

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09D 4/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480038661.8

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100591731C

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200480038661.8

[30] 优先权

[32] 2003.12.23 [33] US [31] 10/747,713

[86] 国际申请 PCT/US2004/041261 2004.12.8

[87] 国际公布 WO2005/066287 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.23

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·J·奇泽姆 J·N·考斯  
C·A·莫莱森 M·J·小布伦南

[56] 参考文献

CN1209156A 1999.2.24

US4455205A 1984.6.19

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

UV 可固化涂料组合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及可固化丙烯酸酯涂料组合物以及由它们获得的涂覆制品。该可固化丙烯酸酯涂料组合物包括至少两种多官能化丙烯酸酯衍生物，至少一种光引发剂和至少一种纳米级填料。

1. 可固化丙烯酸酯涂料组合物，包括：至少两种多官能化丙烯酸酯衍生物；光引发剂；和纳米级填料，其中该多官能化丙烯酸酯衍生物包括至少一种六官能化丙烯酸酯衍生物。

2. 根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述至少两种多官能化丙烯酸酯衍生物选自：六官能化尿烷丙烯酸酯类，二季戊四醇五丙烯酸酯，乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯，二（三羟甲基丙烷）四丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，丁二醇二丙烯酸酯，三丙二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，二官能化尿烷丙烯酸酯类，四丙烯酸酯单体，聚酯丙烯酸酯低聚物，和它们的组合；所述光引发剂选自2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦，和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮；和所述纳米级填料选自氧化硅，氧化锆，氧化钛，氧化铝，氧化铈，和它们的混合物。

3. 根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述涂料组合物还包括选自脂族醇，二醇醚，脂环族醇，脂族酯，脂环族酯，脂肪族烃，脂环族烃，芳族烃，卤化脂族化合物，卤化脂环族化合物，卤化芳族化合物，脂族醚，脂环族醚，酰胺溶剂，亚砜溶剂中的溶剂。

4. 根据权利要求3的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述溶剂是1-甲氨基-2-丙醇。

5. 根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述纳米级填料具有10纳米到250纳米的粒度。

6. 根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述纳米级填料包括丙烯酸酯官能化的氧化硅。

7. 根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物，还包括选自羟基二苯甲酮类、苯并三唑类、氨基丙烯酸酯类、三嗪类、草酰二苯胺衍生物、聚（亚乙基苯二甲酸酯）、受阻胺、甲脒类、肉桂酸酯类、丙二酸衍生物以及它们的组合的UV吸收剂。

8. 用根据权利要求1的可固化丙烯酸酯涂料组合物涂覆的制品。

9. 可固化丙烯酸酯涂料组合物，包括：光引发剂，纳米级填料、至少一种六官能化尿烷丙烯酸酯，以及至少一种附加的选自1,4-丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、和三甲醇三甲基丙烯酸酯衍生物和它们的混合物的多官能化丙烯酸酯衍生物。

10. 根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述纳米级填料选自氧化硅，氧化锆，氧化钛，氧化铝，氧化铈，和它们的混合物。

11. 根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述涂料组合物还包括选自脂族醇，二醇醚，脂环族醇，脂族酯，脂环族酯，脂肪族烃，脂环族烃，芳族烃，卤化脂族化合物，卤化脂环族化合物，卤化芳族化合物，脂族醚，脂环族醚，酰胺溶剂，亚砜溶剂中的溶剂。

12. 根据权利要求11的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述溶剂是1-甲氧基-2-丙醇。

13. 根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述纳米级填料具有10纳米到250纳米的粒度。

14. 根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物，其中所述纳米级填料包括丙烯酸酯官能化的氧化硅。

15. 根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物，还包括选自羟基二苯甲酮类、苯并三唑类、氨基丙烯酸酯类、三嗪类、草酰二苯胺衍生物、聚(亚乙基蔡二甲酸酯)、受阻胺、甲脒类、肉桂酸酯类、丙二酸衍生物以及它们的组合的UV吸收剂。

