



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101372528 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200810146325. 5

CN 1746245 A, 2006. 03. 15, 权利要求 1-20.

(22) 申请日 2008. 08. 25

CN 1934154 A, 2007. 03. 21, 权利要求 1-10.

(30) 优先权数据

审查员 时钢印

102007040240. 8 2007. 08. 25 DE

(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 M·路德威格 W·费希尔

H·库泽夫斯基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/08(2006. 01)

C08G 18/18(2006. 01)

C08G 18/67(2006. 01)

C08L 75/16(2006. 01)

C09D 175/16(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0079660 A1, 2006. 04. 13, 权利要求
1-10.

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

含有可光化固化基团的低粘度脲基甲酸酯的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及含有可光化固化基团的低粘度脲基甲酸酯的制备方法。本发明涉及多异氰酸酯的低粘度反应产物的制备方法,所述多异氰酸酯含当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的活化基团。

1. 制备辐射固化脲基甲酸酯的方法,所述辐射固化脲基甲酸酯的残余单体含量小于 0.5 重量%并且 NCO 含量小于 1 重量%,该方法包括:

1) 通过使以下物质进行反应制备具有辐射固化基团的含 NCO- 基团的氨基甲酸酯:

A) 一种或多种含异氰酸酯基团的化合物,

B) 一种或多种羟基官能的化合物,其含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,即辐射固化基团,和

C) 任选的含有 NCO- 反应性基团的进一步的化合物;

D) 任选地,在催化剂的存在下

2) 同时或随后,在以下物质的存在下,不进一步加入含异氰酸酯基团的化合物,使所述具有辐射固化基团的含 NCO 基团的氨基甲酸酯反应:

E) 辛酸锌,和,

F) 叔胺,

A) 中化合物的 NCO 基团与 B) 和如果使用的的话 C) 中化合物的 OH 基团的比例为 1.45 : 1.0 至 1.1 : 1.0,

其中所述叔胺包含至少九个碳原子,且不含有其它的官能度。

2. 根据权利要求 1 的制备辐射固化脲基甲酸酯的方法,其中组分 A) 包含选自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、4,4' - 二异氰酸根合二环己基甲烷及它们的混合物的化合物。

3. 根据权利要求 1 的制备辐射固化脲基甲酸酯的方法,其中组分 B) 包含选自(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯及它们的混合物的化合物。

4. 根据权利要求 1 的制备辐射固化脲基甲酸酯的方法,其中 A) 中化合物的 NCO 基团与 B) 和如果使用的的话 C) 中化合物的 OH 基团的比例为 1.35 : 1.0 至 1.3 : 1.0。

5. 根据权利要求 1 的制备辐射固化脲基甲酸酯的方法,其中脲基甲酸酯化反应进行到反应产物的 NCO 含量低于 0.2 重量%。

6. 由根据权利要求 1 的方法得到的辐射固化脲基甲酸酯。

7. 包含根据权利要求 6 的辐射固化脲基甲酸酯的组合物,该组合物选自涂料、涂料材料、粘合剂、印刷油墨、铸模树脂、牙用料、胶料、光致抗蚀剂、立体光刻系统、用于复合材料的树脂和密封剂。

8. 涂料组合物,其包含

a) 一种或多种根据权利要求 6 的辐射固化脲基甲酸酯,

b) 任选的一种或多种含游离或被保护的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,其不含当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,

c) 任选的不同于 a) 中那些的其它化合物,其含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,且任选含有游离或被保护的 NCO 基团,

d) 任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯反应性化合物,

e) 一种或多种引发剂,

f) 任选的溶剂,和

g) 任选的助剂和添加剂。

9. 用从根据权利要求 6 的辐射固化脲基甲酸酯得到的涂料涂覆的基材。

含有可光固化基团的低粘度脲基甲酸酯的制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请按 35U. S. C. § 119(a)-(d) 要求于 2007 年 8 月 25 日提交的德国专利申请 102007040240.8 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及多异氰酸酯的低粘度反应产物的制备方法,所述多异氰酸酯含有当暴露于光化辐射 (actinic radiation) 时通过聚合反应的烯属不饱和活化基团,涉及它们的制备方法,还涉及它们在涂料材料中的用途。

背景技术

[0004] 通过诸如 UV 光、IR 辐射的光化辐射或电子束对携带活化双键的涂料系统的固化是工业上已知并应用了的。这是涂料技术中最快速的固化方法之一。基于此原理的涂料组合物因而被称为辐射或光固化或可固化系统。

[0005] 环境和经济方面对现代涂料系统的要求是,对于粘度调整,应当尽量少使用或根本不使用有机溶剂,因此希望使用已经是低粘度的涂料原料。为此目的长时期以来一直已知的是具有脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯,尤其是如 EP-A0 682 012 所描述。

[0006] 在工业上这些物质是通过使单羟基或多羟基醇与大量过量的脂族和 / 或脂环族二异氰酸酯进行反应制备的 (参见 GB-A994 890、EP-A0 000 194 或 EP-A0 712 840)。这接下来要借助于低压蒸馏去除未反应的二异氰酸酯。根据 DE-A198 60 041,这一步也可以用具有活化双键的 OH 官能化合物进行,例如丙烯酸羟烷基酯,尽管对于特别低单体含量的产品制备中会出现困难。由于蒸馏步骤需在最高为 135°C 的温度下进行,为了能够充分降低残余异氰酸酯的含量 (残余单体按重量计 <0.5%),因此即使在纯化过程期间,在热引发下双键可通过聚合发生反应,这意味着不再可能获得理想的产品。

[0007] 低单体含量的含脲基甲酸酯的聚氨酯基辐射固化粘结剂的制备描述在 EP-A0 867 457 和 US-A5 739 251 中。然而这些粘结剂不携带活化双键,代之的是携带非反应性的烯丙基醚基团 (结构 $R-O-CH_2-CH=CH_2$)。因此需要添加引入所需 UV 反应性的反应性稀释剂 (丙烯酸的低分子量酯)。

[0008] 一直不乏从异氰酸酯衍生物而不是氨基甲酸酯和异氰酸酯间接制备脲基甲酸酯的尝试。例如,EP-A 0 825 211 描述了由氧杂二嗪三酮类 (oxadiazinetrienes) 合成脲基甲酸酯结构的方法,尽管其中没有提到含活化双键的辐射固化衍生物。向辐射固化系统特定情况的变换描述在 W02004/033522 中。

[0009] 另一种途经是打开脲二酮类 (uretdiones) (参见 Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419 以及 US-A20030153713) 以得到脲基甲酸酯结构,其也已成功地变换到辐射固化系统 (W02005/092942)。

