

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 4/00

C08G 59/68 C09D163/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196297.9

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102623C

[22] 申请日 1997.7.1 [21] 申请号 97196297.9

[30] 优先权

[32] 1996. 7. 12 [33] EP [31] 96810459.6

[86] 国际申请 PCT/EP97/03430 1997.7.1

[87] 国际公布 WO98/02493 英 1998.1.22

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.11

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 L·米瑟韦

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 阳离子光固化配方的固化方法

[57] 摘要

阳离子聚合单体的固化方法，包括将一种含有：(a)至少一种阳离子聚合单体，(b)至少一种含有 SbF_6^- ， PF_6^- 或 BF_4^- 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂，(c)一种颜料，(d)至少一种光敏剂的组合物涂覆到底物上，然后用波长 200 – 600nm 的光进行照射，然后加热进行后固化，该方法的特征是固化配方不变黄。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 阳离子聚合树脂的固化方法,其特征是

将一种含有:

- (a) 至少一种阳离子聚合化合物,
 5 (b) 至少一种含有 SbF_6^- , PF_6^- 或 BF_4^- 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂,
 (c) 一种颜料,
 (d) 至少一种光敏剂,

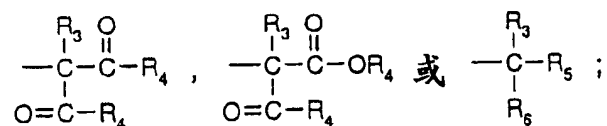
的组合物涂覆到底物上,然后用波长200-600nm的光进行照射,该过程包括暴露于光之后加热处理上述组合物。

- 10 2. 按照权利要求1的方法,其特征是光引发剂(b)是式I或II的化合物:

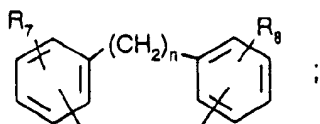


其中

- 15 R_1 和 R_2 每个彼此独立地是未取代或被下述取代基取代的苯基: C_1 - C_{24} 烷基, C_1 - C_{24} 烷氧基, NO_2 , Cl , Br , CN , COOR_3 , SR^3 或 $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_4$ 以及基团:



- 20 或者 R_1 和 R_2 一起表示基团:



n 是0-6的数,

R_3 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基,

- R_4 是 C_1-C_{18} 烷基或苯基,
 R_5 和 R_6 是CN, 或者 R_5 是硝基, R_6 是苯基,
 R_7 和 R_8 每个独立地是另外的 C_1-C_{24} 烷基, C_1-C_{24} 烷氧基, NO_2 , Cl, Br, CN, $COOR_3$, 或 SR_3 , 以及
- 5 M是P, Sb, 或As。
3. 按照权利要求1的方法, 其特征是光引发剂是式I化合物。
4. 按照权利要求2的方法, 其特征是 R_1 和 R_2 每个彼此独立地是未取代或被下述取代基取代的苯基: C_1-C_{24} 烷基, C_1-C_{24} 烷氧基, NO_2 , Cl, Br, CN, $COOR_3$ 或 SR_3 。
- 10 5. 按照权利要求4的方法, 其特征是 R_1 和 R_2 每个彼此独立地是被 C_1-C_{24} 烷基或 C_1-C_{24} 烷氧基取代的苯基。
6. 按照权利要求2的方法, 其特征是M是P。
7. 按照权利要求3的方法, 其特征是在式I中 R_1 和 R_2 是相同的。
8. 按照权利要求1的方法, 其特征是光敏剂(d)选自蒹, 咕吨酮, 二
- 15 苯甲酮和噻吨酮中的化合物。
9. 按照权利要求1的方法, 其特征是组合物中的组份(c)包括白色颜料。
10. 按照权利要求1的方法, 其特征是5%-60%的颜料(c)用于聚合组合物之中。
- 20 11. 按照权利要求1的方法, 其特征是光引发剂(b)是式I化合物, 其中 R_1 和 R_2 是被 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基取代的苯基, M是Sb或P, 颜料(c)是白色颜料, 光敏剂(d)是噻吨酮或三芳基硫鎓盐。
12. 按照权利要求1的方法, 包括于100℃-250℃温度范围进行后固化。
- 25 13. 按照权利要求1的方法, 其特征是组份(a)是脂环族环氧化物或基于双酚A的环氧化物。
14. 一种在两侧涂覆底物的方法, 其中:
底物的一个表面首先用UV-固化涂料涂覆, 涂料包括:
- (a) 至少一种阳离子聚合化合物;
- 30 (b) 至少一种含有 SbF_6^- , PF_6^- 或 BF_4^- 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂;
- (c) 一种颜料; 及
- (d) 至少一种光敏剂,

