

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008639.3

[51] Int. Cl.

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934154A

[22] 申请日 2005.3.5

[21] 申请号 200580008639.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] DE [31] 102004012903.7

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002334 2005.3.5

[87] 国际公布 WO2005/092942 德 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.18

[71] 申请人 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 F·里希特

W·菲色尔 J·施米茨

H·蒙德斯托克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

含有可光致固化基团的低粘度脲基甲酸酯

[57] 摘要

本发明涉及含有活性基团的多异氰酸酯与烯键式不饱和化合物在暴露于光化辐射下发生聚合反应所形成的低粘度反应产物，以及该产物的制备方法及其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，所述粘合剂在通过两个单键连接的脲基甲酸酯基的氧原子处含有具有活性基团的有机基，所述活性基团与烯键式不饱和化合物在暴露于光化辐射下发生聚合反应，其中：

使 A)一种或多种含有脲二酮基的化合物与

B)一种或多种 OH 官能化合物，其含有在暴露于光化辐射下时与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，以及

C)任选的其它 NCO-活性化合物

D)在一种或多种作为催化剂的含有酚根的化合物及

E)任选的助剂和添加剂存在下

发生反应。

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，在组分 B)中使用丙烯酸 2-羟乙酯和/或丙烯酸 4-羟丁酯。

4.如权利要求 1 至 3 中任一项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，在组分 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。

5.如权利要求 1 至 4 中任一项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，过程温度在 40℃至 100℃。

6.粘合剂，其含有脲基甲酸酯基并含有在暴露于光化辐射下时与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，所述粘合剂通过权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法制得。

7.如权利要求 6 所述的含有脲基甲酸酯基的粘合剂，其特征在于，所述粘合剂在 23℃下的粘度 $\leq 100000\text{mPas}$ 。

8.如权利要求6或7所述的含有脲基甲酸酯基的粘合剂的用途，其用于制备涂层、涂料、胶粘剂、印刷油墨、浇注树脂、牙科用化合物、胶料、光致抗蚀剂、立体平板印刷体系、密封剂和复合材料用树脂。

9.涂料组合物，其包含：

a)一种或多种权利要求6或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或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯，其不含有在暴露于光化辐射下时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，其含有在暴露于光化辐射下与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，并且任选含有游离或封端的NCO基。

d)任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯-活性化合物，

e)引发剂，

f)任选的溶剂和

g)任选的助剂和添加剂。

10.基材，其用由权利要求6或7所述的含有脲基甲酸酯基的粘合剂得到的涂料涂布。

含有可光致固化基团的低粘度脲基甲酸酯

本发明涉及含有活性基团的多异氰酸酯与烯键式不饱和化合物在暴露于光化辐射下发生聚合反应所形成的低粘度反应产物，以及该产物的制备方法及其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。

因为针对现代涂料体系的环境和经济方面的要求，使得它们必须使用尽可能少的有机溶剂，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。为了此目的，长期以来一直使用带有脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯，如 EP-A0 682012 等文献中所描述的。

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，尽管在制备单体含量特别低的产物时会有困难。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%)，蒸馏步骤不得不在高达 135℃ 的温度下进行，所以双键有可能在热引发下发生聚合反应，即使在纯化的过程中也有可能如此，这意味着再也无法得到理想产物。

EP-A 0867457 和 US-A 5739251 中描述了低单体含量、含脲基甲酸酯、基于聚氨酯、辐射固化的粘合剂的制备。但是，这些粘合剂不带有活性双键，而是带有非活性的烯丙基醚基团(结构式为 $R-O-CH_2-CH=CH_2$)。因此必需加入引入所需紫外活性的活性稀释剂(丙烯酸的低分子量酯)。

EP-A 0825211 描述了由噁二嗪三酮合成脲基甲酸酯结构的方法，不过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 描述了通过带有活性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反应来制备低粘度可辐射固化的脲基甲酸酯。结果是与脲基甲酸酯键合的基是饱和的。

通过脲二酮(uretdione)与醇的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原则上是已知的(参考, 国际水性、高固体含量和粉末涂料学会论文集(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, 该目的所需的反应温度对于制备基于带有活性双键的脲基甲酸酯的辐射固化单体的目标来说太高($\geq 120^{\circ}\text{C}$)。