[0010] 这两种途径均需要高等级的基本材料为起始原料,并且只会导致富含副产物的脲

基甲酸酯产品。

[0011] US5 777 024 描述了通过使携带活化双键的羟基官能单体与脲基甲酸酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯的异氰酸酯基团进行反应制备低粘度的辐射固化脲基甲酸酯。经由脲基甲酸酯基团连接的基团是饱和的,因此任何可能的较高官能度是必然的。

[0012] EP-B694 531 描述了含有辐射固化基团的亲水化 (hydrophilicized) 脲基甲酸酯的多阶段制备方法。不过在该情况下,首先制备 NCO 和丙烯酸酯官能的氨基甲酸酯,其在添加进一步的 NCO 和丙烯酸酯官能的氨基甲酸酯之后被亲水化并随后被脲基甲酸酯化。对于脲基甲酸酯化的工艺温度,所记载的温度为 100-110°C。

[0013] 最后,EP-A1 645 582 中介绍了一种方法,该方法从简单的二异氰酸酯出发,通过与羟基官能的丙烯酸酯的反应,不需要产物的蒸馏,得到低粘度的脲基甲酸酯。然而,此方法的一个缺点在于,只有使用很难获得的铵盐才能达到令人满意的反应速度。此外,所描述的产品的粘度也不及可通过例如 EP-A 0 825 211 中所描述的方法得到的脲基甲酸酯的粘度低。

[0014] 因此本发明的目的是要提供这样的一种方法,采用此方法可以提供如 EP-A1 645 582 中所描述的那样具有较低粘度且可通过光化辐射交联的脲基甲酸酯(辐射固化脲基甲酸酯),其可以通过更容易获得的基本材料得到。

[0015] 从 EP-A1 645 582 出发,现已发现,通过使用作为催化剂的辛酸锌与叔胺的组合,可以制备出这种特别低粘度的辐射固化脲基甲酸酯。EP-A1 645 582 中只描述了仅使用一个组分作为催化剂。尽管事实上 EP-A1 645 582 同样涉及低粘度脲基甲酸酯问题,但 EP-A1 645 582 同样地没有能描述通过使所述两种化合物组合可以若干倍地降低粘度。

发明内容

[0016] 本发明因此提供一种辐射固化脲基甲酸酯 (radiation-curingallophanates) 的制备方法,所述辐射固化脲基甲酸酯的残余单体含量小于 0.5 重量%, NCO 含量小于 1 重量%,该方法包括:

[0017] 1) 通过使以下物质反应制备具有辐射固化基团的含 NCO 基团的氨基甲酸酯:

[0018] A) 一种或多种含异氰酸酯基团的化合物,

[0019] B) 一种或多种羟基官能的化合物,其含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团 (which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation) (辐射固化基团),和

[0020] C) 任选的含有 NCO- 反应性基团的进一步的化合物;

[0021] D) 任选地,在催化剂的存在下

[0022] 2) 在以下物质的存在下,不进一步加入含异氰酸酯基团的化合物,同时或随后使具有辐射固化基团的含 NCO 基团的氨基甲酸酯发生反应:

[0023] E) 辛酸锌,和,

[0024] F) 叔胺,

[0025] A) 中化合物的 NCO 基团与 B) 和如果使用的話 C) 中化合物的 OH 基团的比例为 1.45 : 1.0 至 1.1 : 1.0。

- [0026] 本发明进一步提供一种涂料组合物,其包含
- [0027] a) 一种或多种可由本发明的方法得到的辐射固化脲基甲酸酯,
- [0028] b) 任选的一种或多种含游离或被保护的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,其不含当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,
- [0029] c) 任选的不同于 a) 中那些的其它化合物,其含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,且任选含有游离或被保护的 NCO 基团,
- [0030] d) 任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯反应性化合物,
- [0031] e) 一种或多种引发剂,
- [0032] f) 任选的溶剂,和
- [0033] g) 任选的助剂和添加剂。

具体实施方式

[0034] 当在组分 F) 中使用包含至少九个碳原子且不含进一步官能度的叔胺时,本发明的方法是有利的。

[0035] 当 A) 中组分存在六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和 / 或 4,4' - 二异氰酸根合二环己基甲烷时,本发明的方法是有利的。

[0036] 当在组分 B) 中存在 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯和 / 或 (甲基) 丙烯酸羟丁酯时,本发明的方法是有利的。

[0037] 当 A) 中化合物的 NCO 基团与 B) 和如果使用的话 C) 中化合物的 OH 基团的比例为 1.35 : 1.0 至 1.3 : 1.0 时,本发明的方法是有利的。

[0038] 当脲基甲酸酯化进行到最终产物的 NCO 含量低于 0.2 重量%时,本发明的方法是有利的。

[0039] 本发明进一步提供可由本发明方法得到的辐射固化脲基甲酸酯。

[0040] 本发明进一步提供可由本发明方法得到的辐射固化脲基甲酸酯在制备涂料、涂料材料、粘合剂、印刷油墨、铸模树脂、牙用料 (dental compounds)、胶料 (sizes)、光致抗蚀剂、立体光刻系统 (stereolithography system)、用于复合材料的树脂和密封剂中的用途。

[0041] 本发明进一步提供用涂料涂覆的基材,所述的涂料是使用可由本发明方法得到的辐射固化脲基甲酸酯获得的。

[0042] 优选 A) 中化合物的 NCO 基团与 B) 和如果使用的话 C) 中化合物的 OH 基团的比例为 1.43 : 1.0 至 1.2 : 1.0,更优选为 1.35 : 1.0 至 1.3 : 1.0。

[0043] 合适的含异氰酸酯的化合物 A) 包括芳族、脂族和脂环族多异氰酸酯。合适的多异氰酸酯为数均分子量低于 800g/mol 的式 $Q(NCO)_n$ 的化合物,其中 n 为 2 至 4 的数, Q 为芳族 C_6-C_{15} 烃基、脂族 C_4-C_{12} 烃基或脂环族 C_6-C_{15} 烃基。例如以下系列的二异氰酸酯是适宜的: 2,4-/2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)、三异氰酸根合壬烷 (TIN)、萘二异氰酸酯 (NDI)、4,4' - 二异氰酸根合 - 二环己基甲烷、3- 异氰酸根合甲基 -3,3,5- 三甲基环己基异氰酸酯 (异佛尔酮二异氰酸酯 = IPDI)、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、2- 甲基五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基 - 六亚甲基二异氰酸酯 (THDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4- 二异氰酸根合环己烷、4,4' - 二异氰酸根合 -3,3' - 二甲基二环己基甲烷、2,2- 二 (4- 异氰酸根合环己基) 丙烷、3- 异氰酸根合甲

基-1-甲基-1-异氰酸根合-环己烷(MCI)、1,3-二异氰酸根合-4-甲基环己烷、1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷和 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-m-或-p-亚二甲苯基二异氰酸酯(TMxDI)以及这些化合物构成的混合物。

