涂覆一个金属盘 (膜的厚度大约是 60 μm)。接着在 60℃ 蒸发 5 分钟，利用紫外光进行固化 (传送带装置，一个辐射源，高压汞辐射源 80W/cm 灯长 [CK 辐射源，德国，Metzingen IST 商业产品]，辐照进行两次，传送带速度是 5m/min)。然后用丙酮往复 200 次来测试耐化学性。测试的过程是，一

块浸渍了丙酮的棉绒在大约 1 公斤的力的作用下在表面往复移动 200 次。用目视法评价所得结果。结果按等级表示（从 0 = 没有变化 到 5 = 完全破坏）。对摆测硬度也进行了测试。在热后固化（30min. 120℃）之后，重复进行了上面的测试。

实施例	催化剂	多元醇	Irgacure 184
10	5.11g 实施例 1 产物	9.13g 实施例 9 产物	0.75g
11	12.77g 实施例 2 产物	1.48g 实施例 9 产物	0.75g
12	8.84g 实施例 6 产物	5.40g 实施例 9 产物	0.75g
13	6.26g 实施例 4 产物	7.98g 实施例 9 产物	0.75g
14	6.10g 实施例 7 产物	8.15g 实施例 9 产物	0.75g

实施例	5 min 60℃和 2 × 5m/min UV		30 min 120℃	
	200 次丙酮 往复	摆测硬度	200 次丙酮 往复	摆测硬度
10	5	109	0	174
11	0	158	0	162
12	3	70	2	100
13	3	126	0	181
14	0	128	0	177

实施例	催化剂	多元醇	紫外引发剂
15	4.57g 实施例 1 的产物	9.67g Desmophen 870 A	0.75g Irgacure 184
16	4.97g 实施例 1 的产物	7.36g Desmophen 870 A 1.93g 三丙烯酸季戊四醇酯	0.75g Irgacure 184
17	4.77g 实施例 1 的产物	7.06g Desmophen 870 A 2.43g Laromer PE 44F	0.75g Irgacure 184
18	7.23g 实施例 1 的产物	7.02g Desmophen VP LS 2089	0.75g Irgacure 184
19	6.89g 实施例 1 的产物	4.68g Desmophen VP LS 2089 2.67g 三丙烯酸季戊四醇酯	0.75g Irgacure 184

	5 min 60℃和 2 × 5m/min UV		30 min 120℃	
实施例	200 次丙酮 往复	摆测硬度	200 次丙酮 往复	摆测硬度
15	5	26	5	158
16	5	56	0	170
17	5	27	0	176
18	3	57	0	184
19	0	119	0	194

实施例 20

在 50℃ 将 125.85g Baymicron Oxa WM 06 (Bayer AG 的商业产品)、97.55g Demodur N3600 和 0.3g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,在 20 分钟内滴加 0.3g 三乙胺、75.40g 丙烯酸 2-羟乙酯和 0.3g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。反应混合物在 50℃ 搅拌大约 3 小时,开始是在常压下搅拌,一旦放出的气体开始减少(大约 2 小时),则在真空下搅拌(大约 25mbar)直到没有气体放出为止。然后加入 0.1g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚并在 50℃ 溶解 30 分钟。接着用空气饱和(4 l/h) 20 分钟。得到的产品的粘度在 23℃ 是 3900mPa · s。NCO 含量是 11.3%。

实施例 21

在 50℃ 将 810.76g Baymicron Oxa WM 06 (Bayer AG 的商业产品)、11.72g 1,2-乙二醇和 1.5g 三乙胺加入带有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,在 50℃ 搅拌 1 小时。然后在 60 分钟内滴加 673.02g 丙烯酸 2-羟乙酯和 3.0g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。然后反应混合物在 50℃ 搅拌大约 3 小时,开始是在常压下搅拌,一旦放出的气体开始减少(大约 2 小时),则在真空下搅拌(大约 25mbar)直到没有气体放出为止。接着用空气饱和(4 l/h) 20 分钟。然后在 60℃ 继续搅拌直到 NCO 含量低于 0.1%。得到的产品的粘度在 23℃ 是 31500mPa·s。NCO 含量是 0.0%。