



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563412 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200780046980. 7

(22) 申请日 2007. 12. 18

(30) 优先权数据

60/870, 641 2006. 12. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/087949 2007. 12. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/077045 EN 2008. 06. 26

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 D · J · 阿拉姆 K · K · 拜克瑞卡

S · Z · 迈赫迪

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 11/03 (2014. 01)

(56) 对比文件

CN 1121942 A, 1996. 05. 08, 权利要求 1-13.

CN 1272858 A, 2000. 11. 08, 权利要求 1-20.

US 5391588 A, 1995. 02. 21, 权利要求 1-9.

EP 1231241 A1, 2002. 08. 14, 权利要求
1-11.

CN 1112594 A, 1995. 11. 29, 第 13 页第 2 段
到第 14 页第 2 段、表 1-I.

审查员 夏兰英

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

用于改进涂料组合物的促粘添加剂和方法

(57) 摘要

一种用于涂料组合物的添加剂 (和方法), 其包含至少一种用于改进涂料组合物性能的试剂, 其选自硅氧烷的迈克尔加成产物, 该硅氧烷还包含具有两个或更多个丙烯酸酯基团的含一个或多个活性氢的官能部分 ; 具有多个烷氧基硅烷部分的高分子量加合物 ; 包含至少一个末端不饱和部分和多个烷氧基甲硅烷基的化合物 ; 包含选自以下元素的有机金属化合物 : 硅、钛、锆、铝, 或 e) 它们的任意组合。

1. 一种用于涂料组合物的添加剂,其包含:
 - a. 用于改进该涂料组合物性能的试剂,其包含硅氧烷与具有两个或更多个丙烯酸酯基团的化合物的迈克尔加成产物,其中所述硅氧烷包含一个或多个活性氢的官能部分,所述加成产物具有 3 个或更多个甲硅烷基团,至少一个能够在自由基存在下反应的不饱和基团,并且所述加成产物不含活性氢原子;以及
 - b. 包括酸性部分和不饱和部分的化合物;其中所述用于改进该涂料组合物性能的试剂与所述包括酸性部分和不饱和部分的化合物的重量比为 1:1 至 10:1。
2. 权利要求 1 的添加剂,其中所述包括酸性部分和不饱和部分的化合物是羧酸、磺酸、膦酸或它们的任意组合。
3. 权利要求 1 的添加剂,其中所述加成产物具有 6 个或更多个甲硅烷氧基。
4. 权利要求 1 的添加剂,其中用于改进所述涂料组合物性能的所述试剂是丙烯酸酯化的氨基硅烷加合物。
5. 一种涂敷基材的方法,其包括以下步骤:使涂料组合物与权利要求 1 的添加剂掺混以形成涂料掺混物,涂敷所述涂料掺混物至基材上,以及固化该经涂敷的掺混物。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述固化的步骤包括使经涂敷的掺混物暴露至紫外线辐射。
7. 一种通过权利要求 5 的方法制备的物品。
8. 一种涂料组合物,其包含:
 - a. 树脂,该树脂选自环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、或它们的任意组合;
 - b. 着色剂;和
 - c. 权利要求 1 的添加剂。
9. 权利要求 8 的涂料组合物,其中,基于 100 重量份的所述组合物,所述添加剂的存在量是 1-30 重量份。
10. 一种制备涂料组合物的套件,其包括:
 - a) 基础组合物;和
 - b) 权利要求 1 的添加剂。

用于改进涂料组合物的促粘添加剂和方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请请求享有美国第 60/870,641 号临时申请 (2006 年 12 月 19 日提交) 的优先权,并将其内容全部通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及涂料组合物促粘添加剂 (adhesion promotion additive),特别涉及用于涂敷到透明嵌板基材、如用于窗户应用的组合物的促粘添加剂。

背景技术

[0004] 在汽车窗户应用领域中,许多应用需要与透明基材有坚固且耐用的连接。其中有遮蔽应用、基板标记和 / 或形成图案的应用、粘结应用及其它。为此目的已考察了各种各样的方法,例如在以下专利文献中所示例的,例如 PCT 申请:W02005/003048A1、W02005/040055A1、W02005/052071A1、W02003/062310A1、W01993/012935A1、W02003/106579A1、W01999/0311191A1、W02006/093671A2、已公布的美国专利申请 20060025496A1、已公布的美国专利申请 20060191625A1、已公布的美国专利申请 20050045103A1、JP 61-287476A、EP 1013726A1、EP377444A3、EP 106628B1、以及 US 6,598,426、6,500,877、6,126,737、5,368,943 和 4,963,614,其全部通过引用结合在此。

[0005] 希望的是这样的促粘添加剂,除一种或多种成分外或作为一种或多种成分的替代物,其可以加入可商购的涂料组合物 (例如油漆、油墨、粘合剂、底物及其它) 中,以改进所述组合物的一种或多种性质,例如粘合强度、耐磨性、或耐水性。同样希望的是,除双组分涂料组合物 (例如涂料组合物和单独的增黏剂 (adhesion promotor),如很多印刷组合物中常见的) 的一种或多种成分外,或作为一种或多种成分的替代物而采用这样的促粘添加剂,以使所述组合物能够替代而成为单组分涂料组合物。

发明内容

[0006] 本发明涉及用于改进涂料组合物特性的促粘添加剂。

[0007] 在一个特别的方面,本发明涉及一种涂料组合物 (以及特别是印刷油墨组合物),其包含至少一种选自环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、或它们的任意组合的树脂;着色剂;促粘添加剂,例如包括至少一个末端不饱和部分和一个或多个甲硅烷化基团的促粘添加剂;以及包含酸性部分的化合物,酸性部分如羧酸、磷酸、磺酸、巯基酸或它们的组合。满意地,所述组合物是通过自由基反应固化的组合物,如通过热、辐射或热与辐射的组合而固化的组合物。本发明还预期 (contemplate) 掺混前述的各种成分,将所得的掺混物涂敷至基材 (例如玻璃基材、塑料),以及固化在所述基材上的掺混物。

[0008] 在另一个方面,本发明涉及一种添加剂,其包含至少一种用于改进涂料组合物性能的试剂,该试剂选自:硅氧烷的迈克尔加成产物,该硅氧烷还包含具有两个或更多个丙烯酸酯基团的含一个或多个活性氢的官能部分;包含至少一个末端不饱和部分和一个或多个

甲硅烷基化基团的化合物；具有多个烷氧基硅烷部分的高分子量加合物；包含选自以下元素的有机金属化合物：硅、钛、锆、铝，或它们的任意组合。

[0009] 在一个具体的方面，所述促粘添加剂包含丙烯酸酯化的氨基硅烷加合物。在这里预期的方法和物品中，该促粘添加剂及可能甚至所得的涂料组合物可以包含颜料或染料。还预期上述方案的其它变例，其将在下文的说明书回顾中阐述。可以看出的是，本发明潜在地能够提供各种益处，所述益处包括以下的一种或多种：避免了高温烧制步骤（例如，本发明避免了使涂层或基材经受以下温度下的烧制步骤的需要：超过约 600℃，更具体而言超过约 400℃，还更具体而言超过约 250℃，或者会使材料由于例如分解、熔化或其它而降解的温度）、通过免除在与基材接触前将组合物组分立刻掺混的需要而潜在地减少各种步骤、避免用于涂敷至基材的额外陶瓷涂层的特殊高温处理步骤、能够在涂料组合物涂敷之后使塑料基材热变形、或它们的任意组合。所得的物品能够在一个或多个具体的方面具有优异的长期性能，例如粘结强度、耐候性（如包括耐水性）、耐磨性、或它们的任意组合的一种或多种。

[0010] 本申请中所用的所有重量份都是基于 100 重量份所述的材料或组合物。就涂料组合物而言，这意味着所述重量是基于 100 重量份的整个涂料组合物。可以理解，本文中可以使用量的浓缩或稀释。通常，所提到成分的相对比例可以保持相同。因此，举例来说，如果教导要求 30 重量份的组分 A 和 10 重量份的组分 B，那么本领域的技术人员应当认识到，该教导还构成以相对比为 3：1 来使用组分 A 和组分 B 的教导。

[0011] 本发明一般来说涉及用于加入基础组合物 (base composition) 中，以得到涂料组合物的促粘添加剂组合物。这里的涂料组合物可以包装为单组分组合物或多组分组合物（例如双组分组合物，如包括与增黏剂交联的树脂粘结剂的双组分组合物），在一个特别的方面，所述组合物包括作为基础组合物一部分的可固化树脂，促粘添加剂被加入该基础组合物中。例如，所述树脂可以通过一种或多种自由基反应来固化（例如交联），如化学的、通过辐射（例如通过暴露至光化学辐射，如紫外线）、或者通过两者引发的反应。任选或备选地，所述树脂也可以通过暴露至电子束来固化。

[0012] 本申请中的促粘添加剂在很多涂料组合物的任意一种之中都具有用途。举例来说，一些优选的应用包括将这里的促粘添加剂与基础组合物掺混，基础组合物例如丝网印刷油墨，更具体是紫外固化的丝网印刷油墨，甚至还更具体是紫外固化的丝网印刷油墨（例如单组分油墨），其适于涂敷透明基材如玻璃、塑料、或其组合。当然，其它应用也是可能的，所述应用非限制性地包括油漆、膏体、底漆、粘合剂或它们的任意组合，以用于一种或多种类型的基材（例如玻璃、塑料、或任何其它固体）。除汽车应用外，本发明还可以用于其它应用中，例如包装（如瓶子或其它容器）、标签、建筑窗子，或其它。

[0013] 虽然不是必需的，所述涂料组合物可以是树脂在一种或多种溶剂中的分散体形式，其中任何所述溶剂都可以作为工艺的一部分而挥发，以实现组合物的固化。例如，所述组合物可以是水基的、基于有机物的或其它的。在一个方面，所述组合物满意地可以是无毒的。该涂料组合物可以是膏体、液体或甚至固体形式的（例如薄膜或粉末）。

[0014] 对于很多应用，所述涂料组合物通常可以包括本领域中公开的在涂料组合物中惯常使用的成分，例如一种或多种的颜料和 / 或染料、填料、光稳定剂、硬化剂、表面活性剂、分散剂、消泡剂、滑动添加剂、流平剂、稀释剂、增稠剂或触变剂、增韧剂

(flexibilizer)、增黏剂、增塑剂、光敏引发剂、催化剂或它们的任意组合。颜料可以有机的、无机的或它们的组合。包含所述颜料的颗粒平均粒径可以是 0.01–25 微米。颜料的各种实例公开在这里所述的专利中,并且包括通过引用结合在此的例如 US 5,554,217 中的颜料。一种或多种合适的蜡都可以使用。

[0015] 如果使用的话,填料的实例可以非限制性地包括氧化铝(例如 α 氧化铝)、二氧化硅(例如热解法二氧化硅或熔凝硅石)、云母、高岭土、滑石、硫酸钡、碳化物、硫酸钾、碳酸钙、氧化锌、硅酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆、碳化硼、碳化硅、氧化铈、玻璃、硅灰石、金刚石、氮化铝、氮化硅、氧化钪、二硼化钛、脂肪酸的金属盐,或它们的任意组合。其它填料也可使用,例如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所教导的。优选的填料可以含有表面羟基,填料粒径为约 10 微米或更小,最优选 5 微米或更小,或两者皆有。当采用了填料时,其可以足量使用,以提高表面硬度和耐磨性,且该用量可以制备出均匀的分散体。例如,填料的用量可以少至涂料的约 5 重量份至约 60 重量份,或者如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所公开的。