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, 在没有催化剂作用下该反应没有任何技术意义(F.Schmitt, *Angew.Makromol.Chem.*(1989), 171, 第 21-38 页)。但是, 在合适的催化剂存在下, 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在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 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、高固体含量和粉末涂料学会论文集(2001), 第 77-89 页)。这些催化剂的结构目前为止还没有公开。目前为止也没有利用该反应制备的商品。

总之, 现有技术中还没有关于通过带有活性双键的醇与脲二酮在低于 100°C 温度下开环反应制备低粘度辐射固化脲基甲酸酯的详细描述。

因此, 本发明的目的是提供一种制备含有脲基甲酸酯并具有一个或多个活性双键的粘合剂的方法, 该方法在低于 100°C 的温度下完成, 这样得到的产物作为未稀释的形式在 23°C 的粘度优选为 $\leq 100,000\text{mPas}$ 。

令人惊奇的是, 已经发现, 通过脲二酮与含有活性双键的醇反应, 使用酚盐作为催化剂可以得到所需的粘合剂。

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, 该粘合剂在通过两个单键连接的脲基甲酸酯基的氧原子处含有具有活性基团的有机基,

该活性基团与烯键式不饱和化合物在暴露于光化辐射下发生聚合反应，其中：

A)一种或多种含有脲二酮基的化合物与

B)一种或多种 OH 官能化合物，该化合物含有能在暴露于光化辐射下与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团，以及

C)任选的其它 NCO-活性化合物

D)在一种或多种作为催化剂的含有酚根(phenoxide group)的化合物及

E)任选的助剂和添加剂存在下

发生反应。

本发明还提供了可以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的所有有机化合物。

较佳地，这些有机化合物是脂族、脂环族和/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得到的化合物(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(HDI)、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。优选的是 1,6-己二异氰酸酯。

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

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，脲二酮基的数目要进行分配。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常规NCO官能化合物优选直接用作组分A)的一部分，但是原则上它们也可以先进行其它反应，然后再用于A)。该其它反应是，例如，游离NCO基的封端反应，或NCO基与官能度大于或等于2的NCO-活性化合物进一步反应形成亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、噁唑烷酮、酰基脲或碳二亚胺结构。由此给出含有脲二酮基和高分子量的化合物，根据选择的比例，该化合物也可以含有NCO基或不含有NCO基。

适合的封端剂是，例如，醇、内酰胺、脘、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、苯酚、咪唑、吡唑和胺，诸如丁酮脘、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、丙酮脘、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。

官能度等于或大于2的NCO-活性化合物可以是上述二异氰酸酯和/或多异氰酸酯，以及官能度等于或大于2的简单醇，例如乙二醇、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或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。

组分A)的化合物可以直接使用在本发明的方法中，或者由任何前体开始，该前体通过在进行本发明方法之前的先期反应来制备。

光化辐射指电磁、电离辐射，特别是电子束、紫外辐射和可见光(Roche Lexikon Medizin, 第4版; Urban&Fischer Verlag, Munich 1999)。

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。

合适的组分 B)的含羟基化合物的例子是(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、羟丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸 3-羟基-2,2-二甲基丙酯、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合物反应制得的醇, 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合物反应制得的不饱和醇, 例如, 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。

特别优选的组分 B)的化合物符合上述类型, OH 官能度为 0.9 至 1.1。

特别优选的是含有伯羟基的化合物, 因为在本发明的方法中, 伯羟基的反应活性大于仲羟基或叔羟基。特别优选的是丙烯酸 2-羟乙酯和丙烯酸 4-羟丁酯。

除了组分 B)的 OH 官能不饱和化合物外, 在本发明的方法中也可以使用其它化合物 C), 该化合物与 B)的化合物不同, 含有如 OH、SH 或 NH 之类的 NCO-活性基团。

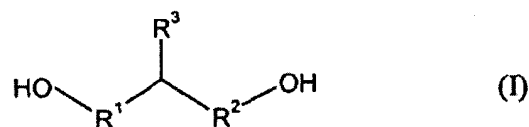
例如, 化合物 C)是含有在暴露于光化辐射下能与烯键式不饱和化合物发生聚合反应的基团的 NH-或 SH-官能化合物。