[0044] 同样适合作为含异氰酸酯的化合物 A) 的是上述异氰酸酯自身或彼此间进行反应形成脲二酮类或异氰脲酸酯类的反应产物。作为例子可以提到的有**Desmodur®** N3300、**Desmodur®** N3400 或 **Desmodur®** N3600 (均来自 Bayer Material Science, Leverkusen, DE)。

[0045] 进一步适合作为含异氰酸酯的化合物 A) 的是上述异氰酸酯与其它异氰酸酯反应性化合物进行反应形成预聚物的反应产物。这种异氰酸酯反应性化合物尤其是多元醇, 例如诸如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和多羟基醇。作为多元醇, 可以使用相对高分子量的羟基化合物, 以及使用少量低分子量的羟基化合物。

[0046] 组分 A) 的化合物可以相应地直接引入到本发明的方法当中, 或者可以在实施本发明的方法之前, 由任意的前体开始经初步反应进行制备。

[0047] 作为组分 A) 优选是使用单体二异氰酸酯。特别优选使用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) 和 / 或 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷, 非常特别优选使用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

[0048] 光化辐射是指: 电磁辐射、电离辐射, 尤其是电子束、UV 辐射, 还有可见光 (Roche Lexikon Medizin, 第 4 版; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999)。

[0049] 对于本发明的目的而言, 当曝露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团 (辐射固化基团) 为乙烯基醚、马来酰基、富马酰基、马来酰亚胺、二环戊二烯基、丙烯酰胺、丙烯酸类和甲基丙烯酸类基团, 优选考虑乙烯基醚、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团, 更优选为丙烯酸酯基团。

[0050] 组分 B) 的含羟基化合物的合适例子有: (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯, 单(甲基) 丙烯酸聚环氧乙烷酯 (如 PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), 单(甲基) 丙烯酸聚环氧丙烷酯 (如 PPA6/PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), 单(甲基) 丙烯酸聚环氧烷酯 (如 PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), 聚(ϵ -己内酯) 单(甲基) 丙烯酸酯, 例如 Tone **M100®** (Dow, Schwalbach, DE), (甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯, (甲基) 丙烯酸 4-羟丁酯, 羟丁基乙烯基醚, (甲基) 丙烯酸 3-羟基-2,2-二甲基丙基酯, 羟基官能的单、二或可能的话更高级的丙烯酸酯, 例如二(甲基) 丙烯酸甘油酯、二(甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基) 丙烯酸季戊四醇酯或五(甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯, 这些可以通过使诸如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇的多羟基 (任选烷氧基化) 醇进行反应而得到。

[0051] 同样也适合作为 B) 的成分的是由含有双键的酸与任选含有双键的环氧化合物进行反应所得到的醇, 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。

[0052] 另外同样可以使用由任选不饱和的酸酐与任选含有丙烯酸酯基团的羟基化合物和环氧化合物进行反应所得到的不饱和醇。作为例子, 存在马来酸酐与 (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。

[0053] 特别优选组分 B) 的化合物对应于上述的种类且具有 0.9 至 1.1 的 OH 官能度。

[0054] 优选使用(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯。非常特别优选丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯。

[0055] 除了组分 B) 的 OH 官能不饱和化合物以外,在本发明的方法当中也可以使用进一步的化合物 C),所述化合物 C) 不同于 B) 的化合物且包含 NCO- 反应性基团,例如 OH、SH 或 NH。

[0056] 这些例如可以是含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团的 NH 或 SH 官能化合物。

[0057] 作为组分 C),另外还可以使用暴露于光化射线时是非反应性的化合物,例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和多羟基醇,以影响产品的性能。作为多元醇,可以使用相对高分子量的羟基化合物,以及使用少量低分子量的羟基化合物。

[0058] 相对高分子量的羟基化合物包括聚氨酯化学中常见的羟基聚酯、羟基聚醚、羟基聚硫醚、羟基聚缩醛(hydroxy polyacetals)、羟基聚碳酸酯、二聚体脂肪醇和 / 或酯酰胺,每个的平均分子量为 400 至 8000g/mol,优选平均分子量为 500 至 6500g/mol 的那些。优选的相对高分子量的羟基化合物是羟基聚醚、羟基聚酯和羟基聚碳酸酯。

[0059] 可以使用的低分子量多羟基化合物为通常在聚氨酯化学中常见的多元醇,分子量为 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(羟甲基)环己烷、二(羟甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或 1,4- 二(2- 羟乙氧基)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、双酚 A、四溴双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6- 己三醇、1,2,4- 丁三醇、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基葡萄糖苷(methyl glycoside) 和 4,3,6- 二脱水己糖醇(4,3,6-dianhydro hexitols)。

[0060] 合适的聚醚多元醇为在聚氨酯化学中常见的聚醚,例如四氢呋喃、氧化苯乙烷、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或环氧氯丙烷的,尤其是环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的加成化合物或混合加成化合物,使用二至六价的起始物分子制备,所述的起始物分子例如水或上述的多元醇或含 1- 至 4-NH 键的胺。优选的是含平均 2 至 4 个羟基且可以包含最多 50 重量% 结合的聚环氧乙烷单元的环氧丙烷聚醚。

[0061] 合适的聚酯多元醇的例子包括多羟基化合物与多元羧酸的反应产物,所述多羟基化合物优选为二羟基化合物以及另外任选三羟基化合物,所述多元羧酸优选为二元羧酸。可以使用相应的多元羧酸酐或相应的低级醇的多元羧酸酯或其混合物代替游离的多元羧酸来制备聚酯。多元羧酸可以为脂族、脂环族、芳族和 / 或杂环的,且可以在适当的情况下被取代例如被卤素原子取代,和 / 或是不饱和的。作为例子提到的是己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、丁二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、马来酸、富马酸、二聚和三聚脂肪酸(例如油酸,任选作为与单体脂肪酸的混合物)、对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸二乙二醇酯(bis-glycolterephthalate)。优选在低于 60°C 融化且具有 2 或 3 个端 OH 基团的羟基聚酯。

[0062] 可以考虑的聚碳酸酯多元醇可以由碳酸衍生物与二醇反应得到,所述碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或碳酰氯。这种二醇的合适例子包括乙二醇、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

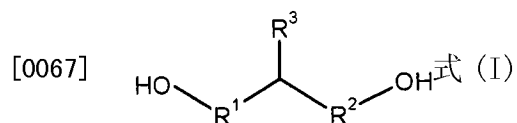
二醇、1,4-二(羟甲基)环己烷、二(羟甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或1,4-二(2-羟乙氧基)苯、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚 A 和四溴双酚 A 或所述二醇的混合物。二醇组分优选接纳 40% 至 100% 重量的己二醇, 优选 1,6-己二醇, 和 / 或己二醇衍生物, 优选除了端 OH 基团外还含有醚基或酯基的那些, 例子是按 DE-A1 770 245 使 1mol 的己二醇与至少 1mol、优选 1 至 2mol 的己内酯进行反应得到的产物或由己二醇自身醚化给出二或三己二醇得到的产物。这些衍生物的制备例如在 DE-A1 570 540 中是已知的。也可以使用 DE-A3 717 060 中所述的聚醚-聚碳酸酯二醇, 达到很好的效果。

