



(10) 授权公告号 CN 114144163 B

(45) 授权公告日 2025.02.18

(21) 申请号 202080052901.9

(22) 申请日 2020.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114144163 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(30) 优先权数据
62/880,684 2019.07.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/000654 2020.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/019306 EN 2021.02.04

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 C.麦克内尔 L.李

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 肖靖泉

(51) Int.Cl.
A61K 8/81 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2014201688 A, 2014.10.27
US 2018325788 A1, 2018.11.15
WO 2017217983 A1, 2017.12.21
WO 2017220791 A1, 2017.12.28

审查员 康鹏程

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

基于光固化性组合物的指甲涂层

(57) 摘要

可用于在指甲上形成持久的抗冲击性涂层的光固化性组合物,其包括:a).至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体;b).至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物;c).至少一种核/壳共聚物的颗粒;和d).至少一种光引发剂。

1. 指甲上的涂层,其中涂层为光固化性组合物的光固化产物,其中光固化性组合物包括:

- a). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体;
- b). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物;
- c). 至少一种核/壳共聚物的颗粒,其中所述至少一种核/壳共聚物包含如下的核和壳,所述核包含以共聚形式的苯乙烯和丁二烯,所述壳包含以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯;和
- d). 至少一种光引发剂,

其中光固化性组合物包括以重量计10至60%的所述至少一种核/壳共聚物的颗粒,基于光固化性组合物的总重量,

其中所述至少一种核/壳共聚物的颗粒具有25至900nm的平均粒度,以及

其中光固化性组合物具有至少200,000cp的在25°C的粘度。

2. 如权利要求1所述的涂层,其中核/壳共聚物包括核和至少一个壳,所述核包含具有小于0°C的玻璃化转变温度的弹性体聚合物,所述至少一个壳包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的非弹性体聚合物。

3. 如权利要求1或2所述的涂层,其中所述至少一种核/壳共聚物的颗粒悬浮在包括a)和b)的液体基质中。

4. 如权利要求1至3任一项所述的涂层,其中所述至少一种核/壳共聚物的颗粒具有40至600nm的平均粒度。

5. 如权利要求1至4任一项所述的涂层,其中光固化性组合物包括以重量计总共0至20%的至少一种非反应性溶剂,基于光固化性组合物的重量。

6. 如权利要求1至5任一项所述的涂层,其中光固化性组合物包括以重量计10至55%或10至50%的所述至少一种核/壳共聚物的颗粒,基于光固化性组合物的总重量。

7. 如权利要求1至6任一项所述的涂层,其中所述至少一个壳包括以聚合形式的至少一种选自具有C1-C12烷基链的甲基丙烯酸烷基酯、C6-C12乙烯基芳族有机化合物、丙烯腈及其组合的单体,其中壳任选地为交联的。

8. 如权利要求1至7任一项所述的涂层,其中所述至少一个壳包括以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯,其中壳任选地为交联的。

9. 如权利要求1至8任一项所述的涂层,其中核包括以聚合形式的至少一种选自C4-C12共轭二烯和丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。

10. 如权利要求1至9任一项所述的涂层,其中光固化性组合物还包含包括如下核和壳的核/壳共聚物,所述核包含以聚合形式的丙烯酸丁酯,所述壳包含以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯。

11. 如权利要求1至10任一项所述的涂层,其中核为核/壳共聚物的总质量的60%至95%质量。

12. 如权利要求1至11任一项所述的涂层,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体包括至少一种选自甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯的单体。

13. 如权利要求1至12任一项所述的涂层,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物。

14. 如权利要求1至13任一项所述的涂层,其中所述至少一种或多种光引发剂以0.1-5%的总量存在,基于光固化性组合物的总重量。

15. 如权利要求1至14任一项所述的涂层,其中光固化性组合物具有200,000至5,000,000cp的在25°C的粘度。

16. 如权利要求1至15任一项所述的涂层,其中光固化性组合物另外包括至少一种为非核/壳共聚物的(甲基)丙烯酸类聚合物。

17. 如权利要求1至16任一项所述的涂层,其中涂层在25°C具有至少15J/m的通过单位面积能量损失度量的冲击强度。

18. 如权利要求1至17任一项所述的涂层,其中指甲为人的手指甲或脚指甲。

19. 在指甲上形成涂层的方法,其包括如下步骤:

a) 将光固化性组合物置于指甲表面上;和

b) 将光固化性组合物暴露于紫外或可见光;

其中光固化性组合物如权利要求1至18中任一项中所定义。

20. 如权利要求19所述的方法,其中将光固化性组合物置于指甲表面上并形成连续层,之后光固化。

21. 打包制品,其包括容器和布置在容器内的光固化性组合物,其中打包制品具有能够从容器分配光固化性组合物的分配构件,且光固化性组合物如权利要求1至18中任一项中所定义。

22. 如权利要求21所述的打包制品,其中容器为管、瓶或注射器。

23. 如权利要求21或22所述的打包制品,其中分配构件为刷、泡沫施加器、棉芯、喷嘴、辊、针或孔口。

24. 套组,其包括:包括容器和布置在容器内的光固化性组合物的打包制品,至少一个施加装置,以及用于分配、施加和固化光固化性组合物以提供指甲涂层的指南,其中光固化性组合物如权利要求1至18中任一项中所定义。

25. 如权利要求24所述的套组,其中所述至少一个施加装置包括刷、推进器或抹刀的至少一种。

基于光固化性组合物的指甲涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及由某些包含抗冲改性用核/壳共聚物的光固化性组合物获得的且具有提升的机械性质和耐久性的指甲涂层,由这样的光固化性组合物形成指甲涂层的方法,包括容器及在其中容纳的这样的光固化性组合物的制品,以及包含打包的(成套的, packaged)光固化性组合物和用于由其制备指甲涂层的指南的套组(成套用品, kit)。

背景技术

[0002] 丙烯酸类指甲配制剂是公知的且可通过容许使用者将配制剂塑型(shape)为各种构型而帮助提升指甲(例如人的手指甲和脚指甲)的外观。传统的丙烯酸类指甲配制剂由如下两部分构成:1)光交联性液体单体和2)包含活化剂/引发剂的丙烯酸类聚合物粉末。这两种组分被混合在一起且施加到指甲以由美甲师采用各种工具塑型和造型(雕刻, sculpt)。由这样的传统配制剂制成的丙烯酸类指甲可为脆的且遭受低的冲击强度。抗冲击性在指甲修饰的情况下为重要的,因为消费者期望丙烯酸类指甲为耐久的且能够承受外力达延长的时期而不龟裂、破裂、碎裂或以其它方式在外观方面劣化。

[0003] 近年来,已经开发了如下的新型指甲配制剂:其为包含光固化性低聚物、光固化性单体、颜料和可能的一种或多种其它添加剂的单方(单组分, one part)体系。这样的配制剂典型地将具有与传统指甲油的粘度相似的粘度,且可以和传统指甲油大致相同的方式施加到指甲表面、然后使用紫外(UV)辐射原位固化以得到通常能够持续长达十四天的保护性/装饰性涂层。这样的配制剂可被称为“UV凝胶指甲油(凝胶油, gel polish)”且记载于例如美国专利No. 8901199B2; 8367742B2; 和9084738B2中。已经公开了基于UV凝胶指甲油和传统的丙烯酸类指甲配制剂的混杂变体,其中UV凝胶指甲油配制剂被辅以聚合物粉末例如基于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的粉末。这样的粉末具有至少1微米(即至少1000nm)的粒度。参见例如美国专利No. 6244274B2; 美国专利公布No. 2018/0092827A1; 和WO 2017/217983A1。

[0004] 尽管有这样的在指甲涂层技术方面的进步,但仍需要如下的改进的配制剂:其在固化时提供具有提升的耐久性和对外力例如冲击力的抵抗性的指甲涂层。

发明内容

[0005] 本发明利用至少包含以下组分的光固化性组合物:

[0006] a). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体;

[0007] b). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物;

[0008] c). 至少一种核/壳共聚物的颗粒;和

[0009] d). 至少一种光引发剂。

[0010] 这样的组合物可为澄清的或有颜色的(pigmented)且被配制成可用作单方体系,也就是能够施加到指甲表面且然后通过暴露于光化辐射(例如UV或可见光)来固化而不必首先与第二组分掺和的配制剂。通过将核/壳共聚物颗粒包括在光固化性组合物中,所得指甲涂层的机械性质和耐久性与使用不包含这样的核/壳共聚物颗粒的类似配制剂制备的固

化的指甲涂层相比可显著改善。另外,由于其小的尺寸,这些抗冲改性用核/壳共聚物颗粒可对固化产物的光学透明度几乎没有至没有影响,对于尺寸大于1微米的基于PMMA的颗粒则情况并非如此。

[0011] 光固化性组合物可配制成具有下面的进一步属性或性质:

[0012] 1). 相对高的粘度和液体稠度,这容许组合物在光固化前容易地施加到指甲表面和塑型成期望的显著厚度的构型而不流淌(run)或滴落;

[0013] 2). 在施加和固化前不需要与其它组分混合;

[0014] 3). 高度的均质性和物理稳定性(例如几乎没有或没有组合物组分分离的倾向,甚至在长期存储时也是如此);

[0015] 4). 长的可使用时间(open time)(允许延长的可对指甲造型的时期);

[0016] 5). 低气味;

[0017] 6). 固化时的低收缩性;

