

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99816158.6

C08G 18/67

C08G 18/78

C08G 18/81

C09D175/16

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1230457C

[22] 申请日 1999.12.14 [21] 申请号 99816158.6

[30] 优先权

[32] 1998.12.23 [33] DE [31] 19860041.0

[86] 国际申请 PCT/EP1999/009905 1999.12.14

[87] 国际公布 WO2000/039183 德 2000.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.13

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 B·布鲁赫曼 E·贝克 H·伦茨

R·科尼格 R·施瓦姆 M·罗凯

W·赖希

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 钟守期

权利要求书 5 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 具有异氰酸酯基团的化合物、含有其的涂料组合物及其制备方法与用途

[57] 摘要

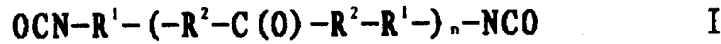
本发明涉及一种包含具有封堵或未封堵的异氰酸酯基团、脲基甲酸酯基团以及可自由基聚合碳碳双键的化合物，该碳碳共价双键被直接与之相连的羰基基团或者醚官能团中的氧原子所活化(活化共价双键)，该化合物由多异氰酸酯与醇 A 衍生而来，其中醇 A 除了醇基团之外还带有活化共价双键(化合物(I))。本发明还涉及包含化合物(I)的可辐射硬化制剂和涂布剂，采用此种物质的涂布方法以及按此法生产的涂布制品。本发明另外还涉及化合物(I)在诸如浇铸材料、牙科材料、复合材料、密封剂、粘合剂、填料、印刷油墨之类的可辐射硬化材料，在诸如阻焊剂、光刻胶、光聚合物印刷版之类的可光构造材料，以及在立体石印树脂等方面的应用。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种具有封堵或未封堵的脂族异氰酸酯基团、脲基甲酸酯基团以及可自由基聚合碳碳双键的化合物 I, 该碳碳双键借助直接与之相连的羰基基团或者借助醚官能团中的氧原子而处于活化形式, 从而形成了活化双键, 该化合物由多异氰酸酯与醇 A 衍生而来, 其中醇 A 除了醇基团之外还带有活化双键,

其中所述的化合物 I 具有下式 I 结构:



其中

10  $n$  是 1~10 的整数,

$R^1$  是二价脂族或环脂族  $C_2-C_{20}$  烃单元,

$R^2$  在每个重复单元中是一次  $\text{-NH-}$  和一次  $\text{N-C(O)-R}^3$ ,  $R^3$  是由醇 A 去掉醇羟基基团 A 的氢原子而衍生的残基, 并且该醇 A 带有的官能团除了包括醇基团以外还包括活化双键;

15 其中醇 A 是脂族或芳族多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯、氨基醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或者是由脂族或芳族多元醇衍生的乙烯基醚;

20 其中脂族或芳族多元醇是 2~20 个碳原子的二元醇、三元醇或四元醇, 或者平均羟基官能度介于 2~10 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或者聚丙烯酸酯多元醇。

2. 权利要求 1 的化合物 I, 其中基团  $R^3$  由下列化合物衍生而来: 丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯或 3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基的甲基丙烯酸酯。

25 3. 权利要求 1 或 2 的化合物 I, 其中异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、二(异氰酸根合环己基)甲烷或 1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷。

4. 一种混合物 I, 它包含

a1) 1~100 wt% 化合物 I,

30 a2) 0~99 wt% 另一种化合物, 它除了一个或更多个异氰酸酯基团之外还包含选自下列的基团: 氨基、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、脲基亚胺、脲二酮以及异氰脲酸酯基团,

其中活性双键含量, 以共组分 a1 与 a2 的总用量为基准介于 0.02~

20 wt%;

其中共组分 a1 与 a2 的异氰酸酯基团含量, 以共组分 a1 与 a2 的总用量为基准介于 0.1 - 40 wt%;

其中共组分 a1 与 a2 的活性双键: 异氰酸酯基团的比例介于 50:1 ~ 5 0.02:1.

5. 一种制剂 S, 它包含

a) 5 - 95 wt% 化合物 I 或混合物 I, 以及

b) 95 - 5 wt% 不同于化合物 I 并且具有可自由基聚合碳碳双键的化合物 S,

10 其中所述化合物 S 选自含乙烯基单体、 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和羧酸与脂族一元醇或多元醇的单官能或多官能酯、(甲基)丙烯酸酯-官能的(甲基)丙烯酸共聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、蜜胺(甲基)丙烯酸酯、具有马来酸基团的不饱和聚酯以及具有马来酸基团的不饱和聚氨酯。

6. 权利要求 5 的制剂 S, 其进一步包含化合物 S, 该化合物 S 还包含胺基团, 最高胺值可达 250mg KOH/g.

7. 一种双组分涂料组合物, 它包含, 以权利要求 1 所述的化合物 I 为基础, 具有至少 1 种异氰酸酯-活性基团的化合物 R, 条件是, 异氰酸酯基团: 异氰酸酯-活性基团的比例介于 2:1 - 0.5:1,

其中化合物 R 是至少一种羟基官能丙烯酸酯化合物;

其中化合物 R 选自羟基官能丙烯酸酯化合物, 该化合物是通过多元醇或聚醚醇与丙烯酸或环氧丙烯酸酯的不完全酯化生成的。

8. 一种双组分涂料组合物, 它包含, 以权利要求 4 所述的混合物 I 为基础, 具有至少 1 种异氰酸酯-活性基团的化合物 R, 条件是, 异氰酸酯基团: 异氰酸酯-活性基团的比例介于 2:1 - 0.5:1,

其中化合物 R 是至少一种羟基官能丙烯酸酯化合物;

其中化合物 R 选自羟基官能丙烯酸酯化合物, 该化合物是通过多元醇或聚醚醇与丙烯酸或环氧丙烯酸酯的不完全酯化生成的。

9. 制备权利要求 1 的化合物 I 的方法, 该方法包含二异氰酸酯与醇 A 在 0 - 280°C 的温度起反应, 其中该醇 A 除了醇基团之外还带有活化的双键,

其中所述的二异氰酸酯选自: 脂族二异氰酸酯或环脂族二异氰酸

酯;

其中醇 A 是脂族或芳族多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯、氨基醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或者是由脂族或芳族多元醇衍生的乙烯基醚;

- 5 其中脂族或芳族多元醇是 2-20 个碳原子的二元醇、三元醇或四元醇, 或者平均羟基官能度介于 2-10 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或者聚丙烯酸酯多元醇。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其中二异氰酸酯选自四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸根合己烷)、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、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯; 1,4-、1,3-或 1,2-二异氰酸根合环己烷、4,4'-或 2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-或 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷或 2,4-或 2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷。

11. 按照权利要求 9 的方法, 其中醇选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、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、20 2-乙基-1,4-丁二醇、1,4-二羟甲基环己烷、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二缩三羟甲基丙烷、赤藓醇以及山梨醇。

12. 按照权利要求 9 的方法, 其中醇选自(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、1,4-丁二醇的单(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇的单(甲基)丙烯酸酯、甘油的单-和二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的单-和二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇的二-和三(甲基)丙烯酸酯; N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、5-羟基-3-氧代戊基(甲基)丙烯酰胺, N-羟甲基巴豆酰胺, 或者 N-羟乙基马来酰亚胺。

- 30 13. 一种涂布方法, 该方法包含在制品上涂以化合物 I、混合物 I、制剂 S 或权利要求 7 的涂料组合物。

14. 按照权利要求 13 的涂布方法, 其中利用异氰酸酯基团在 20℃

- 130℃的温度下的加成聚合反应固化该涂层。

15. 按照权利要求 13 的涂布方法，其中在加成聚合反应开始、期间或以后实施用高能射线的辐照，

5 其中所述的高能射线是波长介于 250~600 nm 的光：紫外线或日光，或者 150~300 keV 的高能电子束。

16. 按照权利要求 13 的涂布方法，其中利用异氰酸酯基团在 20℃ - 130℃的温度下的加成聚合反应固化该涂层，以及在加成聚合反应开始、期间或以后实施用高能射线的辐照，其中所述的高能射线是波长介于 250~600 nm 的光：紫外线或日光，或者 150~300 keV 的高能  
10 电子束。

17. 按照权利要求 14 或 16 的涂布方法，其中所述的温度是 20 - 100℃。

18. 按照权利要求 17 的涂布方法，其中所述的温度是 20 - 60℃。

19. 按照权利要求 13 的涂布方法，该方法包含在制品上涂以化合物 I、混合物 I、制剂 S 或权利要求 7 的涂料组合物，并将其加热到 20  
15 - 130℃的温度。