[0063] 羟基聚碳酸酯应基本上是直链的。然而, 由于结合了多官能团组分, 特别是低分子量的多元醇, 它们也可以任选为略带支链的。适合此目的的化合物的例子包括三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基葡萄糖苷和 4,3,6-二脱水己糖醇。

[0064] 另外, 可以结合具有亲水化作用 (hydrophilicizing action) 的基团, 尤其是如果设想从水性介质使用时, 例如在水性涂料材料中。具有亲水化作用的基团是离子基团, 其可以为阳离子性或阴离子性的, 和 / 或非离子亲水基团。阳离子性、阴离子性或非离子性分散化合物是这样一些: 含有例如铈、铵、磷、羧酸根、磺酸根或磷酸根基团或含有可以通过形成盐转化成上述基团的基团 (潜在的离子基团), 或者含有聚醚基团且可以借助于存在的异氰酸酯反应性基团结合。优选适宜的异氰酸酯反应性基团是羟基和胺基团。

[0065] 含有离子性或潜在离子性基团的合适化合物的例子为单和二羟基羧酸、单和二氨基羧酸、单和二羟基磺酸、单和二氨基磺酸以及还有单和二羟基膦酸或单和二氨基膦酸以及它们的盐, 例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基特戊酸 (hydroxypivalic acid)、N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)-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、苹果酸、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 与丙烯酸的加合物 (EP-A0 916 647, 实施例 1) 及其碱金属和 / 或铵盐; 在例如 DE-A2 446 440 (第 5-9 页, 式 I-III) 中所描述的亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁烯二醇与 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物, 以及能够转化成阳离子基团的结构单元, 例如 N-甲基二乙醇胺, 作为亲水性的合成组分。优选的离子性或潜在离子性化合物为具有羧基或羧酸根和 / 或磺酸根和 / 或铵基团的那些。特别优选的离子性化合物是含有羧基和 / 或磺酸根基团作为离子性或潜在离子性基团的那些, 例如 N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸的盐、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸的盐或 IPDI 与丙烯酸的加合物的盐 (EP-A-0 916 647, 实施例 1) 以及二羟甲基丙酸的盐。

[0066] 合适的非离子性亲水化化合物例如为含有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚包括 30% 至 100% 重量部分的源自于环氧乙烷的单元。合适的化合物包括官能度介于 1 至 3 之间的直链构造的聚醚, 但还包括通式 (I) 的化合物,



[0068] 其中

[0069] R¹ 和 R² 彼此独立地各自为具有 1 至 18 个碳原子的二价脂族、脂环族或芳族基团,

其可以被氧和 / 或氮原子中断,且

[0070] R^3 为端烷氧基的聚环氧乙烷基团。

[0071] 非离子性亲水化合物例如还有每个分子平均含 5 至 70、优选 7 至 55 个环氧乙烷单元的单羟基聚环氧烷聚醚醇,例如可由常规方式烷氧化合适的起始物分子得到(如, Ullmanns **Encyclopädie** der technischen Chemie, 第 4 版, 第 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim 31-38 页)。

[0072] 合适起始物分子的例子为饱和一元醇,例如:甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,仲丁醇,异构体戊醇、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,环己醇,异构体甲基环己醇或羟甲基环己烷,3-乙基-3-羟基-甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇,二乙二醇单烷基醚,例如二乙二醇单丁醚,诸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇的不饱和醇,诸如苯酚的芳香醇,异构体甲酚或甲氧基苯酚,诸如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇的芳脂族醇,诸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基和 N-乙基环己胺或二环己胺的仲单胺,以及诸如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑的杂环仲胺。优选的起始物分子是饱和一元醇。特别优选的是使用二乙二醇单丁醚为起始物分子。

[0073] 适于烷氧化反应的环氧烷特别地为环氧乙烷和环氧丙烷,在烷氧化化反应中可以按任意的顺序或以混合物的形式使用它们。

[0074] 聚环氧烷聚醚醇为直链聚环氧乙烷聚醚或者为其环氧烷单元的至少 30mol%、优选至少 40mol% 是由环氧乙烷单元组成的混合聚环氧烷聚醚。优选的非离子性化合物为包含至少 40mol% 环氧乙烷单元和不超过 60mol% 环氧丙烷单元的单官能混合聚环氧烷聚醚。

[0075] 特别地,当使用含离子性基团的亲水化试剂时,有必要研究其对催化剂 D) 以及特别是 E) 的作用的影响。基于这个原因,优选非离子性化合物作为亲水化试剂。

[0076] 催化剂组分 D) 的合适化合物包括对于本领域技术人员来说本身已知的氨基甲酸酯化催化剂 (urethanization catalysts),例如有机锡化合物、锌化合物或氨属 (aminic) 催化剂。作为例子可以提到的有机锡化合物包括如下:二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、双乙酰丙酮二丁基锡 (dibutyltin bis-acetoacetate) 和例如辛酸锡的羧酸锡。所提到的锡催化剂可以任选与诸如氨基硅烷或 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷的氨属催化剂组合使用。作为锌化合物,例如可以使用乙酰丙酮锌 (zincacetylacetonate) 或辛酸锌,后者也催化脲基甲酸酯化反应。

[0077] 优选的是,在 D) 中使用二月桂酸二丁基锡或辛酸锌作为氨基甲酸酯化催化剂。

[0078] 在本发明的方法中,如果真要使用催化剂组分 D),则基于该方法产品的固体含量而言,其使用量为 0.001 重量% -5.0 重量%,优选为 0.001 重量% -0.1 重量%。

[0079] 作为脲基甲酸酯化催化剂 E),采用的是辛酸锌。用于本发明目的的术语“辛酸锌”也包含技术上的异构体产品混合物,其除了各种异构辛酸盐外还可以包含部分的 C_6 - C_{19} 脂肪酸的锌盐。可以使用的产品的例子有购自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE 的 Borch Kat22 或购自 Goldschmidt GmbH, Essen, DE 的 **Tegokat**[®] 620。

[0080] 基于该方法产品的固体含量而言,脲基甲酸酯化催化剂的使用量为 0.001-5.0 重量%,优选为 0.001-1.0 重量%,更优选为 0.05-0.5 重量%。