再用波长200-600nm的光进行辐照,然后用热固化涂料涂覆于第二表面,再进行热固化。

15. 按照权利要求1或14的方法,其特征是底物是铝罐头盒。

16. 使用权利要求1或权利要求14方法涂覆的铝罐头盒。

- 5 17. 由至少一种含有 SbF_6^- , PF_6^- 或 BF_4^- 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂和至少一种光敏剂组成的组合,用于固化同时漂白阳离子聚合变色组合物的用途。

阳离子光固化配方的固化方法

5 本发明涉及固化阳离子可聚合化合物的方法。

在加工过程中需要另外加热(例如热后固化等)的阳离子光固化配方的情形中,光固化层经常变黄。这种情况特别在白色颜料配方中是不希望的。

10 现在惊异地发现,使用特殊的光引发剂,对于阳离子固化UV-固化层在加热期间能够产生漂白效果而不变黄,能够有效地抑制固化层的不希望的变色。另外这种方法所得的固化层具有极好的固化性能。

二芳基碘鎓作为光化学诱导的阳离子聚合的催化剂是公知的。例如EP-A-334056公开了一种涂覆方法,在该方法中,无毒的二芳基碘鎓盐用作以环氧树脂为基础的阳离子可固化的无颜料组合物的光引发剂。
15

EP-A-562897在无颜料组合物中使用带有(五氟苯基)硼酸根阴离子的“鎓盐在无颜料组合物中作为光固化剂。

在 Radtech Europe 95中,A.Carroy特别描述了有颜料体系的光固化。聚合反应的链转移速率决定于阴离子的类型。因之和含有例如
20 SbF₆阴离子的常规硫鎓盐引发剂比较,含有特殊阴离子,特别是含有四(五氟苯基)硼酸根阴离子的碘鎓盐引发剂适合于固化有颜料的体系。由于加入光敏化合物如噻吨酮,进一步提高了上述化合物的效果。

在 Radtech North America '94中,A.Carroy 使用硫鎓盐或碘鎓盐化合物作为引发剂研究了含有很高含量TiO₂的组合物的阳离子光
25 固化作用。结果证明不使用光敏剂时,任何化合物都不能得到满意的结果,但是当使用碘鎓盐时加入光敏剂噻吨酮或蒽衍生物,能够得到满意的固化结果。

在 Radtech North America '94中,E.Donhowe 描述了铝罐头盒的涂覆方法。墨汁和自由基或阳离子聚合的表面清漆首先涂覆在罐头
30 盒的外侧,然后用UV射线固化,罐头盒的内表面用热固化涂料涂覆,随后热固化。

EP-A 667381, EP-A 082602和US 4374963 描述了 UV-交联的环氧树脂组合物。

特别是使用白色辐射-固化配方时,涂料底物经常使被涂覆的表面变暗或变黄,需要一种这种作用尽量低或者全然不发生的配方。

- 5 现在惊异地发现,当使用含有 SbF_6 或 PF_6 阴离子的特殊碘鎓盐光引发剂时,并且在光固化配方(特别是白色颜料的配方)中结合使用光敏化合物时,在固化期间和随后的加热过程中,这种配方不出现任何变黄,代之以发生配方或涂料的漂白作用。