20. 按照权利要求 19 的涂布方法，其中所述的温度是 20 - 100℃。

21. 按照权利要求 20 的涂布方法，其中所述的温度是 20 - 60℃

22. 按照权利要求 13 的涂布方法，该方法包含在制品上涂以化合物 I、混合物 I、制剂 S 或权利要求 7 的涂料组合物，将其放在包含水  
20 蒸气、氨或胺的气氛中进行固化。

23. 按照权利要求 22 的涂布方法，该方法包含在制品上涂以化合物 I、混合物 I、制剂 S 或权利要求 7 的涂料组合物，在以高能射线辐照以后，将其放在包含水蒸气、氨或胺的气氛中进行固化；其中所述  
25 的高能射线是波长介于 250~600 nm 的光：紫外线或日光，或者 150~300 keV 的高能电子束。

24. 按照权利要求 13 的涂布方法，该方法包含：

Ia. 在步骤 Ia 中，在制品上涂以权利要求 7 的涂料组合物的漆膜，

IIa. 在步骤 IIa 中，让涂料组合物的漆膜暴露于高能射线，从而  
30 使漆膜预固化，其中所述的高能射线是波长介于 250~600 nm 的光：紫外线或日光，或者 150~300 keV 的高能电子束；

IIIa. 在步骤 IIIa 中，对涂布了涂料组合物预固化膜的制品实施

机械加工，或者让预固化膜的表面与另一制品进行接触，以及

IVa. 在步骤IVa中，通过高能辐射和利用异氰酸酯基团参与加成聚合反应使包覆加工制品的涂料组合物的预固化膜完全固化。

25. 按照权利要求13的涂布方法，该方法包含：

5 Ib. 在步骤Ib中，在制品上涂以权利要求7的涂料组合物的漆膜，

I Ib. 在步骤I Ib中，涂布在制品上的涂料组合物漆膜利用其异氰酸酯基团按加成聚合反应起反应而达到预固化，

IIIb. 在步骤IIIb中，对涂布了涂料组合物预固化膜的制品实施机械加工，或者让预固化膜的表面与另一制品进行接触，以及

10 IVb. 在步骤IVb中，让涂料组合物的预固化膜暴露于高能射线，在此期间该漆膜达到完全固化，其中所述的高能射线是波长介于250~600 nm的光：紫外线或日光，或者150~300 keV的高能电子束。。

26. 可按权利要求13-25中任何一项的涂布方法制取的涂布制品。

15 27. 一种方法，其中如权利要求1所述的化合物I、权利要求4所述的混合物I或权利要求5所述的制剂S被用作浇铸树脂、电镀化合物、密封化合物、立体石印术树脂、阻焊剂、制备光聚合物印刷版和光刻胶的可辐射固化组合物、印刷油墨、粘合剂或牙科掺混料或者作为复合材料用树脂。

具有异氰酸酯基团的化合物、含有其的  
涂料组合物及其制备方法与用途

技术领域

5 本发明涉及具有封堵或未封堵的异氰酸酯基团、脲基甲酸酯基团以及可自由基聚合碳碳双键的化合物，该碳碳双键借助直接与之相连的羰基基团或者借助醚官能团中的氧原子而处于活化形式(为简单计以下称作活化双键)，该化合物由多异氰酸酯与醇A衍生而来，其中醇A除了醇基团之外还带有活化双键(化合物I)。

10 本发明还涉及包含化合物I的可辐射固化制剂和涂料组合物、用该物质涂布的方法以及按此法制备的涂布制品。

背景技术

15 基于含异氰酸酯基团化合物的涂料组合物是众所周知的，例如双组分涂料形式的(参见，《塑料手册》，卷7，聚氨酯，第2版，1983，Carl-Hanser出版社，慕尼黑、维也纳，pp. 540~561)。涂料体系的工业加工厂，例如涂料工业，期待所述体系满足各种各样的特殊要求。这些要求既涉及加工性能也涉及使用性能。

20 就加工性能而言，非常重要的一点是，涂料体系兼具非常低的溶剂含量与低粘度。之所以要求低粘度，是为了使涂料可以采用诸如喷涂之类的惯用技术施涂到待涂表面而不出问题。该涂料中含有溶剂所引起的问题在于，在涂料加工期间，必须采取技术上复杂的措施以保证溶剂在涂料施涂期间放出，在干燥期间则不向大气中排放。

25 再有，还可以使涂布了涂料组合物的制品能够借助紫外辐照来固化。特别是，经过相对低辐射剂量的短时间辐照后，硬度应迅速提高，而不需要较长时间辐照，使硬度进一步显著提高。采取此种先有技术体系，这样的固化只有在非常高的辐射剂量条件下才能达到；换句话说，在现有辐照装置中，要求的停留时间仍然过长。因此，目前需要这样一种体系，它具有的基团一旦暴露于非常低的辐射剂量，即，短时间曝光以后，便接近定量地消耗在聚合反应中。

30 再者，越来越多的加工厂要求有一种所谓双固化体系。此种体系的特征在于，它们的固化依靠辐射和第二种独立的固化机理共同完成。尤其希望这样的体系，在施涂涂料组合物以后，可首先通过非常短时间地暴露于紫外线而初步固化成为不粘尘的干漆膜，在随后几天

的时间内，该漆膜应继续固化，即简单地依靠将其放置在室温空气中或通过加热，直至形成具备最终要求使用性能的硬膜。此种类型的两段固化特别重要，因为它给涂料体系的加工厂提供在第1加工步骤中给制品覆盖上漆膜，然后在第2加工步骤中进一步加工该漆膜的选择；尤其是，在辐照之后，利用压力给涂布的制品提供规定的形状。因此，在第2加工步骤中，当它们变形时，漆膜或薄片必须已经固化，以致在变形期间不再粘附到工具上；而另一方面，它们又不得过分坚硬，以致在伸长和变形时出现裂纹。这样生产的涂布制品必须随后存放一定时间，直至涂层达到其最终使用性能。

10 就使用性能而言，这里具体的要求如下：

- 对诸如张力、伸长、冲击、刮擦(划痕)或磨损之类的机械应力不敏感；

- 耐潮湿(例如，水蒸气形式的)、溶剂、汽油和稀料，以及化学环境影响，例如硫酸雨、胰酶、天然树脂(tree resin)；

15 - 耐环境影响如温度波动和紫外辐射；

- 涂层表面高光泽；

- 对各种基材有良好粘附力，例如对预先涂布底漆、填料、颜色效果层或其他涂层的基材，并且直接对塑料、木材、木基材料、纸、玻璃、陶瓷、纺织品、皮革或金属也是。

20 - 另一个要求是未曝光或非可辐射固化涂料区域也应完全可固化，例如在譬如机动车身之类的三维基材的阴影区域，或者在木材、纸、泡沫体、陶瓷材料中的孔，以及在包含射线吸收成分如颜料、紫外吸收剂、填料的涂料中，以及喷雾沉积物。固化计划在空气中贮存期间或者借助附加的加热或烘烤继续进行。

25 申请号 DE-A-19741781 和 DE-A-19814874，在本说明书的优先权日期以前尚未发表，涉及包含氨基酯基团，被用作涂料组合物的可辐射固化预聚物。然而，它们不包含游离异氰酸酯基团。

US 5300615 和 US 5128432 也公开了具有可自由基聚合双键的聚氨酯，但是它们同样不带有游离异氰酸酯基团。

30 EP-A-549116 和 DE-A-3819627 涉及既包含异氰酸酯基团也包含可自由基聚合碳碳双键的化合物。这些化合物是通过工业上常用的脂族异氰酸酯的二聚或三聚生成其具有脲二酮(uretdione)、异氰脲酸



酯或缩二脲基团的对应物，随后这些二聚体和/或三聚体与丙烯酸羟烷基酯起反应而制成的。此种体系的缺点在于，它们具有非常高的粘度，因此只能在加入大量溶剂的情况下才能加工。

5 US 5739251 也公开由醇生成的并包含 $\beta$ ,  $\gamma$ -烯键不饱和醚基团的氨酯，但是实际上不含游离异氰酸酯基团，还公开了由这些氨酯衍生物的脲基甲酸酯。

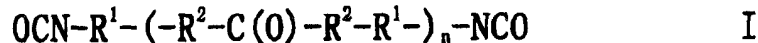
然而，这些 $\beta$ ,  $\gamma$ -烯键不饱和化合物却存在高粘度的特殊缺点，并且本身不能借助紫外辐照而固化。