[0016] 在本发明的一个具体的方面,选择所述的成分,以使组合物的树脂可以交联,并且可能甚至进行用于形成互穿网络的交联。例如,交联可以包括涂料组合物的树脂与在任何组合物或体系中已有的增黏剂、本申请的促粘添加剂组合物或两者的组合交联。对于多组分组合物体系,所述成分可以存在于任意的或全部的体系组分中。例如,树脂可以存在于一个组分中,而增黏剂则存在于另一个组分中。

[0017] 涂料组合物的基础组合物(其与并申请中的促粘添加剂混合)通常包括本领域公开的树脂,例如(非限制性地)在通过引用结合在此的 US5,554,217 中公开的那些树脂,因此,其可以包括选自以下组中的一种或多种聚合物材料:聚丙烯酸酯、纤维素醚、纤维素酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚砜、聚酰胺、聚环酰胺、聚酰亚胺、聚醚、聚醚酮、聚卤乙烯、聚四氟乙烯、(甲基)丙烯酸聚合物、橡胶、硅酮聚合物、酚/醛树脂、三聚氰胺/醛树脂、脲/醛树脂、环氧树脂、二烯烃橡胶、和它们的任意组合(例如共聚物、共混物或其它)。满意地,所述树脂选自以下的一种或多种树脂:环氧、(甲基)丙烯酸、聚氨酯、聚丙烯酸酯、或它们的任意组合。

[0018] 可以与本申请的促粘添加剂掺混的可商购基础组合物的实例非限制性地包括:可紫外固化的丝网印刷组合物,由 Nazda(例如 **Powerprint®** Plus 1800 系列)、由 Marabu(例如名称为 ULTRAGLASS UVGO)或由 Ruco(9XX UV 油墨系列,例如 935UV)提供。适宜的组合物其它实例包括在以下 PCT 申请中所公开的那些:W02005/003048A1、W02005/040055A1、W02005/052071A1、W02003/062310A1、W01993/012935A1、W02003/106579A1、W01999/031119A1、W02006/093671A2、已公布的美国专利申请 20060025496A1、已公布的美国专利申请 20060191625A1、已公布的美国专利申请 20050045103A1、JP 61-287476A、EP 1013726A1、EP 377444A3、EP 106628B1 和 US6,797,746、6,598,426、6,500,877、6,126,737、5,368,943 和 4,963,614,其全部内容通过引用结合在此。

[0019] 一条特别的途径(approach)预期将这里的促粘添加剂加入黑色涂料组合物中。

但是,加入某些其它颜色的涂料组合物中同样可以预期。这里的促粘添加剂可以加入以上组合物中的一种,用以代替组合物的一种成分(ingredient)或组分(component)或两者。另外,所述促粘添加剂可用于调配一种基础组合物的性能,例如通过改变一种或多种成分的浓度,从其现存水平至另一水平。

[0020] 一般来说,本申请的方法预期提供一种促粘添加剂组合物,以及任选在加热存在下掺混所述促粘添加剂组合物与基础组合物(或其一种或多种成分),以实现所得的涂料组合物。所得的涂料组合物可任选包装为单组分组合物,或所述促粘添加剂可以分开包装,以用于和基础组合物在远处混合(例如在涂敷至基材的点)。所得的涂料组合物与基材接触,并例如通过暴露至化学、水分、热量、空气、辐射或它们的任意组合而固化。为了实现耐用的固化,使所得的涂料组合物可以经受一种或多种次级固化步骤(例如暴露至化学、水分、热量、空气、辐射或它们的任意组合)。例如,在某些实施方案中,预期所述组合物可以被紫外线辐射固化,同时或在其后,通过热固化(例如高于约 100℃,约 120-170℃,更具体而言约 140-160℃)。任选或备选地,所述组合物也可以用电子束辐射固化。

[0021] 当涂敷至基材时,所得涂料组合物也可以具有任何适宜的表面整饰,因此其可以包括一种或多种成分用于实现以下表面整饰:珠光整饰、金属化整饰、消光整饰、光泽整饰、半光泽整饰、多色彩整饰、纹理整饰、或它们的任意组合。

[0022] 在一个特别的方面,本申请的基材可以在其至少部分体积上是透明的(即光学透明的)。例如,因为本发明特别可用于涂敷至少一部分的窗子或其它嵌板(例如汽车挡风玻璃、背光源、侧灯、光透镜、镜子、遮阳顶板、仪表盘透镜(gauge lens)等或类似物),所以,通常所述基材可以是通过至少一个表面透明的嵌板,尤其是通过对面透明的,在多于至少约 25%的表面积上,更具体而言,至少为大部分的(例如至少约 60%、75%或甚至 90%的表面积)。因此,这里的基材可以由基本上无定型材料制得,特别是无定型陶瓷(如玻璃)、塑料或它们的组合。非限制性地,适宜的基材材料的实例包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、乙烯基树脂、聚酯(例如取向的聚酯)、聚酰亚胺、聚烯烃、聚酰胺、玻璃及它们的任何组合(例如层压玻璃)等。在特别的实例中,所述基材包括或甚至基本上由选自以下的材料组成:玻璃、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯或它们的任意组合。示例性材料同样描述在 US 7,129,444(通过引用结合在此)的第 11-12 栏。

[0023] 本申请的基材通常可以包括其上涂敷有所得涂料组合物的至少一个表面。所述表面可以任选进行用于改进涂层与基材粘结强度的处理,例如通过底漆、火焰喷射、电晕处理、等离子处理或某些其它表面处理。但是,在一个具体的实例中,外表面基本上没有任何表面处理。因此,借助于涂敷,涂料组合物直接与基材紧密接触,尤其是在基本上不存在任何中间层的情况下。当然,在涂敷组合物至基材后,也可以在组合物和基材的一种或两次的部分和全部之上涂敷其它层(例如硅酮、丙烯酸类、聚氨酯或其它,用于实现保护性加铺层),例如在 US 7,129,444(通过引用结合在此)第 12-14 栏中所公开的。也可以本申请的涂料组合物用在玻璃料(例如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所教导类型的玻璃料)之上、之下和/或与之相邻。

[0024] 在涂敷时,本申请的涂料组合物的厚度典型地为至多约 250 微米或更高。更通常其可以是小于约 150 微米、小于约 100 微米或甚至小于约 50 微米(例如约 10-约 30 微米

或更小)。

[0025] 虽然某些应用可以要求用这里的涂料组合物涂敷基材的基本上整个表面,但是通常所述涂料组合物可以根据预先确定的图案(例如基本上沿基材的边缘部分、在基材周围附近,或其它)选择性地涂敷至基材。例如,一条途径是从基材的边缘向内到中心部分以宽度约 2、5、8 或甚至 12cm 或更大涂敷涂料。同样可能的是,可以涂敷涂料组合物以限定一条或多条线、曲线、点或其它几何构型,所述几何构型包括恒定的段,或者是在长、宽、高或其它尺寸上有变化的段。例如,所述涂料组合物可以涂敷以具有玻璃料的图案。

[0026] 在本发明的一个特殊的方面,涂料组合物能够以液体、膏体、固体(例如以粉末或薄膜)或它们的组合而涂敷至基材上。随后,其硬化,并且与基底相粘接,同时通常可以提供耐磨、热稳定、和光稳定的组合物,从而使其可以有利的适应汽车应用领域中的常见环境。

[0027] 如上所示,这里所得的涂料组合物优选可包括特殊的促粘添加剂,以及特别这样的增黏剂,如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所描述的。在具体的实施方案中,虽然并非是对所有应用都要求如此,所述促粘添加剂可以增强所述组合物与玻璃、涂敷的塑料和 / 或异氰酸酯或甲硅烷氧基官能粘合剂的粘结。

[0028] 一般来说,促粘添加剂可以包括具有至少一种能够与至少一个待粘结在一起的基材表面反应、结合和 / 或缔合的基团的材料。在一个非限制性的实施方案中,所述促粘添加剂可有助于在至少两个表面的界面之间起分子桥的作用,其中所述表面可以是相似或不相似的表面。

[0029] 所述促粘添加剂可以通过任意的多种反应来合成。这样,所述促粘添加剂可以通过包含至少一个末端不饱和部分(例如丙烯酸酯)的第一化合物和包含一种或多种甲硅烷化的基团(例如多烷氧基甲硅烷基)的第二化合物反应来合成。举例来说,促粘添加剂可以是以下的反应产物:包含硅和选自至少一个巯基、氨基、环氧基、羟基、磺乙基、异氰酸酯基、(甲基)丙烯酸酯基或它们的任意组合的部分的第一化合物,和包含选自至少一个异氰酸酯基、羟基、羧基、巯基、环氧基、乙酰乙酰氧基、(甲基)丙烯酸酯基、和氨基或它们的任意组合的部分的第二化合物。就更具体的实例举例来说,以下的一种或多种合成反应可以适于制备促粘添加剂:

[0030] a. 巯基硅烷 + 异氰酸酯官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括 -SH 和 -NCO 之间的反应)

[0031] b. 氨基硅烷 + 异氰酸酯官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括 -NH 或 -NH₂ 与 -NCO 之间的反应)

[0032] c. 异氰酸酯硅烷 + 羟基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括 -NCO 与 -OH 之间的反应)

[0033] d. 环氧硅烷 + 胺基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括环氧和胺之间的反应)

[0034] e. 环氧硅烷 + 羧酸官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括环氧和 -COOH 之间的反应)

[0035] f. 巯基酸 + 异氰酸酯官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如以便包括 -NCO 与 -SH

或 -COOH 任何一种 / 两种之间的反应)

[0036] g. 氨基硅烷的迈克尔加成 + 羧酸官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (例如以便包括端基双键和胺之间的反应; 由此, 所述产物可以包含烷氧基甲硅烷基和 -COOH 官能, 且在相同的分子中还具有末端丙烯酸酯);

[0037] h. 氨基硅烷 + 环氧官能的 (甲基) 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯 (例如以便包括环氧和胺基之间的反应)

[0038] i. 异氰酸酯硅烷 + 胺基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (例如以便包括 -NH 或 -NH₂ 与 -NCO 之间的反应)

[0039] j. 2- 磺乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 + 异氰酸酯硅烷 (例如以便包括在 -SO₂OH + -NCO 之间的反应)

[0040] k. 羟基硅烷 + 异氰酸酯官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (例如以便包括 -NCO 和 -OH 之间的反应)

[0041] l. 巯基硅烷 + 环氧官能的 (甲基) 丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸缩水甘油酯 (例如以便包括 -SH 与环氧之间的反应)

[0042] m. 环氧硅烷 + 羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括环氧和 -OH 之间的反应)

[0043] n. 羟基硅烷 + 环氧官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括 -OH 与环氧之间的反应)

[0044] o. 异氰酸酯硅烷 + 乙酰乙酰氧基官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如, 以便包括 -NCO 和乙酰乙酰氧基官能的活性亚甲基之间的反应)

[0045] p. 氨基硅烷 + 乙酰乙酰氧基官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括胺基和乙酰乙酰氧基官能的羰基之间的反应)

