



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105051012 B

(45)授权公告日 2019.01.04

(21)申请号 201380054858.X

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22)申请日 2013.10.22

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 林柏楠 刘金辉

申请公布号 CN 105051012 A

(51)Int.Cl.

C07D 211/40(2006.01)

(43)申请公布日 2015.11.11

C07D 401/14(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 71/04(2006.01)

61/717,327 2012.10.23 US

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 4880859 A,1989.11.14,

2015.04.21

US 5739251 A,1998.04.14,

(86)PCT国际申请的申请数据

JP P2012-36253 A,2012.02.23,

PCT/US2013/066130 2013.10.22

CN 1753871 A,2006.03.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2002/0013462 A1,2002.01.31,

W02014/066358 EN 2014.05.01

CN 101225153 A,2008.07.23,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 101309945 A,2008.11.19,

地址 德国路德维希港

CN 101570075 A,2009.11.04,

(72)发明人 E·V·西茨曼 D·特鲁姆博

审查员 徐建国

M·伍德

权利要求书5页 说明书23页

(54)发明名称

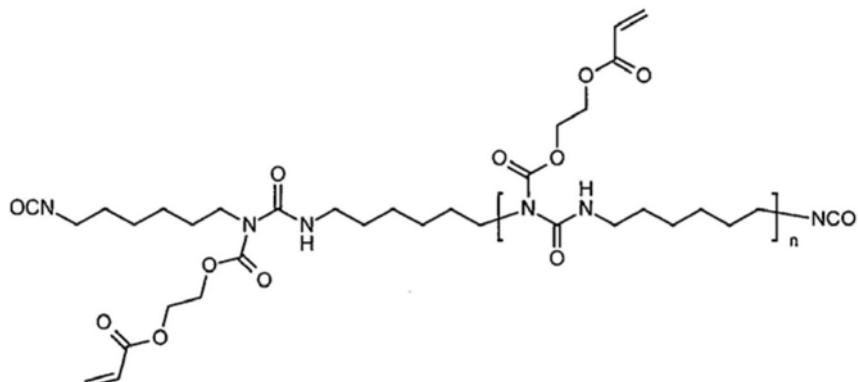
含有聚合物稳定剂基团的烯属不饱和低聚

物

(57)摘要

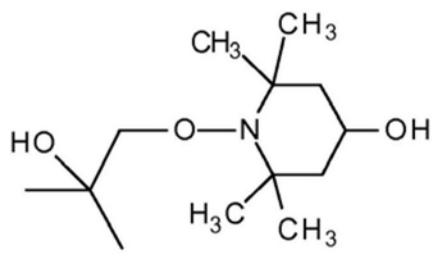
本发明公开了官能化聚脲基甲酸酯低聚物，其含有烯属不饱和基团和聚合物稳定剂基团，所述聚合物稳定剂基团是选自位阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂、抗氧化剂和二烃基羟基胺。烯属不饱和基团和聚合物稳定剂基团是经由脲基甲酸酯基团和/或氨基甲酸酯基团与聚脲基甲酸酯低聚物键接的。所述聚脲基甲酸酯低聚物可用于可固化的涂料、油墨和清漆中。本发明的聚脲基甲酸酯低聚物是衍生自a)有机多异氰酸酯、b)含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物和c)含有至少一个异氰酸酯反应性基团的聚合物稳定剂。

1. 一种低聚物, 其衍生自:

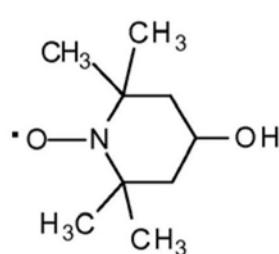


其中 $n > 1.1$,

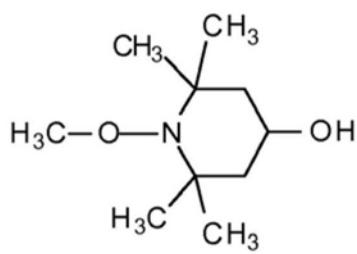
和c) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物, 并且c) 是一种或多种选自以下的化合物:H1-H11、UV1-UV7、A01-A03:



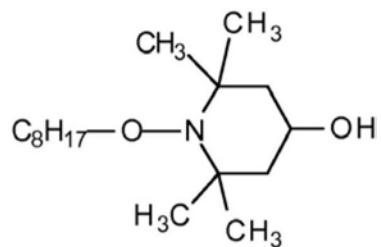
H1



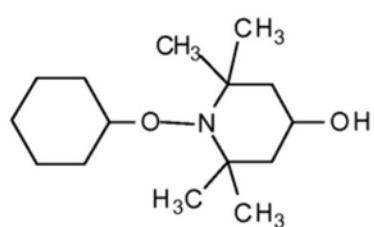
H2



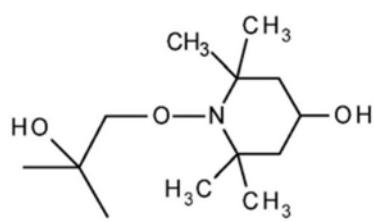
H3



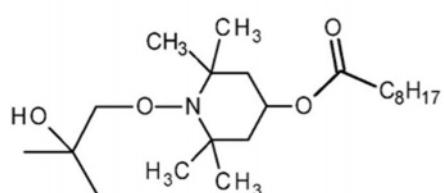
H4



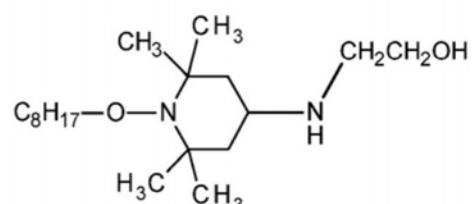
H5



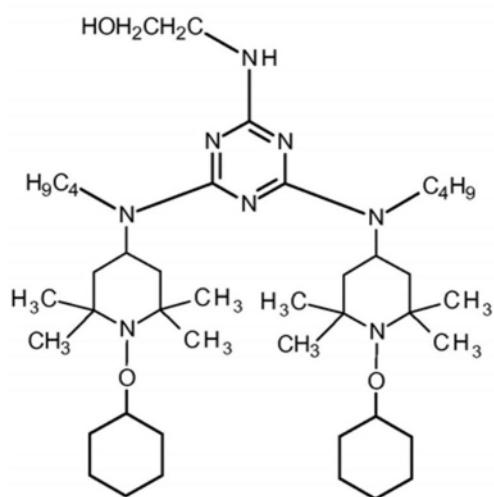
H6



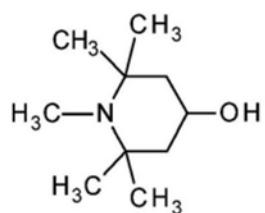
H7



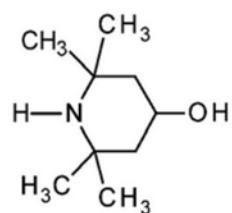
H8



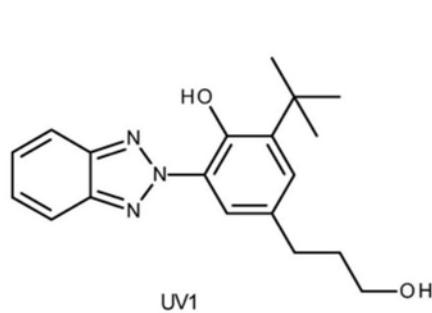
H9



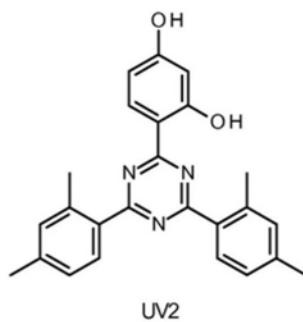
H10



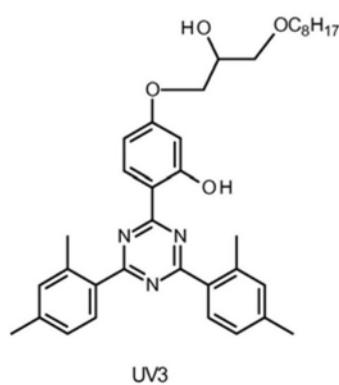
H11



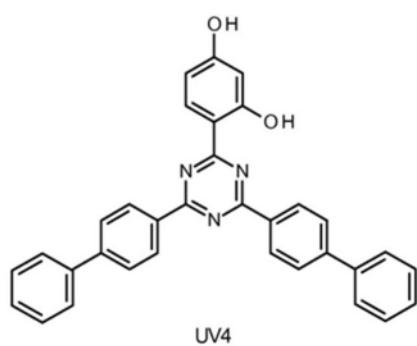
UV1



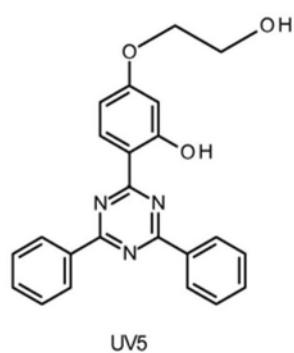
UV2



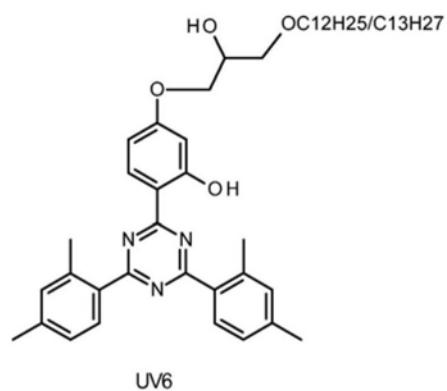
UV3



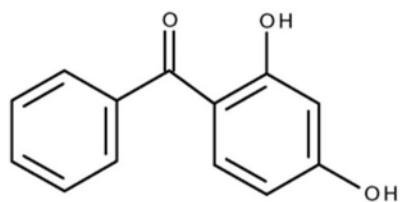
UV4



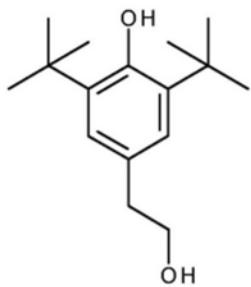
UV5



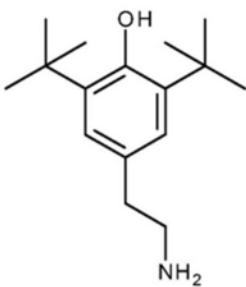
UV6



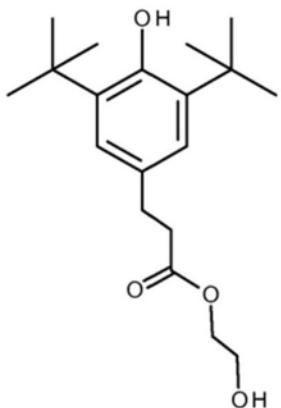
UV7



AO1



AO2



AO3

N,N-二苄基羟基胺, N,N-二乙基羟基胺, N,N-二己基羟基胺, N,N-二辛基羟基胺, N,N-双十二烷基羟基胺, N,N-双十四烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十四烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十七烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, N-甲基-N-十八烷基羟基胺和N,N-二(C₁₆-C₁₈烷基)羟基胺。