[0018] 7). 固化后(when cured)的高透明度;和/或

[0019] 8). 低含量挥发物(即几乎没有或没有非反应性溶剂)。

[0020] 本发明提供指甲上的涂层,其中涂层为这样的光固化性组合物的光固化产物。

[0021] 本发明还提供在指甲上形成涂层的方法,其包括如下步骤:

[0022] a) 将如本文中所述的光固化性组合物置于指甲表面上;和

[0023] b) 将光固化性组合物暴露于光化辐射、特别地紫外或可见光。

[0024] 本发明还提供打包制品(成套制品),其中打包制品包括容器和布置在容器内的如本文中所述的光固化性组合物,其中打包制品具有能够从容器分配光固化性组合物的分配构件。

[0025] 本发明另外提供套组,其包括:包括容器和布置在容器内的如本文中所述的光固化性组合物打包制品,至少一个施加装置,和用于分配、施加和固化光固化性组合物以提供指甲涂层的指南。

具体实施方式

[0026] 本发明使用光固化性组合物,其包括如下物质、基本上由其组成或由其组成:

[0027] a). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体;

[0028] b). 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物;

[0029] c). 至少一种核/壳共聚物的颗粒;和

[0030] d). 至少一种光引发剂。

[0031] 可另外存在一种或多种另外组分,特别地颜料和/或着色剂和可能的(甲基)丙烯酸类聚合物,如下文更详细描述。光固化性组合物用于形成化妆用指甲涂层,且可为在室温下具有相对高的粘度的液体,其允许将光固化性组合物施加到指甲表面(即指甲板)并然后容易地由美甲技师或其它操作人员塑型(造型)为指甲表面上的期望构型、随后暴露于紫外(UV)光或其它光化辐射以使经塑型的光固化性组合物光聚合而形成硬的耐久的抗冲击性指甲涂层。替代地,光固化性组合物可为在室温下具有相对低的粘度的液体,其允许将光固化性组合物容易地作为薄层施加到指甲表面(即指甲板)、随后暴露于紫外(UV)光或其它光化辐射以使光固化性组合物薄层光聚合而形成硬的耐久的抗冲击性指甲涂层。特别地,

核/壳共聚物颗粒的存在帮助显著改善固化的涂层的抗冲性质(即对碎裂、破裂、刮伤的抵抗性)同时随时间维持良好的光学透明度和高光泽。

[0032] 核/壳共聚物

[0033] 可用于本发明上下文中的核/壳共聚物可一般性地描述为聚合物物质,其典型地呈颗粒状(颗粒形式),其包括包含第一聚合物(“核聚合物”)的核(内部)和基本上或完全围绕核的包括第二聚合物(“壳聚合物”)的至少一个壳(外部)。典型地,壳聚合物具有高于核聚合物的玻璃化转变温度的玻璃化转变温度。核/壳共聚物的聚合物的玻璃化转变温度可根据标准ISO 11357-2:199测量。通常来讲,核聚合物的玻璃化转变温度优先地小于20°C、小于10°C或小于0°C,例如在-140°C和0°C之间。优先地,壳聚合物的玻璃化转变温度大于20°C或大于30°C,例如在30°C和250°C之间。根据本发明的多种实施方式,核聚合物和壳聚合物的玻璃化转变温度之间的差值可为至少10°C、至少20°C或至少30°C。因此,核聚合物可被认为是“软”聚合物(且在性质上可为弹性的或类似橡胶的),而壳聚合物可视作“硬的”(非弹性的)聚合物。

[0034] 核/壳共聚物的壳部分可优先地包括以聚合形式的如下物质:其中烷基链包括1至12个碳原子(即甲基丙烯酸C1-C12烷基酯)和优选地1至4个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯例如甲基丙烯酸甲酯;和/或包括6至12个碳原子的乙烯基芳族有机化合物例如苯乙烯;和/或丙烯腈。核/壳共聚物的壳部分可为交联的或可不为交联的。

[0035] 核/壳共聚物的核部有利地包括以聚合形式的如下物质:包括4至12个和优选地4至8个碳原子的共轭二烯(例如丁二烯);或其中烷基链包括1至12个和优选地1至8个碳原子的丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸丁酯)。烷基链可为线型烷基链或支化烷基链。

[0036] 核/壳共聚物可例如选自:具有包括丁二烯(以聚合形式)的核和包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸和/或苯乙烯(以聚合形式)的壳的核/壳共聚物;具有包括丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯和/或丙烯酸2-乙基己酯(以聚合形式)的核和包括甲基丙烯酸甲酯(以聚合形式)的壳的核/壳共聚物;或具有包括丁二烯(以聚合形式)的核和包括丙烯腈和苯乙烯的混合物(以聚合形式)的壳的核/壳共聚物。在前述实施方式中,构成核的丁二烯可与苯乙烯共聚。

[0037] 以下类型的核/壳共聚物为尤其适合用在本发明中的核/壳共聚物的实例:

[0038] a).包括如下核和壳、基本上由其组成或由其组成的核/壳共聚物,所述核包括以聚合形式的丙烯酸丁酯(例如丙烯酸丁酯的均聚物或丙烯酸丁酯和至少一种共聚单体的共聚物,其中共聚物包含以重量计至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或至少99%的以聚合形式的丙烯酸丁酯)、基本上由其组成或由其组成,所述壳包括以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯(例如甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯和至少一种共聚单体的共聚物,其中共聚物包含以重量计至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或至少99%的以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯)、基本上由其组成或由其组成;和

[0039] b).包括如下核和壳、基本上由其组成或由其组成的核/壳共聚物,所述核包括以共聚形式的苯乙烯和丁二烯(例如丁二烯和苯乙烯的共聚物,其任选地与以基于共聚物重量的最高达10重量%的量的至少一种另外的共聚单体共聚)、基本上由其组成或由其组成,所述壳包括以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯(例如甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯和至少一种共聚单体的共聚物,其中共聚物包含以重量计至少80%、至少85%、至少

90%、至少95%或至少99%的以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯)、基本上由其组成或由其组成。

[0040] 核的质量量有利地在核/壳共聚物的总质量的10%至99%、例如60%至95%的范围内。核/壳共聚物的粒度小于1000nm,有利地在10和900nm之间、在25和700nm之间或在40和600nm之间。

[0041] 可提到的核聚合物的实例包括橡胶;聚硅氧烷;丁二烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯和/或丙烯酸丁酯的均聚物和共聚物;异戊二烯均聚物;异戊二烯-丁二烯共聚物;异戊二烯与不超过98重量%的乙烯基单体的共聚物;和丁二烯与不超过98重量%的乙烯基单体的共聚物。乙烯基单体可为苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、丁二烯或异戊二烯。核聚合物还可包括硅氧烷,其任选地与丙烯酸烷基酯共聚。核/壳共聚物的核可为完全或部分交联的。为实现交联,可在核的制备期间加入至少的双官能单体,并且这些单体可选自多元醇的多(甲基)丙烯酸酯,例如二(甲基)丙烯酸丁二醇酯和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯。其它多官能单体为例如二乙烯基苯、三乙烯基苯、丙烯酸乙烯基酯和甲基丙烯酸乙烯基酯、以及氰尿酸三烯丙基酯。核还可通过经由接枝或在聚合期间作为共聚单体在其中引入不饱和官能单体(例如不饱和羧酸酐、不饱和羧酸和不饱和环氧化物)而交联。可提到的实例包括马来酐、(甲基)丙烯酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯。交联还可利用单体例如二烯的固有反应性进行。

[0042] 核/壳共聚物可包含单个壳或多个壳(即两个或更多个壳),其中壳可在其单体组成、分子量、交联度或其它特性方面不同。核/壳共聚物的壳可例如为苯乙烯、烷基苯乙烯、(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯的均聚物或共聚物,或者包括至少70重量%的前述单体之一和至少一种选自其它前述单体、其它(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯和丙烯腈的共聚单体的共聚物。壳可通过经由接枝或在聚合期间作为共聚单体在其中引入不饱和官能单体(例如不饱和羧酸酐、不饱和羧酸和不饱和环氧化物)而官能化。可提到的实例包括马来酐、(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯和烷基(甲基)丙烯酰胺。可提到的实例包括具有由聚苯乙烯制成的壳的核/壳共聚物和具有由PMMA制成的壳的核/壳共聚物。壳还可包含酰亚胺官能团(通过与马来酰亚胺的共聚或通过将PMMA用伯胺化学改性)。有利地,酰亚胺官能团的摩尔百分数为30%至60%(相对于作为整体的壳)。还可使用包含两个壳的核/壳共聚物,其中一个壳由聚苯乙烯制成且在外部的另一个壳由PMMA制成。核/壳共聚物及其制备工艺的实例记载于下面的专利中,这些专利各自以其整体通过引用并入本文中用于所有意图:美国专利No.4,180,494、3,808,180、4,096,202、4,260,693、3,287,443、3,657,391、4,299,928、3,985,704、5,773,520。

[0043] 根据某些实施方式,核可为核/壳共聚物的5%至95%、50%至95%、或60%至90%质量,且壳可为核/壳共聚物的95%至5%、50%至5%或40%至10%质量。

[0044] 在本领域中称为“多级聚合物(multistage polymer)”的聚合物也可用作本发明的光固化性组合物的核/壳共聚物组分。多级聚合物记载于例如下面的公布申请中,其各自以其整体通过引用并入本文中用于所有意图:WO 2016/102666;US 2017/0369696;WO 2017/121749;WO 2017/121750;WO 2017/220791;WO 2018/002259;WO 2018/002260;WO 2018/002273;FR 1756649;和FR 17 56647。