[0046] q. 甲基 (丙烯酸酯) 硅烷 + 乙酰乙酰氧基官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括硅烷的不饱和部分与乙酰乙酰氧基官能的活性亚乙基之间的迈克尔反应);

[0047] r. 羟基硅烷 + 羧酸官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括羟基和羧酸之间的反应);

[0048] s. 氨基硅烷 + 聚丙烯酸酯 (例如以便包括胺和丙烯酸酯之间的迈克尔反应); 或

[0049] t. 氨基硅烷 + 丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯 (例如以便包括胺与氯形成酰胺之间的反应);

[0050] u. 氨基硅烷 + 羧酸官能的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如以便包括胺与羧酸形成酰胺之间的反应); 或者

[0051] v. 前述的任意组合。

[0052] 在另一个非限制性的实施方案中, 促粘添加剂可以包括一种或多种单体、低聚物和 / 或聚合物。所述材料包括但不限于有机金属化合物, 例如硅烷类、钛酸盐、锆酸盐、铝酸盐、含金属的化合物、铝酸锆、其水解产物及其混合物。优选地, 这种增黏剂包含钛或硅, 最优选含有甲硅烷氧基 (硅和氧) 键。优选地, 含硅的促粘添加剂包括聚硅氧烷, 例如在 US 5, 502, 045 第 2 栏 8-20 行及第 3 栏 3-54 行中描述的, 其内容通过引用结合在此; 四正硅酸盐, 如在 US 6, 306, 924 第 2 栏 26-39 行和第 3 栏 24-42 行中描述的, 相关部分通过引用结合在此; 以及多官能的硅烷, 例如 Mahdi 等在 US 6, 355, 127 第 21 栏 44 行 - 第 22 栏 38 行

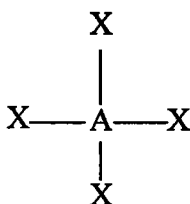
中描述的,相关部分通过引用结合在此,或者这些硅烷和其它中间产物的反应产物。硅烷偶联剂的非限制性实例包括:乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、二乙烯基二乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)-甲基二甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、苯乙基乙基(styrylethyl)三甲氧基硅烷、巯基甲基-甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、以及氨基硅烷,例如氨基丙基三甲氧基硅烷、双(三甲氧基甲硅烷基)丙胺,或双(三乙氧基甲硅烷基)丙胺;至少其部分水解产物或其混合物。可用作本发明中的促粘添加剂的钛酸盐、锆酸盐或锆铝酸盐(zircon-aluminate)材料包括Wu等在US 6,649,016第7栏23行至第8栏第53行中所描述的,相关部分通过引用结合在此。优选的钛材料包括可商购自DuPont的TYZOR,或四(2,2-二烯丙基氧基甲基)丁基、二(双十三烷基)亚磷(phosphito)钛酸盐(可商购自Kenrich Petrochemicals, Inc. 的KR 55);新戊基(二烯丙基)氧基、三新癸酰基钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(十二烷基)苯-磺酰基钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)磷(phosphate)钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)焦磷钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(N-亚乙基二氨基)乙基钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(间-氨基)苯基钛酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三羟基己酰 钛酸盐;异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸盐;四异丙基(二辛基)亚磷钛酸盐;至少其部分水解产物或其混合物。优选的锆材料包括锆铝酸盐。非限制性的锆酸盐材料的实例包括四(2,2-二烯丙基氧基甲基)丁基、二(双-十三烷基)亚磷锆酸盐(可商购自Kenrich Petrochemicals, Inc. 的KZ 55);新戊基(二烯丙基)氧基、三新癸酰基钛锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(十二烷基)苯-磺酰基锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)磷锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)-焦磷锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(N-亚乙基二氨基)乙基锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三(间-氨基)苯基锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三甲基丙烯酰基锆酸盐;新戊基(二烯丙基)氧基、三丙烯酰基锆酸盐;二新戊基(二烯丙基)氧基、二对氨基苯甲酰锆酸盐;二新戊基(二烯丙基)氧基、二(3-巯基)丙酸锆酸盐;至少其部分水解产物或其混合物。通常,所述促粘添加剂以足够的量存在,以实现涂料与玻璃、塑料、或涂敷的塑料的耐久性粘结,优选形成与异氰酸酯或甲硅烷氧基-官能的粘合剂之间的耐久性粘结。如果使用太少的促粘添加剂,那么涂料与玻璃、塑料、涂敷的塑料和/或粘合剂之间就会表现出较差的粘合。如果使用太多的增黏剂,涂料组合物将会不稳定。在上下文中,“不稳定”指组合物可能会在暴露至所需的条件下之前固化。举例来说,本申请非限制性的促粘添加剂的用量优选为基于组合物重量的约1重量份或更大,更优选约6重量份或更大,最优选约8重量份或更大,优选地约10重量份或更大。优选地,所述增黏剂的用量为基于组合物重量的约30重量份或更小,更优选为约20重量份或更小。

[0053] 在优选的实施方案中,所述组合物包含两种硅烷促粘添加剂的一种或两种,一种

选自聚硅氧烷和四正硅酸盐,第二种选自多官能的硅烷。

[0054] 优选的四烷基正硅酸盐可通过下式描述:

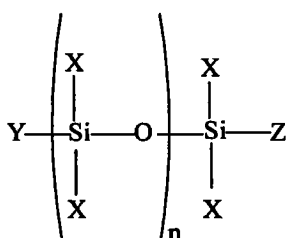
[0055]



[0056] 其中, A 是 Si, 并且其中 X 在各种情况下分别是可水解的基团, 其可以在水的存在下由四取代的化合物水解。可水解基团的实例包括但不限于卤素(例如氯、氟和溴)、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、戊酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基、萘酰氧基、甲苯甲酰氧基、马来酰氧基、烷氧基、烷硫基、乙烯基氧基、烯丙基氧基、乙烯基醚氧基、甲基丙烯酰氧基和丙烯酰氧基。本申请中的这些和其它基团根据 IUPAC 命名法(1969) 定义。优选地, 该可水解基团 X 独立地是烷氧基, 或含烯键式不饱和部分的基团。优选地, 所述烷氧基是 C₁-C₆ 烷氧基。通过水解, C₁-C₆ 烷氧基形成为挥发性醇, 其可以从涂料组合物中通过挥发而排除。这种 C₁-C₆ 烷氧基的实例包括但不限于: 甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、和叔丁氧基。最优选, 所述烷氧基是甲氧基和乙氧基。当所述可水解基团含有烯键式不饱和部分时, 该烯键式不饱和部分可以与涂料组合物中的其它烯键式不饱和化合物反应。这种含有烯键式不饱和部分的可水解基团包括但不限于: 乙烯基氧基、烯丙基氧基、乙烯基醚氧基、甲基丙烯酰氧基和丙烯酰氧基。预期 X 在各种情况下可以相同或不同。优选地, 所述四取代的化合物是液体的, 以便其可以容易地加入涂料组合物中。或者, 该四取代的化合物可以是可溶于涂料组合物中的固体。本发明的组合物可以含有一种四取代的化合物, 或其可以含有四取代化合物的混合物。四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷可以分别从 Milwaukee, Wisconsin 的 Aldrich Chemical Company 以四甲基正硅酸盐和四乙基正硅酸盐购买, 或从 Silbond 公司以商标 SILBOND 商购。优选的四烷基正硅酸盐通过下式描述:

[0057] 可用于本发明中的优选的聚硅氧烷优选通过下式说明:

[0058]



[0059] 其中 Y 和 Z 独立地选自以下组中: 卤素、氨基、烷基和烷氧基; n 是 1 或更大; 各个 X 定义如前。本申请中所用的术语“烷基”应当指一价的直链或支链的碳原子基, 其包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等。本申请中所用的术语“烷氧基”应指通过氧原子与分子的剩余部分相连的烷基, 其包括但不限于: 甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等。优选地, 烷氧基的烷基部分为低级烷基。本申请中所用的术语“低级烷基”应指具有 1-10 个碳原子在内的烷基, 包括支链或非支链的、环的或非环的。低级烷基的一些实例包括但不限于: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、和环己基。最优选地, 各烷基是甲基或乙基。本申请中所用的术语“低级烷

氧基”应指通过氧原子与分子的剩余部分相连的烷基，其中所述烷基是低级烷基。

[0060] 预期硅氧烷主链可以是直链或支链的。支链结构是在一些 X 是烷氧基、一些 X 是硅氧烷基是得到的。同样预期每个烷氧基可以相同或不同。优选聚（硅氧烷）是液体，以便其可以容易地加入聚合物涂料组合物中。或者，该聚（硅氧烷）可以是可溶于聚合物涂料组合物中的固体。本发明的组合物可以含有一种聚（硅氧烷），或者，其可以含有多种聚（硅氧烷）的混合物。

[0061] 多官能硅烷包含以下的化合物，其具有硅烷官能团和第二官能团，该第二官能团包括环氧、氨基、乙烯基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、巯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、羟基、烯丙基等。优选的用于与涂敷表面粘结的增黏剂，例如涂敷有透明涂料或着色涂料的那些，包括氨基烷氧基硅烷、（甲基）丙烯酸酯烷氧基硅烷、羟基烷氧基硅烷、烯丙基烷氧基硅烷、乙烯基烷氧基硅烷、异氰酸酯烷氧基硅烷、环氧烷氧基硅烷、巯基烷氧基硅烷和异氰脲酸酯官能的烷氧基硅烷。更优选的多官能硅烷包括 γ -缩水甘油基氧基（glycidoxy）-丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基-丙基三甲氧基硅烷、正- β -(氨乙基)- γ -氨丙基-三甲氧基硅烷、正-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷基-丙胺)、双(三乙氧基甲硅烷基)丙胺、正苯基- γ -氨丙基-三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基-甲基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧-环己基)乙基-三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、三(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷。

[0062] 在另一个优选的实施方案中，所述促粘添加剂是硅氧烷的迈克尔加成产物，该加成产物还包含具有两个或更多个丙烯酸酯基团的含一个或多个活性氢的官能部分。反应产物优选具有三个或更多个甲硅烷氧基，更优选为 6 个或更多个。所述反应产物优选不含活性氢原子。该反应产物还优选具有至少一个能够在自由基存在下反应的不饱和基团。优选地，含丙烯酸酯的反应物是烷氧基化的多元醇衍生的二或聚丙烯酸酯，例如丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化的缩水甘油基三丙烯酸酯、或其它的聚丙烯酸酯，例如己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯、壬二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、顺/反-1,3/1,4 环己烷二甲醇二丙烯酸酯、丁二醇（butanediol）二丙烯酸酯、丁二醇（butylene glycol）二丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等等。所述迈克尔加成产物通过使反应物在加温为约 30°C - 约 60°C、优选约 55°C 下反应足够时间来制备，以使所有具有活性氢原子的官能团都已反应，例如，所有的胺都是叔胺。优选地，所述反应物在加温下反应大于约 72 小时。迈克尔加成产物上烷氧基的特性对本发明的涂料组合物的固化速度有影响。甲氧基水解更快，因此在甲硅烷氧基团上有甲氧基时，固化反应可以更快进行。当高级的烷氧基存在时，反应较慢。因此，总反应速度及加工时间可以通过调节促粘添加剂上存在的烷氧基的相对量、及甲氧基与高级烷氧基之比来调节。可以理解，一种或多种添加剂（例如催化剂）可以用来加速增黏剂合成的反应时间。例如非限制性地，当组合物使用迈克尔加成产物如 1,8-重氮双环[5.4.0]十一-7-碳烯（可以名称 DBU 购自 Aldrich）的情况下，可以使用叔胺（例如量为约 0.1-约 3 重量份）。