2. 根据权利要求1的低聚物,其中数均分子量是900-3000g/mol。
3. 根据权利要求1的低聚物,其中数均分子量是1000-2500g/mol。
4. 根据权利要求1的低聚物,其中数均分子量是1000-2000g/mol。
5. 一种可固化的涂料、油墨或清漆组合物,其含有根据权利要求1-4中任一项的低聚物。
6. 根据权利要求5的可固化的组合物,其还含有光引发剂。

7. 一种制备根据权利要求1的低聚物的方法,所述方法包括使a)一种或多种有机多异氰酸酯、b)一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物和c)一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物以纯形式或在合适溶剂的存在下、在合适催化剂的存在下和在合适的温度下反应,其中c)是一种或多种选自以下的化合物:H1-H11,UV1-UV7,A01-A03,N,N-二苄基羟基胺,N,N-二乙基羟基胺,N,N-二己基羟基胺,N,N-二辛基羟基胺,N,N-双十二烷基羟基胺,N,N-双十四烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十四烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十七烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺,N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺,N-甲基-N-十八烷基羟基胺和N,N-二(C₁₆-C₁₈烷基)羟基胺,其中H1-H11、UV1-UV7、A01-A03如权利要求1中所定义。

8. 根据权利要求7的方法,其中

a) 和b) 反应形成具有经由脲基甲酸酯键接的烯属不饱和基团和未反应的异氰酸酯基团的中间体,然后所述中间体与c) 反应,或

a) 和c) 反应形成具有经由脲基甲酸酯键接的聚合物稳定剂基团和未反应的异氰酸酯基团的中间体,然后所述中间体与b) 反应,或

a)、b) 和c) 在一步法中反应。

9. 根据权利要求1-4中任一项的低聚物作为可固化的粘合剂用于涂料、油墨或清漆组合物中的用途。

含有聚合物稳定剂基团的烯属不饱和低聚物

[0001] 本发明涉及含有烯属不饱和基团且含有聚合物稳定剂基团的低聚物。聚合物稳定剂例如是选自位阻胺光稳定剂 (HALS)、紫外光吸收剂 (UVA)、抗氧化剂和二烃基羟基胺。

[0002] 已经发现特定的聚合物稳定剂当与特定的可固化低聚物共价键接时具有在可固化组合物中的特别优异的性能。键接的稳定剂是高度相容性的。烯属不饱和基团和聚合物稳定剂经由脲基甲酸酯和/或氨基甲酸酯基团与低聚物键接。

[0003] 因此,本发明的目的在于低聚物化合物,其含有经由脲基甲酸酯和/或氨基甲酸酯基团键接的烯属不饱和基团以及含有一个或多个经由脲基甲酸酯和/或氨基甲酸酯基团键接的聚合物稳定剂基团。

[0004] 本发明的低聚物化合物是衍生自a) 有机多异氰酸酯, b) 含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物, 和c) 含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物。

[0005] 制备本发明低聚物化合物的方法包括使a) 至少一种有机多异氰酸酯与b) 至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物反应, 以制备具有经由脲基甲酸酯键接的烯属不饱和基团和未反应的异氰酸酯基团的中间体, 然后使所述中间体与c) 至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物反应。

[0006] 在上述两步法中的顺序也可以反转。在这种情况下, a) 将先与c) 反应以制备中间体, 然后中间体与b) 反应。在这种情况下, 中间体将含有经由脲基甲酸酯键接的聚合物稳定剂基团和未反应的异氰酸酯基团。

[0007] 或者, 本发明方法包括使a) 至少一种多异氰酸酯、b) 至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物和c) 至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物在一步法中反应, 且没有制备任何中间体。

[0008] 在两步法中, 形成含有脲基甲酸酯基团的中间体。这种中间体可以分离。含脲基甲酸酯基团的中间体含有至少一个未反应的异氰酸酯基团。所述中间体有利地含有2、3或4个异氰酸酯基团, 一般含有2个异氰酸酯基团。

[0009] 本发明低聚物的数均分子量Mn是小于10,000g/mol, 优选小于5000g/mol, 更优选小于4000g/mol, 最优选是2000g/mol或更小。优选, 数均分子量是约900-3000g/mol, 更优选约1000-2500g/mol, 最优选约1000-2000g/mol。

[0010] 术语“衍生自”表示低聚物含有这些基团作为单体单元或端基。

[0011] 在低聚物中的脲基甲酸酯基团C₂N₂H₆O₃的量通常是约3-25重量%。

[0012] 本发明的一般方法可以按照U.S专利5,739,251和6,617,413和美国申请No.13/905,514所述进行, 将其内容引入本文供参考。本发明方法可以使用其中所述的必要的催化剂和温度范围。

[0013] 本发明方法可以以纯形式进行, 或可以用合适的溶剂进行。合适的溶剂包括丙酮、异丁基甲基酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸乙氧基乙基酯和乙酸乙

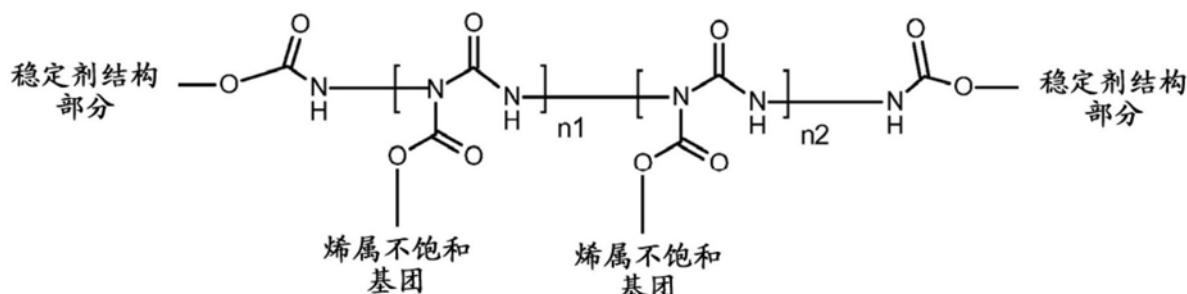
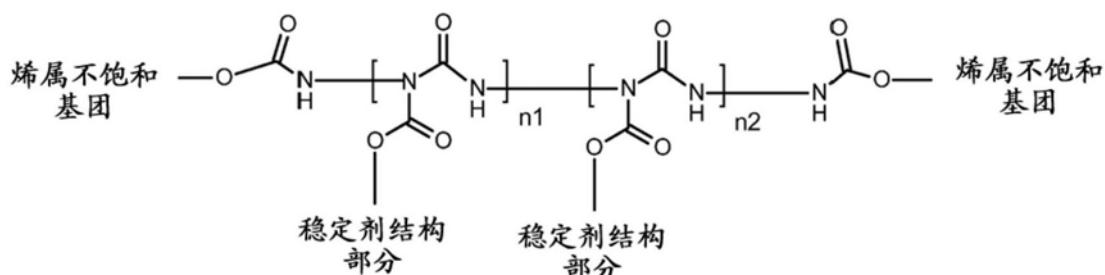
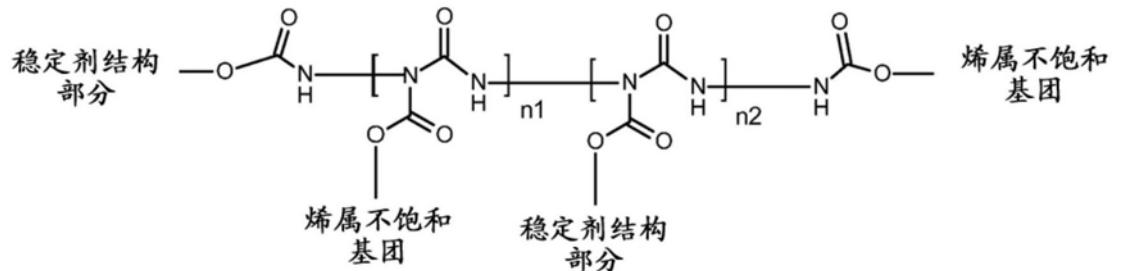
酯。

[0014] 可以使用合适的催化剂,例如金属化合物、胺化合物或铵化合物,例如乙酰基丙酮酸锌,2-乙基己酸锌,二月桂酸二正丁基锡,辛酸锌,辛酸锡(II),三乙胺,二甲基乙醇胺, N,N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基氢氧化铵,或2-乙基己酸N,N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基铵。

[0015] 约30℃至约200℃或至约160℃的温度通常用于形成脲基甲酸酯和氨基甲酸酯。

[0016] 本发明的低聚物可以视为具有以下结构之一:

[0017]



[0018] 脲基甲酸酯基团的数目通常是1、2、3、4或5。

[0019] 端基也可以是未反应的异氰酸酯基团。基团n1和n2表示1个和更多个重复单元,并且可以是0。基团n1和n2不能同时是0。本发明的低聚物化合物包含至少一个稳定剂结构部分和至少一个烯属不饱和基团。基团n1和n2可以是无规或嵌段的。

[0020] 所有异氰酸酯基团不是必须被转化成脲基甲酸酯或氨基甲酸酯基团。最后的聚脲基甲酸酯低聚物产物可以含有残余的异氰酸酯基团。

[0021] 本发明的低聚物可以含有除脲基甲酸酯、氨基甲酸酯和/或异氰酸酯基团之外的一些基团。这些基团通常是少量的,并且是异氰酸酯基团的其它可能的反应产物。

[0022] 例如,本发明的低聚物可以含有残余异氰酸酯基团,或可以含有小于0.4重量%、小于0.3重量%、小于0.2重量%或小于0.1重量%的游离异氰酸酯基团。当存在异氰酸酯基团时,低聚物用于双重固化体系中,其同时具有可固化的异氰酸酯基团和可固化的烯属不饱和基团。含有残余异氰酸酯基团的低聚物例如含有1或2个异氰酸酯基团。

[0023] 多异氰酸酯优选是具有4-20个碳原子的二异氰酸酯。例子是四亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸基(isocyanato)己烷),八亚甲基二异氰酸酯,十亚甲基二异氰酸酯,十二亚甲基二异氰酸酯,十四亚甲基二异氰酸酯,赖氨酸二异氰酸酯的衍生物,四甲基苯二甲撑二异氰酸酯,三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯,例如1,4-、1,3-或1,2-二异氰酸基环己烷,4,4'-或2,4'-二(异氰酸基环己基)甲烷,1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸基甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯),1,3-或1,4-二(异氰酸基甲基)环己烷或2,4-或2,6-二异氰酸基-1-甲基环己烷;以及芳族二异氰酸酯,例如甲苯2,4-或2,6-二异氰酸酯和它们的异构体混合物,间-或对-苯二甲撑二异氰酸酯,2,4'-或4,4'-二异氰酸基-二苯基甲烷和它们的异构体混合物,亚苯基1,3-或1,4-二异氰酸酯,1-氯亚苯基2,4-二异氰酸酯,亚萘基1,5-二异氰酸酯,二亚苯基4,4'-二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯,3-甲基二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,四甲基苯二甲撑二异氰酸酯,1,4-二异氰酸基苯,或二苯基醚4,4'-二异氰酸酯。