[0081] 原则上即使对于 D) 中的氨基甲酸酯化反应也可以使用脲基甲酸酯化催化剂 E), 从而将两阶段过程简化成单阶段反应。

[0082] 催化剂 E) 可以以一份全部一次地添加, 或者分成多份添加, 或者连续地添加。优选全部一次加入。

[0083] 由于单独使用辛酸锌的脲基甲酸酯化反应十分缓慢, 并且往往是不完全的, 因此本发明中有必要使用叔胺作为组分 F)。合适的叔胺优选具有至少九个碳原子, 不但可以存在芳族基团, 还可以存在脂族基团, 它们也可以相互桥联。所述胺优选不包含进一步的官能团。合适化合物的例子有 N, N, N- 苄基二甲胺、N, N, N- 二苄基甲胺、N, N, N- 环己基二甲胺、N- 甲基吗啉、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。这里优选使用 N, N, N- 苄基二甲胺。

[0084] 基于该方法产品的固体含量而言, 叔胺的使用量为 0.01 重量% -5.0 重量%, 优选为 0.01 重量% -1.0 重量%, 更优选为 0.05 重量% -0.5 重量%。

[0085] 优选将胺一次性地与辛酸锌一起或者在加入辛酸锌后立即加入。在辛酸锌也被用作氨基甲酸酯化催化剂的情况下, 可以设想刚好在脲基甲酸酯化前加入叔胺, 但这不是优选的。

[0086] 脲基甲酸酯化反应优选进行到产品的 NCO 含量低于 0.5 重量%, 更优选低于 0.2 重量%。

[0087] 原则上可以在脲基甲酸酯化反应结束后使剩余的 NCO 基团含量与 NCO- 反应性化合物 (例如醇) 进行反应。这使得产品具有特别低的 NCO 含量。

[0088] 还可以通过技术人员已知的方法将催化剂 D) 和 / 或 E) 施加到载体材料, 从而将它们用作非均相催化剂。

[0089] 在本发明的方法中, 可以在任何需要的时候使用溶剂或反应性稀释剂。

[0090] 合适的溶剂对于本方法的产品中存在的官能团来说是惰性的, 从加入它们的时候直到该方法结束都是如此。合适的溶剂例如是涂料工业中所用的那些, 例如烃、酮和酯, 如甲苯、二甲苯、异辛烷、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、四氢呋喃、N- 甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺, 但优选不添加任何溶剂。

[0091] 作为反应性稀释剂, 可以使用在 UV 固化过程中同样 (共) 聚合并因此结合到聚合物网络当中且对 NCO 基团是惰性的化合物。作为例子, 这样的反应性稀释剂示例性地描述在 P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp. 237-285 当中。它们可以是丙烯酸或甲基丙烯酸与单或多官能醇的酯, 优选为丙烯酸的酯。合适醇的例子包括异构丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇, 还有脂环醇, 例如异茨醇 (isobornol)、环己醇和烷基化环己醇、二环戊醇, 芳基脂肪醇, 例如苯氧乙醇和壬基苯乙醇, 以及四氢糠醇类。另外可以使用这些醇的烷氧基化衍生物。合适的二羟基醇例如是诸如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、异构丁二醇、新戊二醇、1,6- 己二醇、2- 乙基己二醇和三丙二醇的醇或这些醇的烷氧基化衍生物。优选的二羟基醇是 1,6- 己二醇、二丙二醇和三丙二醇。合适的三羟基醇为甘油或三羟甲基丙烷或它们的烷氧基化衍生物。四羟基醇有季戊四醇或其烷氧基化衍生物。

[0092] 必须对本发明的粘结剂进行稳定化以免过早聚合。因此, 在反应之前和 / 或反应

期间加入抑制聚合的稳定剂作为组分 A) 或 B) 的成分。就此而言优选使用吩噻嗪。其它可行的稳定剂是酚类,例如对甲氧基苯基、2,5-二叔丁基氢醌或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。同样合适的有用于稳定的 N-氧基化合物 (N-oxy compounds),例如 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧化物 (TEMPO) 或其衍生物。也可以将稳定剂以化学方式结合到粘结剂之中;就此而言上述种类的化合物是合适的,尤其是如果它们还携带进一步的游离脂肪醇基团或者伯或仲胺基团并因此可以借助于氨基甲酸酯或脲基团化学连接至组分 A) 的化合物的话。特别适合此目的是 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶 N-氧化物。

[0093] 相反,在 E) 中不大优选使用诸如 HALS 类化合物 (HALS = 受阻胺光稳定剂) 的其它稳定剂,因为已知它们不能产生这种有效的稳定作用,反而可能导致不饱和基团的“缓慢 (creeping)”自由基聚合。

[0094] 稳定剂的选择应使它们在催化剂 D) 和 E) 的影响下是稳定的,并且在反应条件下不与本发明方法中的组分发生反应。这可能导致稳定性质的损失。

[0095] 为了稳定反应混合物,特别是不饱和基团,以免过早的聚合,可以将优选为空气的含氧气体通入到反应混合物当中和 / 或反应混合物之上。优选该气体的水分含量非常低,以防止异氰酸酯存在下的不需要的反应。

[0096] 通常,在本发明的粘结剂的制备过程中加入稳定剂,最后,为了实现长期的稳定性,用酚类稳定剂重复进行稳定化,并任选用空气对反应产物进行饱和。

[0097] 在本发明的方法中,基于该方法产品的固体含量而言,稳定剂组分的使用量通常为 0.001 重量% -5.0 重量%,优选为 0.01 重量% -2.0 重量%,更优选为 0.05 重量% -1.0 重量%。

[0098] 本发明方法在不超过 100°C,优选为 20 至 100°C,更优选为 40 至 100°C,特别是 60 至 90°C 的温度实施。

[0099] 本发明方法的一个或两个阶段是在例如静态混合器、挤出机或混料机中连续地实施,或者是在例如搅拌反应器中分批地实施,这一点不重要。

[0100] 优选本发明的方法在搅拌反应器中实施。

[0101] 可借助于安置在反应容器中的适当测量仪器和 / 或基于对取样的分析来监控反应过程。合适的技术是技术人员已知的。例如它们包括粘度测量, NCO 含量、折射率、OH 含量的测量,气相色谱 (GC),核磁共振波谱 (NMR),红外光谱 (IR) 和近红外光谱 (NIR)。优选用 IR 检测存在的游离 NCO 基团 (对于脂族 NCO 基团,谱带位于大约 $\nu = 2272\text{cm}^{-1}$) 以及采用 GC 分析 A)、B) 和如果使用的话 C) 中未反应的化合物。

[0102] 可由本发明方法得到的不饱和脲基甲酸酯,尤其是基于优选使用的 HDI 的那些,优选在 23°C 时的剪切粘度 $\leq 100000\text{mPas}$,更优选 $\leq 70000\text{mPas}$ 。

[0103] 可由本发明方法得到的不饱和脲基甲酸酯,尤其是基于优选使用的 HDI 的那些,优选数均分子量 M_n 为 600 至 3000g/mol,更优选为 750 至 1500g/mol。