发明内容

10 本发明的目的是提供一种化合物，可用来生产具有上述有关加工和使用性能综合特性的涂料体系。具体地说，该涂料体系应在低溶剂含量下具有低粘度并且适合用作以较低辐射剂量就能将辐射固化进行到底(或直至漆膜不发粘或抗划伤)的双固化体系。

我们发现这一目的可采用本发明化合物I实现，该化合物通常基本不含脲二酮、缩二脲或异氰脲酸酯基团。

15 因此，优选的化合物I是通式I的那些



其中

$n$  是 1~10 的整数，优选 1~5，

$\text{R}^1$  是二价脂族或环脂族  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烃单元或芳族  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  烃单元，

20  $\text{R}^2$  在每个重复单元中是一次-NH-和一次 N-C(O)- $\text{R}^3$ ， $\text{R}^3$  是由醇去掉醇羟基基团的氢原子后衍生的残基，并且该醇带有的官能团除了包括醇基团以外还包括活化双键。

25 基团  $\text{R}^1$  优选是由常用脂族或芳族多异氰酸酯去掉异氰酸酯基团后所衍生的那些。该二异氰酸酯优选是 4~20 个碳原子的脂族异氰酸酯。惯用二异氰酸酯的例子是：脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸根合己烷)、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、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯；环脂族二异氰酸酯如 1,4-、1,3-或 1,2-二异氰酸根合环己烷、4,4'-或 2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-或 1,4-双(异氰酸根合甲

基)环己烷或 2,4-或 2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷以及; 还有芳族二异氰酸酯如 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯、间-或对二甲苯二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷、1,3-或 1,4-苯二异氰酸酯、1-氯-2,4-苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、联苯-4,4-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯或联苯醚 4,4'-二异氰酸酯。所述二异氰酸酯的混合物也可以存在。优选使用六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯以及二(异氰酸根合环己基)甲烷。

10 衍生出基团  $R^3$  的醇 A 例如是  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸的酯, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸(以下简写作(甲基)丙烯酸)、巴豆酸、丙烯酰氨基乙醇酸、甲基丙烯酰氨基乙醇酸或乙烯基乙酸, 与优选具有 2~20 个碳原子和至少 2 个羟基基团的多元醇生成的, 后者例如是乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、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、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二缩三羟甲基丙烷、赤藓醇以及山梨醇, 条件是该酯具有至少 1 个异氰酸酯-活性羟基基团。基团  $R^3$  还可由(甲基)丙烯酸与氨基醇, 例如 2-氨基乙醇、3-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇生成的酰胺衍生而来, 以及由上述多元醇的乙烯基醚衍生而来, 条件是它们仍然具有 1 个游离羟基基团。

另一些合适的活性组分是具有 2~10 的平均羟基官能度的不饱和和聚醚醇或聚酯醇或聚丙烯酸酯多元醇。

25 基团  $R^3$  优选由下列物质衍生而来: 醇, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、1,4-丁二醇的单(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇的单(甲基)丙烯酸酯、甘油的单-和二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的单-和二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇的二-和三(甲基)丙烯酸酯。尤其优选的是, 醇 A 选自丙烯酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、1,4-丁二醇的单丙烯酸酯和甲基丙烯酸[3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基]酯。烯属不饱和羧酸与氨基醇的酰胺的例子是羟烷基(甲基)丙烯酰胺, 例如 N-羟甲基丙烯酰胺、N-

羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、5-羟基-3-氧代戊基(甲基)丙烯酰胺, N-羟烷基巴豆酰胺, 例如 N-羟甲基巴豆酰胺, 或者 N-羟烷基马来酰亚胺, 例如 N-羟乙基马来酰亚胺。

- 5 化合物I的异氰酸酯基团也可以封堵的形式存在。适合 NCO 基团的封堵剂的例子是脞、酚、咪唑类、吡唑类、吡唑啉酮类、二酮哌嗪类、己内酰胺、丙二酸酯或者如 Z.W. Wicks 的出版物中规定的化合物, 参见《有机涂料进展》3(1975)73~99 以及《有机涂料进展》9(1981)3~28, 还可参见 Houben-Weyl, 《有机化学方法》, 卷XIV/2, p.61起, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 1963。

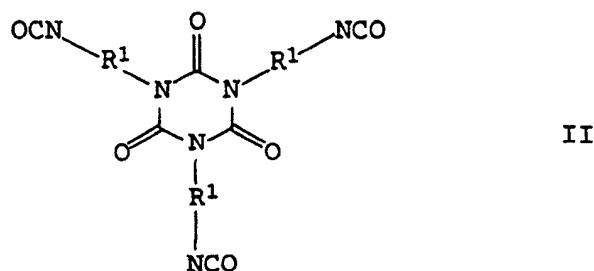
该化合物I优选以混合物(混合物I)的形式使用, 其中包含

- a1) 1~100 wt%化合物I,  
a2) 0~99 wt%另一种化合物, 它除了1个或更多个异氰酸酯基团之外还包含选自下列的基团, 氨酯(urethane)、脞、缩二脞、脞基甲酸酯、碳化二亚胺、脞基亚胺(uretonimine)、脞二酮以及异氰脞酸酯基团。

除了化合物I之外还可存在于混合物I中的异氰酸酯是脂族和芳族二异氰酸酯, 特别是选自下列基团的较高官能度多异氰酸酯(多异氰酸酯 a2):

- 20 a2.1) 含有异氰脞酸酯基团并且由脂族、环脂族、芳族和/或芳脂族二异氰酸酯衍生而来的多异氰酸酯, 它还用于合成化合物I。该异氰酸根合异氰脞酸酯通常具有10~30 wt%, 尤其是15~25 wt%的NCO含量以及2.6~4.5的平均NCO官能度(异氰酸酯 a2.1)。尤其合适的是通式(II)的异氰脞酸酯,

25



或者由它们衍生的低聚物形式, 其中 R<sup>1</sup> 如通式I化合物中所定义。

a2.2) 含有脲二酮基团并具有连接在芳族、脂族和/或环脂族结构上的异氰酸酯基团的二异氰酸酯, 优选由六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生而来。聚脲二酮(polyuretdione)二异氰酸酯是该二异氰酸酯(异氰酸酯 a2.2)的二聚产物。

5 a2.3) 含有缩二脲基团并且具有连接在脂族结构上的异氰酸酯基团的多异氰酸酯, 尤其是三(6-异氰酸根合己基)缩二脲或与其高级同系物的混合物。这些缩二脲多异氰酸酯一般具有 10~30 wt%, 尤其是 18~25 wt%的 NCO 含量, 以及 2.8~4.5 的平均 NCO 官能度(异氰酸酯 a2.3)。

10 a2.4) 含有氨酯和/或脲基甲酸酯基团、并且具有连接在脂族或环脂族结构上的异氰酸酯基团的多异氰酸酯, 它们不含可自由基聚合碳碳双键, 其中该碳碳双键借助直接与之相连的羰基基团或者借助醚官能团中的氧原子而处于活化形式, 此种化合物例如可通过过量六亚  
15 甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与单羟基或多羟基 C1~C20 一元醇、多元醇, 如乙二醇、三羟甲基丙烷、甘油或其混合物起反应来制取。这些含氨酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯通常具有 12~25 wt%的 NCO 含量, 以及 2.5~4.5 的平均 NCO 官能度(异氰酸酯 a2.4)。

20 a2.5) 由 1 分子醇 A 与 1 分子如同制备化合物 I 使用的多异氰酸酯衍生的异氰酸酯(异氰酸酯 a2.5)。

a2.6) 含有噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯, 优选由六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生而来。此种含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯可由二异氰酸酯和二氧化碳制备(异氰酸酯 a2.6)。

25 a2.7) 碳化二亚胺-或脲基亚胺-改性的多异氰酸酯(异氰酸酯 a2.7)。

所述多异氰酸酯(a2.1)~(a2.7)的某些异氰酸酯基团还可以是与一元醇起了反应的。

化合物 I 的活化双键含量, 以共组分 a1 和 a2 的总量为基准一般介于 0.002~20 wt%, 优选 0.01~10 wt%。

30 组分 a1 和 a2 的异氰酸酯基团含量, 以共组分 a1 和 a2 的总量为基准一般介于 0.1~40 wt%, 优选 1~30 wt%。

其假定的摩尔质量是 24 g/mol, 若规定双键含量(wt%)的话; 或

者是 42 g/mol, 若规定异氰酸酯含量(wt%)的话。

化合物I的活化双键对共组分 a1 和 a2 的异氰酸酯基团之间的比例一般介于 50:1~0.02:1, 优选 10:1~0.1:1。

尤其优选包含组成如下的组分 a1 和 a2.1~a2.7 的混合物I:

- 5 组分 a1:5~95 wt%  
组分 a2.1:5~60 wt%  
组分 a2.5:0~60 wt%

化合物I的粘度(在 23℃测定)通常小于 50,000 mPa. s, 优选介于 100~30,000 mPa. s。

- 10 化合物I可通过能衍生化合物I的多异氰酸酯与多元醇 A 之间的反应来制备, 反应温度介于 0~280℃, 优选 20~250℃, 并且在促进脲基甲酸酯生成的催化剂存在下, 例如有机锌化合物, 如乙酰丙酮酸锌或 2-乙基己酸锌, 或者四烷基铵化合物如 N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基铵的氢氧化物或例如 N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基铵的 2-乙基己酸
- 15 盐。

原料化合物的用量应选择为使异氰酸酯基团过剩。多异氰酸酯用量与醇 A 用量之间的摩尔比通常介于 1:1~30:1, 优选 1.5:1~20:1。

- 为使可自由基聚合化合物(化合物I)稳定, 优选在反应体系中加入 0.001~2 wt%, 尤其是 0.005~1.0 wt%阻聚剂。这类化合物是适用于阻止自由基聚合反应的通常化合物, 其例子是氢醌类或氢醌单烷基醚、2,6-二叔丁基酚, 例如 2,6-二叔丁基甲酚、亚硝胺、吩噻嗪类或磷酸。
- 20

- 反应可在无溶剂或加入溶剂的情况下进行。合适的溶剂是惰性溶剂, 例如丙酮、丁酮、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、乙酸 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-烷基酯如乙酸乙酯或乙酸丁酯。该反应优选在无溶剂条件下进行。
- 25

- 在该反应中, 首先生成对应异氰酸酯 a2.5, 然后由它再生成任何具有脲基甲酸酯基团的化合物I。该产物还可进一步反应生成具有多于一个脲基甲酸酯基团的化合物, 例如通式I中的 n 大于 1 的化合物。
- 30

反应进程宜于借助凝胶渗透色谱术(GPC)或者通过测定反应混合物的 NCO 含量予以监视。当反应混合物达到要求组成时, 反应可通过

加入去活化剂而终止。适宜去活化剂的例子是有机或无机酸，对应酰卤，以及烷基化剂。作为例子可举出磷酸、一氯乙酸、十二烷基苯磺酸、苯甲酰氯、硫酸二甲酯以及优选地，磷酸二丁酯还有磷酸（二-2-乙基己基）酯。去活化剂的用量，以催化剂摩尔数为基准可介于1-200 mol%，优选 20~150 mol%。通常，在反应结束以后，剩余的未反应多异氰酸酯在减压下蒸出至低于0.5%的水平。

反应习惯上的终点选择在，若任何加入的剩余数量多异氰酸酯不算在内，反应混合物具有如下组成时：

- 具有脲基甲酸酯基团的化合物I:1~100，优选 5~80 wt%，
- 10 - 异氰酸酯 a2.5:0~50，优选 0~20 wt%，
- 异氰酸酯 a2.1:0~90，优选 0~70 wt%。

化合物I可利用惯用分离技术从反应混合物中分离出来；例如，借助凝胶渗透色谱术。然而，这通常是不必要的，因为副产物也是有价值的产物，它们习惯上可以存在于包含化合物I的涂料体系中。

15 化合物I或混合物I一方面可通过暴露于高能射线达到固化，其间可存在或不存在其他可自由基聚合碳碳双键化合物，而化合物I的以及，存在的话，其他可自由基聚合化合物的碳碳双键在此过程中也将发生聚合。

20 另外，化合物I或混合物I可利用异氰酸酯基团按加成聚合反应起反应达到固化（以下称作异氰酸酯固化）；例如，通过在化合物I或混合物I使用前向其中加入另一些化合物或混合物，其中包含至少1种能与异氰酸酯基团按加成反应起反应的异氰酸酯-活性基团，或者通过使此种化合物自气相介质扩散到含化合物I或混合物I的涂层中来实现固化。

25 异氰酸酯固化可通过提高温度来加速。一般，最高130℃的温度适合此种固化，因为在这样的温度下，有可能仅产生异氰酸酯固化而不引发碳碳双键的聚合。

在异氰酸酯基团处于封堵形式的情况下，通常还需要在40~200℃的温度实施该异氰酸酯反应，以便消除保护基团。

30 即便不带进一步的添加剂，化合物I或混合物I也可以作为涂料组合物使用，特别是作为双固化体系，因为该涂料组合物的漆膜既可借助高能射线，加或不加光引发剂，也可借助异氰酸酯固化来达到固

化。涂层的异氰酸酯固化也可通过与含有相对于异氰酸酯基团呈活性的物质(W)的介质进行接触来实施。例如物质(W)可作用于涂料组合物的漆膜,此时该物质为来自环境大气的气体形式,或者呈液体或施涂到例如某种固体载体材料上的物质形式。可能的例子是水蒸气、氨或胺,它们被从气相吸收下来并起反应。合适的还有从凝聚相发挥作用的物质(W),例如水、醇、胺及其溶液的情况。涂布的基材例如还可通过浸渍在液体中或者用含有该物质(W)的液体润湿,从而分别在浸渍状态或者以液体物质(W)润湿的状态进行固化。为了避免该反应期间可能形成气泡,该基材优选在浸渍前进行辐射固化。通过辐照避免异氰酸酯与水起反应时生成气泡,乃是本发明又一优点。

该反应物质(W)也可存在于载体材料上。例子是潮湿基材,例如木材、纸、泡沫塑料、矿物载体,于是,可对它们直接用化合物或混合物I涂布,并在辐照后进行进一步的固化反应。结果,有可能,例如,涂布潮湿基材,尤其是木材或矿物基材,例如模塑的混凝土块或纤维水泥板,而不需要预先干燥基材。在利用水蒸气固化的情况下,仅仅是空气中存在那部分水就足够了。

再有,本发明化合物的完全热固化而不进行紫外固化或紫外辐照以后的后固化,可通过在 $100\sim 280^{\circ}\text{C}$ ,优选 $130^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间加热来实现。

化合物I和混合物I通常以可辐射固化制剂形式使用,其中包含惯用助剂,即,例如增稠剂、消泡剂、流平助剂、染料、涂料和/或颜料以及,需要的话,光引发剂以及稳定剂(以下简称制剂S)。

本发明的一种变换方案是包含下列成分的制剂S:

- a)  $5\sim 95\text{ wt}\%$ 化合物I或混合物I, 以及
- b)  $95\sim 5\text{ wt}\%$ 不同于化合物I的并具有可自由基聚合碳碳双键的化合物(化合物S)。

化合物S通常包含所谓活性稀释剂或基料,例如可参见《涂料、油墨及漆用紫外及电子束制剂的化学与技术》卷1~5,主编:P. K. T. Oldring, 伦敦 1991。

适宜活性稀释剂的例子是含乙烯基单体,尤其是N-乙烯基化合物,例如N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺和N-乙烯基甲酰胺,还有乙烯基醚,例如乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、

戊基、2-乙基己基、十二烷基、十八烷基和环己基的乙烯基醚，乙二  
 醇单乙烯基醚和二乙烯基醚，二-、三-和四甘醇单乙烯基醚和二乙烯  
 基醚，聚乙二醇二乙烯基醚，乙二醇丁基乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯  
 基醚、聚乙二醇甲基乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚和二乙烯基  
 5 醚，三羟甲基丙烷三乙烯基醚、氨丙基乙烯基醚、二乙基氨乙基乙烯  
 基醚和聚四氢吡喃二乙烯基醚，乙烯基酯，例如醋酸乙烯、丙酸乙烯、  
 硬脂酸乙烯和月桂酸乙烯，以及乙烯基芳烃化合物，例如乙烯基甲  
 苯、苯乙烯，2-和4-丁基苯乙烯、4-癸基苯乙烯，还有含丙烯酸酯  
 10 或甲基丙烯酸酯基团的单体，例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、三丙二醇  
 甲基醚的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸(4-  
 叔丁基环己基)酯、三羟甲基丙烷一缩甲醛的丙烯酸酯、甘油一缩甲  
 醛的丙烯酸酯、丙烯酸(4-四氢吡喃基)酯、丙烯酸(2-四氢吡喃基甲  
 基)酯以及丙烯酸四氢糠基酯。