[0024] 有机多异氰酸酯是优选选自脂族、脂环族和芳族的二异氰酸酯,例如1,4-二异氰酸基丁烷,1,5-二异氰酸基戊烷,六亚甲基二异氰酸酯(HDI),1,11-二异氰酸基十一烷,1,12-二异氰酸基十二烷,2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷,1-二异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(IPDI,异佛尔酮二异氰酸酯),1,3-二异氰酸基环丁烷,1,3-和1,4-二异氰酸基环己烷,4,4'-二(异氰酸基环己基)-甲烷(HMDI),1,2-二(异氰酸基甲基)-环丁烷,1,3-和1,4-二(异氰酸基甲基)-环己烷,六氢-2,4-和/或-2,6-二异氰酸基甲苯,二异氰酸基甲基降冰片烷(异构体混合物),2,5-和2,6-二(异氰酸基甲基)-双环[2.2.1]庚烷,1-异氰酸基-4(3)-异氰酸基甲基-1-甲基环己烷,对-苯二甲撑二异氰酸酯,2,3-二(8-异氰酸基辛基)-4-辛基-5-己基环己烷和它们的混合物。

[0025] 优选,多异氰酸酯是IPDI、HMDI或HDI,最优选是HDI。也优选的是1,3-二(异氰酸基甲基)环己烷。

[0026] 异氰酸酯反应性基团例如是-OH、-SH、-NH₂或-NHR,其中R是具有1-4个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0027] 含有异氰酸酯反应性基团-OH、-SH、-NH₂或-NHR的化合物b)和c)称为羟基、硫代或氨基官能化合物。化合物b)和c)优选含有1-3个异氰酸酯反应性基团。

[0028] 化合物b)优选具有一个异氰酸酯反应性基团和1-3个烯属不饱和基团。

[0029] 化合物b)可以例如是α,β-不饱和羧酸与具有优选2-20个碳原子和至少两个羟基的醇形成的单酯,所述α,β-不饱和羧酸例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、丙烯酰氨基乙醇酸或甲基丙烯酰氨基乙醇酸,所述醇例如是乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇,1,1-二甲基-1,2-乙二醇,二丙二醇,三甘醇,四甘醇,五甘醇,三丙二醇,1,2-、1,3-或1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,新戊二醇,1,6-己二醇,2-甲基-1,5-戊二醇,2-乙基-1,4-丁二醇,1,4-二羟甲基环己烷,2,2-二(4-羟基环己基)丙烷,甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,三羟甲基丁烷,季戊四醇,双三羟甲基丙烷,赤藓醇,山梨醇,摩

尔质量为106-2000的聚乙二醇,摩尔重量为134-2000的聚丙二醇,摩尔重量为162-2000的聚四氢呋喃,或摩尔重量为134-400的聚1,3-丙二醇。另外,也可以使用(甲基)丙烯酸与氨基醇形成的酯或酰胺,所述氨基醇是例如2-氨基乙醇,2-(甲基氨基)乙醇,3-氨基-1-丙醇,1-氨基-2-丙醇或2-(2-氨基乙氧基)乙醇,例如2-巯基乙醇或多氨基链烷,例如乙二胺或二亚乙基三胺,或乙烯基乙酸。

[0030] 也合适的是不饱和聚醚醇或聚酯醇或聚丙烯酸酯多元醇,其平均羟基官能度为2-10。

[0031] 烯属不饱和羧酸与氨基醇形成的酰胺的例子是羟基烷基(甲基)丙烯酰胺,例如N-羟基甲基丙烯酰胺,N-羟基甲基甲基丙烯酰胺,N-羟基乙基丙烯酰胺,N-羟基乙基甲基丙烯酰胺,5-羟基-3-氧杂戊基(甲基)丙烯酰胺,N-羟基烷基巴豆酰胺,例如N-羟基甲基巴豆酰胺,或N-羟基烷基马来酰亚胺,例如N-羟基乙基马来酰亚胺。

[0032] 优选的是(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯,(甲基)丙烯酸2-或3-羟基丙基酯,1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯,1,5-戊二醇单(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯,甘油的单(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷的单(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇的单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酸酯,以及(甲基)丙烯酸2-氨基乙基酯,(甲基)丙烯酸2-氨基丙基酯,(甲基)丙烯酸3-氨基丙基酯,(甲基)丙烯酸4-氨基丁基酯,(甲基)丙烯酸6-氨基己基酯,(甲基)丙烯酸2-硫代乙基酯,2-氨基乙基(甲基)丙烯酰胺,2-氨基丙基(甲基)丙烯酰胺,3-氨基丙基(甲基)丙烯酰胺,2-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺,2-羟基丙基(甲基)丙烯酰胺,或3-羟基丙基(甲基)丙烯酰胺。特别优选的是丙烯酸2-羟基乙基酯,甲基丙烯酸2-羟基乙基酯,丙烯酸2-或3-羟基丙基酯,1,4-丁二醇单丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟基丙基酯,以及摩尔质量为106-238的聚乙二醇的单丙烯酸酯。

[0033] 在一个优选实施方案中,组分b)也可以含有来自以下物质的丙烯酰基化反应的工业混合物:三羟甲基丙烷,季戊四醇,双三羟甲基丙烷或二季戊四醇,或烷氧基化、优选丙氧基化和/或乙氧基化的、更优选乙氧基化的三羟甲基丙烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷或二季戊四醇。它们大多数是完全和不完全丙烯酰化多元醇的混合物;例如,化合物b)是来自季戊四醇的丙烯酰化反应的工业混合物,其通常具有根据DIN 53240的羟值为99-115mg KOH/g,并且主要由季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯组成,也可以含有少量的季戊四醇二丙烯酸酯。如此具有的优点是季戊四醇四丙烯酸酯不会被引入本发明低聚物中,而是同时用作反应性稀释剂。

[0034] 优选,化合物b)是选自烯丙基醇,2-羟基乙基乙烯基醚,4-羟基丁基乙烯基醚,甘油二烯丙基醚,三羟甲基丙烷二烯丙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,2-羟基乙基丙烯酸酯,2-羟基乙基甲基丙烯酸酯,聚乙二醇丙烯酸酯,聚乙二醇甲基丙烯酸酯,甘油二丙烯酸酯,甘油二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇三甲基丙烯酸酯。

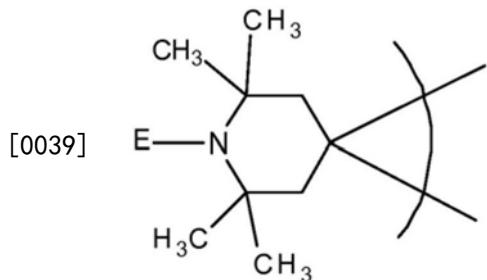
[0035] 化合物c)是选自含有异氰酸酯反应性基团的位阻胺光稳定剂(HALS)、紫外光吸收剂(UVA)、抗氧化剂和二烃基羟基胺。

[0036] 化合物c)通常具有一个异氰酸酯反应性基团和一个聚合物稳定剂基团。

[0037] HALS例如参见美国专利Nos.5,004,770,5,204,473,5,096,950,5,300,544,5,

112,890,5,124,378,5,145,893,5,216,156,5,844,026,5,980,783,6,046,304,6,117,995,6,271,377,6,297,299,6,392,041,6,376,584和6,472,456。将这些美国专利的内容引入本文供参考。

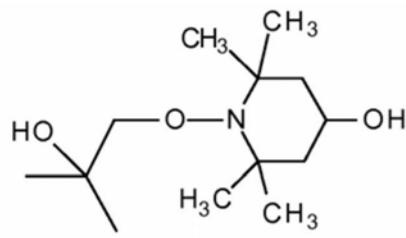
[0038] 位阻胺光稳定剂例如包含1-3个异氰酸酯反应性基团并且包含至少一个以下结构部分：



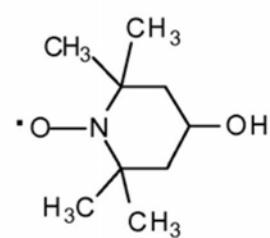
[0040] 其中E是0⁺,氢,直链或支化的C₁-C₈烷基,C₅-C₁₀环烷基,直链或支化的C₁-C₈烷氧基,C₅-C₁₀环烷氧基,2-羟基-2-甲基丙氧基,2-羟基环己氧基,2-羟基-1-苯乙氧基或乙酰氧基。

[0041] 优选,E是0⁺,氢,甲基,辛氧基,环己氧基,2-羟基-2-甲基丙氧基或乙酰氧基。

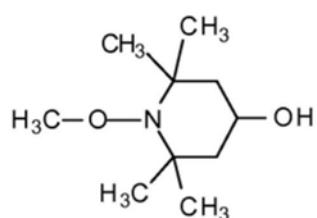
[0042] 例如,合适的位阻胺是H1-H11:



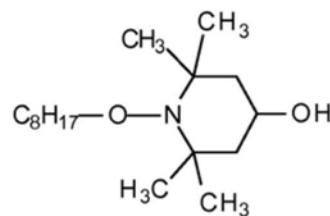
H1



H2

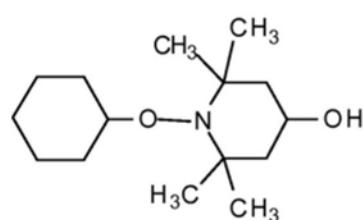


H3

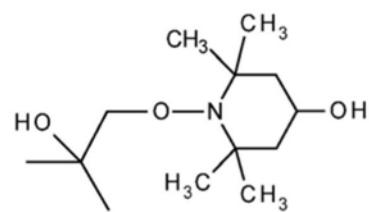


H4

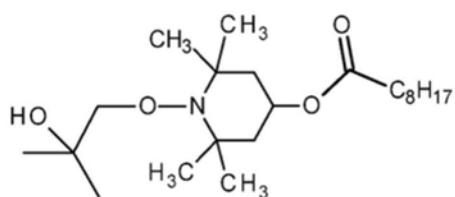
[0043]