[0063] 在另一个实施方案中,促粘添加剂是具有多烷氧基硅烷部分的高分子量加合物。优选地,所述加合物具有3个或更多个的烷氧基硅烷部分,更优选6个或更多。优选地,所述加合物的数均分子量为约500Da或更大,更优选1,000Da或更大。所述加合物优选含有不含活性氢的部分。在优选的实施方案,所述加合物是环氧硅烷如 γ -丙基三甲氧基环氧硅烷或 γ -丙基三乙氧基环氧硅烷与一种或多种具有含活性氢部分的硅烷的反应产物,条件是与含活性氢部分相比存在过量的环氧当量。优选地,环氧部分与含活性氢部分的当量比是约1.1或更大;更优选约1.12。优选地,环氧当量与含活性氢部分的当量比是约1.14或更小。优选的含活性氢部分是胺基和巯基,胺基为最优选。含环氧硅烷活性氢的硅烷反应产物其后与以下的反应产物反应:脂族二或多异氰酸酯例如四亚甲基二异氰酸酯(TMDI)与含活性氢官能部分的硅烷如氨基硅烷或巯基硅烷。这两种反应产物以足量的比例反应,以便所得加合物不含活性氢原子或异氰酸酯基。所得加合物以足量加入涂料组合物中,以提高涂料组合物与基材及粘合剂体系的长期粘结性。优选地,含烷氧基硅烷的高分子量加合物用量为约1重量份或更多,更优选约5重量份或更多。含烷氧基硅烷的高分子量加合物优选用量为约15重量份或更少,更优选约10重量份或更少。该含烷氧基硅烷的高分子量加合物以与前面描述的活性稀释剂的掺混物的形式优选被加入本发明的涂料组合物中。在优选的实施方案中,促粘添加剂包含含有烷氧基硅烷基团的迈克尔加成产物和高分子量烷氧基硅烷加合物的混合物,优选两种类型的加合物用量比为约1-约15,更优选为约1-约5。

[0064] 其它增黏剂含有:(i)至少一个末端不饱和部分(优选丙烯酸酯基团),以及(ii)3-6个烷氧基甲硅烷基(更多的烷氧基甲硅烷基是优选的)。

[0065] 这里的促粘添加剂另外包含或可以与包括至少一个酸性部分的化合物组合使用,例如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所教导的。优选地,所述酸性部分具有强酸性的酸基团。酸的实例包括一种或多种羧酸、磷酸、巯基酸、硫酸、磺酸基团或其它含硫的酸。优选的酸基团是羧酸基团和磷酸基团,例如磷酸盐基团。最优选的酸基团是羧酸基团。此外,优选的是所述酸包含不饱和部分(例如源自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、或烯丙基的双键),以便其可以与存在于涂料中的其它丙烯酸酯共同反应。其中,优选类别的含酸化合物是酸性官能的丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯,包括甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸酯化的磷酸酯、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯或磷酸单丙烯酸酯、马来酸、衣康酸、乙烯基膦酸、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、 β -羧乙基丙烯酸酯、3-丁烯酸、4-戊烯酸、丙烯酰胺基羟基乙酸、巴豆酸、惕各酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、二甲基丙烯酸、十一碳烯酸、其混合物等。所述酸以足量存在,以提高与玻璃或涂敷的塑料和/或粘合剂的粘结。含反应性酸的化合物在组合物中的用量是以涂料组合物计约1重量份,更优选约4重量份或更大。反应性的酸化合物优选在组合物中的用量为涂料的约10、更优选约8重量份或更低。一般来说,促粘添加剂可以与酸一同使用,添加剂:酸的重量比为约1:1-约10:1(例如约2:1-约5:1,更具体而言约3:1)。

[0066] 所述组合物可以另外包含催化剂或引发剂,其能够在固化条件下引发成膜树脂的固化。优选地,这些固化条件足够导致自由基或阳离子的形成。优选的催化剂或引发剂包括光敏引发剂,其通过形成自由基或产生阳离子而引发自由基聚合,或热引发剂,其通过暴露至热而产生自由基,或形成或释放出阳离子。对光化辐射具有相应感应的光敏引发剂

体系通常被加入含本发明化合物的配制物中,并通过辐射而导致形成能够引发聚合的活性种。在一个优选的实施方案,所述引发剂是在暴露至辐射时引发自由基聚合的化合物。光敏引发剂的实例包括 α -氨基酮、 α -羟基酮、氧化膦、苯基乙醛酸、噻吨酮、二苯甲酮、安息香醚、脲酯、偶苯酰缩酮、胺协同剂、马来酰亚胺、其混合物等。优选的光敏引发剂包括以下类别的化合物:氧化膦、酮及它们的衍生物、二苯甲酮、碳菁和次甲基类、多环芳族烃,例如蒽或类似物,以及染料,例如咕吨、碱性藏红和吖啶。更一般来说,这些基本上是属于以下主要类别之一的化学物质:含羰基的化合物,例如戊二酮、苯偶酰、胡椒醛、苯偶姻、及其卤化的衍生物、安息香醚、蒽醌及其衍生物、p,p'-二甲基氨基苯甲酮 (benzophenone)、二苯甲酮等;含硫或硒的化合物,例如二-和多硫化物、黄原酸酯、硫醇、二硫代氨基甲酸酯、硫代酮、 β -萘硒唑啉;过氧化物;含氮化合物,例如偶氮腈、重氮化合物、叠氮化物 (diazide)、吖啶衍生物、吩嗪、喹啉、喹唑啉和脲酯,例如 1-苯基-1,2-丙二酮 2-[0-(苯甲酰)脲];卤代化合物,例如卤代的酮或醛、甲基芳基卤化物、磺酰基卤化物或二卤化物;氧化膦和光敏引发剂染料,例如重氮盐、氧化偶氮苯及衍生物、若丹明、曙红钠、荧光素、吖啶黄素或类似物。常规的光敏引发剂包括 2,2-二乙氧基乙酰苯、二甲氧基苯基乙酰苯、苯基苯偶姻、二苯甲酮、取代的二苯甲酮、氧化膦等。本领域技术人员可以理解,当二苯甲酮和相似的化合物被用作光敏引发剂时,协同剂如叔胺或聚合物胺,例如仲胺或伯胺封端的聚(环氧丙烷)多元醇可被用来提高光吸附能量至聚合引发自由基的转化率。

[0067] 光敏引发剂向含不饱和部分的分子或引发剂提供部分由光线所传输的能量。借助于光敏引发剂的不饱和体系,光敏剂产生自由基或离子,自由基或离子则引发组合物的聚合或交联。也可以使用与已知光敏引发剂的混合物,例如,与以下物质的混合物:蒽醌;二苯甲酮;二苯甲酮衍生物(例如 1-[4-(4-苯甲酰-苯基硫烷基(sulfanyl))-苯基]-2-甲基-2-(甲基-4-磺酰基)-丙-1-酮);乙酰苯、乙酰苯衍生物,例如, α -羟基环烷基苯基酮或二烷氧基乙酰苯; α -羟基-或 α -氨基-乙酰苯,例如,低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮]、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基-乙氧基)-苯基]-2-甲基-丙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-丙-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(3,4-二甲氧基-苯基)-丁-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫烷基-苯基)-2-吗啉-4-基-丙-1-酮;4-芳酰基-1,3-二氧戊环;苯偶姻烷基醚和偶苯酰缩酮,例如,偶苯酰二甲基缩酮、苯基乙醛酸酯及其衍生物,例如,甲基苯甲酰甲酸酯;二聚的苯基乙醛酸酯,例如,氧-苯基乙酸 2-[2-(2-氧-2-苯基-乙酰氧基)-乙氧基]-乙基酯;过酸酯,例如,二苯甲酮-四羧酸过酸酯,例如在 EP 126541 (US 4,777,191 和 US 4,970,244,其内容通过引用结合在此)中所描述的;单酰基氧化膦,例如,(2,4,6-三甲基苯甲酰)-二苯基-氧化膦或苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)-次膦酸乙基酯;双酰基氧化膦,例如,双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基-氧化膦或双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦、三酰基氧化膦;卤甲基三嗪,例如,2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(3,4-二甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-甲基-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪;六芳基双咪

唑 / 共引发剂体系, 例如, 邻 - 氯六苯基 - 双咪唑与 2- 巯基苯并噻唑的组合; 茂铁盐化合物或茂钛盐化合物, 例如, 双环戊二烯基双 (2, 6- 二氟 -3- 吡咯 - 苯基) 钛; 硼酸盐光敏引发剂或 O- 酰基肟光敏引发剂, 如例如在 GB 2, 339, 571 (US6, 596, 445, 其内容通过引用结合在此) 中所描述的。

[0068] 也可以添加热自由基引发剂, 例如, 过氧化苯甲酰 (其它适宜的过氧化物描述在 US 4, 950, 581 第 19 栏 17-25 行中), 其内容通过引用结合在此, 或阳离子引发剂, 例如芳族的铈盐、镨盐或碘鎓盐, 如例如在 US4, 950, 581 第 18 栏第 60 行至第 19 栏第 10 行中所描述的, 其内容通过引用结合在此。碘鎓盐的实例是 (4- 异丁基 - 苯基) -4- 甲基苯基 - 碘鎓六氟磷酸盐。也可以存在马来酰亚胺衍生物, 如例如在 US 6, 153, 662 或 6, 150, 431 中描述的, 其两者的内容通过引用结合在此。可以提及的实例是 N-(2- 三氟甲基 - 苯基) 马来酰亚胺和 N-(2- 叔丁基苯基) 马来酰亚胺。

[0069] 其中, 优选类别的光敏引发剂是 α 氨基酮、二苯甲酮、氧化膦、 α 羟基酮、其混合物等, 氧化膦为最优选。其中, 优选的光敏引发剂有 1- 羟基环己基 - 苯基酮, 其可以 IRGACURE 184 商购自 Ciba Geigy; 低聚的 α 羟基酮, 例如购自 Lamberti 的 ESACURE ONE 或 KIP 150; 2- 苄基 2-N- 二甲基氨基 -1-(4- 吗啉代苯基) -1- 丁酮, 其可以 IRGACURE 369 或 IRGACURE 379 商购自 Ciba Geigy; 和氧化膦, 可以 LUCIRIN TPO、LUCIRIN TPO-L、LUCIRIN TPO-XL 商购自 BASF; 或以 IRGACURE819、IRGACURE 2100 购自 Ciba; 其混合物, 例如 Sartomer 的 SARCURETM SR 1135, 或 Lamberti 的 ESCACURE KTO 46 或 TZZT, 其是 α 羟基酮、二苯甲酮衍生物和氧化膦的混合物等。优选地, 所述催化剂或引发剂的用量为以涂料组合物的重量计约 0.1、更优选约 1、甚至更优选约 2、最优选约 4 重量份或更多。优选地, 所述催化剂或引发剂用量可以是以涂料组合物重量计约 20、更优选约 12、甚至更优选约 10、最优选约 8 重量份或更少。