另外, 可以结合具有亲水作用的基团, 特别是如果计划在水性介质中使用

时,例如在水性涂料中。具有亲水作用的基团是离子基团,它们可以本身是阳离子或阴离子,和/或非离子性亲水基团。阳离子、阴离子或非离子性分散化合物是含有例如铊、铵、磷、羧酸根、磺酸根或磷酸根基团或能够通过形成盐转化为上述基团(潜离子基团)或含有聚醚基团且可通过已存在的异氰酸酯-活性基团结合的那些化合物。优选的合适异氰酸酯-活性基团是羟基和氨基。

适合作为亲水合成组分的离子化合物或含有潜离子基团的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,以及一羟基磷酸和二羟基磷酸或一氨基磷酸和二氨基磷酸和它们的盐,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 和丙烯酸的加合物(EP-A 0916647, 实施例 1)及其碱金属盐和/或铵盐;亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸酯、2-丁烯二醇与 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物,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。优选的离子或潜离子化合物是具有羧基或羧酸盐和/或磺酸盐和/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。

合适的非离子型亲水化合物是,例如,含有至少一个羟基或氨基的聚环氧烷醚。这些聚醚包括 30 重量%至 100 重量%的衍生自环氧乙烷的单元。合适的化合物包括官能度在 1 到 3 之间的线性结构的聚醚,以及通式(I)的化合物,



式中,

R¹ 和 R² 相互独立地表示具有 1 到 18 个碳原子的二价脂族、脂环族或芳族基,其可以被氧原子和/或氮原子中断,

R^3 是烷氧基封端的聚环氧乙烷基。

非离子型亲水化合物是，例如，每分子中平均含有 5 到 70 个、优选 7 到 55 个环氧乙烷单元的单羟基聚环氧烷聚醚醇，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，它们可以任意顺序或作为混合物使用在烷氧基化反应中。

聚环氧烷聚醚醇是直链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。优选的非离子化合物是单官能的混合聚环氧烷聚醚，其中含有至少 40 摩尔%的环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔%的环氧丙烷单元。

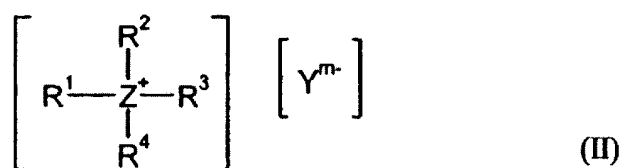
特别当使用含有离子基团的亲水剂时，必须研究其对催化剂 D)作用的影响。因为此原因，优选的是非离子型亲水剂。

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已知的用于催化异氰酸酯基与异氰酸酯-活性基团反应的任何化合物，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)和乙醇酸钼或这些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。

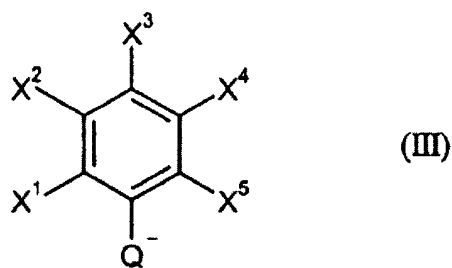
含有酚根的组分 D)的化合物优选对应通式(II),



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(III)的酚根,



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, 和任选形成环或多环体系的部分。

作为含有酚根的通式(II)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同步生成上述组分 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，应该确保这些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一种组分中，或者溶解在其中的一部分组分中。特别是依据本发明使用的酚盐可以很好地溶解在极性丙烯酸羟烷酯中，使得在少量 B)的溶液中的 D)可以作为液相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，可以使用例如溶剂或活性稀释剂等作为组分 E)的成分。

合适的溶剂从它们加入直到反应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并且对 NCO 基呈惰性的化合物作为活性稀释剂。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-烃氧基化合物, 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; 上述种类的化合物适用于此, 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时发生不必要的反应。

一般来说，稳定剂在本发明粘合剂的制备过程中加入，结束后，为了获得长期稳定剂，用酚类稳定剂再进行稳定化处理，并且任选用空气饱和反应产物。

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%。

组分 B)的 OH 基与 A)的 NCO 和脲二酮基的总和之比通常为 1.5:1.0 至 1.0:1.9，优选为 1.0:1.0 至 1.0:1.9，更优选为 1.0:1.0 至 1.0:1.2。

本发明的方法优选在 20℃至 100℃的温度下进行，更优选为 40℃至 100℃，特别优选为 80℃至 89℃。

通常，与组分 A)的脲二酮基相比，可能存在的 NCO 基与组分 B)的羟基反应的速率更快。因此，如果 B)中存在两种或更多种不同成分，可以通过以这样的顺序加入这些成分来控制氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应，即 B)中的一种成分优选以氨基甲酸酯化反应结合，而最后加入的成分优选以脲基甲酸酯化反应结合。