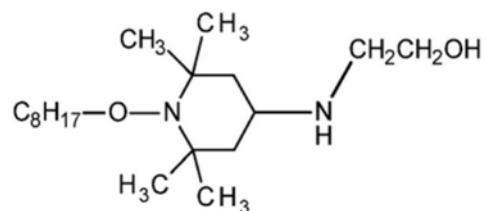
H5



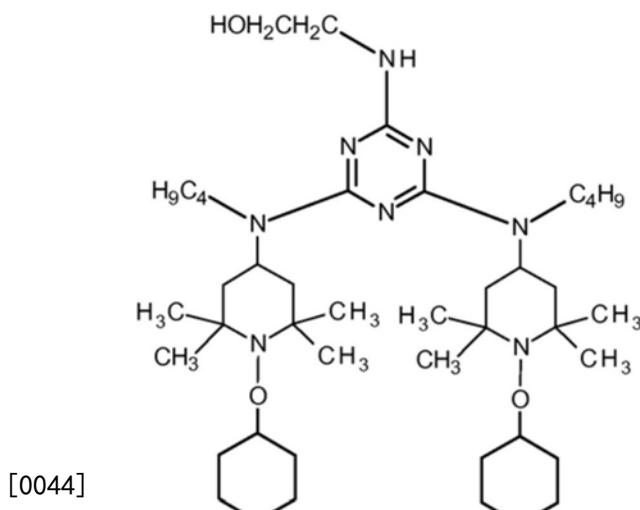
H6



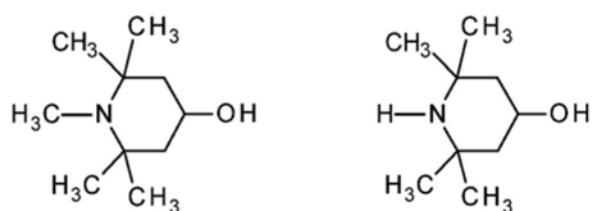
H7



H8



H9

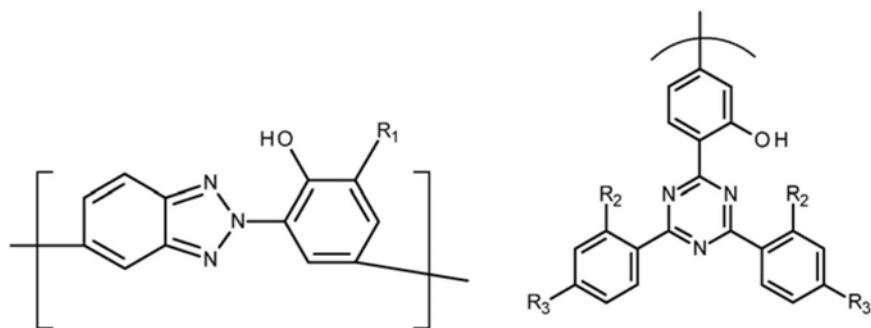


[0045] UVA例如是羟基苯基苯并三唑,参见美国专利Nos.3,004,896;3,055,896;3,072,585;3,074,910;3,189,615;3,218,332;3,230,194;4,127,586;4,226,763;4,275,004;4,278,589;4,315,848;4,347,180;4,383,863;4,675,352;4,681,905;4,853,471;5,268,450;5,278,314;5,280,124;5,319,091;5,410,071;5,436,349;5,516,914;5,554,760;5,563,242;5,574,166;5,607,987;5,977,219和6,166,218,各自将其内容引入本文供参考。

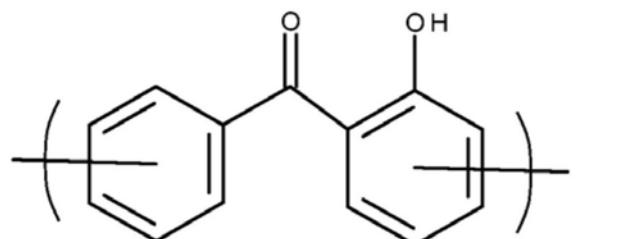
[0046] UVA也例如是三芳基-s-三嗪,参见美国专利Nos.3,843,371;4,619,956;4,740,542;5,096,489;5,106,891;5,298,067;5,300,414;5,354,794;5,461,151;5,476,937;5,489,503;5,543,518;5,556,973;5,597,854;5,681,955;5,726,309;5,736,597;5,942,626;5,959,008;5,998,116;6,013,704;6,060,543;6,242,598和6,255,483,各自将其内容引入本文供参考。

[0047] UVA也例如是羟基二苯酮,例如2,4-二羟基二苯酮或4,2',4'-三羟基二苯酮。

[0048] 紫外光吸收剂例如包含1-3个异氰酸酯反应性基团并且包含至少一个以下结构部分:



[0049]

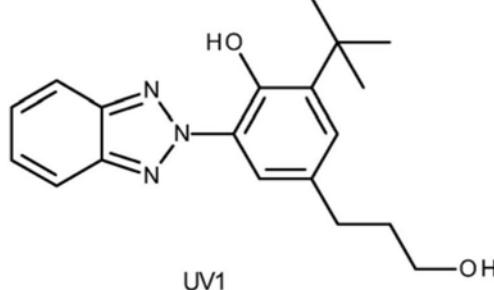


或

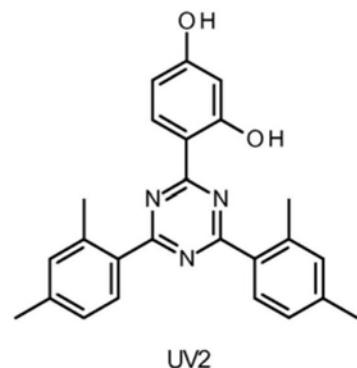
[0050] 其中R₁是氢、叔丁基或α-枯基, R₂是氢或甲基, R是氢、甲基或苯基。

[0051] 例如, 合适的UVA是UV1-UV7:

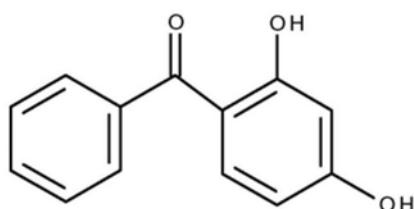
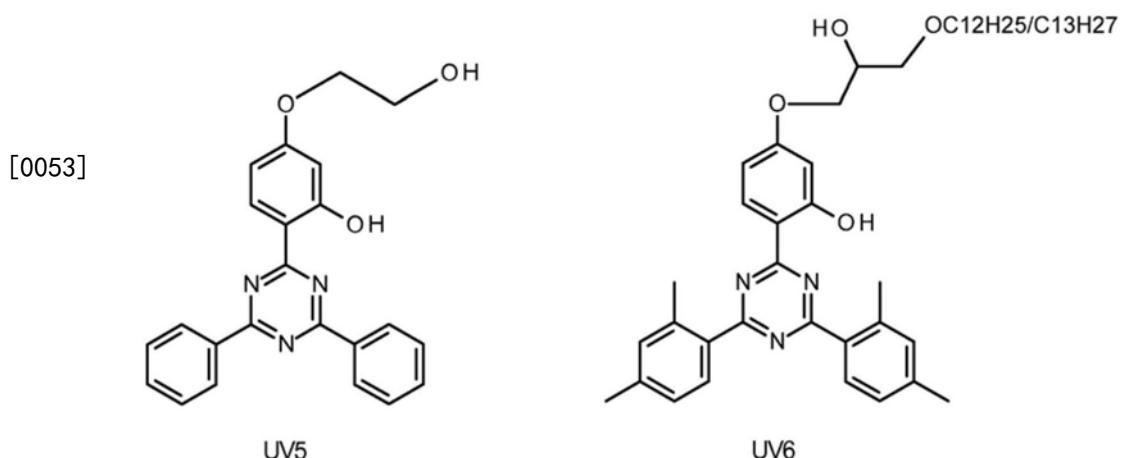
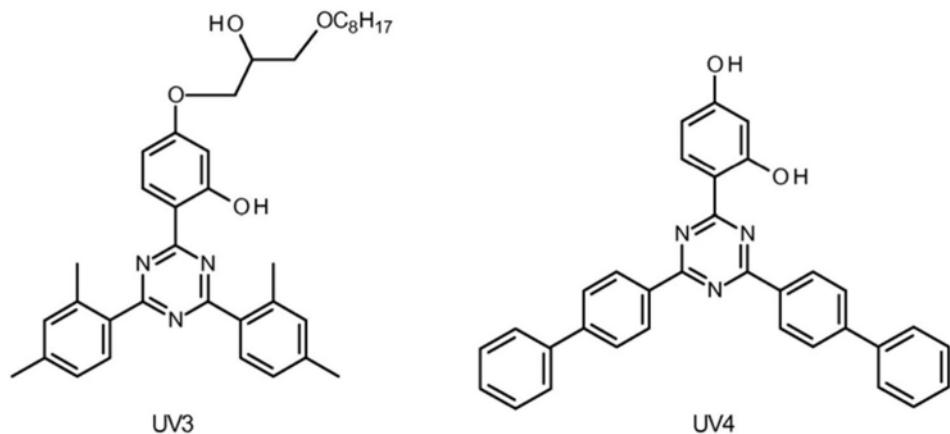
[0052]



UV1



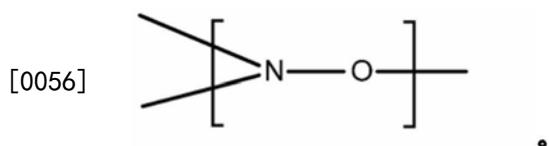
UV2



UV7

[0054] 与三唑或三嗪环相互作用的酚羟基并不是异氰酸酯反应性基团。在这种情况下，术语“含有1-3个羟基”不包括这种酚羟基。

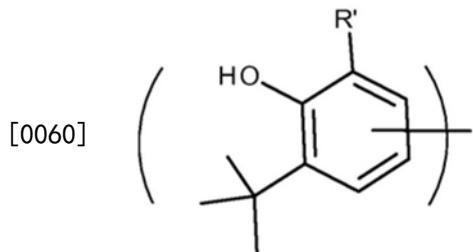
[0055] 本发明的二烃基羟基胺例如含有1-3个异氰酸酯反应性基团和含有至少一个以下结构部分：



[0057] 在二烃基羟基胺中，羟基胺中的羟基是对异氰酸酯有反应性的。

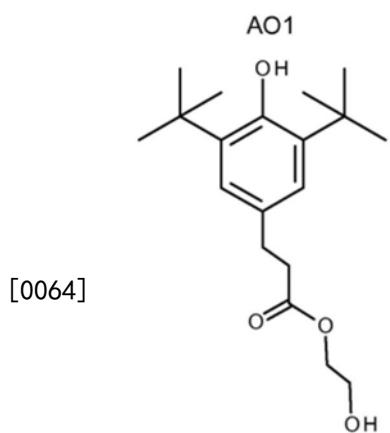
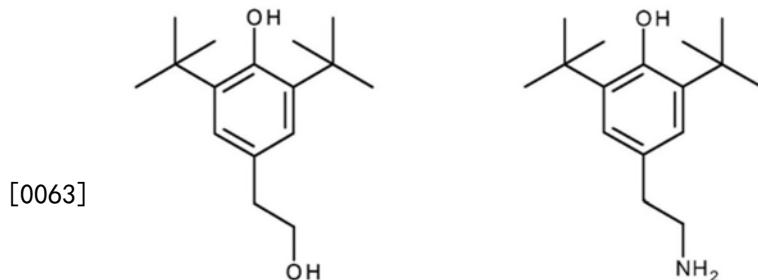
[0058] 二烃基羟基胺例如是N,N-二苯基羟基胺,N,N-二乙基羟基胺,N,N-二己基羟基胺,N,N-二辛基羟基胺,N,N-二月桂基羟基胺,N,N-双十二烷基羟基胺,N,N-双十四烷基羟基胺,N,N-双十六烷基羟基胺,N,N-双十八烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十四烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十七烷基羟基胺,N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺,N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺,N-甲基-N-十八烷基羟基胺,或N,N-二(C₁₆-C₁₈烷基)羟基胺。