[0045] 包括在光固化性组合物中的核/壳共聚物的量可取决于所使用的核/壳共聚物类型、固化的指甲涂层的目标属性和使用的聚合有机物质(聚合用有机物质)的类型、以及可能地其它因素按需地改变。根据本发明的多个方面,光固化性组合物可包括以重量计至少1%、至少5%或至少10%的核/壳共聚物,基于光固化性组合物的总重量。在其它方面中,光固化性组合物可包括以重量计不超过50%、不超过45%或不超过40%的核/壳共聚物,基于光固化性组合物的总重量。因此,光固化性组合物例如可包括以重量计1至50%、5至45%或10至40%的至少一种核/壳共聚物的颗粒,基于光固化性组合物的总重量。

[0046] 按照某些实施方式,光固化性组合物可包括每100重量份的聚合有机物质的总重量(例如聚合单体(聚合用单体)+聚合低聚物(聚合用低聚物)的总重量)1至200、5至100或15至70重量份的核/壳共聚物。

[0047] 适合用于本发明中的核/壳共聚物包括由Arkema以商标名称Biostrength[®]、Durastrength[®]和Clearstrength[®]销售的核/壳共聚物。

[0048] 通过使用上述的核/壳共聚物实现的重要优势在于,这样的核/壳共聚物几乎不呈现或不呈现向由按照本发明的光固化性组合物制备的固化的指甲涂层赋予雾度的倾向。因此,可配制如下的包含这样的核/壳共聚物颗粒的光固化性组合物:其在光固化后能够提供高度透明的固化的指甲涂层,甚至在相对高的核/壳共聚物负载量下也是如此。

[0049] (甲基)丙烯酸类聚合物

[0050] 本发明的光固化性组合物可任选地包含一种或多种(甲基)丙烯酸类聚合物。然而,这样的(甲基)丙烯酸类聚合物并非必须且本发明还联想到不含任何(甲基)丙烯酸类聚合物的光固化性组合物。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”意指不具有核/壳结构且包括一种或多种(甲基)丙烯酸类单体(以聚合形式)的聚合物,其中(甲基)丙烯酸类单体构成(甲基)丙烯酸类聚合物的50wt%或更大。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸类单体”意指任何类型的包含一个或多个丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类官能团的可聚合单体。

[0051] 光固化性组合物中(甲基)丙烯酸类聚合物的存在可帮助促进核/壳共聚物在光固化性组合物和由其制备的固化制品两者中的分散和稳定化。在不存在(甲基)丙烯酸类聚合物的情况下,典型地以颗粒形式的核/壳共聚物可往往聚集和从光固化性组合物沉降出来(使得光固化性组合物成为非均相的)。因此,包括(甲基)丙烯酸类聚合物可导致核/壳共聚物在光固化性组合物中的均相分散,这促进通过将光固化性组合物固化制备的均相的固化制品的形成。理想的核/壳共聚物在基质中的均相分散在核/壳共聚物与单体和低聚物(可统称为“聚合有机物质”)组合后没有聚集体。因此,包括(甲基)丙烯酸类聚合物、核/壳共聚物和聚合有机物质的液体光固化性组合物可拥有或呈现比不包括(甲基)丙烯酸类聚合物的类似组合物更好的核/壳共聚物分散。进一步地,包括(甲基)丙烯酸类聚合物、核/壳共聚物和聚合有机物质的液体光固化性组合物可比不包括(甲基)丙烯酸类聚合物的类似组合物较不粘稠。

[0052] (甲基)丙烯酸类聚合物的分子量没有特别限制并且可按需或按期望地改变以向光固化性组合物和/或由其制备的固化制品赋予某些特性或性质。(甲基)丙烯酸类聚合物可例如具有2000g/mol至1,000,000g/mol的重均分子量。

[0053] 在第一实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物可具有至少100,000g/mol、大于100,000g/mol、大于105,000g/mol、大于110,000g/mol、大于120,000g/mol、大于130,000g/mol

或大于140,000g/mol的重均分子量 (M_w)。

[0054] (甲基)丙烯酸类聚合物可具有在1,000,000g/mol以下、在900,000g/mol以下、在800,000g/mol以下、在700,000g/mol以下、在600,000g/mol以下、在550,000g/mol以下、在500,000g/mol以下或在450,000g/mol以下的重均分子量 (M_w)。

[0055] 例如,根据第一优选实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物 (PI) 的重均分子量 (M_w) 优选地在100,000g/mol和1,000,000g/mol之间、优选地在105,000g/mol和900,000g/mol之间、更优选地在110,000g/mol和800,000g/mol之间、有利地在120,000g/mol和700,000g/mol之间、更有利地在130,000g/mol和600,000g/mol之间、和最有利地在140,000g/mol和500,000g/mol之间。

[0056] 在第二实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物具有小于100,000g/mol、小于90,000g/mol、还小于80,000g/mol、小于70,000g/mol、小于60,000g/mol、小于50,000g/mol或小于40,000g/mol的重均分子量 M_w 。

[0057] 在第二实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物可具有在2000g/mol以上、在3000g/mol以上、在4000g/mol以上、在5000g/mol以上、在6000g/mol以上、在6500g/mol以上、在7000g/mol以上、在10,000g/mol以上或在12,000g/mol以上的重均分子量 (M_w)。

[0058] 第二实施方式中的(甲基)丙烯酸类聚合物的重均分子量 (M_w) 可在2000g/mol和100,000g/mol之间、在3000g/mol和90,000g/mol之间、在4000g/mol和80,000g/mol之间、在5000g/mol和70,000g/mol之间、在6000g/mol和50,000g/mol之间或在10,000g/mol和40,000g/mol之间。

[0059] 根据本发明的某些实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物可包括至少50wt%、至少60wt%或至少70wt%的一种或多种选自(甲基)丙烯酸C1至C12烷基酯的单体。例如,(甲基)丙烯酸类聚合物可包括至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%或至少80%的一种或多种选自甲基丙烯酸C1至C4烷基酯单体、丙烯酸C1至C8烷基酯单体及其混合物的单体。

[0060] 在某些实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为30°C或更高、例如在30°C和150°C之间。(甲基)丙烯酸类聚合物 (PI) 的玻璃化转变温度可例如在40°C和150°C之间、在45°C和150°C之间或在50°C和150°C之间。

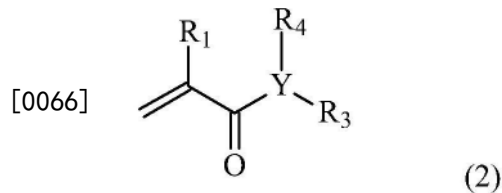
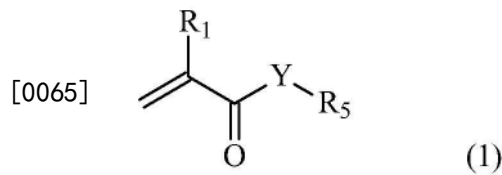
[0061] 根据某些实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物为未交联的。根据其它实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物为热塑性聚合物。(甲基)丙烯酸类聚合物可为均聚物或共聚物,其中“共聚物”指的是包含以聚合形式的两种或更多种不同单体的聚合物。如本文中使用的术语“热塑性聚合物”意指当加热时变为液体或变得更液态或较不粘稠且通过施加热和压力可呈现新形状的聚合物。在某些实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物未接枝在任何其它一种或多种聚合物上或者(甲基)丙烯酸类聚合物的至少一部分未接枝在任何其它一种或多种聚合物上。

[0062] 在第一实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物包括(以聚合形式) 50wt%至100wt%的甲基丙烯酸甲酯、80wt%至100wt%的甲基丙烯酸甲酯或80wt%至99.8wt%的甲基丙烯酸甲酯和0.2wt%至20wt%的丙烯酸C1至C8烷基酯单体。根据某些非限制性实施方式,丙烯酸C1至C8烷基酯单体可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。

[0063] 在第二实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物包括(以聚合形式) 在0wt%和50wt%之间的一种或多种官能单体。例如,(甲基)丙烯酸类聚合物可包括在0wt%和30wt%之间、

在1wt%和30wt%之间、在2wt%和30wt%之间、在3wt%和30wt%之间、在5wt%和30wt%之间或在5wt%和30wt%之间的官能单体。

[0064] 第二优选实施方式的官能单体可为(甲基)丙烯酸类单体。官能单体可具有式(1)或(2)：



[0067] 其中在两个式(1)和(2)中, R_1 选自H或 CH_3 ;和在式(1)中, Y为O, R_5 为H或者具有至少一个非C或H的原子的脂族或芳族自由基;和在式(2)中, Y为N且 R_4 和 R_3 独立地选自H或者脂族或芳族自由基。

[0068] 优选地,官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酰胺比如例如二甲基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯;(甲基)丙烯酸2-氨乙酯(可任选地季铵化);包含磷酸根或磷酸根基团的(甲基)丙烯酸酯单体;(甲基)丙烯酸烷基咪唑啉酮酯和(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯及其组合。优选地,(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯的聚乙二醇基团具有范围为400g/mol至10,000g/mol的数均分子量。

[0069] 根据本发明的某些实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物不包含任何能够参与当光固化性组合物固化时发生的固化/聚合的官能团。在这样的实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物可视为非反应的。