[0104] 可由本发明方法得到的不饱和脲基甲酸酯优选含有少于 0.5 重量%的游离二和 / 或三异氰酸酯单体,更优选少于 0.1 重量%。

[0105] 本发明的辐射固化脲基甲酸酯可用于生产涂料和油漆,还有粘合剂、印刷油墨、铸模树脂、牙用料、胶料、光致抗蚀剂、立体光刻系统、用于复合材料的树脂和密封剂。不过在粘合剂粘接或密封情况下,一个要求是,若使用 UV 辐射固化,待粘接或密封的两个基材中

的至少一个应能透过 UV 辐射;换言之,一般来说,它必须是透明的。若使用电子束,应当保证对电子有充分的透过性。优选用于油漆和涂料。

[0106] 本发明进一步提供涂料组合物,包含

[0107] a) 一种或多种本发明的辐射固化脲基甲酸酯,

[0108] b) 任选的一种或多种含有游离的或被保护的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,其不含当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,

[0109] c) 任选的不同于 a) 中那些的其它化合物,其含有当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团,且任选含有游离的或被保护的 NCO 基团,

[0110] d) 任选的一种或多种含有活性氢的异氰酸酯反应性化合物,

[0111] e) 引发剂,

[0112] f) 任选的溶剂和

[0113] g) 任选的助剂和添加剂。

[0114] 组分 b) 的多异氰酸酯本身是技术人员已知的。这里优选的是使用任选用异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮和 / 或亚氨基氧杂二嗪三酮 (iminooxadiazinetriene) 基团改性且基于六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和 / 或三甲基六亚甲基二异氰酸酯的化合物。

[0115] 这种情况下, NCO 基团也可以被保护 (blocked), 使用的保护试剂 (blocking agent) 为在对组分 A) 的描述中已经提到的化合物。

[0116] 组分 c) 的化合物特别包括诸如氨基甲酸酯丙烯酸酯的化合物,所述的氨基甲酸酯丙烯酸酯优选基于六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和 / 或三甲基六亚甲基二异氰酸酯,其任选可以已经用异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮和 / 或亚氨基氧杂二嗪三酮基团改性,且不含含有活性氢的对异氰酸酯基团有反应性的官能团。

[0117] 含 NCO 的氨基甲酸酯丙烯酸酯可以作为 **Roskydal[®] UA VP LS2337**、**Roskydal[®] UA VP LS2396** 或 **Roskydal[®] UA XP2510** 商购自 Bayer AG, Leverkusen, DE。

[0118] 另外,已经描述过的在辐射固化涂料领域中已知的反应性稀释剂可以用作 c) 的成分,条件是它们不含有任何 NCO- 反应性基团。

[0119] 组分 d) 的化合物可以是饱和或不饱和的。与 NCO 基团反应的化学官能团是含有活化氢原子的官能团,例如羟基、胺或硫醇。

[0120] 优选的是饱和多羟基化合物,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 / 或聚氨酯多元醇,它们在涂料、粘合剂粘接、印刷油墨或密封剂技术中是已知的,且不含当暴露于光化辐射时通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团。

[0121] 不饱和的羟基官能的化合物是例如,环氧丙烯酸酯 (epoxyacrylates), 聚酯丙烯酸酯, 聚醚丙烯酸酯, 氨基甲酸酯丙烯酸酯和丙烯酸化的聚丙烯酸酯 (acrylated polyacrylates), 其在辐射固化涂料领域是已知的并具有 30 至 300mg KOH/g 的羟值。

[0122] 另外可以使用作为成分 d) 已经描述的在辐射固化涂料领域中已知的反应性稀释剂,条件是它们含有 NCO- 反应性基团。

[0123] 作为用于自由基聚合的组分 e) 的引发剂,可以使用能通过热和 / 或辐射活化的引

发剂。就此而言通过 UV 或可见光活化的光引发剂是优选的。光引发剂本身是商业出售的已知化合物,分为单分子(I型)和双分子(II型)引发剂。合适的(I型)系统为芳香酮化合物,如二苯甲酮类与叔胺的组合、烷基二苯甲酮、4,4'-二(二甲氨基)二苯甲酮(Michler 酮)、蒽酮和卤代二苯甲酮或所述类型的混合物。进一步适宜的是(II型)引发剂,例如二苯乙醇酮及其衍生物、苯偶酰缩酮(benzil ketals)、酰基膦氧化物(acylphosphine oxides)例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双酰基膦氧化物(bisacylphosphine oxides)、苯甲酰甲酸酯(phenylglyoxylic esters)、樟脑醌(camphorquinone)、 α -氨基烷基苯酮、 α, α -二烷氧基苯乙酮和 α -羟基烷基苯酮。

[0124] 基于成膜粘结剂的重量而言,引发剂的使用量为 0.1 重量%至 10 重量%,优选为 0.1%至 5%重量,其可以作为单独的物质使用,或者常常由于有利的协同效应原因而相互组合地使用。

[0125] 如果使用电子束代替 UV 辐射则无需光引发剂。技术人员已知电子束是借助于热发射(thermal emission)产生并由电位差加速的。高能电子然后穿过钛箔并被导向到待固化的粘结剂上。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”, Vol. 1, P K T Oldring(Ed.), SITA Technology, London, England, pp. 101-157, 1991 当中。

[0126] 在活化双键热固化的情况下,这也可以通过添加热分解自由基引发剂来发生。如技术人员已知的那样,适宜的是例如过氧化物,例如诸如过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯的二烷氧基二碳酸酯,二烷基过氧化物,例如二月桂基过氧化物,芳香酸或脂肪酸的过酸酯,例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,例如过二硫酸铵、过二硫酸钾,有机过氧化物,例如 2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化氢,或偶氮化合物,例如 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}。还可行的是高取代的 1,2-二苯基乙烷类(苯频哪醇类),例如 3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、1,1,2,2-四苯基乙烷-1,2-二醇或其甲硅烷基化衍生物。

[0127] 也可以使用可通过 UV 光及热活化活化的引发剂的组合。

[0128] 组分 e) 的助剂和添加剂包括上述类型的溶剂。

[0129] 另外,为了增加固化涂膜的耐候稳定性,可以使 e) 中还包含 UV 吸收剂和 / 或 HALS 稳定剂。优选它们的组合。前者应该具有不超过 390nm 的吸收范围,例如三苯基三嗪类型(如 **Tinuvin**[®] 400(Ciba **Spezialitätenchemie** GmbH, Lampertheim, DE))、诸如 **Tinuvin**[®] 622(Ciba **Spezialitätenchemie** GmbH, Lampertheim, DE) 的苯并三唑类或草酰苯胺类(oxalic dianilides)(如 **Sanduvor**[®] 3206(Clariant, Muttenz, CH)), 基于树脂固体而言按 0.5 重量% -3.5 重量%添加。合适的 HALS 稳定剂可商购(**Tinuvin**[®] 292 或 **Tinuvin**[®] 123(Ciba **Spezialitätenchemie** GmbH, Lampertheim, DE) 或 **Sanduvor**[®] 3258(Clariant, Muttenz, CH))。基于树脂固体的优选量为 0.5 重量% -2.5 重量%。