但是，也可以通过加入催化剂-灭活化合物(在使用酚盐的情况下，例如，强酸，诸如酸性磷酸酯)或加入其它能清除组分 B)和 C)的剩余化合物的含异氰酸酯的化合物来终止脲基甲酸酯化反应。

反应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、挤出机或配混机中进行，间歇进行例如在搅拌式反应器中进行。

本发明方法优选在搅拌式反应器中进行，组分 A)-E)的加料顺序任意安排。

可通过安装在反应容器内的合适测量设备和/或根据提取的样品的分

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、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。

在本发明的一个优选实施方式中,组分A)的化合物平行进行脲基甲酸酯化反应和氨基甲酸酯化反应。为此目的,首先加入A),加入稳定剂和来自E)的其它助剂和添加剂(如果合适的话),然后加入组分B)-E),使反应混合物处于反应温度。

在另一个优选的实施方式中,首先A)与B)反应,直到NCO基反应完全。E)或一部分E)可以已经存在。随后通过加入D)和调节温度(如果合适的话)启动A)的脲二酮基与B)的反应。

在一个特别优选的实施方式中,异氰酸酯基和脲二酮基与过量的组分B)的羟基反应。在A)与B)反应后留下的羟基在D)的催化作用下,随后优选与其它含异氰酸酯的化合物(特别是所述作为组分B)的可能成分的化合物)进行氨基甲酸酯化反应。

通过本发明方法得到的不饱和脲基甲酸酯,特别是基于HDI催化二聚反应(优选使用)的产物的那些不饱和脲基甲酸酯在 23°C 的粘度优选 $\leq 100000\text{mPas}$,较优选 $\leq 60000\text{mPas}$,更优选 $\leq 40000\text{mPas}$ 。

通过本发明方法得到的不饱和脲基甲酸酯,特别是基于HDI催化二聚反应(优选使用)的产物的那些不饱和脲基甲酸酯的数均分子量 M_n 优选为600至3000克/摩尔,更优选为750至1500克/摩尔。

通过本发明方法制得的不饱和脲基甲酸酯优选含有小于0.5重量%的游离二异氰酸酯和/或三异氰酸酯单体,更优选为小于0.1重量%。

本发明的粘合剂可用于生产涂料和油漆,以及胶粘剂、印刷油墨、浇注树脂、牙科用化合物、胶料、光致抗蚀剂、立体平版印刷体系、密封剂和复合材料用树脂。但是,在胶粘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，必须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，

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，并且任选含有游离或封端的 NCO 基。

d)任选的一种或多种含活性氢的异氰酸酯-活性化合物，

e)引发剂，

f)任选的溶剂和

g)任选的助剂和添加剂。

组分 b)的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的。文中优选使用任选用异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪三酮基改性的基于 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯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。

在此情况下，NCO 基也可以是封端的，使用的封端剂是在描述组分 A)中已经提及的化合物。

组分 c)的化合物包括例如优选基于 1,6-己二异氰酸酯、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氨基甲酸酯丙烯酸酯的化合物，该化合物任选已经用异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪三酮基进行了改性，没有包含活性氢的异氰酸酯-基团-活性官能团。

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。

辐射固化涂料领域中已有描述和已知的其它活性稀释剂也可以用作 c) 的成分, 前提是它们不含有任何 NCO-活性基团。

组分 d) 的化合物可以是饱和或不饱和的。与 NCO 基反应的化学官能团是含有活性氢原子的官能团, 诸如羟基、胺或硫醇基。

优选的是饱和多羟基化合物, 例子是涂料、胶粘粘合剂、印刷油墨或密封剂技术中已知的、不含有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的聚醚多元醇、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。

不饱和羟基官能化合物是例如辐射固化涂料领域中已知的 OH 值为 30 至 300 毫克 KOH/克的环氧丙烯酸酯、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酯化的聚丙烯酸酯。

还可以使用辐射固化涂料领域中已经描述和已知的活性稀释剂作为 d) 的成分, 前提是它们含有 NCO-活性基团。

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。光引发剂是本领域技术人员已知的化合物, 可以商购, 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。