[0059] 抗氧化剂例如是含有1-3个异氰酸酯反应性基团且含有一个或多个以下结构部分的位阻酚化合物：



[0061] 其中R'是甲基或叔丁基。

[0062] 例如,合适的抗氧化剂是：



AO3

AO4

[0065] 位阻酚羟基不是异氰酸酯反应性的。

[0066] 在聚合物稳定剂化合物中通常存在1、2、3或4个“结构部分”(稳定剂结构部分)。

[0067] 本发明的可固化组合物尤其是涂料、油墨或清漆。

[0068] 含有本发明低聚物的可固化组合物可以用紫外光、日光、电子束固化,或在过氧化物或偶氮化合物的存在下在升高的温度下固化,或者在环境条件下用金属催干剂在氧气或

过氧化物的存在下固化。固化也可以在合适光引发剂的存在下进行。本发明的低聚物是经由烯属不饱和基团可辐照固化的和/或可热固化的。双重固化也是可能的，其中使用上述方法以及异氰酸酯固化。异氰酸酯固化是在与特定的异氰酸酯反应性化合物接触时发生的，异氰酸酯反应性化合物例如是水、醇或胺。

[0069] 含有本发明低聚物的组合物用于涂覆任何类型的基材，例如木材、塑料、皮革、纸、织物、玻璃、陶瓷、石膏、砖石、金属或水泥。它们可以通过包括喷涂、铺展涂布、流体流延、流延、浸涂和辊涂的方法施用。涂料可以是透明或着色的。

[0070] 合适的基材优选包括聚酰胺，聚乙烯，聚丙烯，聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯，聚苯乙烯，纸，纸板，卡纸板，塑料涂覆的纸，塑料涂覆的纸板，塑料涂覆的卡纸板，铝，以及铝涂覆的聚合物膜。

[0071] 基材优选包括聚乙烯、聚丙烯、聚酯、纸和卡纸板。

[0072] 本发明的低聚物可以是在涂料、油墨和清漆中的唯一粘合剂，或可以含有额外的可固化性烯属不饱和化合物或粘合剂。

[0073] 额外的可固化性烯属不饱和化合物含有可自由基聚合的基团，例如优选(甲基)丙烯酸酯基团，更优选丙烯酸酯基团。

[0074] 额外的烯属不饱和化合物优选是多官能的(多于一个可自由基聚合的双键)的可聚合化合物。

[0075] 在本文中，(甲基)丙烯酸表示甲基丙烯酸或丙烯酸，优选丙烯酸。

[0076] 多官能的可聚合化合物优选是多官能的(甲基)丙烯酸酯，其带有至少2个、优选2-10个、更优选3-6个、非常优选3-4个(甲基)丙烯酸酯基团、优选丙烯酸酯基团。

[0077] 多官能的可聚合化合物的例子是乙二醇二丙烯酸酯，1,2-丙二醇二丙烯酸酯，1,3-丙二醇二丙烯酸酯，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二丙烯酸酯，1,5-戊二醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，1,8-辛二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，1,1-、1,2-、1,3-和1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯，1,2-、1,3-或1,4-环己二醇二丙烯酸酯，双丙二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，双三羟甲基丙烷三丙二醇二丙烯酸酯五-或六丙烯酸酯，季戊四醇的三丙烯酸酯或四丙烯酸酯，甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，以及以下物质的二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯：糖醇例如山梨醇、甘露醇、双甘油、苏糖醇、赤藓醇、核糖醇(戊五醇)、阿拉伯糖醇(阿糖醇)、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇或益寿糖，或聚酯多元醇，聚醚多元醇，摩尔质量为162-2000的聚THF，摩尔质量为134-1178的聚1,3-丙二醇，摩尔质量为106-898的聚乙二醇；以及环氧基四丙烯酸酯二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯，聚酯(甲基)丙烯酸酯，聚醚(甲基)丙烯酸酯，聚氨酯(甲基)丙烯酸酯，或聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯，其也可以任选地被一种或多种胺改性。

[0078] 将这里提到的美国专利、美国公布的专利申请和美国专利申请中的内容引入本文供参考。

[0079] 术语“一个”、“一个或多个”和“至少一个”是可互换使用的。

[0080] 具体而言，公开了以下实施方案。

[0081] 实施方案1. 一种低聚物，其含有一个或多个经由脲基甲酸酯基团和/或氨基甲酸酯基团键接的烯属不饱和基团和含有一个或多个经由脲基甲酸酯基团和/或氨基甲酸酯基团键接的聚合物稳定剂基团，所述聚合物稳定剂基团是选自位阻胺光稳定剂、紫外光吸收

剂、抗氧化剂和二烃基羟基胺。

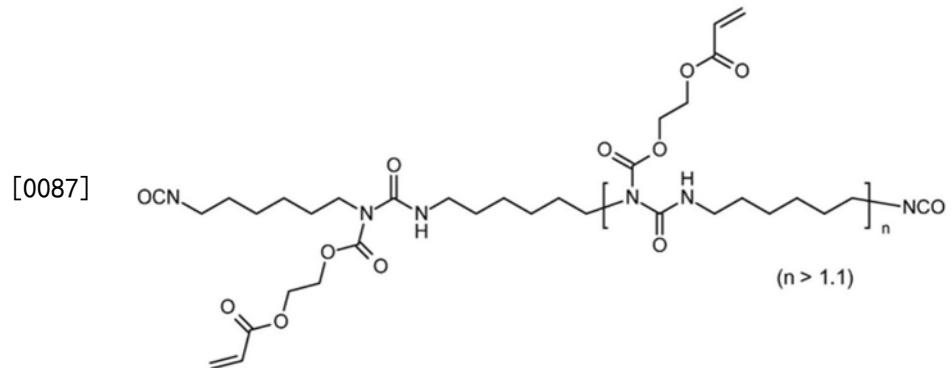
[0082] 实施方案2. 根据实施方案1的低聚物, 其是衍生自a) 一种或多种有机多异氰酸酯, b) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物和c) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物。

[0083] 实施方案3. 根据实施方案1的低聚物, 其是衍生自:a) 一种或多种选自以下的多异氰酸酯:1,4-二异氰酸基丁烷,1,5-二异氰酸基戊烷,1,6-二异氰酸基己烷(HDI),1,11-二异氰酸基十一烷,1,12-二异氰酸基十二烷,2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷,1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(IPDI),1,3-二异氰酸基环丁烷,1,3-和1,4-二异氰酸基环己烷,4,4'-二(异氰酸基环己基)-甲烷(HMDI),1,2-二(异氰酸基甲基)-环丁烷,1,3-和1,4-二(异氰酸基甲基)-环己烷,六氢-2,4-和/或-2,6-二异氰酸基甲苯,二异氰酸基甲基降冰片烷(异构体混合物),2,5-和2,6-二(异氰酸基甲基)-双环[2.2.1]庚烷,1-异氰酸基-4(3)-异氰酸基甲基-1-甲基环己烷,对-苯二甲撑二异氰酸酯和2,3-二(8-异氰酸基辛基)-4-辛基-5-己基环己烷;

[0084] b) 一种或多种选自以下的化合物:烯丙基醇,2-羟基乙基乙烯基醚,4-羟基丁基乙烯基醚,甘油二烯丙基醚,三羟甲基丙烷二烯丙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,2-羟基乙基丙烯酸酯,2-羟基乙基甲基丙烯酸酯,聚乙二醇丙烯酸酯,聚乙二醇甲基丙烯酸酯,甘油二丙烯酸酯,甘油二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,和季戊四醇三甲基丙烯酸酯;和

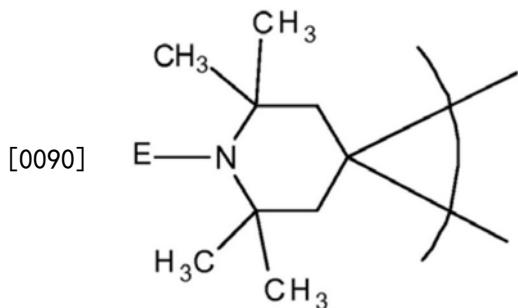
[0085] c) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团的聚合物稳定剂,其选自位阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂、抗氧化剂和二烃基羟基胺。

[0086] 实施方案4. 根据实施方案2的低聚物,其衍生自:



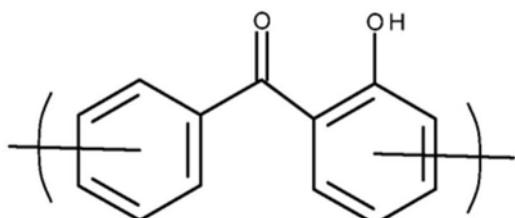
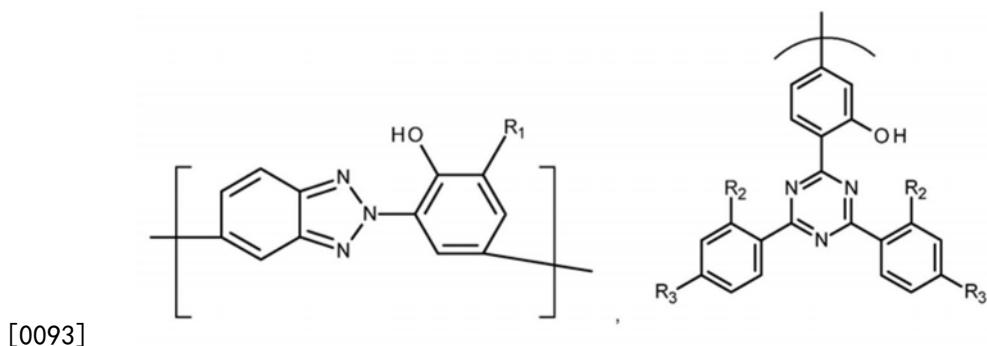
[0088] 和c) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个聚合物稳定剂基团的化合物。

[0089] 实施方案5. 根据实施方案2、3或4的低聚物,其衍生自c) 一种或多种含有1-3个异氰酸酯反应性基团和一个或多个以下结构部分的位阻胺光稳定剂:



[0091] 其中E是0⁺，氢，直链或支化的C₁-C₈烷基，C₅-C₁₀环烷基，直链或支化的C₁-C₈烷氧基，C₅-C₁₀环烷氧基，2-羟基-2-甲基丙氧基，2-羟基环己氧基，2-羟基-1-苯乙氧基或乙酰氧基。