[0070] 在本发明的一个具体的方面, 本发明的涂料组合物通过两种机理固化。首先, 它们通过不饱和部分的自由基聚合或阳离子聚合固化。另外, 它们通过硅烷醇缩合固化。硅烷醇缩合通过暴露于大气潮湿水分而进行。硅烷醇缩合通过酸、碱或有机金属催化剂而催化, 如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472, 119 号申请 (要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692, 318 的优先权) (通过引用结合在此) 中所描述的。本发明的组合物通常可以含有含酸的化合物, 并可以含有催化所述反应的胺。或者, 也可以添加合适的潮湿水分固化催化剂。

[0071] 所述涂料组合物可以包含一种或多种其它成分, 例如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472, 119 号申请 (要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692, 318 的优先权) (通过引用结合在此) 中所公开的。例如, 可以使用的其中另外任选包含在涂料组合物中的成分有颜料、染料; 分散剂或表面活性剂, 其稳定固体颗粒在液体介质中的分散, 并促进形成连续的无孔薄膜, 而存在的表面活性试剂可改进基材的润湿和涂料的外观; 消泡剂和 / 或脱泡剂, 其防止发泡或气泡的形成, 并且不会负面地影响组合物的粘合性能; 聚合阻聚剂, 用于防止在暴露于固化条件之前聚合; 用于改进组合物与基材的耐水性和 / 或粘合性的化合物或聚合物; 胶体二氧化硅丙烯酸酯, 用于改进硬度和耐磨性; 增韧剂或橡胶增韧剂, 可用来改进组合物的韧性和粘合性; 或它们的任意组合。

[0072] 预期本发明的涂料组合物可以基本上不含任何添加的颜料或染料。但是, 如果添

加了,那么本发明中可用的颜料或染料可以有机的或无机的。优选的无机颜料包括黑色氧化铁、氧化锌、氧化铈、氧化镉锡、二氧化钛(TiO_2)、以及红外(IR)反射颜料,例如铬绿-黑赤铁矿,而优选的有机颜料包括炭黑、酞菁、蒽醌、二萘嵌苯、吡唑、单偶氮-和重氮苯并咪唑酮、异吲哚满酮、单偶氮萘酚、二芳基吡唑啉酮(diarylide-pyrazolone)、若丹明、靛类染料、喹吖啶酮、重氮皮蒽酮、二硝基苯胺、吡唑啉酮、邻联茴香胺、皮蒽酮、四氯异吲哚满酮、二噁嗪、单偶氮acrylide、蒽噻啶、和它们的混合物。可用于本发明组合物中的商业颜料的目录公开在US专利申请2002/0086914中,相关部分的内容通过引用结合在此。优选的颜料包括炭黑或黑色氧化铁,或黑色IR反射性颜料。如果使用,所述颜料或染料可以适宜的量存在,约1-约15重量份的涂料(例如约1、2、3、4、5、8、12或甚至15重量份)。

[0073] 如果使用了分散剂,那么可用于本发明中的分散剂的实例包括阴离子表面活性剂,例如木质素磺酸盐;二烷基磺基琥珀酸盐;硫酸化或磺酸化的脂肪酸,或脂肪酸的脂肪酸酯;环氧乙烷和/或环氧丙烷与饱和或不饱和脂肪酸、脂肪醇、脂肪族胺、脂环族醇、或脂族-芳族烃的反应产物,并且其端部被无机含氧酸或多元羧酸酯化。可用的分散剂包括以下的非离子表面活性剂:环氧乙烷加合物,源自环氧乙烷与高级脂肪酸、饱和或不饱和脂肪醇、脂肪胺、硫醇、脂肪酸酰胺、脂肪酸羟烷基酰胺或脂肪胺的加成产物,或与烷基酚或与烷基苯硫酚的加成产物,每摩尔提及的化合物使用5-100摩尔环氧乙烷;以及环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物,以及乙烯-二胺-环氧乙烷-环氧丙烷的加合物。这些包括:具有8-20个碳原子的饱和和/或不饱和的脂肪醇与20-100摩尔环氧乙烷/摩尔醇的反应产物,优选饱和直链的 C_{16} - C_{18} 醇与25-80摩尔、尤其25摩尔环氧乙烷/摩尔醇的反应产物;具有8-20个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪酸与5-20摩尔环氧乙烷/摩尔酸的反应产物;具有7-12个碳原子的烷基酚与5-25摩尔环氧乙烷/摩尔酚羟基、优选单-或二烷基酚与10-20摩尔环氧乙烷/摩尔的酚羟基的反应产物;具有至多20个碳原子的饱和和/或不饱和的脂肪酸酰胺与5-20摩尔环氧乙烷/摩尔的酸酰胺,优选油酸酰胺与8-15摩尔环氧乙烷/摩尔酸酰胺的反应产物;具有8-20个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪胺与5-20摩尔环氧乙烷/摩尔的胺、优选油胺与8-15摩尔环氧乙烷/摩尔胺的反应产物;环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物,其具有10-80%的环氧乙烷、且分子量为1,000-80,000;环氧乙烷-环氧丙烷与乙二胺的加合物。其它有用的分散剂是聚合物分散剂和保护胶,其包括两亲性聚合物、嵌段聚合物或接枝或梳状聚合物,尤其是基于丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐、羟烷基(甲基)丙烯酸、氨基烷基(甲基)丙烯酸或其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)或其盐、马来酸酐或其盐、(甲基)丙烯酰胺或取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基杂环类,例如乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑,以及含两亲性聚合物链段的(聚环氧乙烷)PEO或EO/PO(环氧乙烷/环氧丙烷)共聚物。适宜的保护胶的实例是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或其共聚物。同样适宜的是合成单体的共聚物,尤其是具有羧基的单体,例如2-乙烯基吡咯烷酮与3-乙烯基丙酸或马来酸及其盐的共聚物。

[0074] 最优选的分散剂和表面活性剂包括:购自Noveon的商标为SOLSPERSE 32000和39000的聚合酰胺的超分散剂;基于聚环氧丙烷的铵盐,例如购自Degussa的商标和名称为VARIQUAT CC-59的二乙基聚丙氧基甲基氯化铵,购自Degussa的商标和标号为VARIQUAT CC-42NS的二乙基聚丙氧基2-羟基磷酸铵;磷酸酯,例如购自Rhodia的RHODAFAC RS-610和RE 610;或不饱和磷酸酯,例如购自Uniqema的MAXEMUL 6106和6112等等。

[0075] 如果采用的话,则分散剂可以任何合适的量使用,这与 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的 US 申请系列 11/472,119 号(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)中所教导的一致(通过引用结合在此)。例如,基于组合物的重量,任何分散剂和/或表面活性剂的用量可以是约 0.5 重量份或更多,最优选为约 1.0 重量份或更多。基于涂料组合物的重量,分散剂和/或表面活性剂的用量可以是约 10 重量份或更少,最优选为约 5 重量份或更少。

[0076] 如果采用表面活性剂来改善基材润湿性和涂料外观的话,那么任何可改善基材润湿性和涂料外观的表面活性剂都可以使用。实例包括对中间涂层粘合性具有有限影响的表面活性剂,例如低硅酮含量的聚二甲基硅氧烷、硅酮丙烯酸酯、和不含硅酮的湿润剂/表面活性剂、它们的混合物等。更优选的表面活性剂包括低硅酮含量的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷、硅酮丙烯酸酯、和不会影响中间涂层粘合性的不含硅酮的湿润剂、带有各种有机官能团(例如羧酸、胺、羟基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧、异氰酸酯、磷酸等等)的硅氧烷、它们的混合物等。一种具体的表面活性剂包括一种或多种硅酮丙烯酸酯,例如可商购自 TegoChemie (Degussa) 的商标和名称为 TEGO RAD 2100、2200N、2250、2300 和 2500,或购自 BYK Chemie 的 BYK UV 3500 系列(3500、3510、3530、3570)、或购自 Siltech Corporation 的 SILMER 系列的带有各种有机官能团的硅氧烷;或一种或多种聚丙烯酸酯,例如购自 UCB 的 Modaflow。表面活性剂在组合物中以足量存在,以改善涂料的表观、基材润湿性和流平性。优选地,表面活性剂的用量是基于组合物重量的约 0.05 重量份或更大,还更优选为约 0.1 重量份或更大,最优选约 0.2 重量份或更大。优选地,表面活性剂的用量是基于涂料组合物重量的约 2 重量份或更少,更优选为约 1 重量份或更少。

[0077] 任何可以防止发泡或形成气泡、并且不会对组合物粘合性产生负面影响的消泡剂和/或脱泡剂都可以采用。优选的消泡剂是硅酮消泡剂、不含硅酮的消泡剂、聚丙烯酸酯消泡剂、它们的混合物等。更优选的消泡剂包括:购自 Lubrizol 的 FOAM BLAST™ 20F、FOAM BLAST™ 30 和 FOAM BLAST™ 550 聚丙烯酸酯消泡剂、购自 Degussa 的 TEGO AIREX™ 920 聚丙烯酸酯消泡剂和 TEGO AIREX™ 980、购自 Siltech Corporation 的 SILMER ACR Di-10 和 ACR Mo-8 聚二甲基硅氧烷丙烯酸酯共聚物、或购自 Degussa 的 FOAMEX N™ 硅酮基消泡剂、或购自 BYK Chemie 的 BYK 1790 不含硅酮的消泡剂。在本发明的组合物中,消泡剂/脱泡剂以足量存在,以防止形成气泡和/或发泡,例如,基于涂料组合物的重量,其用量为约 0.05 重量份或更多,更优选为约 0.1 重量份或更多。消泡剂/脱泡剂的用量也可以是基于组合物重量的约 1.0 重量份或更少。

[0078] 任何可以防止组合物中的官能团发生聚合的阻聚剂都可以使用。在暴露于自由基时官能团进行聚合的情况下,可以使用氢醌、吩噻嗪(最优选)、它们的混合物等。阻聚剂的具体实例包括:4-甲氧基苯酚(MEHQ);氢醌(HQ);2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,即丁基化羟基甲苯(BHT);吩噻嗪;2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基;例如购自 Avecia 的 XENOXYL、2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧化物(TEMPO)、购自 Ciba 的 IRGASTAB UV 10、购自 Rahn 的 ADDITIVE™ 01-468 或 GENORAD™ 16。优选地,基于涂料组合物的重量,阻聚剂的用量为约 0.01 重量份或更多,更优选为约 0.05 重量份或更多,最优选为约 0.1 重量份或更多。优选地,基于涂料组合物的重量,阻聚剂的用量为约 2 重量份或更少,更优选为约 1 重量份或更少。