[0070] 按照本发明的某些实施方式,(甲基)丙烯酸类聚合物可在25°C下可溶解于有机聚物质(光固化性组合物中存在的单体和低聚物的混合物)中。也就是说,有机聚物质充当(甲基)丙烯酸类聚合物的溶剂。因此,(甲基)丙烯酸类聚合物、单体和低聚物的组合在25°C可为均相(单相)液体。“可溶解(的)”意指,在特定时间内(甲基)丙烯酸类聚合物当与聚合有机物质接触时溶解且获得(甲基)丙烯酸类聚合物在聚合有机物质中的溶液。(甲基)丙烯酸类聚合物在聚合有机物质中的溶解度可通过将材料在25°C在搅动下混合和目测检查混合物而简易测试。

[0071] 若存在于光固化性组合物中,则(甲基)丙烯酸类聚合物可以任何适宜量被包括,例如以重量计最高达80%、最高达70%、最高达60%、最高达50%、最高达40%、最高达30%、最高达20%、最高达10%或最高达5%,基于光固化性组合物的总重量。

[0072] 聚合有机物质

[0073] 本发明中使用的光固化性组合物包括聚合有机物质。如本文中使用的,术语“聚合”意指能够参与聚合或固化反应而形成聚合结构。聚合有机物质可在结构上为单体型和/或低聚物型且可以每分子包含一个、两个、三个或更多个聚合官能团为特征。适合的聚合官能团特别地包括能够参与链增长和开环聚合机制的官能团,例如烯属和炔属不饱和官能团(例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯炔和炔炔官能团)和杂环-官能团(例如环氧化物和氧杂

环丁烷官能团)。经由自由基和/或阳离子机制聚合的聚合官能团为特别优选的。聚合有机物质可包括多于一种类型的聚合官能团。适合的聚合有机物质的分子量没有特别限制且可为例如120至50,000g/mol或150至25,000g/mol(在聚合有机物质为低聚物的情况中,“分子量”指的是通过使用聚苯乙烯校准标准物的凝胶渗透色谱法测定的数均分子量)。将不同的聚合有机物质的组合用于本发明的光固化性组合中。特别地,光固化性组合包括至少一种聚合单体和至少一种聚合低聚物。

[0074] 根据某些实施方式,光固化性组合中低聚物的总重量至少与单体的总重量一样多。例如,聚合低聚物:聚合单体的重量比可为50:50至90:10。

[0075] 根据其它实施方式,光固化性组合中单体的总重量至少与低聚物的总重量一样多。例如,聚合单体:聚合低聚物的重量比可为50:50至90:10。

[0076] 优选地,聚合有机物质被选择成使得以组合存在于光固化性组合中时该组合至少在0°C和60°C之间的温度范围中为液体。

[0077] 可提到的适合的说明性类型的聚合有机物质包括但不限于环氧化物(氧杂环丙烷)、氧杂环丁烷、氧戊环、环缩醛和其它环醚、环内酯、乙烯基化合物(脂族和芳族两种)、氰基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸酯(其是特别优选的)。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯($-O-C(=O)-CH=CH_2$)和甲基丙烯酸酯($-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$)两种官能团。

[0078] 聚合有机物质包含至少一个这样的部分:其能够参与聚合或固化反应,于是多个聚合有机物质分子变成彼此共价键合以形成聚合结构。适合的反应性部分包括烯属不饱和位点(即碳-碳双键, $C=C$)。这样的烯属不饱和位点可例如通过(甲基)丙烯酰基、马来酰基、烯丙基、丙烯基和/或乙烯基基团提供。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酰基”旨在包括如见于(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺中的甲基丙烯酰基和丙烯酰基两者。

[0079] 如前面提到的,适合用于光固化性组合的聚合有机物质中的烯属不饱和官能团包括包含至少一个碳-碳双键、特别地能够参与反应(例如自由基反应)的碳-碳双键的基团,在所述反应中碳-碳双键的至少一个碳变成共价键合到第二分子中的原子、特别地碳原子。这样的反应可导致聚合或固化,于是包含一个或多个烯属不饱和官能团的有机物质变成聚合基质或聚合物链的一部分。碳-碳双键可例如作为 α,β -不饱和羰基部分、例如 α,β -不饱和酯部分例如丙烯酸酯官能团($H_2C=CH-C(=O)O-$)或甲基丙烯酸酯官能团($H_2C=C(CH_3)-C(=O)O-$)的一部分存在。碳-碳双键也可存在于以乙烯基基团 $-CH=CH_2$ 或烯丙基基团 $-CH_2-CH=CH_2$ 形式的烯属不饱和官能团中。

[0080] 在某些实施方式中,本发明中使用的光固化性组合以包括至少一种(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质为特征。(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质可描述为每分子携带一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团的有机物质。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两种官能团。适合用于本发明中的(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质通常可描述为如下的烯属不饱和有机物质:其包含至少一个相对于酯基团 α 位的碳-碳双键(包含至少一个 α,β -不饱和酯部分的化合物),特别地能够参与自由基反应、特别地由紫外辐射或电子束辐射引发的反应的碳-碳双键。这样的反应可导致聚合或固化,于是(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质变成聚合基质或聚合物链的一部分。在本发明的多种实施方式中,(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质可包含每分子一个、两个、三个、四

个、五个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。在本发明的光固化性组合物中可使用包含不同数量的(甲基)丙烯酸酯基团的多种(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质的组合。

[0081] 本发明中使用的光固化性组合物因此可包含一种或多种能够经历通过暴露于光化辐射(例如紫外光)或电子束辐射引发的自由基聚合(固化)的(甲基)丙烯酸酯官能化的有机物质。(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质可为低聚物或单体,或者优选为低聚物和单体的组合。

[0082] 例如,在本发明的光固化性组合物中可使用任意的以下类型的(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质,其可能或任选地与一种或多种作为共反应物的其它类型的聚合有机物质组合:单体,例如脂族单醇的(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的脂族单醇的(甲基)丙烯酸酯、脂族多元醇的(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的脂族多元醇的(甲基)丙烯酸酯、含芳环的醇的(甲基)丙烯酸酯和烷氧基化的含芳环的醇的(甲基)丙烯酸酯;和低聚物,例如环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯(包括其胺-和硫化物-改性的衍生物);及其组合。

[0083] 根据本发明的一个方面,光固化性组合物包含至少一种(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如甲基丙烯酸羟乙酯和/或甲基丙烯酸羟丙酯。例如,光固化性组合物可包含总共5至30重量%的(甲基)丙烯酸羟烷基酯,基于光固化性组合物中聚合有机物质的总重量。然而,在其它实施方式中,光固化性组合物可几乎不包含或不包含(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如小于5重量%或0重量%,基于聚合有机物质的总重量),因为至少一些(甲基)丙烯酸羟烷基酯具有致敏性质。

[0084] 根据本发明的另一方面,光固化性组合物包含至少一种(甲基)丙烯酸环烷基酯、特别地(甲基)丙烯酸异冰片酯。例如,光固化性组合物可包含1至25或5至15重量%的(甲基)丙烯酸环烷基酯(例如甲基丙烯酸异冰片酯),基于光固化性组合物中聚合有机物质的总重量。(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯和(甲基)丙烯酸环状三羟甲基丙烷缩甲醛酯代表其它类型的可在本发明中使用的(甲基)丙烯酸环烷基酯。

[0085] 根据本发明的另一方面,光固化性组合物包含至少一种基于乙二醇-或聚(乙二醇)-的(甲基)丙烯酸酯,例如聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯。这样的物质可描述为乙二醇和聚(乙二醇)的(甲基)丙烯酸酯,其中聚乙二醇可包含每分子两个或更多个衍生自环氧乙烷的氧亚乙基单元。在某些实施方式中,该物质包括具有约100g/mol至约1000g/mol数均分子量的乙二醇链段或聚乙二醇链段。这样的链段可对应于结构式 $-(CH_2CH_2O)_n-$,其中n平均为2至25。例如,光固化性组合物可包含1至80或5至60重量%的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯,基于光固化性组合物中聚合有机物质的总重量。乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PEG-9二(甲基)丙烯酸酯(每分子包含平均约9个氧亚乙基单元)、PEG200二(甲基)丙烯酸酯(包含具有约200g/mol数均分子量的聚乙二醇链段)和PEG600二(甲基)丙烯酸酯(包含具有约600g/mol数均分子量的聚乙二醇链段)代表其它类型的可在本发明中使用的基于乙二醇-或聚(乙二醇)-的(甲基)丙烯酸酯。在光固化性组合物中使用这样的基于乙二醇-或聚(乙二醇)-的(甲基)丙烯酸酯的优势在于,与某些其它类型的(甲基)丙烯酸酯官能化的单体不同,这样的物质通常为低致敏的或不致敏的。

[0086] 在本发明的又一方面中,光固化性组合物包含至少一种每分子包含三个或更多个

(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯官能化的单体,特别地每分子包含三个或更多个羟基基团的多元醇及其烷氧基化的衍生物(例如甘油、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟乙基丙烷及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物(其中多元醇与每摩尔多元醇1至10摩尔环氧乙烷和/或环氧丙烷反应)的(甲基)丙烯酸酯。例如,光固化性组合可包含总共0.1至20或0.5至10重量%的这样的每分子包含三个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯官能化的单体(例如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯)。

[0087] 适合的(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物包括例如聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(有时也称为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物)及其组合,以及其胺-改性和硫化物-改性的变体。这些(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物的某些可充当通过将光固化性组合物固化而获得的固化制品中的增韧剂,即包含它们有助于增大由其制备的固化制品的柔韧性。