因之本发明涉及阳离子聚合树脂的固化方法,其中,将一种含有:

- 10 (a)至少一种阳离子聚合化合物,
(b)至少一种含有 SbF_6 , PF_6 或 BF_4 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂,
(c)一种颜料,
(d)至少一种光敏剂,

- 的组合物涂覆到底物上,然后用波长200-600nm的光照射,该方法包括
15 暴露于光之后加热处理上述组合物,因此产生配方的漂白作用。

本发明还涉及由至少一种含有 SbF_6 , PF_6 或 BF_4 阴离子的碘鎓盐作为光引发剂和至少一种用于固化的光敏剂和同时漂白着色的阳离子聚合组合物组成的结合的用途。

- 20 用于新的固化方法的组合物包括树脂和化合物(组份(a)),上述化合物能够使用含有烷基或芳基的阳离子或质子进行阳离子聚合反应。典型的实例是环状醚,优选环氧化物以及乙烯基醚和含有羟基的化合物。

- 25 可以使用所有常规的环氧化物,例如芳香族、脂肪族或脂环族的环氧树脂。它们是在分子中含有至少一个,优选含有至少两个环氧基的化合物。典型的实例是缩水甘油醚和脂肪族或脂环族二醇或多元醇[例如乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,一缩乙二醇,聚乙二醇,聚丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷或1,4-二羟甲基环己烷],或2,2-双(4-羟基环己基)丙烷和N,N-双(2-羟乙基)苯胺的 β -甲基缩水甘油醚;二元或多元酚(典型的是间苯二酚),4,4-二羟基苯基-2,2-丙烷,酚醛清漆,或1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷的缩水甘油醚。说明性的的实例
30 是苯基缩水甘油醚,p-叔丁基缩水甘油醚,o-羟甲苯基缩水甘油醚,聚四氢呋喃缩水甘油醚,n-丁基缩水甘油醚,2-乙基己基缩水甘油

醚, C_{12/15}烷基缩水甘油醚, 环己烷二甲醇二缩水甘油醚。另一实例是N-缩水甘油醚化合物, 典型的是亚乙基脲、1, 3-亚丙基脲或5-二甲基乙内酰脲的缩水甘油醚; 或4, 4'-亚甲基-5, 5'-四甲基二乙内酰脲的缩水甘油醚, 或例如三缩水甘油醚异氰脲酸酯。

- 5 其它技术上重要的缩水甘油醚化合物是羧酸(优选二或多元羧酸)的缩水甘油醚酯。典型的实例是琥珀酸, 己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 邻苯二甲酸, 对苯二甲酸, 四氢和六氢邻苯二甲酸, 间苯二甲酸或1, 2, 4-苯三酸, 或二聚脂肪酸的缩水甘油醚酯。

- 10 不是缩水甘油醚化合物的多环氧化物的说明性实例是乙烯基环己烷和二环戊二烯的环氧化物、3-(3', 4'-环氧环己基)-8, 9-环氧-2, 4-二氧-螺-[5, 5]十一烷、3, 4-环氧环己烷羧酸的3' 4'-环氧环己基甲基酯的环氧化物、丁二烯二环氧化物或异戊二烯二环氧化物、环氧化的亚油酸衍生物或环氧化的聚丁二烯。

- 15 其它合适的环氧树脂例如是双酚A和双酚F的环氧树脂, 例如Araldit® GY 250(A), Araldit® GY282(F), Araldit® GY 285(F) (Ciba Specialty Chemicals生产)。

其它合适的阳离子可聚合组份(a)尤其可以在US 4299938和4339567中找到。

- 20 在脂肪族环氧化物中, 具有由10, 12, 14, 和16个碳原子组成的非支链的单官能 α -烯环氧化物是特别合适的。

由于大量不同环氧树脂目前是可以买到的, 按照本发明的固化方法改变黏合剂的性质实质上是可能的。其它变化的可能性是使用各种环氧树脂的混合物以及加入增塑剂和反应稀释剂。