[0079] 用于提高组合物与基材之间耐水性和 / 或粘合性的化合物是聚丁二烯丙烯酸酯、氟化的丙烯酸酯或氟代硅烷、甲硅烷基化的聚合物 (例如异氰酸酯硅烷与羟基官能的丙烯酸酯的反应产物、或氨基硅烷与多官能丙烯酸酯的反应产物)。为了改进耐候性,可以加入以下组分:受阻胺光稳定剂,例如购自 Ciba Geigy 的 TINUVIN™ 123、152、292、或 5100;或购自 Clariant 的 SANDUVOR™ TB-02 或 3058;紫外线吸收剂或稳定剂,例如购自 Ciba Geigy 的 TINUVIN™ 400、479、R600、R796 或 1130,购自 Clariant 的 SANDUVOR™ PR-31,或购自 Sachtleben 的 HOMBITEC™ RM 300。组合物可以还包括抗氧化剂,例如购自 CibaGeigy 的 IRGANOX™ 1035 或 1076,或购自 Albemarle 的 ETHANOX™376 和 ETHAFOS™ 368。组合物还可以包括除湿剂,以提高组合物的水解稳定性。本领域已知的、不会对组合物的功能产生干扰的任何除湿剂都可以使用。其中优选的除湿剂是:乙烯基三甲氧基硅烷、低聚的乙烯基三甲氧基硅烷 (例如购自 Degussa 的 DYNASYLAN 6490)、三乙基原甲酸酯、三乙基原乙酸酯、和分子筛粉料,例如购自 Grace Daviso 的 SYLOSIV™。

[0080] 优选的胶体二氧化硅丙烯酸酯是二氧化硅纳米粒子在丙烯酸酯中的分散体,所述丙烯酸酯例如异冰片基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化的甘油基三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、羟基官能的丙烯酸酯 (例如羟乙基 (甲基) 丙烯酸酯)、烷氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、或丙烯酸酯低聚物。这样的分散体可以是购自 Clariant 的 HIGHLINK NANO 和购自 Hanse-Chemie 的 NANOCRYL。也可以使用胶体氧化铝纳米粒子在丙烯酸酯单体中的分散体,例如购自 Nanophase Technologies 的 NANODUR,或购自 BYK-Chemie 的 NANOBYSK。此外,可以用以下物质来进一步提高耐擦伤性和滑动:聚乙烯、聚四氟乙烯或聚丙烯蜡在丙烯酸酯中的分散体,如购自 Shamrock Technologies 的 EVERGLIDE,或其 S-390 或 SST 系列产品;或聚酰胺颗粒,例如购自 Arkema 的 ORGASOL。或者,可以以粉末形式加入所述蜡。蜡分散体的用量优选为约 0.5 重量份或更多,更优选为约 1 重量份或更多。蜡分散体的用量为约 10 重量份或更少。

[0081] 增韧剂的实例是热塑性丙烯酸酯珠粒树脂 (bead resin),例如购自 Lucite (Ineos Resins) 的 ELVACITE™ 热塑性丙烯酸酯珠粒树脂,或购自 Noveon 的 HYCAR 液态丁二烯树脂。

[0082] 本申请所得的涂料组合物 (或促粘添加剂) 可以含有一种或多种辅助树脂,其包括但不限于一种或多种已经公开的那些额外的或备选的成膜树脂,并具有至少一种能够聚合的官能团,和 / 或一种或多种能够与这种成膜树脂和 / 或任何已在上述讨论中公开的成膜树脂反应的活性稀释剂。辅助成膜树脂的实例包括如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472, 119 号申请 (要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692, 318 的优先权) (通过引用结合在此) 中所教导的成膜树脂。

[0083] 辅助成膜树脂可以含有能够自由基聚合的官能团,例如含以下基团的部分:乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、硫醇烯 (thiolene)、乙烯基醚、不饱和酯、酰亚胺、N- 乙烯基、丙烯酰胺、它们的组合等等。在更优选的实施方案中,成膜树脂上的官能团是丙烯酸 / 或甲基丙烯酸的部分。在很多的实施方案中,成膜树脂是具有上述官能部分的低聚物或预聚物。在所述低聚物和预聚物中,优选的类型是:氨基甲酸酯丙烯酸酯,例如脂族和芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、硅酮丙烯酸酯、树枝状丙烯酸酯、聚丁二烯丙烯酸酯、胺基丙烯酸酯、丙烯酸

丙烯酸酯、金属的丙烯酸酯（含锌的丙烯酸酯）、酰氨基丙烯酸酯、氯化聚酯丙烯酸酯、烯丙基低聚物、含酸酐 / 羧酸的芳族酸丙烯酸 / 甲基丙烯酸的半酯低聚物、超支化的丙烯酸酯、含酰亚胺 / 酯 / 酰胺的丙烯酸自引发低聚物（例如：使用很小量的或基本不使用光敏引发剂的低聚物）、丙烯酸酯化的苯氧基低聚物、丙烯酰氨基甲基取代的纤维素酯、双官能丙烯酸酯化的低聚物（即含丙烯酸酯，以及羟基、异氰酸酯、羧酸、酸酐、或环氧基）、和螺原碳酸酯或它们的混合物。一种特殊种类的低聚物和预聚物包括脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯，其市售的实例包括：购自 Cytec Surface Specialties 的商标为 EBECRYL、且名称为 244、264、265、284N、1290、4866、8210、8301、8402、8405、8807、5129 和 8411 的产品；购自 Sartomer 的名称为 CN985B88、964、944B85、963B80、CN929、CN 996、CN 968、CN 980、CN 981、CN 982B90、CN 983、CN991、CN 2920、CN 2921、CN 2922、CN 9001、CN 9006、CN9008、CN 9009、CN 9010 的产品；购自 Rahn 的 GENOMER 4302、4316 和 UA 00-022；购自 Cognis 的 PHOTOMER 6892 和 6008；购自 Kowa 的 NK OLIGO™ U24A 和 U-15HA™。脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯的其它提供者包括 Bomar Specialties 的 BR 系列脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯，例如 BR 144 或 970；或 BASF 的 LAROMER 系列脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯，例如 LAROMER LR 8987。

[0084] 辅助成膜树脂可以以任何适宜的量存在（例如基于涂料组合物重量的约 10 重量份或更多，更优选约 15 重量份或更多，或者使总树脂含量为约 10 重量份或更多，更优选约 15 重量份或更多）。优选地，成膜树脂在组合物中的量（或总树脂含量）为基于涂料组合物重量的约 70 重量份或更少，更优选为约 60 重量份或更少，还更优选为约 50 重量份或更少，最优选为约 40 重量份或更少。

[0085] 组合物任选还可以还包括足量的活性稀释剂，以实现期望的粘度。活性稀释剂可以是单官能或多官能的，如 Baikerikar 等人 2006 年 6 月 20 日提交的共有申请系列第 11/472, 119 号（要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692, 318 号的优先权）中所描述的那些术语（通过引用结合在此）。优选地，活性稀释剂具有能够进行自由基聚合的不饱和化合物、或可通过阳离子反应机理反应的化合物。可用于活性稀释剂中的官能部分的实例包括：含有乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、脂环族环氧化物、 α -环氧化物、丙烯腈、和甲基丙烯腈的部分，以及这些部分的组合等。优选的官能团是能够进行自由基聚合的官能团。优选的可进行自由基聚合的官能团是含乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、和烯丙基的部分，以及这些部分的组合等。可用的单官能活性稀释剂的代表性实例包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、（甲基）丙烯酰胺、N-取代的（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸辛酯、壬基酚乙氧基化的（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸异壬基酯、异冰片基（甲基）丙烯酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、月桂基（甲基）丙烯酸酯、 β -羧乙基（甲基）丙烯酸酯、异丁基（甲基）丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基（甲基）丙烯酸酯、环三羟甲基丙烷甲缩醛（甲基）丙烯酸酯、环己基（甲基）丙烯酸酯、二氢双环戊二烯基 丙烯酸酯、脂环族环氧化物、 α -环氧化物、2-羟乙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、异癸基（甲基）丙烯酸酯、十二烷基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲酰胺、硬脂基（甲基）丙烯酸酯、羟基官能的己内酯（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、羟乙基（甲基）丙烯酸

酯、羟甲基（甲基）丙烯酸酯、羟丙基（甲基）丙烯酸酯、羟异丙基（甲基）丙烯酸酯、羟丁基（甲基）丙烯酸酯、羟异丁基（甲基）丙烯酸酯、四氢化糠基（甲基）丙烯酸酯、它们的组合等。在一个优选的实施方案中，活性稀释剂是单官能的丙烯酸酯。其中优选的单官能丙烯酸酯是 2-(2-氧)乙基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、羟基乙基丙烯酸酯、其它长链丙烯酸烷基酯、异冰片基丙烯酸酯、环三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基（甲基）丙烯酸酯、单官能的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯、它们的组合等等。在更加优选的实施方案中，活性稀释剂是多丙烯酸酯。多丙烯酸酯活性稀释剂的实例包括：乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、丙三醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、三（2-羟基-乙基）异氰尿酸酯三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、和烷氧基化的多元醇衍生的二或多丙烯酸酯，例如丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯或丙氧基化的丙三醇三丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、它们的组合等。优选的活性稀释剂是二丙烯酸酯，例如 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇丙烯酸酯、三环癸烷基二甲醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、顺/反 1,3/1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷基二甲醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯等。更优选的活性稀释剂包括丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化的缩水甘油基三丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯，和顺/反 1,3/1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯。其中最优选的单官能丙烯酸酯单体是异冰片基丙烯酸酯。

[0086] 优选地，活性稀释剂的用量是基于涂料组合物重量的约 2、更优选 约 5、还更优选 约 10 重量份或更多。活性稀释剂的用量优选为基于涂料组合物重量的为约 30、更优选约 25、还更优选约 20 重量份或更少。

[0087] 在优选的实施方案中，可以使用活性稀释剂的混合物，例如单官能、双官能、和三官能稀释剂的混合物。优选在此情况下，任何官能度大于 2 的活性稀释剂的用量为涂料的约 1 重量份或更多，更优选 3 重量份或更多，最优选 4 重量份或更多。优选地，官能度大于 2 的活性稀释剂的用量为涂料的约 15 重量份或更少，更优选为约 12 重量份或更少，最优选为约 10 重量份或更少。

[0088] 所得涂料组合物优选具有一定的粘度，以使其可以经处理用于涂敷基材。可用的具体粘度由涂敷方法决定。例如，用于丝网印刷的配方，其粘度要比用于喷墨印刷的配方粘度高得多。举例来说，如果组合物通过丝网印刷来涂敷，那么其典型具有约 2,000 厘泊或更大的粘度，更优选为约 5,000 厘泊。优选地，该涂料组合物的粘度为 50,000 厘泊或更小。如果涂料组合物通过喷墨印刷来涂敷，那么所述组合物的粘度应为 5 厘泊或更大。优选地，该涂料组合物的粘度应为 50 厘泊或更小。如果涂料组合物通过将其喷洒在基材上来涂敷，那么组合物的粘度应为 5 厘泊或更大。优选地，该涂料组合物的粘度应为 100 厘泊或更小。

[0089] 本发明的涂料组合物可以利用本领域公知的技术，通过使各成分接触和掺混来制备。在一个优选的方法中，使材料在一定的条件下接触，以形成稳定的均匀分散体。材料可以在约环境温度（约 20-25℃）至约 60℃下接触，优选在环境温度下接触。各组分可以在空气中混合，优选在干燥环境中掺混，以提高组合物的水解稳定性。优选地，材料掺混 60

分钟或更长时间,更优选为约 90 分钟或更长时间。优选地,所述材料掺混的时间为约 240 分钟或更短,更优选为约 180 分钟或更短。涂料组合物任选可以经受研磨步骤。可以使用本领域公知的任何实施该研磨的设备来进行研磨(即,球磨、水平或垂直介质研磨、沙磨或砾磨机等)。优选地,将组合物储存在干燥环境中。