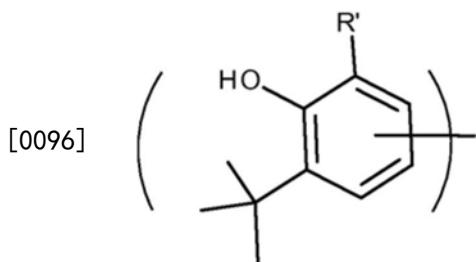
[0092] 实施方案6.根据实施方案2、3或4的低聚物,其衍生自c)一种或多种含有1-3个异氰酸酯反应性基团和一个或多个以下结构部分的紫外光吸收剂:



或

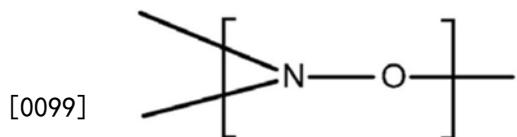
[0094] 其中R₁是氢、叔丁基或α-枯基, R₂是氢或甲基, R₃是氢、甲基或苯基。

[0095] 实施方案7. 根据实施方案2、3或4的低聚物, 其衍生自c)一种或多种含有1-3个异氰酸酯反应性基团和一个或多个以下结构部分的抗氧化剂:

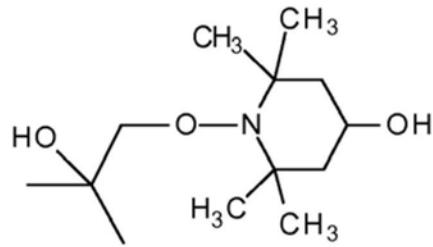


[0097] 其中R'是甲基或叔丁基。

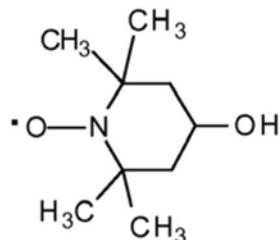
[0098] 实施方案8. 根据实施方案2、3或4的低聚物, 其衍生自c)一种或多种含有1-3个异氰酸酯反应性基团和一个或多个以下结构部分的二烃基羟基胺:



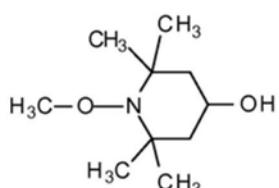
[0100] 实施方案9. 根据实施方案2、3或4中任一项的低聚物, 其衍生自c)一种或多种选自以下的化合物:H1-H11、UV1-UV7、A01-A04:



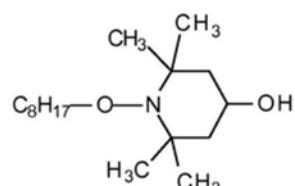
H1



H2

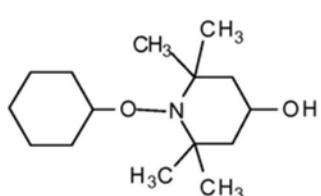


H3

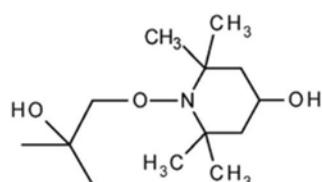


H4

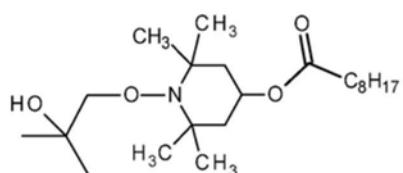
[0101]



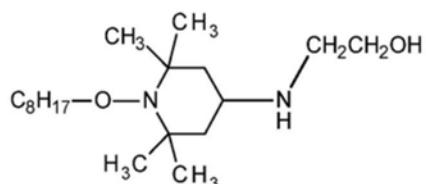
H5



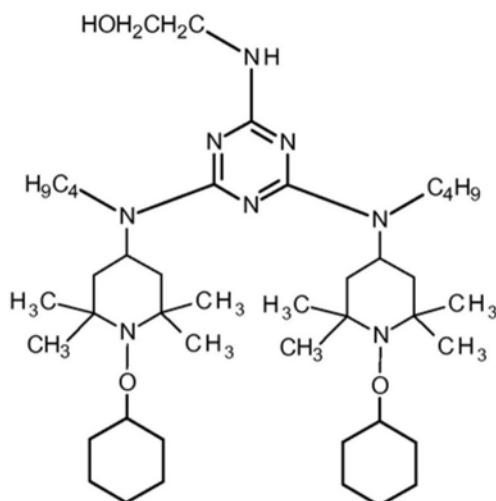
H6



H7

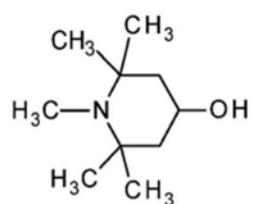


H8

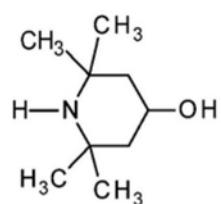


H9

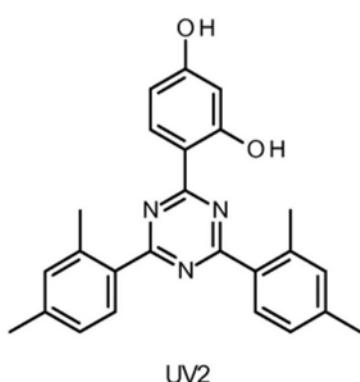
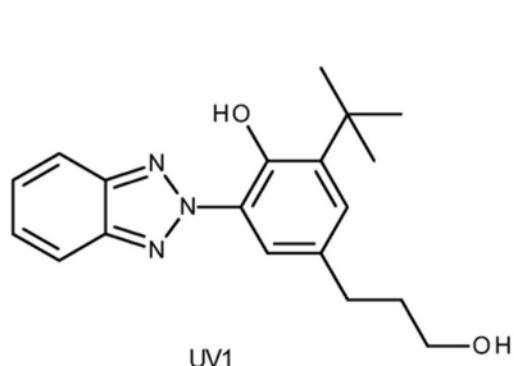
[0102]

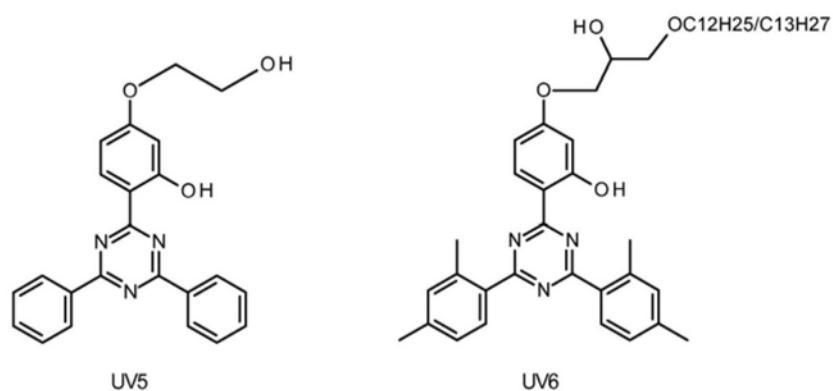
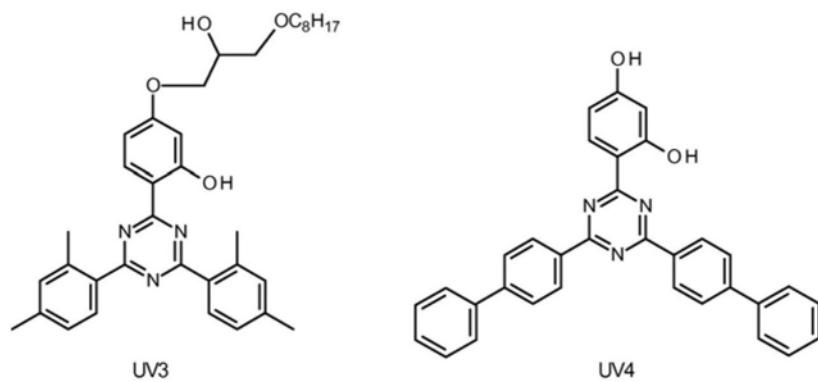


H10

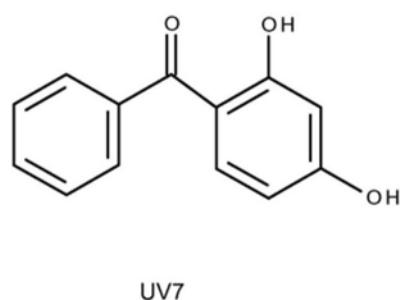


H11

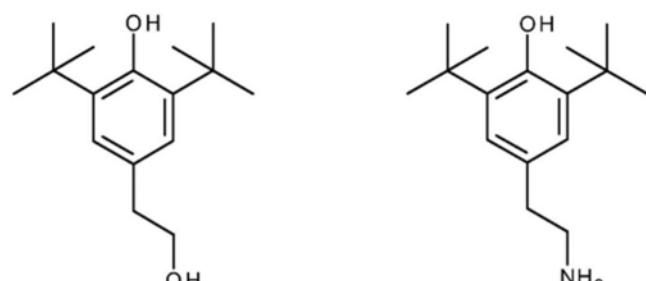




[0103]

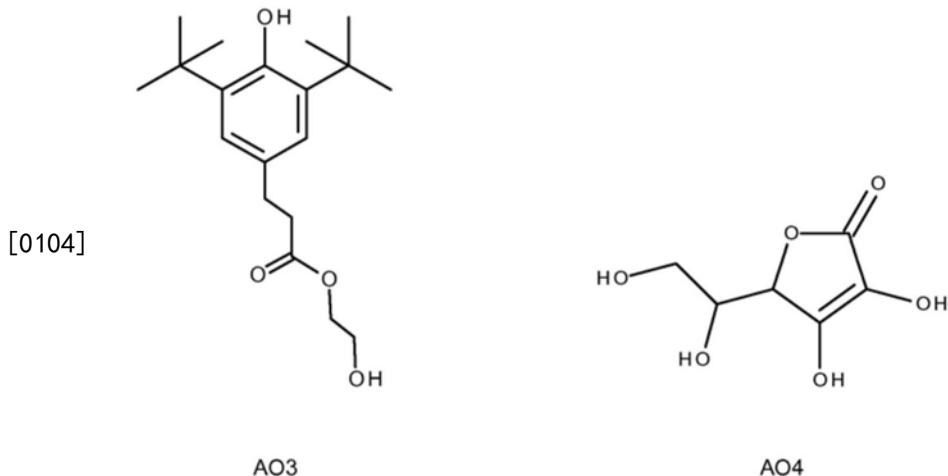


UV7



AO1

AO2



[0105] N,N-二苄基羟基胺, N,N-二乙基羟基胺, N,N-二己基羟基胺, N,N-二辛基羟基胺, N,N-二月桂基羟基胺, N,N-双十二烷基羟基胺, N,N-双十四烷基羟基胺, N,N-双十六烷基羟基胺, N,N-双十八烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十四烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十七烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, N-甲基-N-十八烷基羟基胺和N,N-二(C₁₆-C₁₈烷基)羟基胺。

[0106] 实施方案10. 根据前述实施方案中任一项的低聚物, 其中数均分子量是约900-3000g/mol, 优选约1000-2500g/mol, 更优选约1000-2000g/mol。