[0088] 示例性的聚酯(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与羟基基团-封端的聚酯多元醇的反应产物。反应过程可进行至使得显著浓度的残留羟基基团残留在聚酯(甲基)丙烯酸酯中,或者可进行至使得聚酯多元醇的羟基基团的全部或基本全部已经被(甲基)丙烯酸酯化。聚酯多元醇可通过多羟基官能组分(特别地二醇)和多羧酸官能化合物(特别地二羧酸和酸酐)的缩聚反应制成。为制备聚酯(甲基)丙烯酸酯,然后将聚酯多元醇的羟基基团通过与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸酐等反应而部分或完全酯化。聚酯(甲基)丙烯酸酯还可通过将含羟基的(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如丙烯酸羟乙酯)与多羧酸反应而合成。多羟基官能和多羧酸官能组分可各自具有线型、支化、环状的脂族或芳族结构且可单独地或作为混合物使用。

[0089] 适合的环氧(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与缩水甘油基醚或酯的反应产物。

[0090] 示例性的聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物包括但不限于丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与作为聚醚多元醇的聚醚醇的缩合反应产物。适合的聚醚醇可为包含醚键和末端羟基基团的线型或支化的物质。聚醚醇可通过环氧化物和其它含氧的杂环化合物(例如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃及其组合)与起始物(starter)分子的开环聚合而制备。适合的起始物分子包括水、羟基官能的材料、聚酯多元醇和胺。聚醚醇还可通过二醇例如乙二醇的缩合而获得。

[0091] 能够在本发明的光固化性组合物中使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(有时也称为“聚氨酯(甲基)丙烯酸酯”或“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)包括用(甲基)丙烯酸酯末端-基团封闭的基于脂族和/或芳族聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚碳酸酯多元醇的氨基甲酸酯以及脂族和/或芳族聚酯二异氰酸酯和聚醚二异氰酸酯。

[0092] 在多种实施方式中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可通过如下而制备:将脂族和/或芳族多异氰酸酯(例如二异氰酸酯、三异氰酸酯)与OH基团封端的聚酯多元醇(包括芳族、脂族和混合脂族/芳族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚二甲基硅氧烷多元醇或聚丁二烯多元醇或其组合反应以形成异氰酸酯-官能化的低聚物,其然后与羟基-官能化的(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸羟乙酯或(甲基)丙烯酸羟丙酯反应以提供末端的(甲基)丙烯酸酯基团。例如,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可包含每分子两个、三个、四个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。实践中也可用其它加入次序来制备聚氨酯(甲

基)丙烯酸酯,如本领域中知晓的。例如,首先可将羟基-官能化的(甲基)丙烯酸酯与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯-官能化的(甲基)丙烯酸酯,其然后可与OH基团封端的聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚二甲基硅氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇或其组合反应。在又一其它实施方式中,可首先将多异氰酸酯与多元醇(包括任意的前述类型的多元醇)反应以获得异氰酸酯-官能化的多元醇,其之后与羟基-官能化的(甲基)丙烯酸酯反应以产生聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。替代地,所有组分可同时组合和反应。

[0093] 任意的前述类型的低聚物可遵循本领域中知晓的工序用胺或硫化物(例如硫醇)改性。这样的胺-和硫化物-改性的低聚物可例如通过将相对小部分(例如2-15%)的基础低聚物中存在的(甲基)丙烯酸酯官能团与胺(例如仲胺)或硫化物(例如硫醇)反应而制备,其中改性用化合物在迈克尔加成反应中加成到(甲基)丙烯酸酯的碳-碳双键。

[0094] 适合的单体型(甲基)丙烯酸酯-官能化的有机物质的说明性实例包括(甲基)丙烯酸酯化的单醇-和多元醇(多醇)和(甲基)丙烯酸酯化的烷氧基化的单醇和多元醇。单醇和多元醇可为脂族的(包括一个或多个环脂族环)或可包含一个或多个芳族环(如在酚或双酚A的情形中)。“烷氧基化(的)”意指,在用于引入一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团的酯化之前,基础的单醇或多元醇已经与一种或多种环氧化物例如环氧乙烷和/或环氧丙烷反应以将一个或多个醚部分(例如-CH₂CH₂-O-)引入到单醇或多元醇的一个或多个羟基基团上。例如,与单醇或多元醇反应的环氧化物的量可为每摩尔单醇或多元醇约1至约30摩尔的环氧化物。适合的单醇的实例包括但不限于直链、支化和环状C1-C54单醇(可为伯、仲或叔醇)。例如,单醇可为C1-C7脂族单醇。在其他实施方式中,单醇可为C8-C24脂族单醇(例如月桂醇、硬脂醇)。适合的多元醇的实例包括每分子包含两个、三个、四个或更多个羟基基团的有机化合物例如二醇类(二醇)例如乙二醇,1,2-或1,3-丙二醇,或1,2-、1,3-或1,4-丁二醇,新戊二醇,三羟甲基丙烷,三羟乙基丙烷,季戊四醇,甘油等。

[0095] 适合的单体型(甲基)丙烯酸酯-官能化的化合物的代表性但非限制性实例包括:1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、较长链的脂族二(甲基)丙烯酸酯(例如通常对应于式H₂C=CRC(=O)-O-(CH₂)_m-O-C(=O)CR'=CH₂的那些,其中R和R'独立地为H或甲基且m为8-24的整数)、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸十二烷基酯、二(甲基)丙烯酸环己烷二甲醇酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二缩三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三缩四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、2(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的月桂基(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的酚(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、己内

酯(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸一缩二乙二醇甲醚酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的壬基酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯、(甲基)丙烯酸异辛基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸辛基癸基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂基酯)、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸二缩三乙二醇乙醚酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、二(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙醇酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸一缩二乙二醇乙醚酯、(甲基)丙烯酸一缩二乙二醇丁醚酯、(甲基)丙烯酸二缩三乙二醇甲醚酯、二(甲基)丙烯酸十二烷二醇酯、五/六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸双-三羟甲基丙烷酯、烷氧基化(例如乙氧基化、丙氧基化)的三(甲基)丙烯酸甘油酯和三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯及其组合。

[0096] 适合用于本发明的光固化性组合物中的其它类型的包含烯属不饱和官能团的聚合有机物质包括氰基丙烯酸酯、乙烯基酯、1,1-二酯-1-烯炔、1,1-二酮-1-烯炔、1-酯-1-酮-1-烯炔和衣康酸酯,包括丙二酸亚甲酯和/或亚甲基 β -二酮。

[0097] (甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物的量可基于低聚物粘度或光固化性组合物在固化后期望的拉伸性质而变。例如,光固化性组合物可包含1至80或5至60重量%的(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物,基于光固化性组合物中聚合有机物质的总重量。适合的(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物可为二氨基甲酸二HEMA三甲基己酯(UDMA)。

[0098] 根据本发明的特别优选实施方式,构成光固化性组合物的组分a)和b)的聚合有机物质被选择成与也存在于光固化性组合物中的核/壳共聚物相容。如本文中使用的,术语“相容”意指,当将光固化性组合物的组分组合时,光固化性组合物未胶凝或粘度未增至不可接受的程度(也就是说,光固化性组合物仍能工作,即能够按照其预期的最终使用应用施加和塑型)。

[0099] 光引发剂

[0100] 本文中描述的光固化性组合物包括至少一种光引发剂且可用辐射能(光化辐射)固化。光引发剂可被认为是任何类型的如下物质:当暴露于辐射(例如光化辐射)时形成引发光固化性组合物中存在的聚合有机物质例如单体型聚合有机物质以及低聚物型聚合有机物质的反应和固化的物种。适合的光引发剂包括自由基光引发剂及阳离子光引发剂两者及其组合。光引发剂应选择成使得其易于通过与预期用于将光固化性组合物固化的光化辐射相关的波长的光子而活化。优选地,光引发剂或光引发剂的组合应在由在美甲店中通常或惯常见到的灯发出的紫外光的波长下为活性的。

[0101] 自由基聚合引发剂为当照射时形成自由基的物质。

[0102] 当光固化性组合物包含含有可聚合(反应性)烯属不饱和官能团例如(甲基)丙烯酸酯官能团的聚合有机物质时,自由基光引发剂的使用为尤其优选的。非限制类型的适合用于本发明的光固化性组合物中的自由基光引发剂包括例如苯偶姻、苯偶姻醚、苯乙酮、苜基、苜基缩酮、葱醌、氧化磷、 α -羟基酮、乙醛酸苯酯、 α -氨基酮、二苯甲酮、噻吨酮、咕吨酮、