[0090] 所述涂料组合物可以用本领域公开的任何方法涂敷到玻璃或涂敷的塑料上,例如使用刷子、辊、喷涂至表面、喷墨印刷、丝网印刷等等。可以使用本领域公开的机器人涂敷设备(例如具有至少 2 个动作轴的设 备)。在将涂料组合物涂敷到基材上之后,使其暴露在聚合反应条件下,例如进行一个或多个操作,使催化剂或引发剂引发自由基的形成和进行自由基聚合。在优选的实施方案中,催化剂或引发剂是光敏引发剂,聚合反应通过将组合物置于辐射下来引发,所述辐射例如紫外线或电子束辐射。用于实现辐射官能团交联的能量源可以是光化的(例如波长在紫外光或可见光光谱的辐射)、加速粒子(例如电子束辐射)、热辐射(例如热辐射或红外辐射)等等。优选地,该能量源是光化辐射或加速粒子,因为这样的能量源能够对交联的引发和速率提供了优异的控制。此外,光化辐射和加速粒子可以用于在相对较低的温度下进行固化。合适的光化辐射源包括汞灯、无电极灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、电子束能量、阳光等。紫外辐射,尤其是源自氙灯、中等压力汞灯或无电极灯的紫外辐射是最优选的。

[0091] 采用包括本发明的促粘添加剂的涂料组合物所涂敷的基材可以包括任何适宜于接收所述组合物的基材。所述基材可以是在某些或全部涂敷部分上、处理或未处理的表面。基材材料可以是金属、陶瓷、塑料或它们的任意组合。基材可以是任何形式的,例如片、薄膜、箔、板、棒、杆、线状物、织物或其它。基材可以是固体或多孔的。基材可以是织造或非织造的。基材在某些或全部的涂敷部分上可以具有光滑的表面加工、粗糙的表面加工、或它们的组合。在一个特别的方面,本申请的基材可以是在至少其部分体积上透明的(例如光学透明的)。例如,因为本发明特别适用于包封窗子或其它嵌板(例如汽车挡风玻璃、背光源、侧灯、光透镜、镜子、遮阳顶板、仪表盘透镜等),所以,通常在多于至少约 25% 的其表面积上,更具体而言,至少大部分(例如至少约 60%、75% 或甚至 90% 的表面积)所述基材可以是通过至少一个表面透明的嵌板,尤其是通过两个对面透明的。

[0092] 在特别的实施方案中,本申请的基材可以由基本上无定型材料制得,特别是无定型的陶瓷(如玻璃)、塑料或它们的组合。非限制性地,适宜基材材料的实例包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、乙烯基树脂、聚酯(例如取向的聚酯)、聚酰亚胺、聚烯烃、聚酰胺、玻璃、及它们的任何组合(例如层压玻璃)等。在特别的实例中,所述基材包括或甚至基本上由选自以下的材料组成:玻璃、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、或它们的任意组合。示例性材料同样描述在 US 7,129,444(通过引用结合在此)第 11-12 栏中。

[0093] 本申请的基材通常可以包括其上涂敷有所述涂料组合物的至少一个表面。所述表面可以任选进行用于改进涂层与基材粘结强度的处理,例如通过底漆、火焰喷射、电晕处理、等离子处理或某些其它表面处理。但是,在一个具体的实例中,外表面基本上没有任何表面处理。因此,借助于涂敷,涂料组合物直接与基材紧密接触,尤其是在基本上不存在任何中间层的情况下。当然,在涂敷组合物至基材后,也可以在组合物和基材的一种或两次的部分和全部之上涂敷其它层(例如硅酮、丙烯酸类、聚氨酯或其它,用于实现保护性加铺层),例如在 US 7,129,444(通过引用结合在此)第 12-14 栏中所公开的。也可以本申请

的涂料组合物用在玻璃料（例如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请（要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权）（通过引用结合在此）中所教导类型的玻璃料）之上、之下和 / 或与之相邻。

[0094] 当涂敷了涂料组合物时,这里的涂料组合物厚度为至多约 250 微米或更高。更通常其可以是小于约 150 微米、小于约 100 微米或甚至小于约 50 微米（例如约 10–约 30 微米或更小）。

[0095] 虽然某些应用可以要求用这里的涂料组合物涂敷基材的基本上整个表面,但是通常所述涂料组合物可以根据预先确定的图案（例如基本上沿基材的边缘部分、在基材周围附近,或其它）选择性地涂敷（例如通过丝网印刷、喷墨印刷或其它涂敷技术）至基材。例如,一条途径是从基材的边缘向内到中心部分以宽度约 2、5、8 或甚至 12cm 或更大涂敷涂料。同样可能的是,可以涂敷涂料组合物以限定一条或多条线、曲线、点或其它几何构型,所述几何构型包括恒定的段,或者是在长、宽、高或其它尺寸上有变化的段。例如,所述涂料组合物可以涂敷以具有玻璃料的图案。

[0096] 此外,预期除了涂料组合物之外,本发明还任选包括玻璃料（例如陶瓷玻璃料）。这样,可以理解所述涂料组合物可用来代替玻璃料或与之组合。例如,涂料组合物、玻璃料、或二者的组合能够阻断光的透射,从而避免光接触到用来将窗子与结构相连的粘合剂。外围之上的所述涂料、玻璃料或它们的组合还可以将窗子周围的毛边部分隐藏起来。

[0097] 对于本发明的一个具体方面,所述涂料组合物能够以液体、膏体、固体或它们的任意组合涂敷到基材上。之后,其硬化,并且也粘结至基材,同时提供大致上耐磨、热稳定和光稳定的组合物,以便其可以有利地用在通常用于汽车或其它应用的环境中。

[0098] 在具体的实施方案中,本发明用于玻璃或耐磨的涂敷塑料上,其表面上沉积有固化的本发明的涂料组合物。该玻璃或塑料可以是平坦的或有形状的,例如用于限定弯曲的表面。本发明的一个方面预期将涂料组合物涂敷到基材上,之后对基材进行成型。任选或备选地,在涂敷涂料组合物之前使基材成型,然后再涂敷涂料组合物在基材上。具有本发明涂料的玻璃或涂敷塑料可以用于任何本领域技术人员已知的使用玻璃或涂敷塑料的领域中。优选地,玻璃或涂敷塑料被用作窗子,涂料在窗子的周边上。在一个方面中,本发明的涂料组合物被涂敷在窗子的外围,从而其可以阻断光的透射,以避免光照射到连接窗子与结构的粘合剂。外围上的该涂料还可以将位于窗子周边附近的毛边隐藏起来。在外围还可以使用传统的陶瓷玻璃料,或使用 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的 US 专利申请系列第 11/472,119 号（要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权）中所公开的有机的玻璃料（通过引用结合在此）。因此,在用作外围玻璃料时,希望任何这样的涂层的紫外光透射率为约 1% 或更少,更优选为约 0.5% 或更少。

[0099] 在一个优选的实施方式中,本发明的基材是弯曲的玻璃,更优选该玻璃是在涂敷本发明的涂料组合物之前就预先成型。优选地,固化后的涂料组合物的耐磨性为在根据 ASTM D1044 测试 500 周期后,涂料保持透光率为小于 1%。优选地,涂料的耐磨性为根据 ASTM D1044 测试确定的 $\Delta \% T < 1\%$,更优选为约 $\Delta \% T < 0.75\%$,最优选为约 $\Delta \% T < 0.5\%$ 。所述基材也可以是塑料基材。在涂敷了涂料组合物后,所述基材被加热和变形（例如通过热成型）。

[0100] 也可以通过使用粘合剂将本发明的组件固定在位置上（例如在汽车的窗洞中）。

例如,可以将粘合剂珠粒设置在组件的外围。设置在窗子外围的粘合剂珠粒可以是任意已知的可用于将窗子连接到结构中的粘合剂珠粒。在一个实施方式中,粘合剂可以是异氰酸酯官能的、甲硅烷氧基官能的、或异氰酸酯与甲硅烷氧基官能的组合的粘合剂,其可以在潮湿条件下固化。本发明的体系可以利用任何设计用于粘接至非多孔表面的异氰酸酯官能的粘合剂,所述非多孔表面例如金属、涂敷的塑料和/或玻璃。可用的粘合剂体系公开在以下专利中:US 4,374,237、US 4,687,533、US 4,780,520、US 5,063,269、US 5,623,044、US 5,603,798、US 5,852,137、US 5,976,305、US 5,852,137、US 6,512,033,其相关部分通过引用结合在此。可用于本发明的市售粘合剂的实例是:可购自 TheDow Chemical Company 的 BETASEAL™ 15630N、15625N、15845N 粘合剂;可购自 Eftec 的 EFBOND™ 挡风玻璃粘合剂;可购自 YokohamaRubber Company 的 WS 151™、WS212™ 粘合剂;以及可购自 SikaCorporation 的 SIKAFLEX™ 粘合剂。

[0101] 预期所述粘合剂可以基于一种或多种聚合物组分(例如异氰酸酯封端的预聚物或其它聚合物),并且其可以包括颜料、催化剂(例如包括吗啉、4,4'-(氧二-2,1-亚乙二基(ethanediyl))双(DMDEE)),或其它成分(例如填料,如粘土、一种或多种硅烷(如环氧硅烷)),且其可以被用作 OEM 粘合剂、配件市场粘合剂、其它或者是这些用途的组合。因此,可以使用基于改性硅酮(MS)的聚合物的粘合剂,如 Kaneka 粘合剂。一种类型的 Kaneka 粘合剂可以包括 SAX 400 聚合物、Silquest(A-1170)、炭黑、U220 锡催化剂、UV& 热稳定剂等集合物(package)的一种或多种。

[0102] 可以使用其它的粘合剂如 Betaseal U-418(HV),其由异氰酸酯封端的预聚物、炭黑、DMDEE 催化剂(例如)等、或其它及它们的组合的一种或多种的混合物形成。此外,可以使用其它的粘合剂,例如 BetasealExpress,其由异氰酸酯封端的预聚物、炭黑和粘土、DMDEE/BismuthOctate、25%的 Silquest A-187(环氧硅烷)等、或其它及它们的组合的一种或多种的混合物形成。此外,还可以使用其它的粘合剂,例如 Betaseal One,其由异氰酸酯封端的预聚物、聚酯基预聚物、炭黑和粘土、DMDEE/Bismuth Octoate、0.25%的 Silquest A-187(环氧硅烷)等、或其它及它们的组合的一种或多种的混合物形成。

[0103] 可以理解,所述涂料组合物具有定义为向其涂敷涂料组合物和涂敷粘合剂之间经过时间的施工时限(open time),其可以是较短的施工时限,或两者的组合。典型地,虽然并没有具体要求,但是粘合剂涂敷之前在涂料组合物固化后至少 7 天为优选。