- 25 为了说明它们的应用, 例如当通过喷雾使用时, 环氧树脂可以用溶剂稀释, 但是优选环氧树脂于无溶剂状态下使用, 室温下是粘稠的或固体的树脂可以加热使用。

- 30 可以使用所有常规的乙烯基醚, 例如芳香族, 脂肪族或脂环族的乙烯基醚。它们是在分子中至少有一个, 优选至少有两个乙烯基醚基团的化合物。按照本发明的固化方法, 适于使用的乙烯基醚的典型实例是三亚乙基二醇二乙烯基醚, 1, 4-环己烷二甲醇二乙烯基醚, 4-羟基丁基乙烯基醚, 亚丙基碳酸的丙烯基醚, 十二烷基乙烯基醚, 叔丁基乙烯基醚, 叔戊基乙烯基醚, 环己基乙烯基醚, 2-乙基己基乙烯基醚, 亚乙基二醇

单乙烯基醚, 丁二醇单乙烯基醚, 己二醇单乙烯基醚, 1, 4-环己烷二甲醇单乙烯基醚, 二亚乙基二醇单乙烯基醚, 亚乙基二醇二乙烯基醚, 亚乙基二醇丁基乙烯基醚, 丁二醇-1, 4-二乙烯基醚, 己二醇二乙烯基醚, 二亚乙基二醇二乙烯基醚, 三亚乙基二醇甲基乙烯基醚, 四亚乙基二醇二乙烯基醚, pluriol-E-200-二乙烯基醚, 聚四氢呋喃-290-二乙烯基醚, 三羟甲基丙烷三乙烯基醚, 二亚丙基二醇二乙烯基醚, 十八烷基乙烯基醚, 甲基(4-环己基亚甲基氧乙烯基)戊二酸酯, 和(4-丁氧乙烯基)间苯二甲酸酯。

含羟基化合物的实例是聚酯多元醇, 例如聚己酸内酯或聚酯己二酸酯多元醇, 二醇和聚醚多元醇, 蓖麻油, 羟基官能基的乙烯基和丙烯酸树脂, 纤维素酯, 例如纤维素乙酸酯, 丁酸酯和苯氧基树脂。

另外的阳离子固化配方尤其可以在EP-A-119425中找到。

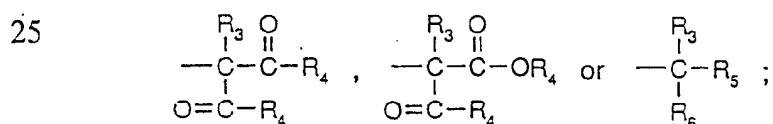
组份(a)优选由脂环族环氧化物或基于双酚A的环氧化物组成。

优选的方法是其中的光引发剂(b)是式I或II的化合物:

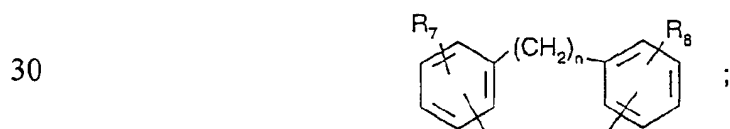


其中

R_1 和 R_2 每个彼此独立地是未取代或被下述取代基取代的苯基: C_1 - C_{24} 烷基, C_1 - C_{24} 烷氧基, NO_2 , Cl, Br, CN, $COOR_3$, SR_3 或 $-OCH_2-CH(OH)-R_4$ 以及基团:



或者 R_1 和 R_2 一起表示基团:



n是0-6,

R₃是氢或C₁-C₁₂烷基,

R₄是C₁-C₁₈烷基或苯基,

R₅和R₆是CN, 或者R₅是硝基, R₆是苯基,

- 5 R₇ 和 R₈ 每个独立地是另外的 C₁-C₂₄ 烷基, C₁-C₂₄ 烷氧基, NO₂, Cl, Br, CN, COOR₃, 或 SR₃, 以及

M是P, Sb, 或As.