[0107] 实施方案11. 一种可固化的涂料、油墨或清漆组合物, 其含有根据前述实施方案中任一项的低聚物。

[0108] 实施方案12. 根据权利要求11的可固化的组合物, 其还含有光引发剂。

[0109] 实施方案13. 一种制备根据实施方案1-10的低聚物的方法, 所述方法包括使a) 一种或多种有机多异氰酸酯、b) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个烯属不饱和基团的化合物和c) 一种或多种含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个选自位阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂、抗氧化剂和二烃基羟基胺的聚合物稳定剂基团的化合物以纯形式或在合适溶剂的存在下、在合适催化剂的存在下和在合适的温度下反应。

[0110] 实施方案14. 根据实施方案13的方法, 其中

[0111] a) 和b) 反应形成具有经由脲基甲酸酯键接的烯属不饱和基团和未反应的异氰酸酯基团的中间体, 然后所述中间体与c) 反应; 或

[0112] a) 和c) 反应形成具有经由脲基甲酸酯键接的聚合物稳定剂基团和未反应的异氰酸酯基团的中间体, 然后所述中间体与b) 反应; 或

[0113] a)、b) 和c) 在一步法中反应。

[0114] 实施方案15. 根据实施方案1-10中任一项的低聚物作为可固化的粘合剂用于涂料、油墨或清漆组合物中的用途。

[0115] 以下实施例更具体地描述本发明。除非另有说明, 份数和百分比都是按重量计。

[0116] 实施例 S1 含有聚合物稳定剂基团的可固化低聚物

[0117] 烯属不饱和脲基甲酸酯中间体是根据美国专利No.5,739,251的实施例1制备的, 其中使用1,6-六亚甲基二异氰酸酯和三羟甲基丙烷二烯丙基醚。中间体产物进一步与UV5反应以制备本发明的最终低聚物。

[0118] 重复进行上述实施例, 其中用以下物质代替UV5: 用选自H1-H11的羟基官能HALS,

用选自UV1-UV4和UV6的羟基官能UVA,用选自A01-A04的抗氧化剂,以及用二苄基羟基胺、二己基羟基胺、二乙基羟基胺和N,N-二(C₁₆-C₁₈烷基)羟基胺,和用不同聚合物稳定剂的混合物。

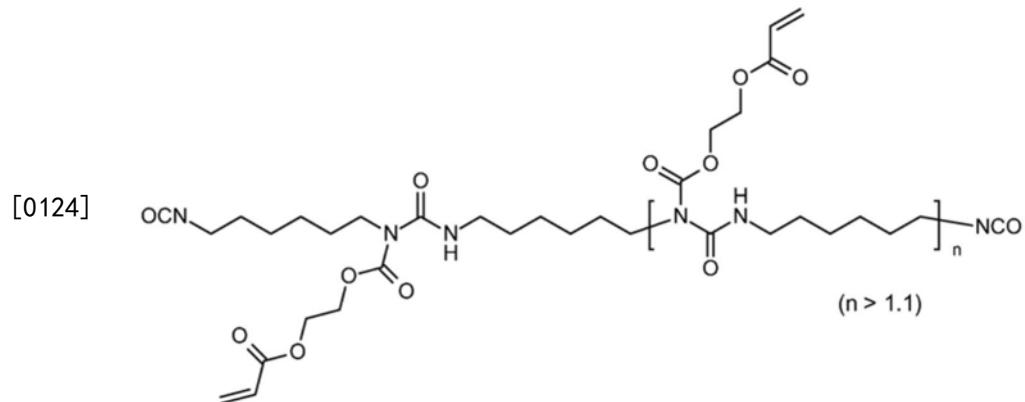
[0119] 重复进行上述实施例,其中使用IPDI和HMDI代替HDI。

[0120] 重复进行上述实施例,其中代替三羟甲基丙烷二烯丙基醚,使用选自以下的化合物:2-羟基乙基乙烯基醚,4-羟基丁基乙烯基醚,甘油二烯丙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,2-羟基乙基丙烯酸酯,2-羟基乙基甲基丙烯酸酯,聚乙二醇丙烯酸酯,聚乙二醇甲基丙烯酸酯,甘油二丙烯酸酯,甘油二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇三甲基丙烯酸酯。

[0121] 重复进行上述实施例,其中异氰酸酯先与羟基官能HALS和/或UVA反应,然后与含有羟基和至少一个烯属不饱和基团的组分反应。

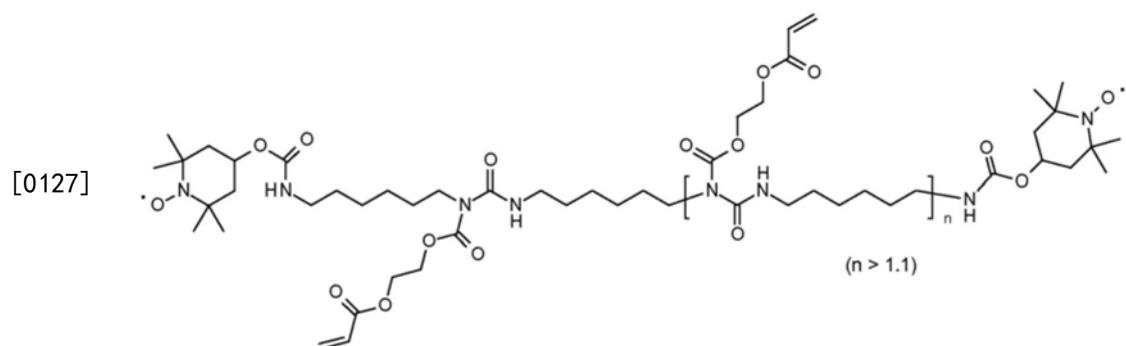
[0122] 重复进行上述实施例,其中使各组分在一步法中反应,也就是说在一个步骤中一起加入所有组分,并且使它们反应以制备最终产物,且没有制备具有未反应的异氰酸酯基团的中间体脲基甲酸酯。

[0123] 在以下制备实施例中,所用的异氰酸酯官能中间体脲基甲酸酯是:



[0125] NCO含量是约14.5-15.5重量%。

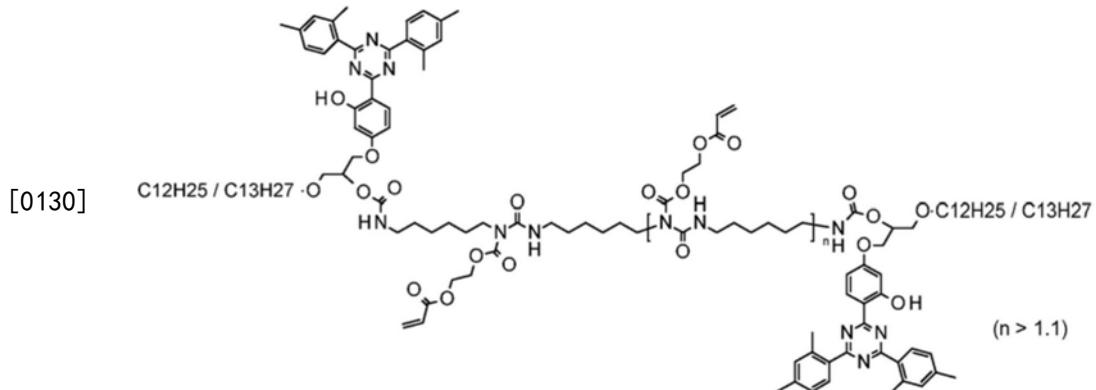
[0126] 实施例 S2 含有位阻胺光稳定剂基团的可固化低聚物



[0128] 将156.1份(约0.279摩尔,约0.557摩尔的NCO基团)的异氰酸酯官能中间体脲基甲酸酯、94.75份(0.557摩尔)的位阻胺H2、300份的乙酸乙酯和0.3份的催化剂(二月桂酸二正丁基锡)加入反应烧瓶中,并使温度升高到35℃。然后,将反应内容物在2小时内加热到60-65℃,此时NCO值降低到<0.8%,此时加入相对于残余NCO计算的相等量的乙醇,并且继续反应直到NCO值降低到0。将溶剂汽提出去,并且排出所需的产物。所需的产物是作为浅橙色的

粘性油(245克)回收的,其玻璃化转变温度为-2.1℃。凝胶渗透色谱测得数均分子量是1318克/摩尔,重均分子量是2025克/摩尔。位阻胺光稳定剂是与低聚物共价键接的。

[0129] 实施例 S3 含有UV光吸收剂基团的可固化低聚物

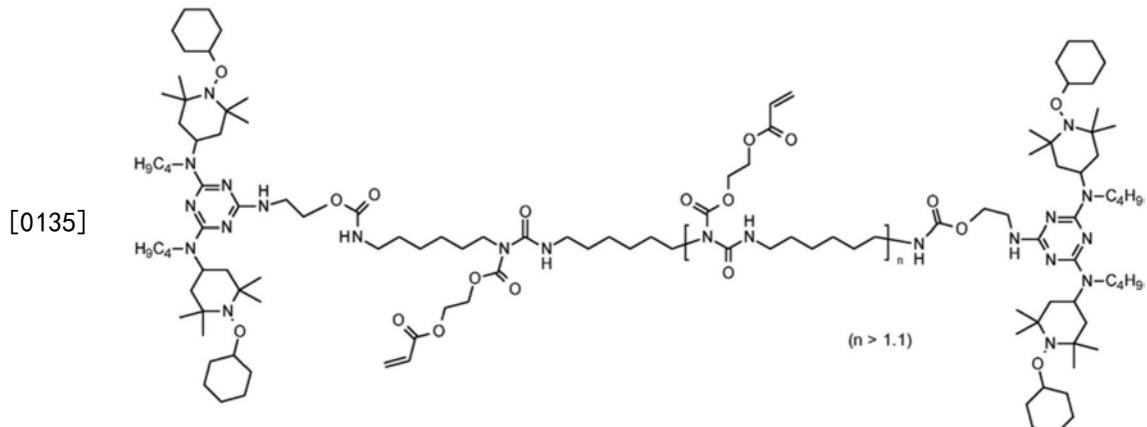


[0131] 将58.7份(约0.105摩尔,约0.210摩尔的NCO基团)中间体脲基甲酸酯、132.1份(0.205摩尔)的UV6混合物、100份的乙酸乙酯和0.24份的催化剂(二月桂酸二正丁基锡)加入反应烧瓶中,并使温度升高到40-45℃。然后,将反应内容物在4小时内加热到50-55℃,此时NCO值降低到<0.8%,此时加入相对于残余NCO计算的相等量的乙醇,并且继续反应直到NCO值降低到0。将溶剂汽提出去,并且排出所需的产物。所需的产物是作为浅黄色的粘性油(180克)回收的,其玻璃化转变温度为-8.9℃。凝胶渗透色谱测得数均分子量是1600克/摩尔,重均分子量是3900克/摩尔。UV吸收剂是与低聚物共价键接的。