16. 用根据权利要求9的可固化丙烯酸酯涂料组合物涂覆的制品。

## UV可固化涂料组合物及其用途

### 关于联邦资助的研究和开发的声明

依据由美国国家标准和技术研究局（Department of National Institute of Standards and Technology）仲裁的合同号70NANB9H3038，美国政府在本发明中可具有某些权利。

### 发明背景

本发明涉及固化涂层，并且更具体地说，涉及可固化丙烯酸酯涂料组合物，它们的用途，以及由它们获得的涂覆制品。

涂覆聚合物树脂基材，如模塑聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯等的制品以改进它们的耐候性是接受的步骤。这些涂料可包括辐射可固化聚丙烯酸系或聚丙烯酸系-尿烷涂料。

常规固化的硬涂层（hardcoat）涂饰具有数个缺点。一般而言，当各成分的比率以及它们应用的时间选择同时至关重要时，该涂覆材料和该固化剂必须分开地在特定顺序下以特定的相对水平来施用。因此，常规固化的硬涂层涂覆起来是困难和昂贵的，特别是在当前商业应用中所要求的稠度和均匀性下。可固化涂层已用来尝试并且克服那些缺点中的一些。具体来说，可固化涂料组合物可以预混合，例如，当生产该涂料时，该聚合引发剂可以添加到该活性成分中，而不是当施用该涂料时由使用者来添加。因此，能避免混合和测量误差并且能获得更一致的产物。

然而，该可固化涂料组合物本身造成多种问题。例如，典型的UV硬涂层是高分子量，高度交联的膜，其由高度反应性的丙烯酸酯官能度形成。因而，已知的UV硬涂层因有限的耐久性，以及它们较低的固体含量和固化树脂收缩而受困扰。还需要较高量的UV光来固化。此外，为了克服这些问题而配制的硬涂层通常因耐磨损和耐划痕性的损失，较差的粘合性，较差的可加工性以及不能令人满意的耐久性中的一些组合而受困扰。

因此，仍存在对这样的可固化产物的需要，其可方便地加工并且其形成固化涂层后显示改进的物理和化学性能，例如耐刮痕和耐磨

性，粘合性和耐久性。本发明提供与可固化涂层的制造方法和用途有关的这些和类似问题的新型解决方案。

### 本发明简要说明

本发明涉及可固化丙烯酸酯涂料组合物，其包括：至少两种多官能化丙烯酸酯衍生物，光引发剂，和纳米级填料。本发明还涉及用此类涂料涂覆的制品。

本发明的涂料还可以包括附加的组分，如溶剂、UV吸收剂等。

本发明的各种其它特征、方面以及优点在参考以下描述、实施例以及所附权利要求书的情况下将会更加显而易见。

### 发明详述

在本说明书以及随后的权利要求书中，将会参考许多限定到具有以下意义的术语。

单数形式“一”、“一个”以及“该”包括复数指示，除非上下文明确指明相反。

“任选”或“任选地”是指随后描述的事件或情形可以发生或可以不发生，且该描述包括其中所述事件或情形发生的情况和其中不发生的情况。

存在于本公开内容中的每个范围还可以包括在其中包括的任何子范围。

根据本发明的可固化丙烯酸酯涂料组合物包括至少两种多官能化丙烯酸酯衍生物，至少一种溶剂、至少一种光引发剂和至少一种纳米级填料。该可固化丙烯酸酯涂料组合物提供具有粘合性、耐磨性、良好耐候性和耐热开裂性的涂层。

该多官能化丙烯酸酯衍生物可以选自任何具有丙烯酸系、甲基丙

酸烯系、乙基丙烯酸系物等的具有等于或大于二的官能度的单体或低聚分子。优选，该丙烯酸酯衍生物选自六官能化尿烷丙烯酸酯类，二季戊四醇五丙烯酸酯，乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯，二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，丁二醇二丙烯酸酯，三丙二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，二官能化尿烷丙烯酸酯类，四丙烯酸酯单体，聚酯丙烯酸酯低聚物，和它们的组合。在本发明的一个实施方案中，该多官能化丙烯酸酯衍生物是六官能化尿烷丙烯酸酯。在本发明另一个实施方案中，该多官能化丙烯酸酯衍生物可以是低分子量丙烯酸酯，例如但不限于：季戊四醇三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，丁二醇二丙烯酸酯和它们的组合。