[0130] 在 e) 中同样可以包含颜料、染料、填料、流平添加剂和脱挥发份添加剂 (devolatilizing additives)。

[0131] 另外如果必要的话,在 e) 中可以存在聚氨酯化学中已知用于加速 NCO/OH 反应的催化剂。这些例如是锡盐或锌盐或有机锡化合物、锡皂和 / 或锌皂,例如辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、二丁基氧化锡或诸如二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷 (DABCO) 的叔胺。

[0132] 采用在涂料技术中已知和惯常的方法将本发明的涂料组合物施加到待涂覆的材料上,这些方法例如有喷涂、刮涂、辊涂、浇注、浸渍、旋涂、刷涂或喷射,或者借助于印刷技术,例如丝网印刷、凹版印刷、柔板印刷或胶版印刷,也可以借助于迁移方法。

[0133] 合适的基材例如有:木材,金属,特别是在漆包线漆、卷材涂料、罐涂料或集装箱涂料应用中使用的金属,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 (按照 DIN7728T1 的缩写),纸张,皮革,纺织品,毡,玻璃,木材,木制材料,软木,无机粘结的基材如木板和纤维水泥板,电子组件或矿物基材。还可以涂覆由各种上述材料构成的基材,或者涂覆已经涂过的基材,例如车辆、飞机或船只以及它们的部件,特别是车身或用于外部装配的部件。例如为了生产膜,也可以在基材上暂时施加涂料组合物,然后使它们部分或完全固化,并任选再使它们脱离。

[0134] 对于固化,例如可以通过闪蒸全部或部分地除去所存在的溶剂。

[0135] 随后或同时,可以相继或同时进行任选必要的热和光化学固化操作或多个这种操作。

[0136] 如果必要,热固化可以在室温或者在升高的温度下进行,优选在 40 至 160°C,更优选 60 至 130°C,非常优选是 80 至 110°C。

[0137] 如果在 d) 中使用光引发剂,则优选通过曝露于高能辐射进行辐射固化,换句话说 UV 辐射或日光,例如波长 200 至 700nm 的光,或者通过高能电子轰击 (电子束,150 至 300keV) 进行辐射固化。所用的光或 UV 光辐射源例如是高压或中压汞蒸气灯,汞蒸汽可以已经通过掺杂诸如镓或铁的其它元素而改性。激光器、脉冲灯 (已知名称 UV 闪光灯)、卤素灯或准分子发射器 (excimer emitters) 也同样是可行的。作为其设计的固有部件,或通过使用特殊的滤光器和 / 或反射器,可以装备发射器,从而阻止部分 UV 光谱的发射。作为例子,例如出于职业卫生的原因,可以滤掉归于 UV-C 或归于 UV-C 和 UV-B 的辐射。发射器可以按固定方式安装,这样借助于机械装置使需要照射的材料输送经过辐射源,或者发射器可以是可移动的,而需照射的材料在固化过程中可以保持固定。通常,在 UV 固化的情况下足以交联的辐射剂量范围是 80 至 5000mJ/cm²。

[0138] 如果愿意的话,也可以在不存在氧的情况下进行照射,例如在惰性气体气氛下进行或在氧减少的气氛下进行。合适的惰性气体优选为氮、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体。另外可以在用能透过辐射的介质覆盖涂层的情况下进行照射。这种的例子例如为聚合物膜、玻璃或诸如水的液体。

[0139] 依照辐射剂量和固化条件,可以按本领域技术人员已知的方式改变所使用的任何引发剂的类型及浓度。

[0140] 特别优选使用固定安装的高压汞灯进行固化。然后基于涂层的固体而言以 0.1 重量%至 10 重量%,更优选为 0.2 重量%至 3.0 重量%的浓度使用光引发剂。为了固化这些

涂料,优选采用在 200 至 600nm 波长范围下测量为 200 至 3000mJ/cm² 的剂量。

[0141] 在通过提高温度在 d) 中使用可热活化引发剂的情况下。这种情况下可以通过辐射、热传导和 / 或对流的方式将热能引入到涂料中,通常使用涂料技术中常规的红外灯、近红外灯和 / 或烘箱。

[0142] 施加的膜的厚度(固化前)通常为 0.5 至 5000 μ m,优选为 5 至 1000 μ m,更优选为 15 至 200 μ m。如果使用了溶剂,则在施加之后和固化之前通过惯常的方法将其去除。

[0143] 实施例

[0144] 除另有说明外,所有的百分比均为按重量计。

[0145] NCO 含量%的确定是基于 DIN EN ISO11909,通过在与丁胺反应之后用 0.1mol/l 的盐酸反滴定进行的。

[0146] 按照 ISO/DIS3219:1990,使用购自 Haake,DE 的盘对盘旋转粘度计 Roto Viskol 进行粘度测量,剪切速率 47.94/s。

[0147] 进行实验时普遍的 23°C 环境温度用 RT 表示。

[0148] 胆碱 2-乙基己酸盐(choline2-ethylhexanoate)的制备(用于比较例):

[0149] 在带有搅拌装置的 1000ml 玻璃烧瓶中,在 RT 下将 83g 的 2-乙基己酸钠溶于 600ml 甲醇中。随后分批加入 69.8g 氯化胆碱,混合物在室温下进一步搅拌 10 个小时。滤掉形成的沉淀物,在减小的压力下使用旋转蒸发器将溶液浓缩至大约三分之一,直到再次形成沉淀物。用约 400ml 丙酮进行稀释,接下来再次进行过滤,再次在减小的压力下除掉溶剂。剩下的残留物再次用约 400ml 的丙酮溶解,接下来进行过滤,除掉溶剂。得到 117g 结晶稳定的液体产物,其以这种形式用作脲基甲酸酯化催化剂。

[0150] 实施例 1:本发明含脲基甲酸酯的粘结剂(NCO/OH = 1.33:1)将 230.45g 六亚甲基二异氰酸酯(**Desmodur**[®] H, BayerMaterialScience, Leverkusen)和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管(air traversal)0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡(**Desmorapid**[®] Z, BayerMaterialScience, Leverkusen),以使温度不超过 80°C 的速率滴加 267.18g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 5.78% 的理论 NCO 值。加入 2.0g 的 N,N-二甲基苄胺,混合物搅拌约 5 分钟,直到均匀化。随后混入 1.5g 辛酸锌(**Borchi**[®] Kat22, 购自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE),混合物于 80°C 下搅拌,直至 NCO 含量下降到低于 0.2% (大约 16 小时)。得到残余 NCO 含量为 0.16% 且粘度为 39500mPas (23°C) 的无色树脂。