当电子束取代紫外辐射使用时, 不需要光引发剂。如本领域技术人员

已知的，通过热发射和在电势差作用下加速来产生电子束。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中。

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过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)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(叔丁基过氧化)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 e)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侯性，e)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, Muttenz, 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, Muttenz, 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%。

e)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,如果需要的话,e)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)。

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、淋涂、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、柔版印刷或胶印,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、线圈涂层、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))、纸材、皮革、织物、毛毡、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)、电子装配件或矿物基材。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、飞行器或船只以及它们的一部分,特别是车身或用于外部固定的部件。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,任选再次剥离它们,以产生膜。

对于固化,可以通过例如闪蒸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(任选必须进行)和光化学固化操作。

如果需要的话,热固化可以在室温或高于室温的条件下进行,优选在 40-106°C,较优选在 60-130°C,更优选在 80-110°C。

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

日光辐射(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过滤器和/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, 为了职业卫生的目的, 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。这类介质的例子是例如, 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, 在 200 至 600 纳米的波长范围内测量的使这些涂料固化的剂量优选为 200 至 3000 毫焦/平方厘米。

在 d)中的热活化引发剂通过提高温度应用的情况下, 可以通过辐射、热传导和/或对流方式将热能引入到涂料中, 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, 除非另有指示。

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, 用锥板粘度仪(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体膜上进行。

通过 NMR 谱法测量终产物中三聚体、脲二酮、脲基甲酸酯和氨基甲酸酯结构的量。为此目的, 记录了样品在 CDCl_3 中的 ^{13}C -NMR 谱(DPX 400 和 AVC 400, 来自 Bruker, Karlsruhe, 德国, 共振频率 100MHz, 弛豫时间 4 秒, 2000 次扫描, 采集时间 1.03 秒, 激发角度 30°), 由 $\delta(^{13}\text{C}) = 121.4\text{ppm}$ (1C; NCO)、 148.4ppm (3C, 三聚体)、 153.8ppm (1C; 脲基甲酸酯)、 156.3ppm (1C, 氨基甲酸酯)和 157.1ppm (2C; 脲二酮)处的信号积分测定子结构的摩尔比。

用 GC(使用十四烷作为内标, 炉温 110°C , 进样室温度 150°C , 载气为氦气, 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 测量固体含量。

实验进行时主要采用的 23°C 的环境温度称为 RT。

- Desmodur[®]N 3400: HDI 多异氰酸酯, 主要含量脲二酮结构, 粘度为 $185\text{mPas}/23^\circ\text{C}$, 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

Tone[®]M 100: 2 当量 ϵ -己内酯与 1 当量丙烯酸 2-羟乙酯的反应产物, OH 含量 = 4.97%, 粘度 = 82mPas/23°C, 德国 Schwalbach 的 Dow 的商品

实施例 1-3 描述了合适催化活性的酚盐的制备, 该酚盐在实施例 4-5 中用于含有脲二酮基的化合物与烯键式不饱和羟基化合物的反应, 形成相应的含有脲基甲酸酯的化合物。

实施例 1 四丁基铵 4-(甲氧基羰基)酚盐

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 38.00 克 4-羟基苯甲酸甲酯和 277.92 克水, 将这些组分充分搅拌在一起。然后加入 162.00 克氢氧化四丁基铵(浓度 40%, 溶剂为水), 将反应混合物加热到 60°C。在 60°C 搅拌 1 小时(烧瓶内的物质变得澄清)。然后使反应混合物冷却, 在 20 毫巴的减压下和 30-45°C 的温度下蒸馏除去水。然后用乙酸丁酯洗涤产物, 在 80°C 和 10 毫巴的真空干燥箱中干燥。得到白色固体。

实施例 2 四丁基铵 4-甲酰基酚盐

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 7.64 克 4-羟基苯甲醛和 93.86 克水, 将这些组分充分搅拌在一起。然后加入 40.54 克氢氧化四丁基铵(浓度 40%, 溶剂为 MeOH), 将反应混合物加热到 60°C。在 60°C 搅拌 1 小时(烧瓶内的物质变得澄清)。然后使反应混合物冷却, 在 20 毫巴的减压下和 30-45°C 的温度下蒸馏除去溶剂(甲醇和水)。然后用乙酸丁酯洗涤产物, 在 80°C 和 10 毫巴的真空干燥箱中干燥。得到米白色固体。