吡啶衍生物、吩嗪 (phenazene) 衍生物、喹啉衍生物和三嗪化合物。特别适合的自由基光引发剂的实例包括但不限于2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-氯蒽醌、2-苄基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、苄基、苯偶姻、苯偶姻醚、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、 α -甲基苯偶姻、 α -苄基苯偶姻、米氏酮 (Michler's ketone)、苯乙酮例如2,2-二烷氧基二苯甲酮和1-羟基苯基酮、二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-异丙基噻吨酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、1,5-乙酰萘、对二甲基氨基苯甲酸乙酯、苯偶酰酮、 α -羟基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、苄基二甲基缩酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基巯基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、低聚物型 α -羟基酮、苯甲酰氧化膦、苄基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦、乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰)苄基次膦酸酯、茴香偶姻、蒽醌、蒽醌-2-磺酸、钠盐一水合物、(苯)三羰基铬、苯偶酰、苯偶姻异丁醚、二苯甲酮/1-羟基环己基苯基酮的50/50共混物、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4-苯甲酰联苯、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基丁酰苯、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、樟脑醌、2-氯噻吨-9-酮、二苯并环庚烯酮、4,4'-二羟基二苯甲酮、2,2-二甲氧基-2-苄基苯乙酮、4-(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-二甲基苯偶酰、2,5-二甲基二苯甲酮、3,4-二甲基二苯甲酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦/2-羟基-2-甲基苯丙酮的50/50共混物、4'-乙氧基苯乙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、苄基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦、二茂铁、3'-羟基苯乙酮、4'-羟基苯乙酮、3-羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、甲基苯甲酰甲酸酯、2-甲基-4'-(甲基巯基)-2-吗啉基苯丙酮、菲醌、4'-苄氧基苯乙酮、(枯烯)环戊二烯基铁(ii)六氟磷酸盐、9,10-二乙氧基和9,10-二丁氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、噻吨-9-酮、及其组合。

[0103] 适合的阳离子光引发剂包括任何类型的如下的光引发剂：当暴露于辐射例如光化辐射时形成引发光固化性组合物中的单体型和(若存在的)低聚物型聚合有机物质的反应的阳离子(例如布朗斯特(Brönsted)或路易斯(Lewis)酸)。例如，阳离子光引发剂可包括阳离子部分和阴离子部分。光引发剂分子的阳离子部分可负责UV辐射的吸收而该分子的阴离子部分在UV吸收后变为强酸。适合的阳离子光引发剂包括例如具有弱亲核性的阴离子的鎓盐，例如卤鎓盐、碘鎓盐(例如二芳基碘鎓盐例如双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁烷磺酸盐)或铈盐(例如三芳基铈盐例如三芳基铈六氟铈酸盐)；氧化铈盐；和重氮盐。茂金属盐为其它类型的适合的阳离子光引发剂。

[0104] 光引发剂的量可取决于如下而可适当地改变：所选的光引发剂、光固化性组合物中存在的聚合有机物质(单体型和低聚物型)的量及类型、使用的辐射源和辐射条件、及其它因素。然而典型地，光引发剂的量可为以重量计0.05%至5%、优选地0.1%至2%，基于光固化性组合物的总重量。

[0105] 其它添加剂/组分

[0106] 代替上述成分或除上述成分外，本发明的光固化性组合物可任选地包含一种或多种添加剂。这样的添加剂包括但不限于抗氧化剂/光稳定剂、光阻隔剂/吸收剂、阻聚剂、泡沫抑制剂、流动或整平剂、着色剂、颜料、分散剂(润湿剂、表面活性剂)、滑动添加剂、填料、链转移剂、触变剂、流变调节剂、消光剂、抗冲改性剂(已经提到的核/壳共聚物和低聚物型

聚合有机物质除外)、蜡或其它各种添加剂,包括指甲涂层领域中惯常使用的任何添加剂。

[0107] 为防范光固化性组合物的特别地在氧气或其它氧化剂存在下的过早胶凝或固化,可在光固化性组合物中包括一种或多种抗氧化剂。可使用本领域中知晓的任何抗氧化剂,包括例如基于酚的抗氧化剂、基于磷的抗氧化剂、醌型抗氧化剂及其组合。

[0108] 适合的基于酚的抗氧化剂的实例可包括受阻酚型抗氧化剂例如六亚甲基双[(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺]、4,4'-巯基双(6-叔丁基-间甲酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-5-叔丁基酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]二醇酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基酚)、2,2'-亚乙基双(4-仲丁基-6-叔丁基酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基氧基乙基]异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰基氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)酚、3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、二缩三乙二醇双[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]和正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)丁烷。丁基化的羟基甲苯(BHT)为优选的抗氧化剂的实例。

[0109] 适合的基于磷的抗氧化剂的实例可包括亚磷酸酯(或盐)、亚膦酸酯(或盐)等例如亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、亚磷酸三[2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基巯基)-5-甲基苯基]酯、亚磷酸三癸基酯、亚磷酸辛基二苯基酯、亚磷酸二(癸基)单苯基酯、二亚磷酸二(十三烷基)季戊四醇酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、二亚磷酸二(壬基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸四(十三烷基)亚异丙基双酚酯、二亚磷酸四(十三烷基)-4,4'-亚正丁基双(2-叔丁基-5-甲基酚)酯、三亚磷酸六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷酯、二亚膦酸四(2,4-二-叔丁基苯基)亚联苯基酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-醚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯和4-[3-[(2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂庚英)-6-基氧基]丙基]-2-甲基-6-叔丁基酚。

[0110] 还可使用醌型抗氧化剂例如氢醌的单甲醚(MEHQ)。吩噻嗪(RTZ)和维生素E为其它适合的可在本发明中使用的抗氧化剂的实例。

[0111] 典型地,一种或多种抗氧化剂可以最高达4重量%、例如0.05至2重量%的总量包括在光固化性组合物中,基于光固化性组合物的重量。

[0112] 有利地,本发明中使用的光固化性组合物可配制为无溶剂的,即不含任何非反应性挥发性物质(具有150°C或更小的在大气压下的沸点的物质)。例如,光固化性组合物可几乎不包含或不包含非反应性溶剂,例如小于10%或小于5%或小于1%或甚至0%的非反应性溶剂,基于光固化性组合物的总重量。在本发明的上下文中,“非反应性”指的是当暴露于光化辐射时不反应的物质即非聚物质。这样的无溶剂或低溶剂组合物可使用各种组分(包括例如低粘度的反应性稀释剂(例如单体型聚合有机物质))配制,所述各种组分被选择成使得光固化性组合物的粘度甚至在不存在溶剂的情况下也低至足以可将光固化性组合

物在适合的施加温度下容易地施加至基材表面例如受试者的指甲表面。

[0113] 然而,在其它实施方式中,使用的光固化性组合物包含一定量的非反应性溶剂、特别地一定量的挥发性非反应性溶剂(具有不超过150°C的在大气压下的沸点)。作为一种实例,若光固化性组合物将配制成用作相对低粘度的表涂层、底涂层、彩涂层或指甲油,则可包括一种或多种非反应性溶剂。例如,光固化性组合物可包括以重量计至少0.5、至少1、至少5或至少10%的非反应性溶剂,基于光固化性组合物的总重量。光固化性组合物可包括以重量计不超过50、不超过25或不超过15%的非反应性溶剂,基于光固化性组合物的总重量。可调节非反应性溶剂的量以实现目标粘度值,因为非反应性溶剂通常将减小光固化性组合物的粘度。两种或更多种非反应性溶剂可组合使用。适合的非反应性溶剂包括酯(例如乙酸乙酯和乙酸丁酯)、醚、酮、二醇醚、醇、烃及其组合。

[0114] 在本发明的某些实施方式中,光固化性组合物在25°C为液体。例如,光固化性组合物可在25°C下为可流动和/或自整平液体。然而,在其它实施方式中,光固化性组合物在25°C可为凝胶。这样的凝胶可为不可流动的。

[0115] 光固化性组合物在25°C的粘度可取决于预期的最终使用应用而宽泛地变化,如下面更详细地讨论的。例如,光固化性组合物在25°C的粘度可在100cp至5,000,000cp范围内。

[0116] 在本发明的多种实施方式(例如,其中预期将光固化性组合物用作UV凝胶指甲油、底涂层、彩涂层或表涂层)中,本文中描述的光固化性组合物被配制成在环境温度或室温下具有相对低的粘度。例如,光固化性组合物的粘度可通过改变所存在的组分及其相对比率而选择或调节,以提供不超过100,000cp、不超过50,000cp、不超过25,000cp或不超过10,000cp的通过布氏DV3T锥板粘度计测量的在25°C的粘度,其中测量是使用CPE-52Z锥(转子)在25°C下对0.5mL样品进行的。在25°C的粘度可为例如至少100cp或至少500cp。

[0117] 然而,在本发明的其它实施方式中,本文中描述的光固化性组合物被配制成在环境温度或室温下具有相对高的粘度。这样的高粘度的光固化性组合物在预期将其施加至指甲表面和然后造型的情况下(即构建(builder)凝胶、造型凝胶或指甲加长)可为感兴趣的。例如,光固化性组合物的粘度可通过改变所存在的组分及其相对比率而选择或调节,以提供至少200,000cp、至少300,000cp或至少400,000cp的通过布氏DV3T锥板粘度计测量的在25°C的粘度,其中测量是使用CPE-52Z锥在25°C下对0.5mL样品进行的。同时,粘度不应过高以至于光固化性组合物变得难以在指甲表面上施加和/或塑型。在25°C的粘度可例如不大于5,000,000cp或不大于4,000,000cp。

[0118] 光固化性组合物的粘度和其它流变性质可选择成使得,当将光固化性组合物的一部分施加到指甲表面上时其不容易移动直至其由美甲师工具例如刷、推进器和/或抹刀推进成期望形状(造型)。将光固化性组合物推进和造型成期望形状可纯净地(neat)完成或其可在至少局部地降低光固化性组合物的粘度的低粘度液体(例如非反应性溶剂和/或反应性稀释剂例如(甲基)丙烯酸酯官能化的单体)的辅助下完成。根据本发明的有利实施方式,当光固化性组合物以纯净形式或与这样的液体(以有限的量)掺和时,光固化性组合物保持牢固(但可塑型)且不流淌。操作人员例如美甲技师可任选地通过施加这样的适合液体控制粘度(其可仅在指甲表面上的光固化性组合物部分的所选区域中完成)直至光固化性组合物通过暴露于光化辐射(例如UV光)而固化。