优选的活性稀释剂是 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯属不饱和羧酸与脂族一元醇或多元  
 15 醇的单官能或多官能酯。适宜多元醇组分的例子是上述二元醇或联系  
 到醇A提到的多元醇。一元醇的例子是常用醇及其与环氧乙烷或环氧  
 丙烷的烷氧基化产物，例子是甲醇、乙醇、乙基己醇、叔丁基环己醇、  
 四氢吡喃甲醇、降冰片基醇、月桂醇、十八烷醇、苯氧基乙基二醇  
 (phenoxyethyl glycol)、甲氧基三甘醇、甲氧基三丙二醇。多元醇，  
 20 就其每分子醇基团而言，可以是完全或不完全被 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯属不饱和羧  
 酸酯化的。这类型活性稀释剂的例子是丙烯酸叔丁基环己醇酯、丙烯  
 酸四氢吡喃甲酯、丙烯酸降冰片基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸十八  
 烷基酯、苯氧基乙基二醇的丙烯酸酯、甲氧基三甘醇的丙烯酸酯、  
 甲氧基三丙二醇的丙烯酸酯、乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯、  
 25 乙二醇的(甲基)丙烯酸酯、丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯、  
 丙二醇的(甲基)丙烯酸酯、丁二醇的二(甲基)丙烯酸酯、  
 丁二醇的(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇的二(甲基)丙烯酸酯、二  
 甘醇的二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇的二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇的  
 二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲  
 30 醇的二(甲基)丙烯酸酯和1,4-双(羟甲基)环己烷的二(甲基)丙烯酸  
 酯，还有三羟甲基乙烷的三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷的二(甲  
 基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的



二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷的四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇的四(甲基)丙烯酸酯、以及二季戊四醇的五(甲基)丙烯酸酯。还优选乙氧基化多元醇的酯，例如烷氧基化三羟甲基丙烷、烷氧基化双三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇或二季戊四醇的多丙烯酸酯或多甲基丙烯酸酯。

具有可自由基聚合碳碳双键的基料包含分子量优选最高为10,000的预聚物、聚合物或低聚物，例如(甲基)丙烯酰-官能的(甲基)丙烯酸共聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、蜜胺(甲基)丙烯酸酯、具有马来酸基团的不饱和聚酯以及具有马来酸基团的不饱和聚氨酯。

大量所述基料可具有异氰酸酯-活性基团，尤其是羟基基团，例如可由于多元醇的不完全酯化使然或者可以环氧丙烯酸酯中的 $\beta$ -羟基(甲基)丙烯酸酯基团的形式存在，或者作为含异氰酸酯基团组分与过量多元醇的加成产物。利用此种方式可影响粘度、适用期和双固化性能。

所有化合物S还可包含胺基团，最高胺值可达250 mg KOH/g，例如可由于伯或仲胺加成到双键上造成的。此种胺优选是脂族胺，例如甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、丁胺和二丁胺，以及羟基脂族胺，例如乙醇胺、二乙醇胺、丙醇胺和二丙醇胺。

基料和活性稀释剂可单独使用或者以混合物形式使用。

合适的填料包括硅酸盐，例子是可通过四氯化硅水解制取的硅酸盐，例如Aerosil<sup>®</sup>，Degussa公司供应，硅藻土、滑石粉、硅酸铝、硅酸镁、碳酸钙等。合适的稳定剂包括典型紫外吸收剂，例如N,N'-草酰二苯胺、三嗪类和苯并三唑(后者可作为Tinuvin<sup>®</sup>品级从汽巴嘉基特种化学品公司获得)以及二苯酮类。它们可单独使用或者与适当自由基清除剂配合使用，后者的例子是空间受阻胺，例如2,2,6,6-四甲基哌啶、2,6-二叔丁基哌啶或其衍生物，例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)的癸二酸酯。稳定剂的通常用量，以制剂中存在的含活化双键组分的重量为基准介于0.1~5.0 wt%。

就借助紫外辐照发生固化而论，本发明制剂包含至少1种能引发

烯属不饱和双键聚合反应的光引发剂。此种光引发剂包括二苯酮及其衍生物，例如 4-苯基二苯酮和 4-氯二苯酮、米蚩酮、乙酰苯衍生物，例如 1-苯甲酰环己烷-1-醇、2-羟基-2,2-二甲基乙酰苯以及 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、苯偶因和苯偶因醚，例如甲基、乙基和丁基苯偶因醚、苯偶酰缩酮，例如苯偶酰二甲基缩酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、蒽醌及其衍生物，例如甲基蒽醌和叔丁基蒽醌、酰基氧化膦，例如 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙基酯，以及双酰基氧化膦。这些光引发剂，需要的话，可按 0.05~20 wt%，优选 0.1~10 wt%，尤其是 0.2~5 wt% 的用量使用，以本发明制剂的化合物 I 和 S 为基准。

为了改进固化速率，可加入胺作为助引发剂。此种胺为常用化合物，例如三丁胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺和甲基二乙醇胺。其用量，以涂料的固体含量为基准介于 1~10 wt%。同样合适的是含氨基基团的基料，例如可通过脂族或羟基脂族伯胺或仲胺，例如甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、丁胺、二丁胺、乙醇胺、二乙醇胺、丙醇胺和二丙醇胺，加成到丙烯酸酯单体上以及化合物 S 型丙烯酸酯基料上来制备。

此种类型胺改性产物也可作为主要基料，于是可按最高达 98 wt% 的配制比例使用。

在本发明制剂利用电子束固化的情况下，光引发剂可不再需要。当采用电子束固化、紫外固化并配合适当引发剂，或者热固化时，本发明制剂还可包含颜料。

可以直接用制剂 S 作为涂料组合物。在本发明另一种实施方案中，制剂 S 被用来制备双组分涂料组合物，方法是在加工前向所述制剂 S 中加入具有异氰酸酯-活性基团的化合物（此种化合物，为简单计在下面称作化合物 R）。

在制剂 S 的组分带有的异氰酸酯基团是未封堵的情况下，这 2 种组分宜于在涂料组合物施涂到待涂制品上之前最迟 24 h 混合在一起。

习惯上，异氰酸酯基团：异氰酸酯-活性基团的比例介于 2:1~0.5:1，优选 10:1~0.7:1，尤其优选 0.9:1~1.1:1。

化合物 R 通常在传统双组分聚氨酯涂料组合物中是作为 A 组分存

在的化合物；换句话说，例如，它们是具有 2~20 个碳原子和 2~6 个羟基基团的低分子量醇或者是羟基官能聚合物（以下为简单计称作“聚合物(A)”）。

5 聚合物(A)的例子是羟基含量介于 0.1~20 wt%，优选 0.5~10 wt%的聚合物。该聚合物的数均分子量  $M_n$  优选介于 1000~100,000，尤其优选 2000~10,000。该聚合物优选是 50%以上由(甲基)丙烯酸  $C_1$ ~ $C_{20}$ -烷基酯、最高 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物、最高 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、乙烯基卤化物、具有 1 或 2 个双键和 4~8 个碳原子的非芳烃、不饱和腈及其混合物所组成。尤其优选的聚合  
10 物 60 wt%以上由(甲基)丙烯酸  $C_1$ ~ $C_{10}$ -烷基酯、苯乙烯或其混合物组成。

再者，聚合物(A)包含符合上述羟基含量的羟基官能单体并且，要求的话，还包含诸如烯属不饱和酸，尤其是羧酸、酸酐或酰胺之类的另一类单体。

15 另一种聚合物(A)的例子是聚酯醇，例如可通过多羧酸，尤其是二羧酸与多元醇，尤其是二元醇之间的缩合来制取。

再一类合适的聚合物(A)是聚醚醇，它是通过环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷与活性氢组分进行加成反应制备的。由丁二醇制备的缩聚物也是合适的。

20 当然，聚合物(A)也可以是具有伯或仲氨基基团的化合物。

作为例子可举出 Jeffamines，即，氨基聚醚醇或咪唑烷。

25 另一种合适的化合物 R 是羟基官能丙烯酸酯化合物，例如通过多元醇、聚醚醇或聚酯醇的不完全酯化生成，或以  $\beta$ -羟基(甲基)丙烯酸酯基团的形式存在于环氧丙烯酸酯中，或者作为带有过量多元醇的含异氰酸酯基团组分的加成产物来制备。

本发明的化合物 I、混合物 I、制剂 S 和双组分涂料体系（以下简称涂料组合物）适合用作各种各样基材使用的涂料组合物。

30 本发明制剂，据发现尤其适合用来涂布诸如下列的基材：木材、木基材料、纸、纺织品、皮革、非织造布、塑料等表面、玻璃、陶瓷、矿物建筑材料如模塑水泥块以及纤维水泥块，特别是金属或相应预涂布基材。