在一个实施方案中，第一种多官能化丙烯酸酯衍生物是六官能化尿烷丙烯酸酯和第二种多官能化丙烯酸酯衍生物选自季戊四醇三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，或丁二醇二丙烯酸酯。

通常，存在于本发明的固化丙烯酸酯涂料组合物中的所有多官能化丙烯酸酯的总量占该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约30wt%到大约95wt%，或它们之间的任何范围。或者，在本发明的一个实施方案中，存在于本发明的固化丙烯酸酯涂料组合物中的所有多官能化丙烯酸酯的总量占该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约50wt%到大约90wt%。在本发明的又一个实施方案中，存在于本发明的固化丙烯酸酯涂料组合物中的所有多官能化丙烯酸酯的总量占该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约70wt%到大约80wt%。

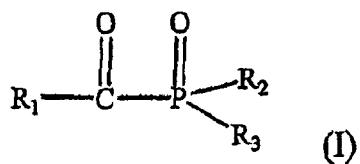
在本发明的一个实施方案中，该多官能化丙烯酸酯衍生物是六官能化丙烯酸酯衍生物。该六官能化丙烯酸酯衍生物优选以该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约0.1wt%和大约80wt%之间的量存在，和它们之间的任何范围。在另一个实施方案中，该六官能化丙烯酸酯衍生物的存在量占该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约15wt%到大约60wt%。在本发明又一个实施方案中，该六官能化丙烯酸酯衍生物的存在量占该可固化丙烯酸酯涂料组合物的大约20wt%到大约40wt%。

在一个实施方案中，该多官能化尿烷丙烯酸酯具有不同，或有区别的分子量。优选，第一多官能化尿烷丙烯酸酯衍生物具有至少700，优选大约700到大约2000的分子量。在又一个实施方案中，第一多官

能化尿烷丙烯酸酯具有大约900到大约1100的分子量。任何附加的多官能化尿烷丙烯酸酯衍生物具有小于700，优选大约100到大约800的分子量。该附加的多官能化尿烷丙烯酸酯衍生物优选具有大约156到大约700的分子量。并不要求聚氨酯丙烯酸酯衍生物各自具有不同的分子量。聚氨酯丙烯酸酯各自可以具有相同的，或类似的分子量，并且包括大约150到大约1100的分子量以及在它们之间的任何独立或组合的分子量。

存在于该可固化丙烯酸酯涂料组合物中的光引发剂包括羧基化合物，例如苯偶姻，苯偶姻甲醚，苯偶姻乙醚，苯偶姻丙醚，苯偶姻-正丁醚，苯偶姻异丁醚，乙偶姻，丁偶姻，toluoin，苯偶酰，二苯甲酮，对甲氧基二苯甲酮，2,2-二乙氧基苯乙酮， $\alpha$ - $\alpha$ -二甲氧基 $\alpha$ -苯基苯乙酮，甲基苯基二羟乙酸，乙基苯基二羟乙酸，4,4'-双-（二甲基氨基二苯甲酮），苯基·乙基甲酮，苯乙酮，1-羟基环己基二苯甲酮，2,2-二乙氧基苯乙酮，乙醛酸乙基苯基酯（ethylphenyl glyoxylate），菲酯，和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮；含硫化合物，例如单硫化四甲基秋兰姆和二硫化四甲基秋兰姆；偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈和偶氮双-2,4-二甲基戊腈；和过氧化物化合物，例如过氧化苯甲酰和二叔丁基过氧化物，噻吨酮光引发剂，如7-氯噻吨酮，2,4-二乙基噻吨酮和2,4-二异丙基噻吨酮以及氧化酰膦光引发剂，例如由通式（I）表示的氧化酰膦