[0104] 例如,表 1 举例说明了期待的快刀粘合 Quick Knife Adhesion(QKA)的测试结果,用于施工时限为 1 年的陈旧的涂敷玻璃,其具有配件市场维修玻璃粘结粘合剂(Aftermarket Repair Glass)(ARG)。所述玻璃基材与涂料组合物接触并固化。在 1 年的施工时限后,将粘合剂涂敷到涂敷过的玻璃基材上。更具体而言,在表 1 的一个方面,在涂敷粘合剂之前,对 1 年陈旧的涂敷玻璃基材进行干擦拭(Dry Wipe)。在涂敷了粘合剂之后,并且在粘合剂室温下固化约 7 天后,立刻在粘着粘结的玻璃基材上进行 QKA 测试,以得到期待的结果。在表 1 的另一个方面,在涂敷粘合剂之前,对 1 年陈旧的涂敷玻璃基材进行干擦拭。在涂敷了粘合剂之后,并且在粘合剂室温下固化了约 7 天后,立即将粘着粘结的玻璃基材暴露至 38℃和 100%湿度下 14 天。在粘着粘结的基材上进行 QKA 测试,以得到期待的结果。在表 1 的另一个方面,在涂敷粘合剂之前对 1 年陈旧的涂敷玻璃基材进行异丙醇(IPA)擦拭。在涂敷了粘合剂之后,并且在粘合剂室温下固化了约 7 天后,立即在粘着粘结的基材

上进行 QKA 测试,以得到期待的结果。在表 1 的又另一个方面,在涂敷粘合剂之前,对 1 年陈旧的涂敷玻璃基材进行 IPA 擦拭。在涂敷了粘合剂之后,并且在粘合剂室温下固化约 7 天后,立即粘附粘合的玻璃基材暴露至 38°C 和 100%湿度下 14 天。在粘着粘结的基材上进行 QKA 测试,以得到期待的结果。使用三种不同的粘合剂如 Betaseal One、Betaseal Express 和 Betaseal 369N,重复测试。如所讨论的,对于组分破坏的期待结果在以下表中以粘合剂与涂层的内聚破坏 (CF)、底物或涂层与基材的破坏 (PF)、以及粘合破坏 (AF) 的一种或多种的百分数表示。

[0105] 表 1

[0106]

干擦拭	Betaseal One	Betaseal Express	Betaseal 369N (加温涂敷)
1. 7 天 RT 固化	100CF	100CF	100CF
2. 38°C/100%湿度下 14 天	100CF	70%光(涂抹)CF, 30AF	100CF
异丙醇(IPA)擦拭	Betaseal One	Betaseal Express	Betaseal 369N (加温涂敷)
1. 7 天 RT 固化	100CF	100CF	100CF
2. 38°C/100%湿度下 14 天	100CF	70CF, 30AF	100CF

[0107] 本申请的组合物可用于多种应用中,其包括但不限于 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的 US 申请系列第 11/472,1196 号(要求 2005 年 6 月 20 日的 60/692,318 优先权)中所涉及的,其全部内容通过引用结合在此。例如,在涉及透明基材(例如窗子,尤其是由玻璃、塑料、或它们的组合制造的嵌板)汽车应用中,组合物可以被用作包封的嵌板组件的一部分,例如在共有的 US 临时申请 60/870,643(2006 年 12 月 19 日提交)、题为“Encapsulated Panel Assemblies and Methods for Making Same”,以及 2007 年 12 月 18 号提交的 US 申请系列号 _____(摘要号 1062-070),题为“Encapsulated Panel Assemblies and Methods for Making Same”中所公开的,其全部内容通过引用结合在此。这样,一般来说,所述基材可以包括基本上连接(并可以甚至至少部分围绕)透明部分的包封连接体。这样,所述基材可以另外包括一种或多种额外的本领域公知的层(例如耐磨层、防紫外辐射层、破裂碎片保持层、加热层、用作天线的层、或它们的任意组合)。对基材进行处理,以制备加热器、天线和/或其它传导性元件的一种方法的实例公开在共有的美国临时申请 60/870,639 号(2006 年 12 月 19 日提交)中,其题为“Improved Composites And Methods ForConductive Transparent Substrates”,还公开在 2007 年 12 月 18 日提交的美国申请 _____号(摘要号 1062-069)中,其名称为“Improved Compositesand Methods for Conductive Transparent Substrates”,其全部内容通过引用结合在此。此外,基材还可以包括以下公开的涂料组合物:2007 年 12 月 18 日由 Baikerikar 等提交的美国专利临时申请第 61/014,547 号、名称为“Protective Coating For Window Glass Having Enhanced Adhesion ToGlass Bonding Adhesives”,其全部内容通过引用结合在此。

[0108] 本发明的另一方面也预期包括基材的再回收步骤,所述基材上包括有所述涂料组

合物。可以从基材上除去该涂料组合物,并且该涂料组合物(或其成分)可以再生、基材材料可以再生、或二者均可。

具体实施方式

[0109] 实施例

[0110] 迈克尔加合物根据 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)的实施例 15 和 33 制备:添加 0.03 摩尔的 Degussa 的 DYNASYLAN™ 1122 双[3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]胺至玻璃瓶中的 0.03 摩尔的丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯单体(SR™ 9003,Sartomer)中,并用涡流混合器混合 1 分钟。将所得溶液在 55℃下加热至少 3 天,以完成反应,并接枝氨基硅烷至丙烯酸酯。所得迈克尔加成产物经 C-13NMR 和 GPC 确认。

[0111] 将约 15 重量份的所述迈克尔加成产物及 5 重量份的丙烯酸与约 80 重量份的 NAZDAR 1852 掺混。将掺混物涂敷到基材上,并经暴露至 Xenon UV 灯固化,接下来在室温和 50%的相对湿度下固化 7 天。根据 ASTM D3363 对所得涂敷基材进行铅笔硬度测试;根据 ASTM D3359 进行十字开口/胶带剥离粘合测试;快刀粘合测试(QKA),如 Baikerikar 等在 2006 年 6 月 20 日提交的共同未决的第 11/472,119 号申请(要求 2005 年 6 月 20 日提交的 60/692,318 的优先权)(通过引用结合在此)中所描述,以及在 90℃的水浸渍测试(5 天)。为了进行需要粘合剂的粘合测试,可使用各种可商购粘合剂,使用了 Dow 化学的名称为 **BETASEAL®**(例如 15625、15630 和 61355 的级别)的粘合剂。以下也得到了好的结果,当使用迈克尔加成产物的混合物时,尤其是(例如通过在约 3000rpm 的速度混合约 5 分钟)上述反应产物与第二反应产物的组合的混合物,具体来说,反应产物(第一反应产物)如上所述制备,但是用双[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]胺取代双[3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]胺。

[0112] 表 2 举例说明了采用各种配件市场粘合剂时进行 90℃下水浸渍的快刀粘合(QKA)测试的期待结果。

[0113] 表 2

[0114]

	Betaseal 418HV	Betaseal One	Betaseal Express	MS Polymer
1 天	40CF ;60PF	100CF	100CF	100CF
2 天	75CF ;25AF	100CF	90CF ;10AF	100CF
3 天	50CF ;50AF	50CF ;50AF	90CF ;10AF	100CF
4 天	50CF ;50AF	100AF	50CF ;50AF	100CF
5 天	10CF ;90AF	25CF ;75AF	75CF ;25AF	100CF

[0115] 举例来说,表 3 提供了本发明一个实施方案的单组分 Dow UV 可固化涂料的组合物,其与 4 种不同的以相对浓度使用的可商购双组分体系组合物的比较。

[0116] 表 3

[0117]

描述	Dow UV 固化涂料	Nazdar UV 固化涂料	Nazdar 热固化涂料	RUCO UV 固化涂料	Marabu UV 固化涂料
			在 70℃下 5 分钟、在室温下后固化 7 天		
1852		95			

NB80		5			
935				96	
100VR-140				4	
UVG0980					98
UVHV8					2
ADE 52			95		
ADE677			5		
本发明的 涂料组合物	80				
本发明的 增黏剂	15				
丙烯酸	5				
总计	100	100	100	100	100

[0118] 表 4 举例说明所述单组分体系与表 3 中所述 4 种不同的可商购双组分体系的对比。

[0119] 表 4

[0120]

Description	Dow UV 固化涂料	Nazdar UV 固化 涂料	Nazdar 热固化涂料	RUCO UV 固化涂料	Marabu UV 固化 涂料
			在 70°C 下 5 分钟、在室温下后固化 7 天		
1. 铅笔硬度 (ASTM D3363)					
测试 1	1400	200	600	300	200
测试 2	1300	200	700	200	200
测试 3	1400	100	700	300	300
2. 十字开口 (ASTM D3359)					
测试 1	5B	3B	4B - 5B	2B - 3B	3B
测试 2	5B	3B	4B - 5B	3B	3B
3. 粘合性 (室温下的 QKA)					
Betaseal 15630N	100CF	0CF	100CF	0CF	0CF
Betaseal 15625N	100CF	0CF	100CF	0CF	0CF
Betaseal 15845N	100CF	0CF	100CF	0CF	0CF
90°C 水浸渍 (仅仅涂料)					
试样 1					
1 天	好	100PF	好	30% 起泡	100PF
2 天	好		100PF	停止测试	
3 天	好				

[0121] 表 5 提供了使用表 3 和 4 中所示、采用一种可商购涂料组合物（例如 Nazdar 1852）、本发明的增黏剂（如迈克尔加合物）及丙烯酸的组合物体系。

[0122]

描述	Nazdar 1852 + Dow 迈克尔加合物+丙烯酸
1852	80
NB80 (未包括)	
迈克尔加合物增黏剂	15
丙烯酸	5
总计	100
1. 铅笔硬度 (ASTM D3363)	
测试 1	400
测试 2	400
测试 3	500
2. 十字开口 (ASTM D3359)	
测试 1	2B - 3B
测试 2	3B
3. 粘合性(室温 QKA)	
Betaseal 15630N	0CF
Betaseal 15625N	0CF
Betaseal 15845N	0CF
90°C 水浸渍 (仅涂料)	
试样 1	
1 天	好
2 天	好
3 天	好
4 天	好
5 天	好
试样 2	
1 天	好
2 天	好
3 天	好
4 天	好
5 天	好

[0123] 此外,在表 5 中所示为包括表 3 和表 4 的 Nazdar 1852 与根据本发明教导的增黏剂组合的所期待的结果。当与表 3 和表 4 的 Nazdar UV 固化的双组分体系比较时,表 5 的结果相信表现出在铅笔硬度、十字开口、粘合性和水浸渍测试上的改进。相信表 5 的期待结果可以在各种涂料组合物中实现,该涂料组合物基本上不含与丙烯酸反应、由此可能导致所得组合物的凝胶效应的化合物。

[0124] 本文中的说明和举例都是向本领域技术人员介绍本发明、其宗旨、及其实际应用。本领域技术人员可以对本发明进行修改并应用其众多的形式,以使其最好地适应实际应用的需求。因此,上文所述的本发明的具体实施方式不是穷举的或作为本发明的限制。因此,本发明的范围不应参考上述说明书来确定,而是应当参考所附的权利要求书、连同等价于这些权利要求所要求保护的全部范围来确定。包括专利申请和出版物的所有文献和参考资料的公开内容都被引用结合在此。关于丙烯酸或甲基丙烯酸(或衍生词如“丙烯酸酯”),其表示甲基丙烯酸类和丙烯酸类(和相应的衍生词语)。本文中所讨论的成分可以构成所得组合物的一部分。但是,它们也可以形成促粘添加剂的一部分。例如,该促粘添加剂是一种载体,用于将一种成分输送到掺混物中,用于形成最终的组合物。本发明也预期用于改进涂料组合物的套件(kit),该套件包括或甚至基本由这里所描述的促粘添加剂以及任选存在的基础组合物和/或一种或多种这里所教导的其它成分构成。