因此，本发明还提供：一种用于涂布基材，尤其是金属或涂层金

属的方法，例如它们被用于，例如汽车车身或卷材涂布领域；以及可由该方法获得的涂布的基材。基材的通常涂布方法包括，在目标基材上按要求厚度施涂至少1道本发明可辐射固化制剂，然后赶出可能存在的任何溶剂。需要的话，该程序可重复一次或多次。该可辐射固化  
5 制剂可按传统方式施涂到基材上，例如采用浸涂、喷涂、镉涂、刮涂、刷涂、辊涂、辊涂(rollercoating)或流涂。

按本发明涂布的例如由纸或塑料制成的片材，也可通过层合被施加到基材上，其中可在背衬材料这部分以及在涂层部分施涂或不施涂  
10 粘合剂，或者采用逆向喷涂。利用光化学或加热实施了部分固化的薄膜可在施加之前、期间或以后接受造型加工。于是，不论在非平面基材上施加片材涂层，或者对涂布的基材进行造型，都是可能的。

涂层厚度一般介于3-3000 g/m<sup>2</sup>，优选10-2900 g/m<sup>2</sup>。本发明涂层的优点，尤其是基于可在低粘度下且不带溶剂地加工的液体这一点，在于能一次操作便简单地制备厚层，且不带气泡。施涂可在室温  
15 或者高温进行，优选不超过200℃。在大于100 μm的厚层进行预热固化的情况下，优选固化温度低于100℃，尤其是低于60℃，以避免气泡。

通常，随即对涂层进行固化，既通过高能辐射，也通过令异氰酸酯基团与大气湿气或化合物R起反应来实现。该程序被称作双固化方  
20 法。

不同于发生在数秒或者几分之一秒之内的辐射固化，异氰酸酯固化一般缓慢，即，在室温下它常常要持续数日方才完成。然而，它也可加速，即通过选择适当催化剂、提高温度，优选最高200℃，或者加入适当活性共反应物。当固化温度超过120℃时，活性双键也可能  
25 不需要加入热引发剂便起反应从而对固化做出贡献，以致附加的辐照可省去不用。在不进行辐照的条件下，双键聚合的固化温度可通过加入聚合引发剂而降低到室温以下，引发剂因受热而形成自由基，其例子包括有机过氧化物或偶氮化合物，可单独使用或者与基于钴化合物和/或胺的促进剂配合使用。

倘若一层盖一层地施涂2或更多道涂料的涂层，希望的话可以在每道涂布操作以后实施辐照固化。

辐射固化过程是以高能射线照射，即，紫外线或日光，优选波长

介于 250 ~ 600 nm 的光, 或者利用高能电子(电子束, 150 ~ 300 keV) 辐照进行。采用的辐射源的例子是高压汞蒸汽灯、激光器、脉冲灯(闪光灯)、卤素灯或准分子激光源(excimer sources)。在紫外固化的情况下, 足以引起交联的辐射剂量一般介于 80 ~ 3000 mJ/cm<sup>2</sup>。采用  
5 在长波区间吸收的适当光引发剂, 特别是酰基氧化膦、2, 4, 6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2, 4, 6-苯甲酰苯基次膦酸乙酯以及双酰基氧化膦, 涂层即便在准日光源或在阳光下也能够固化。

在一种就能耗、光引发剂要求和表面质量, 特别是耐划痕和耐化学侵蚀(如果要求的话)而言尤其高效的方式中, 辐照也可在绝氧条件下进行:例如在惰性气体气氛中, 或者在氧含量降低到低于 17 wt% 以下的气氛中。合适的惰性气体优选是氮气、稀有气体、二氧化碳或者燃烧气体。辐照也可在涂料组合物上覆盖透明介质的情况下进行。透明介质的例子是聚合物薄膜、玻璃或液体, 例如水。

在一种优选方法中, 固化是通过让涂布了本发明制剂的基材以恒定速度通过辐射源从而连续进行的。这要求本发明制剂的固化速率应  
15 足够高。

此种在固化的时间进程方面的差别在制品的涂层随后要进行另一薄膜表面将进入到与另一制品直接接触的状态或者接受机械加工的加工步骤场合, 将具有特殊的用处。

20 在这种情况下, 该程序包含:

Ia. 在步骤Ia中, 在制品上涂以该涂料组合物的漆膜,

IIa. 在步骤IIa中, 让涂料组合物的漆膜暴露于高能射线辐照, 从而使漆膜预固化,

25 IIIa. 在步骤IIIa中, 对涂布了涂料组合物预固化膜的制品实施加工, 特别是变形, 罩涂另一道或几道涂层, 或者让预固化膜的表面与另一制品进行接触, 以及

IVa. 在步骤IVa中, 利用异氰酸酯固化使包覆加工制品的涂料组合物的预固化膜完全固化;

或者按照第2种方法, 它包含:

30 Ib. 在步骤Ib中, 在制品上涂以该涂料组合物的漆膜,

IIb. 在步骤IIb中, 涂布在制品上的涂料组合物漆膜利用其异氰酸酯基团按加成聚合反应起反应而达到预固化,

IIIb. 在步骤IIIb中, 对涂布了涂料组合物预固化膜的制品实施加工, 特别是变形, 罩涂另一道或几道涂层, 或者让预固化膜的表面与另一制品进行接触, 以及

5 IVb. 在步骤IVb中, 让涂料组合物的预固化膜暴露于高能射线辐照, 在此期间该漆膜达到完全固化。

上述方法的优点在于, 分别在步骤IIa或IIb以后, 涂布的制品可立即进一步加工, 因为该表面可配制成不发粘或者发粘的。预固化膜仍然足够柔软和可延展, 以致制品允许造型, 而造型期间漆膜无剥落或撕裂之虞。尤其在不发粘的情况下, 可进行诸如成形或打磨之类  
10 直接机械操作而不会出现砂纸粘连。

双固化方法即便在不打算让制品变形的情况下也证明可能是有利的, 因为备有预固化膜的制品特别容易运输和贮存, 例如码成摞的形式。再者, 双固化方法还提供另一些优点, 即, 涂料组合物能够在其黑暗区域(射线无法达到的区域)实现化学后固化, 因此仍然可到达  
15 充足材料强度, 而不依靠辐照。再有, 喷雾的沉积得以固化, 不会发粘或进入大气。因此, 这样的涂料组合物尤其适合当作密封化合物使用, 其在光源可到达的区域迅速固化和黑暗区域后固化。

吸收到基材内部的材料, 或者一般而言, 当使用吸收性、多孔基材如木材、纸、矿物基材、纺织品、皮革、泡沫塑料时, 已渗入内部  
20 的材料也将固化, 因此就防止了可释放、可迁移或可萃取部分的存在。

步骤III以后, 常常实施步骤IVa, 即, 再将涂布的制品存放在空气中达数日, 其间可为室温, 或者为加速固化过程在高温下。在此期间, 如上所述, 异氰酸酯基团与大气湿气或者, 若存在的话, 与A组  
25 分起反应, 于是网络密度提高, 漆膜达到起最终使用性能。

化合物I、混合物I或制剂S尤其可用作浇铸树脂、浸涂化合物、密封化合物、阻焊剂、光刻胶树脂、立体石印术树脂、印刷油墨、粘合剂、牙科掺混料、用于制备光聚合物印刷版、作为复合材料的树脂或作为机动车涂层的涂料, 特别是用于涂布车身零件。

30 作为光刻胶树脂、阻焊剂、立体石印术树脂以及光聚合物印刷版, 此种凭借透过掩膜的照射或者利用精准(punctiform)光束, 例如激光射线获得的可规定局域固化的特性是至关重要的。利用这一特

性,就可以在采用溶剂或含水洗涤液、在成象辐射固化以后进行的洗涤过程中产生浮雕。利用光聚合后的组合物的后热固化,可获得较高耐机械和化学作用能力,这正是,例如作为印刷版、电路板或其他模塑件所要求的。

## 5 具体实施方式

### 实验部分

#### 1. 化合物I的制备

1.1. 含氨酯和脲基甲酸酯基团的多异氰酸根合丙烯酸酯 1-9, 以及对比例 1(C1)的制备, 采用原料:HDI 和不饱和一元醇

10 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)在氮气保护下引入到反应容器中, 再加入表 1 规定数量的稳定化的羟基组分。混合物加热到 80℃, 加入 200 ppm(重量)(以二异氰酸酯为基准)催化剂 N,N,N-三甲基-N-(2-羟丙基)铵的 2-乙基己酸盐。温度慢慢升高到 120℃。反应在此温度进行, 并且当 NCO 含量达到表 1 规定的水平时通过加入 250 ppm(重  
15 量)(以二异氰酸酯为基准)磷酸(二-2-乙基己基)酯而终止。反应混合物随后在薄膜蒸发器中, 在 135℃和 2.5 mbar 条件下赶出其中的未反应 HDI。