（I）



其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>氧烷基，苯基，取代的苯基，苄基或取代的苄基和它们的混合物。该取代的苯基类可以包括但不限于：二苯基（2,4,6-三甲基苯甲酰基）氧化膦，氧化苯甲酰基二乙氧基膦。在本发明又一个实施方案中，该光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮；2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦。

通常，该光引发剂基于该组合物的总重量以相当于大约0.1wt%到大约10wt%的量存在，或它们之间的任何范围。在一个实施方案中，

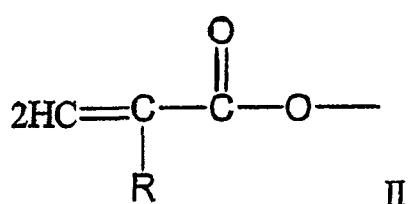
该光引发剂基于该组合物的总重量以相当于大约1wt%到大约5wt%的量存在。在一个备选实施方案中，该光引发剂基于包括该塑料保护膜的组合物的总重量以相当于大约2wt%到大约4wt%的量存在。

通常，该光引发剂由具有波长为大约350纳米到大约420纳米的入射光激活。在某些实施方案中，该光引发剂由具有波长为大约360nm到400nm的光激活。在本发明其它实施方案中，该光引发剂由波长小于大约390nm的光激活。

在一个实施方案中，本发明方法使用至少一种不会容易溶解所考虑的塑料基材的溶剂。在各种实施方案中，为了当应用到该基材时促使该涂层均匀，所述溶剂具有大于大约35℃的沸点。此类适合的溶剂包括但不限于：脂族醇，二醇醚，脂环族醇，脂族酯，脂环族酯，脂肪族烃，脂环族烃，芳族烃，卤化脂族化合物，卤化脂环族化合物，卤化芳族化合物，脂族醚，脂环族醚，酰胺溶剂，和亚砜溶剂。在另一个特定实施方案中，该溶剂是1-甲氧基-2-丙醇。通常，该溶剂在该涂料溶液中的浓度为大约10wt%到大约60wt%，优选，大约20wt%到大约40wt%，或它们之间的任何范围。

在该可固化丙烯酸酯涂料中还存在纳米级填料。该填料是纳米级尺寸的，其具有的粒度足够的小而不会散射可见光。优选，该填料具有不大于250纳米（nm）的粒度。在一个实施方案中，该粒度优选在大约10纳米和大约100纳米之间，或它们之间的任何范围。在本发明又一个实施方案中，该粒度为大约15纳米到大约50纳米。如先前所指出，备选范围包括在它们之间的任何子范围。

适于用作纳米级填料的材料的实例包括但不限于：氧化硅，氧化锆，氧化钛，氧化铈，氧化铝，氧化锑，和它们的混合物。在本发明的一个实施方案中，该纳米级填料还包括有机官能团。该有机官能团包括丙烯酸酯，后者包括对应于结构（II）的结构单元：



其中R是氢、甲基、或乙基。

在本发明另一个实施方案中，该纳米级填料是丙烯酸酯官能化的氧化硅。该丙烯酸酯官能化的氧化硅能如下制备：将丙烯酸酯官能化的烷氧基硅烷，例如丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和它们的混合物添加到水性氧化硅胶体中，加热该混合物以促进该硅烷的水解和存在于该氧化硅纳米颗粒上的硅醇基与该丙烯酸酯官能化硅烷的硅醇基或烷氧基硅烷基缩合，并通过真空气提用有机相交换该水相。为了允许该官能化氧化硅颗粒与其它的涂料组分溶液共混，用有机相替换该水相是必要的。适合用作该有机相的材料可以是丙烯酸酯或沸点高于水的有机溶剂。

纳米级填料在该可固化丙烯酸酯涂料组合物中的量可以调节，取决于所需的使用寿命和需要的性能，例如粘合性、耐磨性、良好的耐候和耐热开裂性等。该纳米级填料在该可固化丙烯酸酯涂料组合物中的存在量基于该可固化涂料组合物的总重量为大约1wt%到大约65wt%。在一个实施方案中，该纳米级填料的存在量为大约1到大约40wt%，优选大约3到大约35wt%，更优选大约5到大约30wt%，甚至更优选大约15重量%，或它们之间的任何范围。