[0119] 尽管在一个实施方式中将仅单一的光固化性组合物部分在光固化步骤前施加至

单独指甲,但在本发明的其它实施方式中也可施加多个光固化性组合物部分。例如,可施加和塑型第一光固化性组合物部分、之后为第二光固化性组合物(其可与第一光固化性组合物具有不同的颜色或被不同地着色,或者其可以其它方式在组成上不同)部分,其中第二光固化性组合物部分在将两部分光固化以提供固化的指甲涂层之前塑型。

[0120] 光固化性组合物的配制剂(配方)

[0121] 组分(a)(至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体)、组分(b)(至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物)、组分(c)(至少一种核/壳共聚物的颗粒)和组分(d)(至少一种光引发剂)的相对重量比例被认为并不是特别关键的且可基于所选择的具体组分以及光固化性组合物和由其获得的固化制品中寻求的特性而按需改变。例如,某些实施方式中的光固化性组合物可包括5至45wt%组分(a)、5至60wt%组分(b)、10至60wt%组分(c)和0.1至10wt%组分(d),其中(a)、(b)、(c)和(d)的重量总共等于100%(意指,前述的(a)、(b)、(c)和(d)各自的wt%范围基于那些组分的加和重量,而不是可包含除(a)、(b)、(c)和(d)外的组分的光固化性组合物的总重量)。

[0122] 根据优选的实施方式,光固化性组合物的组分被选择成使得光固化性组合物至少在0°C和60°C之间的温度范围内为液体。如本上下文中使用的,术语“液体”不排除如下可能性:光固化性组合物的某一部分(特别地,核/壳共聚物)可以小的充分分散的颗粒存在于除此之外液体的基质中。

[0123] 通常来讲,按照本发明的光固化性组合物可通过将单独组分组合而制备。若(甲基)丙烯酸类聚合物为光固化性组合物的组分,则核/壳共聚物和(甲基)丙烯酸类聚合物可分开地或作为例如通过核/壳共聚工艺获得的聚合物组合物的部分一起供应至光固化性组合物,在核/壳共聚工艺中(甲基)丙烯酸类聚合物作为阶段之一制备。光固化性组合物还可使用母料途径制造,其中首先制备包括核/壳共聚物、(甲基)丙烯酸类聚合物和相对少量的聚合有机物质的母料,其然后与另外的聚合有机物质和可能的其它组分(例如光引发剂)组合以产生最终的待固化的指甲涂层的制造中使用的光固化性组合物。

[0124] 光固化性组合物在形成指甲涂层中的用途

[0125] 将本发明中使用的光固化性组合物光固化(即通过暴露于光化辐射例如光、特别地可见或UV光而固化)。然而,这样的光固化直至将光固化性组合物施加到指甲表面且在某些实施方式中塑型成期望构型之后才进行。例如,化妆用指甲涂层的形成方法包括如下步骤:将上述的光固化性组合物置于受试者指甲上,任选地将光固化性组合物塑型,并将光固化性组合物暴露于UV光。

[0126] 光固化性组合物的一部分(例如珠)的安置可由操作人员(可为技师或指甲将被涂覆的个体)直接通过将其从管容器挤出或用活塞将其从注射器推动到指甲上或施加工具而进行。替代地,光固化性组合物的施加可在施加工具例如丙烯酸类或凝胶刷、推进器和/或抹刀或其它的惯常用于施加指甲涂层产品的这样的工具的帮助下完成。

[0127] 在将光可聚合组合物珠置于指甲上之后,操作人员可操作光固化性组合物以将其移动至期望位置且将其在使用或不使用指甲模(托,form)的情况下形成为期望形状。还可使用指甲模具,其中将光固化性组合物(优选地以高粘度液体或凝胶形式)的一部分施加至指甲表面模具,将施加的光固化性组合物部分在指甲模具中塑型,将包含塑型的光固化性组合物部分的指甲模具施加至受试者指甲(将具有塑型的光固化性组合物部分的表面与指

甲表面接触),将光固化性组合物通过暴露于光化辐射而固化以提供固化的指甲涂层,和然后将指甲模具与固化的指甲涂层分离。

[0128] 在将光固化性组合物施加至指甲表面且任选地塑型或成形后,将具有布置在其上的光固化性组合物的指甲在有效地使光固化性组合物固化的条件下暴露于光化辐射例如UV光。适合的UV光源可为UV灯,例如美甲店中常用的UV灯。这样的UV灯可在使光固化性组合物固化所需的任何波长、例如在320nm和420nm之间的波长下操作。暴露时间应长达足以实现光固化性组合物的固化。例如,这可为5秒至6分钟。

[0129] 意欲宽泛地解释术语“UV灯”。其指的是以足以使本发明中使用的光固化性组合物固化的强度放出在320nm至420nm范围内的光的任何电磁辐射源。术语“UV灯”包括包含荧光灯例如紧凑型荧光灯泡的传统的UV灯,其发出上述范围中的UV光。术语“UV灯”还指的是较新的光或UV辐射源例如发光二极管灯(常称为“LED灯”),其以足以使光固化性组合物固化的强度发射包括在320nm至420nm范围内UV光的电磁辐射。术语“UV灯”还指的是包括以足以使光固化性组合物固化的强度的在320nm至420nm范围内的UV光的任何其它类型光源。

[0130] 在固化步骤后,可对固化的指甲涂层进行一个或多个进一步工序,例如修剪、磨光、擦亮、抛光、装饰等。也可在指甲表面上形成多层光固化涂层,其中将光固化性组合物的第一层施加到指甲表面、任选地塑型和固化,并且之后将至少一个进一步(另外)的光固化性组合物层施加到固化的第一层上面、任选地塑型且然后也固化。

[0131] 包含光固化性组合物的打包制品

[0132] 可将上述的光固化性组合物打包(包,包装,package)在适合的容器中且存储和/或输送,之后将光固化性组合物用于形成为固化的指甲涂层。打包制品因此可包括容器和布置在容器内的光固化性组合物,其中打包制品具有能够从容器分配光固化性组合物的分配构件。适合类型的容器包括管、瓶(包括缸或罐)和注射器(装备有活塞)。容器可为刚性或柔韧性的;例如,容器可为柔韧性管或瓶,其容许使用者挤压容器以便于通过容器中的孔口分配光固化性组合物。容器可安装有可拆卸的闭合装置例如螺纹或压紧盖体或袋盖(flap),其容许将容器的内容物封闭以预防或对抗在不使用时的偶然排放。这样的可拆卸的闭合装置可包括施加工具例如刷。通常将优选的是容器为不透明的,以提升容纳在其中的光固化性组合物的存储稳定性。分配构件可为例如刷、泡沫施加器、棉芯、喷嘴、辊、针或孔口(孔洞)等。作为一种实例,分配构件可为孔口,其配置成将光固化性组合物的期望部分例如珠直接输送到指甲表面上或者输送到施加器(施加装置)例如刷、推进器或抹刀(其然后用于将光固化性组合物的该部分转移到指甲表面上)。

[0133] 本发明还联想到套组,其包括:包括容器和布置在容器内的光固化性组合物的打包制品,至少一个施加装置,和用于分配、施加和固化光固化性组合物以提供指甲涂层的指南。打包制品可具有前述的分配构件。指南可以指南页形式提供和/或印刷在容纳套组组件(组分)的包装上。

[0134] 本发明方面

[0135] 某些说明性的非限制的发明方面可总结于下:

[0136] 方面1:指甲上的涂层,其中涂层为光固化性组合物的光固化产物,其中光固化性组合物包括:

[0137] a).至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体;

[0138] b).至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物;

[0139] c).至少一种核/壳共聚物的颗粒;和

[0140] d).至少一种光引发剂。

[0141] 方面2:方面1的涂层,其中核/壳共聚物包括包含具有小于0°C的玻璃化转变温度的弹性体聚合物的核和至少一个包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的非弹性体聚合物的壳。

[0142] 方面3:方面1或2的涂层,其中至少一种核/壳共聚物的颗粒悬浮在包括a)和b)的液体基质中。

[0143] 方面4:方面1至3任一项的涂层,其中至少一种核/壳共聚物的颗粒具有25至900nm的平均粒度。

[0144] 方面5:方面1至4任一项的涂层,其中光固化性组合物包括总共0至20重量%的至少一种非反应性溶剂,基于光固化性组合物的重量。

[0145] 方面6:方面1至5任一项的涂层,其中光固化性组合物包括以重量计1至60%、5至55%或10至50%的至少一种核/壳共聚物的颗粒,基于光固化性组合物的总重量。

[0146] 方面7:方面1至6任一项的涂层,其中至少一个壳包括以聚合形式的至少一种选自具有C1-C12烷基链的甲基丙烯酸烷基酯、C6-C12乙烯基芳族有机化合物、丙烯腈及其组合的单体,其中壳任选地为交联的。

[0147] 方面8:方面1至7任一项的涂层,其中至少一个壳包括以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯,其中壳任选地为交联的。

[0148] 方面9:方面1至8任一项的涂层,其中核包括以聚合形式的至少一种选自C4-C12共轭二烯和丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。

[0149] 方面10:方面1至9任一项的涂层,其中核/壳共聚物选自:

[0150] a).包括如下核和壳的核/壳共聚物,所述核包含以聚合形式的丙烯酸丁酯,所述壳包含以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯;和