有关最终产物的数据载于表 1 中。

1.2. 含氨酯和脲基甲酸酯基团的多异氰酸根合丙烯酸酯 10 的制备

20 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)在氮气保护下引入到反应容器中, 再加入表 1 规定数量的稳定化的甲基丙烯酸[3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基]酯。混合物加热到 80℃, 加入 500 ppm(重量)(以二异氰酸酯为基准)催化剂乙酰丙酮酸锌。温度随后慢慢升高到 120℃。反应在此温度进行, 并且当 NCO 含量达到表 1 规定的水平时, 通过加入 550 ppm(重  
25 量)(以二异氰酸酯为基准)磷酸[二-2-乙基己基]酯而终止。反应混合物随后在薄膜蒸发器中, 在 135℃和 2.5 mbar 条件下赶出其中的未反应 HDI。

有关最终产物的数据载于表 1 中。

1.3. 含氨酯和脲基甲酸酯基团的多异氰酸根合丙烯酸酯 11-  
30 12, 的制备, 采用原料:IPDI 或 1,3-BIC 和不饱和一元醇

该二异氰酸酯在氮气保护下引入到反应容器中, 再加入表 1 规定数量的稳定化的羟基组分。混合物加热到 100℃, 加入 200 ppm(重

量)(以二异氰酸酯为基准)催化剂 N,N,N-三甲基-N-(2-羟丙基)铵的  
2-乙基己酸盐。温度慢慢升高到 120℃。反应在此温度进行, 并且当  
NCO 含量达到表 1 规定的水平时, 通过加入 250 ppm(重量)(以二异氰  
酸酯为基准)磷酸[二-2-乙基己基]酯而终止。反应混合物随后在薄膜  
5 蒸发器中, 在 135℃和 2.5 mbar 条件下赶出其中的未反应异氰酸酯。  
有关最终产物的数据载于表 1 中。

1.4. 对比实验, 按类似于 EP 549 116 的方法由 HDI 多异氰酸酯  
和 HEA(丙烯酸羟乙基酯)制备氨酯丙烯酸酯

625 g(1 mol)HDI 多异氰酸酯, 其平均官能度约 3.5、NCO 含量  
10 22.0 wt%(BASONAT<sup>®</sup> HI 100, BASF 公司), 在氮气保护下引入到反  
应容器中, 加入 200 ppm 二月桂酸二丁基锡, 混合物再加热到 55℃。  
在 15 分钟的时间内, 加入表 2 中规定数量的丙烯酸羟乙基酯(稳定化  
的), 整个批料缓慢加热到 80℃。然后, 它在 80℃再搅拌 1 小时以上。  
有关该先有技术涂料组合物的数据载于表 2 中。

15 缩写:

HDI=六亚甲基二异氰酸酯

IPDI=异佛尔酮二异氰酸酯

1,3-BIC=1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷

HEA=丙烯酸羟乙基酯

20 HPA=丙烯酸羟丙基酯

HEMA=甲基丙烯酸羟乙基酯

GAMA=3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基的甲基丙烯酸酯

DBTL=二月桂酸二丁基锡

2. 由本发明多异氰酸酯制备作为单组分涂料体系的涂料制剂及  
25 其测试

凡粘度大于 500 mPa. s 者, 本发明产物以及对比例产物均以乙酸  
丁酯(BuAc)稀释到 500 mPa. s。样品采用刮涂膜机施涂在玻璃或金属  
片材上。

本发明产物与对比例产物按不同方式固化并试验:

30 紫外辐照:

漆膜, 必要的话预先在室温闪蒸出溶剂, 在以 10 m/min 的皮带  
速度、5 次从 IST 高压汞灯(120 W/cm)下通过以接受辐照。



含湿固化:

漆膜在室温和 50%大气湿度条件下放置数日。

表 3 给出仅经过大气含湿固化后的结果。

表 4 给出经过大气含湿固化以及紫外固化以后的结果。

5 试验方法:

- 摆动衰减(PA, 以摆动次数表示):涂层材料在玻璃基材上(DIN 53157), 干膜厚:对于空气固化的情况, 约 30  $\mu\text{m}$ ; 紫外固化, 约 50  $\mu\text{m}$ 。

10 - Erichsen 压痕(EI; DIN 53156, 以 mm 为单位的压痕):涂层材料在 Bonder 金属板 132 上(尺寸 190 x 105 x 1 mm, Chemetall 出品)。膜厚 25 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。

- 交叉划格附着力(AwC:DIN 53151, 计分数):涂层材料在 Bonder 金属板 132 上(尺寸 190 x 105 x 1 mm, Chemetall 出品)。干膜厚 25 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。评估是借助从 0 到 5(0=最佳等级)的评分标准进行的。

15 3. 加入 NCO-活性化合物的双组分涂料体系

首先, 本发明产品 6 号(见表 1 和 5)按照化学计量 OH/NCO 比例与羟基官能乙烯基聚合物(Lumitol<sup>®</sup> H 136, BASF)进行混合, 然后, 按同样比例进行对比实验。作为比较, 试验了基于同样丙烯酸酯树脂的透明涂料, 配合以多异氰酸酯硬化剂(Basonat<sup>®</sup> P LR 8901, BASF)的情况。采用乙酸丁酯调节到施涂粘度 20 s(DIN 53 211, 杯子流出嘴 4 mm)。

采用刮涂膜机在玻璃板上施涂湿膜厚度 200  $\mu\text{m}$  的涂层。如此获得的透明涂层在标准气候条件下进行固化。

25 漆膜, 必要的话预先在室温闪蒸出溶剂, 以 15 m/min 的皮带速度 9 次从 IST 高压汞灯(120 W/cm)下通过以接受辐照。

所获涂层的性质总括在表 6 和 7 中。

表 1:异氰酸酯与不饱和一元醇的反应产物

产物编号	异氰酸酯	一元醇	按异氰酸酯 的量(mol%)	混合物的 NCO 含量(wt%)	蒸馏后 NCO 含量(wt%)	23℃粘度 (mPa. s)
1	HDI	HEA	5	40.8	20.1	520
2	HDI	HEA	10	39.0	18.5	310
3	HDI	HEA	15	35.6	17.4	290
4	HDI	HEA	20	33.3	16.7	260
5	HDI	HEA	20	26.7	15.8	1790
6	HDI	HEA	40	21.6	13.5	810
7	HDI	HEA	50	16.8	11.8	1640
8	HDI	HPA	20	32.8	16.0	345
9	HDI	HEMA	30	23.2	14.2	1290
10	HDI	GAMA	20	36.8	12.8	890
11*)	IPDI	HEA	20	30.1	-	5680
12	1,3-BIC	HEA	20	30.4	15.0	27,500
C1 (对比例)	HDI	烯丙醇	20	34.0	17.8	240

\*) : 反应混合物未进行蒸馏

表 2: 氨基丙烯酸酯, 作为对比产物

对比例号	HEA 用量 (g)	HEA 的摩尔数	HEA 比例 (wt%)	NCO 含量 (wt%)	23℃粘度 (mPa. s)
C2	75.6	0.65	10.8	15.3	12,220
C3	116.0	1.0	15.7	13.2	24,200
C4	232.0	2.0	27.1	6.2	220,000

- 5 C2 是按照 EP 549 116 的规定制备的; 产物 C3 和 C4 被制成具有较高双键含量。

这些产物中的丙烯酸酯的比例低于本发明化合物 I 的 (按最简单的脲基甲酸酯计的比例=25.7 wt%), 而粘度却已经非常高了。

- 10 与汽车清漆相比, 提高了耐划痕

K1) 50 份 HEA 与 HDI 的脲基甲酸酯加成产物, 其中 NCO 为 12.1%, 粘度 1 Pas, 助剂体系包含: 1 份 1% 浓度二月桂酸二丁基锡在乙酸丁酯中的溶液、2 份 Irgacure 184 的混合物(汽巴嘉基特种化学品公司) 与 0.5 份 Lucirin TPO (BASF 公司) (比例 8.75:1.25)、0.5 份 Tinuvin 292 (汽巴嘉基特种化学品公司) 以及 0.75 份 Tinuvin 400 (汽巴嘉基特种化学品公司), 一起施涂到玻璃板上形成 50  $\mu\text{m}$  厚漆膜。该漆膜在紫外高压汞灯(120 W/cm)下以皮带速度 5 m/min 接受辐照 2 次。然后, 它再在 130 $^{\circ}\text{C}$  加热 30 min.