实施例 3 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%, 溶剂为水), 将反应混合物加热到 60°C。在 60°C 搅拌 1 小时(烧瓶内的物质变得澄清)。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℃ 用 200 毫升甲苯提取剩余物。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。得到白色固体。

实施例 4 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 42.70 克 Desmodur[®]N3400、0.15 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℃。缓慢滴入 75.72 克 Tone[®]M100，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<0.2% 时为止。然后将反应混合物加热到 80℃，滴入由 31.05 克 Tone[®]M100 和 0.37 克根据实施例 1 制备的催化剂组成的反应混合物。将反应混合物保持在 80℃，直到在 IR 光谱中 $\nu = 1768\text{cm}^{-1}$ 处不再检测到脲二酮基为止。所得产物是透明的，粘度为 9300mPas/23℃，NCO 含量为 0%，三聚体含量为 6.5 摩尔%，脲基甲酸酯含量为 32.0 摩尔%，氨基甲酸酯含量为 61.5 摩尔%，脲二酮含量为 0 摩尔%。

实施例 5 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 53.48 克 Desmodur[®]N3400、0.08 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℃。缓慢滴入 31.83 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% 时为止。然后滴入由 15.66 克丙烯酸 2-羟乙酯和 0.51 克根据实施例 3 制备的催化剂组成的混合物。将反应混合物加热到 80℃，并保持在 80℃，直到 3.5 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为止。加入 0.10 克苯甲酰氯，将混合物迅速冷却到室温。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 4.15%。加入 6.8 克丙烯酸羟乙酯，将混合物在 80℃ 搅拌，直到在 IR 光谱中 $\nu = 2272\text{cm}^{-1}$ 处不再检测到任何异氰酸酯基信号为止。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 0.07%。所得产物

是透明的，粘度为 56500mPas/23℃，NCO 含量为 0%。

对比例 C1 尝试制备含有脲基甲酸酯的粘合剂

检测 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：

重复实施例 5，不同的是不使用实施例 3 中的催化剂，而使用 0.51 克氢氧化四丁基铵作为催化剂。将反应混合物加热到 80℃，并保持在该温度，直到 2 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为止。加入 0.10 克苯甲酰氯，将混合物迅速冷却到室温。在此冷却的过程中，反应混合物变得混浊。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 2.4%。向该反应混合物中加入 5.20 克 Desmodur[®]N3400，将该混合物在 70℃ 搅拌，直到在 IR 光谱中 $\nu = 2272\text{cm}^{-1}$ 处不再检测到任何异氰酸酯基信号为止。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 0.17%。得到混浊的产物，其粘度为 84000mPas/23℃，NCO 含量为 0%。

对比例 C2 尝试制备含有脲基甲酸酯的粘合剂

检测 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：

重复实施例 5，不同的是不使用实施例 3 中的催化剂，而使用 0.67 克氟化四丁基铵作为催化剂。将反应混合物加热到 80℃，并保持在该温度，直到 3 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为止。加入 0.10 克苯甲酰氯，将混合物迅速冷却到室温。在此冷却的过程中，反应混合物变得混浊，形成无色沉淀物。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 1.7%。向该反应混合物中加入 4.30 克 Desmodur[®]N3400，将该混合物在 70℃ 搅拌，直到在 IR 光谱中 $\nu = 2272\text{cm}^{-1}$ 处不再检测到任何异氰酸酯基信号为止。通过气相色谱分析发现提取的样品中丙烯酸羟乙酯的含量为 0.15%。得到混浊的产物，其粘度为 92000mPas/23℃，NCO 含量为 0%。

对比例 6 和 7 表明适用于交联由含脲二酮基的固化剂和聚合羟基化合

物组成的粉末涂料的物质不适用于作为目标的由脲二酮和醇合成脲基甲酸酯。这样得到的产物混浊且粘度较高，使得它们不适用于生产涂料。

实施例 6 涂料配方和涂料

将一部分实施例 5 的产物与 3.0% 的光引发剂 Darocur®1173 彻底混合。使用间隙为 90 微米的刮刀(bone doctor blade)将该混合物以薄膜的形式施涂到玻璃片上。紫外辐射(中压汞灯, IST Metz GmbH, Nürtingen, 德国, 750 毫焦/平方厘米)得到坚硬透明的涂层, 用钢丝绒(级别 0/0/0)以作用于该膜的 500 克力来回擦拭 10 次, 也不会使该涂层破损。