该可固化丙烯酸酯涂料组合物可任选地含有光稳定剂或UV吸收剂。这些材料可以根据特定用途或所需应用以变化的量存在。当存在时，对于该组合物来说，它们的量将足以提供提高的耐气候性同时还获得足够固化响应。在一个实施方案中，该紫外线吸收剂包括羟基二苯甲酮类；苯并三唑类；氰基丙烯酸酯类；三嗪类；草酰二苯胺衍生物；聚（亚乙基萘二甲酸酯）(poly(ethylene naphthalate))；受阻胺；甲脒类；肉桂酸酯类；丙二酸酯衍生物和它们的混合物。根据本发明的方法有用的UV-可见光吸收剂的实例包括2-（2'-羟基-5'-甲基苯基）苯并三唑；2-（3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基）-5-氯代苯并三唑；2-（3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基）-5-氯代苯并三唑；2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮；2-（4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基）-5-（己氧基）-苯酚；2-（4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪-2-基-5-辛氧基）苯酚；2-（2'-羟基-5'-甲基苯基）苯并三唑；2,4-二羟基二苯甲酮；2,4,2',4'-四羟基二苯甲酮；2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮；2-羟基-4-甲氧化基二苯甲酮；

水杨酸苯酯；苯甲酸苯酯2-羟基二苯酮；5-氯-2-羟基-二苯甲酮；2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮；4-十二烷氧基-2-羟基二苯酮；2-羟基-4-十八烷氧基二苯甲酮；2,2'-二羟基甲氧基二苯甲酮；2,2'-二羟基-4-4-二甲氧基二苯甲酮；对叔丁苯基水杨酸酯；对(1,1,3,3四甲基丁基)苯基水杨酸酯；苯甲酸3-羟苯基酯；亚苯基-1,3-苯甲酸酯；2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑；2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑；2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑；2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑；2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)苯并三唑以及它们的混合物。

在一个实施方案中，该可固化丙烯酸酯涂料组合物还可以任选地含有各种添加剂，例如消光剂（例如BYK-353，可以从BYK-Chemie获得），表面活性剂（例如BYK-Siclean 3700，可以从BHK-Chemie获得），触变剂（例如醋酸丁酸纤维素，可以从Aldrich Chemicals获得）等，和包括上述添加剂至少之一的反应产物和结合物。

该可固化丙烯酸酯涂料组合物能使用常规涂覆技术涂覆到制品上。这些可以包括，例如流涂，浸涂，辊涂，喷涂，或使用刮刀将该涂层拉下来到该基材上。

## 实施例

给出以下实施例是为了向本领域普通技术人员提供如何进行和评价构成本发明一个方面的在此所要求的方法的详细说明，这些实施例不希望限制本发明人看作是它们的发明的范围。表1举例说明了用于以下本发明实施例的各种材料。

表 1

商品名	化学组成	制造商
EB1290	六官能化尿烷丙烯酸酯	UCB Chemical
EB8301	六官能化尿烷丙烯酸酯	UCB Chemical
SR444	季戊四醇三丙烯酸酯	Sartomer Company
SR399	二季戊四醇五丙烯酸酯	Sartomer Company
SR351HP	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer Company
SR213	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	Sartomer Company
EB140	四丙烯酸酯单体	UCB Chemical
EB1140	聚酯丙烯酸酯低聚物	UCB Chemical
SR355	二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	Sartomer Company
SR494	乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	Sartomer Company
CN981	双官能化尿烷丙烯酸酯	Sartomer Company
CN983	双官能化尿烷丙烯酸酯	Sartomer Company
TRPGDA	三丙二醇二丙烯酸酯	Sartomer Company
SR454HP	乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer Company
SR350	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	Sartomer Company
Darocur 4265	2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮的混合物 50/50	Ciba
Dowanol PM	1-甲氧基-2-丙醇	Aldrich
Lumogen F Red	专利产品 (Proprietary)	BASF
FCS100	甲基丙烯酸酯官能化氧化硅纳米颗粒	GE Silicones