[0132] 实施例 S4 含有UV光吸收剂基团的可固化低聚物

[0133] 重复进行实施例S3,其中使用404.2份(约0.714摩尔,约1.428摩尔的NCO基团)的中间体脲基甲酸酯、782.9份(1.21摩尔)的UV吸收剂混合物、200份的乙酸乙酯、6.0份的IRGASTAB UV22稳定剂和1.0份的催化剂(二月桂酸二正丁基锡)。将反应物加入反应烧瓶中,并使温度升高到60-65℃。然后,将反应内容物在1小时内加热到80-85℃,此时NCO值降低到<0.8%,此时加入相对于残余NCO计算的相等量的正丁醇,并且继续反应直到NCO值降低到0。将溶剂汽提出去,并且排出所需的产物。所需的产物是作为浅黄色的粘性油(1120克)回收的。凝胶渗透色谱测得数均分子量是1760克/摩尔,重均分子量是2445克/摩尔。UV吸收剂混合物是与低聚物共价键接的。

[0134] 实施例 S5 含有位阻胺光稳定剂基团的可固化低聚物



[0136] 将347.5份(约0.62摩尔,约1.24摩尔的NCO基团)的中间体脲基甲酸酯、936.1份

(1.24摩尔)的位阻胺H9、200份的乙酸乙酯、6.0份的IRGASTAB UV22稳定剂和0.92份的催化剂(二月桂酸二正丁基锡)加入反应烧瓶中,并使温度升高到50–55℃。然后,将反应内容物在1小时内加热到70–75℃,此时NCO值降低到<0.8%,此时加入相对于残余NCO计算的相等量的正丁醇,并且继续反应直到NCO值降低到0。将溶剂汽提出去,并且排出所需的产物。所需的产物是作为浅黄色的粘性油(1202克)回收的。位阻胺光稳定剂是与低聚物共价键接的。

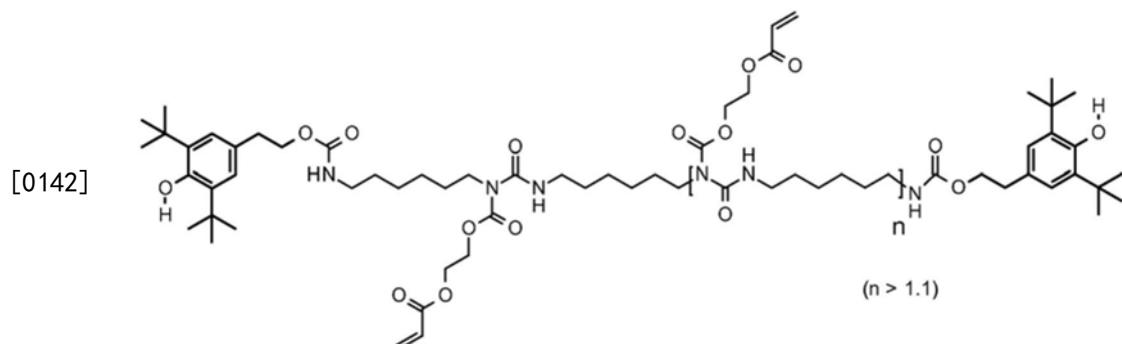
[0137] 实施例 S6 含有位阻胺光稳定剂基团的可固化低聚物

[0138] 重复进行实施例S5,其中使用107份(约0.191摩尔,约0.382摩尔的NCO基团)的中间体脲基甲酸酯、288.2份(0.381摩尔)的位阻胺H9、300份的乙酸乙酯和0.4份的催化剂(二月桂酸二正丁基锡)。将反应物加入反应烧瓶中,并使温度升高到约35℃。然后,将反应内容物在1小时内加热到60–65℃,此时NCO值降低到<0.8%,此时加入相对于残余NCO计算的相等量的乙醇,并且继续反应直到NCO值降低到0。通过蒸馏除去溶剂,并且回收所需的产物。所需的产物是作为浅黄色的粘性油(342克)回收的。位阻胺光稳定剂是与低聚物共价键接的。

[0139] 实施例 S7 含有聚合物稳定剂基团的可固化低聚物

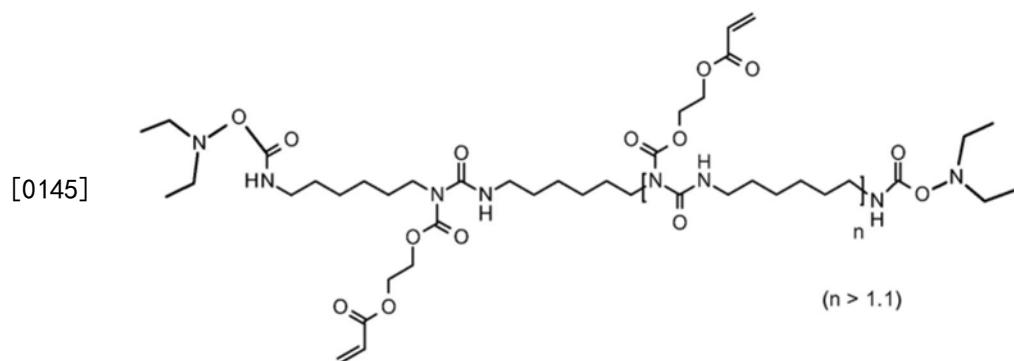
[0140] 重复进行实施例S2–S6,其中代替位阻胺或UVA,使用A01、A02、A03、A04(抗坏血酸)、H3、H6、H10、H11、二苄基羟基胺、二乙基羟基胺和二己基羟基胺。

[0141] 所用的A02的结构是:



[0143] 位阻酚羟基不是异氰酸酯反应性的。

[0144] 所用的二乙基羟基胺的结构是:



[0146] 实施例 A1 溶解度

[0147] 将上述产物加入溶剂和/或单体中,并在LAU振动器上在环境温度下振动。检测溶解度,并显示如下。

[0148]

溶剂	实施例S4	实施例S6
1	>90%	>73%
2	92%	68%
3	80%	约50%

[0149] 溶剂1:乙酸乙酯

[0150] 溶剂2:丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0151] 溶剂3:三羟甲基丙烷乙氧基化物的三丙烯酸酯(平均3.5乙氧基化)

[0152] 在上述浓度下,所有样品是透明的。这表明这些低聚物是可溶性的和相容性的,这是十分有利的。这些化合物可以容易地聚合形成聚合物。

[0153] 实施例A2涂覆固化

[0154] 制备62.77份的脂族聚氨酯丙烯酸酯(LAROMER LR 8987)、6.30份的本发明实施例S4(在乙酸乙酯中的73.0重量%固体)和5.28份的本发明实施例S6(在乙酸乙酯中的92.3重量%固体)的溶液。向17.46份的此溶液中加入0.83份的光引发剂(IRGACURE 2022,4.54重量%)。使用伯德棒将此溶液按照2微米的湿膜厚度涂覆到Leneta遮盖力卡纸上,并使用Heraeus Noblelight Fusion UV体系型号Model DRS-10/12QN进行光固化,其配备有具有可调节功率和传送器设置的V&D灯。结果如下所示。硬度是在通过两次之后的摆锤式摆动测定。UV强度是对于单次通过的情况的J/cm²。

[0155]

V+D灯泡的功率%	UV强度	硬度
100	1.681	74
50	0.473	62
30	0.154	27*

[0156] 传送器速度是46ft/分钟.*在通过仅仅一次之后的硬度。

[0157] 实施例 A3 丙烯酸酯键的转化

[0158] 制备82.96份的脂族聚氨酯丙烯酸酯(LAROMER LR 8987)、7.50份的低聚物S4(在乙酸乙酯中的73.0重量%固体)、5.00份的低聚物S6(在乙酸乙酯中的92.3重量%固体)和4.54份光引发剂(IRGACURE 2022,4.54重量%)的溶液。使用伯德棒将此溶液按照2微米的湿膜厚度涂覆到Leneta遮盖力卡纸上,并使用Heraeus Noblelight Fusion UV体系型号Model DRS-10/12QN进行光固化,其配备有具有可调节功率和传送器设置的V&D灯。通过FT-IR检测双键转化的百分比。结果如下所示。传送器速度是46ft/分钟。UV强度是J/cm²。

[0159]

UV强度	丙烯酸酯的转化%
0	0
0.154	58.4
0.473	76.2
0.946	72.9
1.41	81.3
2.82	83.7

[0160] 实施例 A4 在萃取后保留的UVA百分比

[0161] 制备82.96份的脂族聚氨酯丙烯酸酯(LAROMER LR 8987)、7.50份的本发明实施例S4(在乙酸乙酯中的73.0重量%固体)、5.00份的本发明实施例S6(在乙酸乙酯中的92.3重量%固体)和4.54份光引发剂(IRGACURE 2022,4.54重量%)的溶液。使用伯德棒将此溶液按照2微米的湿膜厚度涂覆到Leneta遮盖力卡纸上,并使用Heraeus Noblelight Fusion UV体系型号Model DRS-10/12QN进行光固化,其配备有具有可调节功率和传送器设置的V&D灯。将从上述配制剂制备的膜在四氢呋喃(THF)中浸泡24小时。通过检测所述膜在THF萃取之前和之后的UV吸收率测定被保留的UV吸收剂百分比。结果如下所示。UV强度是J/cm²。传送器速度是46ft/分钟。

[0162]

UV强度	被保留的UV吸收剂百分比
0	0
0.154	72.0
0.473	84.1
0.946	87.8
2.82	95.5

[0163] 当UV吸收剂与所得聚合物主链共价键接时,极少的UV吸收剂通过萃取除去。相反,当UV6本身替代在配制剂中的低聚物S4并且此配制剂以相似方式光固化时,超过90%的UV吸收剂通过萃取被除去。当分子不是与基质共价键接时,其可以从基质迁移出来并进入环境。未键接的分子能从食品包装或食品包装标签迁移到食品中。

[0164] 实施例 A5 丙烯酸酯键的转化

[0165] 制备以下配制剂,并检测在不同功率设置情况下的丙烯酸酯键转化的百分比(反应形成聚合物)。

[0166]

组分	配制剂1	配制剂2
LAROMER 8987	82.96份	82.96份
IRGACURE 2022	4.54份	4.54份
低聚物S6	5.00份	5.00份
UV6	----	7.50份
低聚物S4	7.50份	----

[0167] 使用伯德棒将这些溶液按照2微米的湿膜厚度涂覆到Leneta遮盖力卡纸上,并使用Heraeus Noblelight Fusion UV体系型号Model DRS-10/12QN进行光固化,其配备有具有可调节功率和传送器设置的V&D灯。所有膜的湿膜厚度是2微米。通过FT-IR检测双键(丙烯酸酯)转化的百分比,并显示如下。传送器速度是46ft/分钟。UV强度是J/cm²。

[0168]

UV强度	配制剂1	配制剂2
0	0	0
0.11	53	21
0.49	81	49

1.52	86	67
[0169] 此实施例证明了不具有丙烯酸酯官能度的UV吸收剂实际上阻碍了配制剂的光固化,这是一个显著的缺点。		