[0151] 实施例 1 的比较例:非本发明的含脲基甲酸酯的粘结剂(NCO/OH = 1.33:1)

[0152] 将 231.16g 六亚甲基二异氰酸酯(**Desmodur**[®] H, BayerMaterialScience, Leverkusen)和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡(**Desmorapid**[®] Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen),以使温度不超过 80°C 的速率滴加 268.01g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 5.77% 的理论 NCO 值。随后将温度提高到 80°C,在 6 小时的时间里缓慢地计量加入 0.75g 胆碱 2-乙基己酸盐。在约超过一半的时间后观察到明显的放热,这就需要冷

却混合物。尽管如此,仍完成计量,接下来再另外搅拌两小时。得到残余 NCO 含量为 0.1% 且粘度为 75400mPas (23°C) 的无色树脂。

[0153] 实施例 2:本发明含脲基甲酸酯的粘结剂 (NCO/OH = 1.25:1)

[0154] 将 221.95g 六亚甲基二异氰酸酯和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡,以使温度不超过 80°C 的速率滴加 274.48g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 4.46% 的理论 NCO 值。加入 2.0g 的 N,N-二甲基苄胺,混合物搅拌约 5 分钟,直到均匀化。随后混入 1.5g 辛酸锌 (Borchi[®] Kat22, 购自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE), 混合物于 80°C 下搅拌,直至 NCO 含量下降到低于 0.2% (大约 17 小时)。得到残余 NCO 含量为 0.12% 且粘度为 24000mPas (23°C) 的无色树脂。

[0155] 实施例 2 的比较例:非本发明的含脲基甲酸酯的粘结剂 (NCO/OH = 1.25:1)

[0156] 将 223.18g 六亚甲基二异氰酸酯和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡,以使温度不超过 80°C 的速率滴加 276.00g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 4.46% 的理论 NCO 值。随后于 70°C 下在 6 小时的时间里缓慢地计量加入 0.75g 胆碱 2-乙基己酸盐。在所述时间接近终点时观察到明显的放热,这就需要冷却混合物。尽管如此,仍完成计量,接下来再另外搅拌两小时。得到残余 NCO 含量为 0.05% 且粘度为 35800mPas (23°C) 的无色树脂。

实施例 3:本发明含脲基甲酸酯的粘结剂 (NCO/OH = 1.43:1)

[0157] 将 238.48g 六亚甲基二异氰酸酯和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡,以使温度不超过 80°C 的速率滴加 258.06g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 7.19% 的理论 NCO 值。加入 1.88g 的 N,N-二甲基苄胺,混合物搅拌约 5 分钟,直到均匀化。随后混入 1.5g 辛酸锌 (Borchi[®] Kat22, 购自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE), 混合物于 80°C 下搅拌,直至 NCO 含量下降到低于 0.2% (大约 20 小时)。得到残余 NCO 含量为 0.19% 且粘度为 79000mPas (23°C) 的无色树脂。

[0158] 实施例 3 的比较例:非本发明的含脲基甲酸酯的粘结剂 (NCO/OH = 1.43:1)

[0159] 将 239.74g 六亚甲基二异氰酸酯和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中,所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(1/h)、内部温度计和滴液漏斗,将此初始物料加热到 70°C。加入 25mg 二月桂酸二丁基锡,以使温度不超过 80°C 的速率滴加 259.43g 丙烯酸羟丙酯。然后持续进行搅拌,直至达到 7.18% 的理论 NCO 值。随后于 70°C 下在 6 小时的时间里缓慢地计量加入 0.75g 胆碱 2-乙基己酸盐。在约超过一半的时间后观察到明显的放热,这就需要冷却混合物。尽管如此,仍完成计量,接下来再另外搅拌一小时。得到残余 NCO 含量为 0.0% 且粘度为 125000mPas (23°C) 的无色树脂。

[0160] 实施例 4:本发明含脲基甲酸酯的粘结剂 (NCO/OH = 1.33:1), 只用一种催化剂的方法,没有二月桂酸二丁基锡

[0161] 将 229.93g 六亚甲基二异氰酸酯 (Desmodur H[®], BayerMaterialScience,

Leverkusen) 和 50mg 吩噻嗪加入到 500-ml 四颈玻璃烧瓶中, 所述烧瓶配备有回流冷凝器、可加热的油浴、机械搅拌器、空气导管 0.5(l/h)、内部温度计和滴液漏斗, 将此初始物料加热到 70 °C。然后, 首先加入 1.5g 辛酸锌 (**Borchi**[®] Kat22, 购自 Borchers GmbH, Langenfeld, DE), 然后加入 1.94g 的 N,N- 二甲基苄胺, 和以使温度不超过 80 °C 的速率滴加 266.58g 丙烯酸羟丙酯。添加结束后, 在 80 °C 下继续进行搅拌, 直至 NCO 含量下降到低于 0.2% (大约 24 小时)。得到残余 NCO 含量为 0.13% 且粘度为 38200mPas (23 °C) 的无色树脂。

[0162] **实施例 5**: 涂料配方和涂料材料

[0163] 使实施例 1 产品的一部分与 3.0% 的光引发剂 **Darocur**[®] 1173 (光引发剂, Ciba **Spezialitätenchemie** GmbH, Lampertheim, DE 的商品) 充分混合。使用缝隙为 90 μm 的骨制刮浆刀将混合物以薄膜的形式抽放到玻璃板上。经 UV 照射 (中压汞灯, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750mJ/cm²) 得到坚硬、透明的涂层, 即使用钢毛 (0/0/0 级) 以作用到膜上的力为 500g 来回进行刮擦 10 次也难以破坏此涂层。

[0164] **汇总**:

[0165]

| 实施例/比较例 | NCO/OH | 粘度, 本发明 | 粘度, 非本发明 |
|---------|----------|------------|-------------|
| 1/1 | 1.33:1.0 | 39500 mPas | 75400 mPas |
| 2/2 | 1.25:1.0 | 24000 mPas | 35800 mPas |
| 3/3 | 1.43:1.0 | 79000 mPas | 125000 mPas |
| 4/1 | 1.33:1.0 | 38200 mPas | 75400 mPas |

[0166] 在所有的实施例中, 用辛酸锌和胺制备的本发明粘结剂的粘度只有非本发明产品粘度的 50-70%。在合成过程中也没有显著的放热峰, 这代表着明显的技术工艺优势。

[0167] 为了说明的目的, 虽然前面已经对本发明进行了详细的描述, 但应该理解的是, 这种细节只是为了此目的, 除了由权利要求所限定的以外, 本领域的技术人员在不偏离本发明精神和范围的情况下可以对其作出改动。