### 实施例1

制备该涂层的方法。该涂层通过以下步骤来制备：以阵列形式自动沉积多重液体涂料到基材上，使用离心力铺展该液体跨越该基材，和用UV光固化该阵列。

制备10毫升六官能化尿烷丙烯酸酯（EB1290）和季戊四醇三丙烯酸酯（SR444）在1-甲氧基-2-丙醇（0.2克每种丙烯酸酯/毫升）、DAROCUR 4365（0.02克/毫升）和FCS100（0.1克/毫升）中的原料溶液。另外，制备100毫升Lumogen F Red在1-甲氧基-2-丙醇中的原料溶液（浓度为0.0001克/毫升）。使用PACKARD MULTIPROBE II EX机器人液体处理系统来制备该涂层。该机器人经程序设计使得当所有的

溶剂从该涂层蒸发时每种涂层含有表2所示的组成。每种涂料溶液的固体含量通过机器人添加足够的1-甲氧基-2-丙醇来调节使得25微升该涂料溶液试样产生10微米厚的涂层。通过反复地抽取和分配每种涂料到它的容器中来混合该涂料溶液。使用该液体处理机器人将0.3毫升每种涂料溶液的等分试样转入48个孔（well）的滴定板（titerplate）中。然后，通过该液体处理机器人将该涂料溶液从该滴定板转移到由聚碳酸酯薄膜（尺寸为13厘米×9厘米×15密耳）制成的基材上，所述聚碳酸酯薄膜表面通过硅酮橡胶模板（尺寸为0.3厘米厚，12.4厘米长，和8.2厘米宽）细分成48个具有直径为9 mm的圆形“孔”。该孔配置成规则的8x6阵列。通过该硅酮橡胶模板在该聚碳酸酯基材表面上所产生的孔有助于约束在该基材上分散的涂料溶液。

表2

原材料	Wt. %
六官能化尿烷丙烯酸酯 (EB1290)	38.499
季戊四醇三丙烯酸酯 (SR444)	38.498
FCS100 (来自GE Silicones的官能化胶体氧化硅)	20
Darocur 4265 (来自Ciba的光引发剂)	3
Lumogen F Red (来自BASF的florophore)	0.003

将在装备有该硅酮橡胶模板的基材上的液体涂料阵列放入离心机（如在U.S.公开号US20030134033A1; EP1242192 A1; W00133211 A1; 和W0013230 A1中所述的Omega Coater）中，后者以高速旋转整个阵列以铺展该液体在各个孔的界限之内跨越该基材。这产生厚度均匀的直径为9 mm的涂覆区域。然后使用FUSION EPIC 6000 UV Processor 固化该涂层阵列。从该灯到该基材的距离是4英寸，该带速度是11 ft/分钟并且该阵列在该灯下通过两次。在固化之后，将该硅酮橡胶模板从该聚碳酸酯基材上剥离，在该聚碳酸酯上产生48个涂层阵列。

使用类似的方法来制造包括六官能化尿烷丙烯酸酯 (EB1290) 与1,4-丁二醇二丙烯酸酯以及六官能化尿烷丙烯酸酯 (EB1290) 与三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (SR350) 的可固化丙烯酸酯涂料组合物。

## 实施例2

该固化涂层对该聚碳酸酯基材的粘合性使用ASTM程序D3359的改良形式来测量。使用机器人在该涂层中的每一个上作出交叉划线图案。将来自3M的Scotch Brand<sup>TM</sup>高级透明玻璃纸带施用到每行的8个涂层，然后在没有停顿下迅速地以180°的角度撕去该玻璃纸带。所除去的涂层的量使用荧光显微术来测定，测定在该涂层和该基材之间的对比度。当该涂层在大约500nm的波长下照射时，该少量存在于该涂层中的Lumogen F Red强烈地发射荧光。使用显微镜观察在该阵列中的每个涂层并基于所除去的涂层的量根据ASTM D 3359评级。