载有碳化硅的海绵在 500 g 重物的载荷下从冷却后的涂层膜上滑过。测定不同往复次数以后从 60 $^{\circ}$  测定的光泽损失, 作为对刮擦的敏感度尺度。

K2) 在类似于 K1) 的程序中, 由 44.7 份脲基甲酸酯丙烯酸酯与 6.54 份 1,2-丙二醇以及 1) 的助剂体系制备漆膜, 并进行试验。

K3) 在类似于 K1) 的程序中, 由 39.4 份脲基甲酸酯丙烯酸酯与 10.6 份含 1 mol 三羟甲基丙烷与 3 mol 环氧乙烷的加成产物的聚醚醇(Lupranol VP 9236), 以及 1) 的助剂体系, 制备漆膜, 并进行试验。

组合物实例	K1	K2	K3
脲基甲酸酯丙烯酸酯 (12.1%NCO, 粘度 1 Pas)	50	44.7	39.4
1,2-丙二醇		6.54	
Lupranol VP 9236			10.6

用于比较的体系是溶剂稀释的双组分聚氨酯涂料(2K PU), 由汽车 OEM 罩面漆公司 (BASF 涂料公司) 出品, 它按类似方式在 130 $^{\circ}\text{C}$  烘烤了 30 min.

	往复次数		
	0	10	50
60 $^{\circ}$ 光泽	90	70	63
实例 K1	96	59	44
实例 K2	95	84	73
实例 K3	89	36	14

该异氰酸根合丙烯酸酯涂料显示出明显较低的光泽损失,也就是较高耐划痕。它们适合作为汽车罩面漆。实例 K1 还具有另外的优点,这就是,它能够作为单组分涂料加工。

作木材底漆以降低可萃取成分

5 G1) 山毛榉胶合板以传统紫外清漆进行 UV 辊涂上光清漆 1(对比例):

60 份聚酯丙烯酸酯(Laromer PE 56F)

40 份三丙二醇的二丙烯酸酯(TPGDA)

4 份 Irgacure 184(汽巴嘉基特种化学品公司出品的光引发剂)

10 1 份二苯酮

1 份 CAB 551-001(纤维素乙酰丁酸酯, 柯达公司)

粘度:1.2 Pas

15 清漆 1 以  $26 \text{ g/m}^2$  的速度施涂到山毛榉胶合板上作为底漆, 然后以  $10 \text{ m/min}$  的速度进行紫外固化, 然后再施涂  $24 \text{ g/m}^2$ , 并以  $5 \text{ m/min}$  进行最终紫外固化。

为确定可萃取分数(施涂后 3 日),  $15 \text{ cm}^2$  涂布的胶合板经过粉碎, 然后以  $10 \text{ mL}$  二氯甲烷(覆盖)在 Duran 烧瓶中、 $40^\circ\text{C}$  下萃取 1 h.

就可萃取丙烯酸酯成分而言, 采用 GC/MS 测定到, TPGDA 等于  $1330 \text{ mg}$  每平方米胶合板。

20 G2) 山毛榉胶合板以本发明清漆进行 UV 辊涂上光

清漆 2:

100 份 HDI 与 HEA 的脲基甲酸酯加成产物, NCO 值 12.8%, 粘度 1 Pas

4 份 Irgacure 184

25 粘度:1.6 Pas

清漆 2 以  $25 \text{ g/m}^2$  的速度施涂到山毛榉胶合板上作为底漆, 然后以  $2 \text{ m/min}$  的速度进行紫外固化从而获得不发粘的层, 然后再施涂  $23 \text{ g/m}^2$  清漆 1, 并以  $2 \text{ m/min}$  进行 2 次紫外固化。

丙烯酸酯可萃取分数低于探测极限( $<10 \text{ mg/m}^2$ )。

30 关于紫外辊涂上光和成形的实例

清漆 2)(见 K2)按  $80 \text{ g/m}^2$  施涂在樱桃木胶合板上并以  $2 \text{ m/min}$  进行 2 次紫外固化。

采用上浆树脂片材，在 120℃ 借助曲面台面成形器 (counterformer) 以 100 kp/cm<sup>2</sup> 的力将胶合板压到曲面基材上。该清漆层的可变形性足够胶合板造型的需要，而且当清漆损坏时，该层仅撕裂。

#### 5 有关厚、可变形和可后固化漆膜的制备的实例

20.76 份 NCO 为 12.1%、粘度 1 Pas 的 HEA 与 HDI 的脲基甲酸酯加成产物，与 33.33 份 Lupernal VP 9236 (BASF, 乙氧基化三羟甲基丙烷，羟基值 605 mg KOH/g)、0.91 份丙二醇和 0.5 份 1% 浓度二月桂酸二丁基锡在乙酸丁酯中的溶液，以及 1 份由 Irgacure 184 (汽巴嘉基特种化学品公司) 与 Lucirin TPO (BASF) (重量比 3.5:0.5) 组成的混合物进行掺混，掺混期间保证不夹带空气泡。该清漆被倒到聚乙烯碟子上，从而形成 3 mm 高的膜。为进行固化，将清漆放在避光室温下放置 1 h，又在 60℃ 下 30 min，再在室温下 24 h。结果获得弹性体透明、无泡厚膜，不产生气泡，也不流动，即便在加热到 130℃ 时。在 2\*5 m/min 皮带速度、在 120 W/cm 高压汞灯下接受紫外辐照以后，弹性体膜硬化成为高度耐受性、透明、热固性物体。

#### 制备高遮盖力着红色漆膜

62.4 份 NCO 为 12.1%、粘度 1 Pas 的 HEA 与 HDI 的脲基甲酸酯加成产物与 3 份乙酸丁酯、9 份 Disperbyk 163 (Byk 公司出品) 和 30 份 Irgazin DPP Red B0，在 Skandex 分散器混合设备中、在 150 份锆珠辅助下分散 1 min，从而形成颜料色浆，然后将其过筛。50 份该色浆与 3.6 份三羟甲基丙烷与丙二醇 (重量比 2:1) 的混合物、0.13 份 Byk 307 (Byk 出品) 和 1.07 份 1% 浓度二月桂酸二丁基锡在乙酸丁酯中的溶液，以及与 2 份 Irgacure 184 (汽巴嘉基特种化学品公司) 和 Lucirin TPO (BASF) (重量比 3.5:0.5) 的混合物，一起掺混。在玻璃板上采用刮涂棒刮涂成形 50 μm 薄膜，该薄膜随后在 80℃ 加热 15 min。

以 2\*5 m/min 皮带速度在 120 W/cm 高压汞灯下接受紫外固化以后，该薄膜表面硬化且未产生任何表面缺陷，尽管当薄膜施涂后立即接受辐照但不加热时却产生了表面缺陷。

#### 制备高遮盖力、着红色可热成形和可暴露于惰性环境的漆膜

上一个实例的着红色漆，只是与上面实例相比光引发剂的比例大

大减少了(0.25份),按50 $\mu\text{m}$ 的厚度施涂到可热成形聚丙烯片材上,然后在80 $^{\circ}\text{C}$ 加热15 min.

该薄膜组件能够绷紧蒙在非平面表面上而不褶皱,例如蒙在台面一角上,然后压实.倘若避光贮存,片材的此种可热成形性能能够保存.

5 为了加强粘附强度,可以附加另外的粘合剂层,或者在基材上或者在涂漆片材上或者二者.在以10 m/min皮带速度、120 W/cm高压汞灯下接受紫外辐照以后,漆膜表面硬化为有高度耐受性、耐天候老化和耐划痕的涂层.

10 进一步的改进,特别是在视觉外观和耐受性能方面,可通过,作为可变形面漆层,另外将相当于展示厚层、可变形和可后固化漆膜的制备实例那样的透明涂层施涂在聚丙烯片材与该漆膜之间来实现.

关于制备光刻浮雕的例子

50份NCO为12.1%、粘度1 Pas的HEA与HDI的脲基甲酸酯加成产物与0.5份1%浓度二月桂酸二丁基锡在乙酸丁酯中的溶液,以及  
15 与1份Irgacure 184(汽巴嘉基特种化学品公司)和Lucirin TPO(BASF)(重量比3.5:0.5)的混合物进行掺混.混合物按40 $\mu\text{m}$ 层厚施涂到聚酯片材上,盖上图象掩膜,然后以5 m/min的皮带速度接受紫外线照射.随后,用丙酮将未固化材料洗掉.曝光区域则作为浮雕而保留下来.当在空气中放置时,该浮雕利用大气湿气实现后固  
20 化,因而变得更硬、更耐溶胀.