[0151] b).包括如下核和壳的核/壳共聚物,所述核包含以共聚形式的苯乙烯和丁二烯,所述壳包含以聚合形式的甲基丙烯酸甲酯。

[0152] 方面11:方面1至10任一项的涂层,其中核为核/壳共聚物的总质量的60%至95%质量。

[0153] 方面12:方面1至11任一项的涂层,其中至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体包括至少一种选自甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯的单体。

[0154] 方面13:方面1至12任一项的涂层,其中至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物。

[0155] 方面14:方面1至13任一项的涂层,其中至少一种或多种光引发剂以0.1-5%的总量存在,基于光固化性组合物的总重量。

[0156] 方面15:方面1至14任一项的涂层,其中光固化性组合物具有100至5,000,000cp在25°C的粘度。

[0157] 方面16:方面1至15任一项的涂层,其中光固化性组合物另外包括至少一种不为核/壳共聚物的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0158] 方面17:方面1至16任一项的涂层,其中涂层具有至少15J/m或至少20J/m的在25°C的通过单位面积能量损失度量的冲击强度。

[0159] 方面18:方面1至17任一项的涂层,其中指甲为人的手指甲或脚指甲。

[0160] 方面19:在指甲上形成涂层的方法,其包括如下步骤:

[0161] a) 将光固化性组合物置于指甲表面上;和

[0162] b) 将光固化性组合物暴露于紫外或可见光;

[0163] 其中光固化性组合物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体、至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物、至少一种核/壳共聚物的颗粒和至少一种光引发剂,或者为按照方面1至18任一项的光固化性组合物。

[0164] 方面20:方面19的方法,其中将光固化性组合物置于指甲表面上且形成为连续层,之后光固化。

[0165] 方面21:打包制品,其包括容器和布置在容器内的光固化性组合物,其中打包制品具有能够从容器分配光固化性组合物的分配构件,并且光固化性组合物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体、至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物、至少一种核/壳共聚物的颗粒和至少一种光引发剂,或者为按照方面1至18任一项的光固化性组合物。

[0166] 方面22:方面21的打包制品,其中容器为管、瓶或注射器。

[0167] 方面23:方面21或22的打包制品,其中分配构件为刷、泡沫施加器、棉芯、喷嘴、辊、针或孔口。

[0168] 方面24:套组,其包括:包括容器和布置在容器内的光固化性组合物的打包制品,至少一个施加装置,和用于分配、施加和固化光固化性组合物以提供指甲涂层的指南,其中光固化性组合物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的单体、至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物、至少一种核/壳共聚物的颗粒和至少一种光引发剂,或者为按照方面1至18任一项的光固化性组合物。

[0169] 方面25:方面24的套组,其中至少一个施加装置包括刷、推进器或抹刀的至少一种。

[0170] 在本说明书内,已经以使得能够撰写清楚且简要的说明书的方式描述实施方式,但希望且将意识到,可将实施方式各式各样地组合或分开而不偏离本发明。例如,将意识到,本文中描述的所有优选特征可适用于本文中描述的本发明所有方面。

[0171] 在一些实施方式中,本文中的发明可解释为不包括实质上不影响本发明的基本和新颖特性的任何要素或工艺步骤。另外,在一些实施方式中,本发明可解释为不包括本文中未规定的任何要素或工艺步骤。

[0172] 尽管本文中参考特定实施方式对本发明进行了说明和描述,但希望本发明不受限于所示的细节。而是,在权利要求的范围和等同范畴内且不偏离本发明的情况下可在细节方面进行各种各样的改变。

[0173] 实施例

[0174] 使用表1中列出的组分制备两种基础光固化性组合物(基础配制剂1和2)。列出的量以重量份计。将所有组分(除氨基甲酸酯低聚物外)加入到4盎司琥珀玻璃缸、然后在60°C在辊上混合30分钟。然后将氨基甲酸酯低聚物加入到所述缸且将配制剂进一步在60°C在辊上混合另外1.5小时以得到澄清的粘性溶液。

[0175] 表1.

组分	基础配制剂 1	基础配制剂 2
CN9893 二官能的氨基甲酸酯低聚物(Sartomer)	69.2	-
CN1964 氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物(Sartomer)	-	69.2
SR423A 甲基丙烯酸异冰片酯(Sartomer)	9.1	9.1
SR350 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(Sartomer)	1.7	1.7
甲基丙烯酸羟乙酯	6.2	6.2
甲基丙烯酸羟丙酯	11.2	11.2
TPO-L 氧化磷光引发剂	1.5	1.5
PL-HMPP 酮光引发剂	1.1	1.1

[0177] 将六种不同聚合物粉末以不同百分数(10-40重量%,基于基础配制剂+聚合物粉末的总重量)共混到各基础配制剂1和2中。

[0178] 使用的聚合物粉末为如表2中记载的。Plastistrength[®]、Durastrength[®]和Clearstrength[®]均为Arkema的注册商标。

[0179] 表2.

聚合物粉末	聚合物类型
Plastistrength [®] 580	高分子量丙烯酸类共聚物(非核/壳)
Polymer A	高分子量丙烯酸类共聚物(非核/壳)
Durastrength [®] 200	聚丙烯酸丁酯核, 聚甲基丙烯酸甲酯壳
Durastrength [®] 350	聚丙烯酸丁酯核, 聚甲基丙烯酸甲酯壳
Durastrength [®] 440	基于丙烯酸酯的核/壳共聚物
Clearstrength [®] XT-100	聚丁二烯-共-苯乙烯核, 聚甲基丙烯酸甲酯壳

[0181] 由基础配制剂和聚合物粉末按照下面的工序制备固化性组合物。向Flacktek[®]高速混合机杯加入20g基础配制剂1或基础配制剂2。加入五克规定的聚合物粉末且将混合物以3000RPM高速混合4分钟。在某些情形中获得微浊的低粘度液体,而在其它情形中获得微浊的高粘度凝胶。稠度的差异取决于单体和低聚物量和/或核/壳颗粒的量和类型。

[0182] 使用布氏DV3T锥板粘度计测量所得光固化性组合物各自的粘度。所有测量是使用CPE-52Z锥在25°C对0.5mL样品进行的。测量剪切速率且收集数据并使用Rheocalc软件分析。测量的粘度报告在表3中。以对比方式,发现市售的丙烯酸类指甲构建/造型凝胶产品具有2,500,000cp的粘度。

[0183] 表3.

	固化性组合物	粘度 (cp)
[0184]	80 重量%基础配制剂 1 中的 20 重量% Plastistrength [®] 580	625,800
	80 重量%基础配制剂 1 中的 20 重量% Polymer A	225,000
	80 重量%基础配制剂 2 中的 20 重量% Durastrength [®] 350	385,800
	80 重量%基础配制剂 2 中的 20 重量% Durastrength [®] 440	9,900
	80 重量%基础配制剂 1 中的 20 重量% Durastrength [®] 440	200,000
	80 重量%基础配制剂 2 中的 20 重量% Clearstrength [®] XT-100	6,830
	80 重量%基础配制剂 1 中的 20 重量% Clearstrength [®] XT-100	568,000

[0185] 对光固化性组合物的抗冲试验按照下面的工序进行。将各光固化性组合物的三个样品在60°C烘箱中温热,施加到有机硅模具中,且使用Phoseon LED固化灯以395nm和30fpm固化。将所得固化块料切口且在容许其在50%RH下平衡过夜后测量其冲击强度。使用Zwick/Roell HIT5.5P悬臂梁冲击试验仪测量块料的冲击强度。获得的结果在表4中示出。若使用包含丙烯酸类共聚物(Polymer A)的高分子量聚合物粉末,则冲击强度非常低(8.8J/m)。然而,包含具有类似橡胶的核的核/壳丙烯酸类抗冲改性剂(Durastrength[®] 440)的光固化性组合物展现在固化材料的冲击强度方面增大至两到三倍(19.6和28.7J/m,取决于基础配制剂)。Durastrength[®] 350和Durastrength[®] 440之间的区别为类似橡胶的核的尺寸。使用Durastrength[®] 440实现的冲击强度高于使用Durastrength[®] 350的情况下观察到的冲击强度。在两种基础配制剂中包含Clearstrength[®] XT-100的光固化性组合物在固化后分别具有29.8J/m和39.3J/m的冲击强度。以对比方式,发现市售的丙烯酸类指甲构建/造型凝胶产品当以相同方式固化和测试时具有12.7J/m的平均单位面积能量损失。

[0186] 表4.

[0187]

固化性组合物	单位面积能量损失 (J/m)	平均单位面积能量损失 (J/m)
市售的造型凝胶产品 (对比性)	13.54、13.78、10.76	12.7
80重量%基础配制剂1中的 20重量%Polymer A (对比性)	10.5、7.42、8.33	8.8
80重量%基础配制剂2中的 20重量%Durastrength [®] 350 (发明)	10.85、11.77、7.48	10.0
80重量%基础配制剂2中的 20重量%Durastrength [®] 440 (发明)	21.44、18.43、18.95	19.6
80重量%基础配制剂1中的 20重量%Durastrength [®] 440 (发明)	15.42、42.39、28.54	28.7
80重量%基础配制剂2中的 20重量% Clearstrength [®] XT-100 (发明)	24.54、21.58、32.71、 40.32	29.8
80重量%基础配制剂1中的 20重量% Clearstrength [®] XT-100 (发明)	46.85、38.77、31.76、 39.74	39.3