## 实施例3

该涂层的磨损测试通过使用Glas-Col多脉冲摇动器磨蚀整个涂层阵列来进行。将该涂层阵列用带子绑到托盘的底部，其中该阵列位于该托盘的中心，并将1000 ml从Global Drilling Supply获得的石英砂(#4砂子，石英)倒在该阵列之上。然后在50的速度设定下以圆周运动摆动该含有该阵列和砂子的托盘。除非另有规定，该摆动时间是20分钟。

该磨损度使用如在US专利号6,538,725中所述的散射光强度来测量。所使用的装置包括白光源(450-W Xe弧光灯，SLM Instruments, Inc., Ubrbana Ill., 模式FP-024)，波长选择的单色器(SLM Instruments Inc., 模式FP-092)，和便携式分光荧光计(Ocean Optics, Inc., Dunedin, Fla., 模式ST2000)。该分光荧光计安装有200- $\mu$ m狭缝，600-凹槽/mm的光栅(其以400nm发光并以大于30%的效率覆盖250到800nm的光谱范围)，以及线性CCD-阵列检测器。白光聚焦到“六绕一(six-around-one)”分叉光纤反射探针(Ocean Optics, Inc., Model R400-7-UV/VIS)的臂之一上，并且360°背面-散射光由该纤维束的另一个探针臂检测。

将该阵列安装到可编程X-Y平移台上，其自动地将每个涂层放置在该探针下以允许检测该散射光谱。耐磨性通过比较每个样品的散射光强度来测定。该散射光强度越大，该耐磨性越差。表3显示了多种具有尿烷丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的涂料组合物，使用具有摆动时间为十分钟的高通量磨损测试对它们的耐磨性进行了评价。

表3

	CEx 1	CEx 2	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5
EB1290	76.997	-	61.6	46.2	30.8	15.4	5.0
SR444	-	76.997	15.397	30.797	46.197	61.597	71.997
FCS100	20	20	20	20	20	20	20
Darocur 4265	3	3	3	3	3	3	3
Lumogen F Red	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003

CEx=对比实施例； Ex=实施例

从本发明能看出，在包括尿烷丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的涂料组合物中，随着季戊四醇三丙烯酸酯的重量百分率增加，该耐磨性升高。发现该涂层具有比单独使用两种丙烯酸酯材料的涂层具有更好的耐磨性。该涂层的耐磨性使用高通量磨损测试来评价，其中首先磨蚀该涂层的阵列十分钟并测量该散射光的强度。再进行磨损十分钟，其后进行该散射光强度的最终测量。从本发明可以看出，该基于尿烷丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的共混物的涂层的耐磨性超过仅含有尿烷丙烯酸酯或季戊四醇三丙烯酸酯作为该丙烯酸酯组分的涂层中的任一个，说明了本发明材料的协同效果。

#### 实施例4

将该共混有季戊四醇三丙烯酸酯的尿烷丙烯酸酯涂覆到LEXAN<sup>®</sup>片材(GE公司)上并使用TABER磨损测试使其经受磨蚀测试。在这一方法中，测量该试样的原始重量。然后将该试样放在该磨蚀测试器上。将500克重量的重物放置在该磨损机轮的顶部上并允许旋转500个循环。然后记录该最终重量。如本发明所示，该涂有多官能化丙烯酸酯共混物的LEANS<sup>®</sup>片材比涂有单一丙烯酸酯涂料的那些具有更好的耐磨性。

虽然在典型实施方案中对本发明进行了说明和描述，但是本发明不希望限于所示出的细节，因为在不以任何方式脱离本发明精神的情况下能作出多种改变和置换。同样地，在此公开的本发明的进一步改变和等同物对本领域技术人员来说仅使用常规试验就能获得，并且所

有这些改变和等同物认为在由以下权利要求所限定的本发明的精神和范围之内。