- 10 C₁-C₂₄烷基是直链或支链烷基, 典型的是C₁-C₁₂烷基, C₁-C₈烷基, C₁-C₆烷基或C₁-C₄烷基, 典型的实例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 2, 4, 4-三甲基戊基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基, 或二十烷基。C₁-C₁₈烷基和C₁-C₁₂烷基同样是直链或支链的。

- 15 C₁-C₂₄烷氧基是直链或支链基团, 典型的是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 2, 4, 4-三甲基戊氧基, 2-乙基己氧基, 辛氧基, 壬氧基, 癸氧基, 十二烷氧基或二十烷氧基。特别是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 辛氧基, 更优选甲氧基和辛氧基。

- 20 取代的苯基可以在苯环上取代1-5次, 例如1, 2或3次, 特别是1次或2次, 优选1次。

取代的亚苯基可以在苯环上取代1-4次, 例如1, 2或3次, 特别是1次或2次, 优选1次。

- 25 C₁-C₃₀亚烷基和C₁-C₁₄亚烷基是直链或支链基团, 典型的实例是亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 基异亚丙基, 正亚丁基, 仲亚丁基, 异亚丁基, 叔亚丁基, 亚戊基, 亚己基, 亚庚基, 2, 4, 4-三甲基亚戊基, 2-乙基亚己基, 亚辛基, 亚壬基, 亚癸基, 亚十一烷基, 亚十二烷基, 亚十四烷基, 亚十五烷基, 亚十六烷基, 亚十七烷基, 亚十八烷基, 亚十九烷基或亚二十烷基。

- 30 优选的化合物是式I化合物。

其中R₁和R₂是相同的那些化合物也是有兴趣的。

其它有兴趣的式I化合物是其中的 R_1 和 R_2 彼此独立地是苯基的化合物, 苯基是未取代的或是被 C_1-C_{24} 烷基, C_1-C_{24} 烷氧基, NO_2 , Cl, Br, CN, COO_3 或 SR_3 取代的。

其中的 R_1 和 R_2 是 C_1-C_{24} 烷基或 C_1-C_{24} 烷氧基取代的苯基的化合物同
5 样是优选的式I化合物。

特别提及的化合物是其中M是P的式I化合物。

优选的光引发剂是含有 SbF_6 或 PF_6 阴离子, 特别是 PF_6 阴离子的化合物。

式I和II化合物的说明性实例是:

- 10 双(4-己基苯基)碘鎓六氟锑酸盐;
- 双(4-己基苯基)碘鎓六氟磷酸盐;
- (4-己基苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- (4-己基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐;
- 双(4-辛基苯基)碘鎓六氟锑酸盐;
- 15 [4-(2-羟基十四烷氧基)苯基]苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- [4-(2-羟基十二烷氧基)苯基]苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- 双(4-辛基苯基)碘鎓六氟磷酸盐;
- (4-辛基苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- (4-辛基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐;
- 20 双(4-癸基苯基)碘鎓六氟锑酸盐;
- 双(4-癸基苯基)碘鎓六氟磷酸盐;
- (4-癸基苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- (4-癸基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐;
- (4-辛氧基苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- 25 (4-辛氧基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐;
- (2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐;
- (2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐;
- 双(4-己基苯基)碘鎓四氟硼酸盐;
- (4-己基苯基)苯基碘鎓四氟硼酸盐;
- 30 双(4-辛基苯基)碘鎓四氟硼酸盐;
- (4-辛基苯基)苯基碘鎓四氟硼酸盐;
- 双(4-癸基苯基)碘鎓四氟硼酸盐;

双(4-混合C₈-C₁₄烷基)苯基)碘鎓六氟锑酸盐;
(4-癸基苯基)苯基碘鎓四氟硼酸盐;
(4-辛基苯基)苯基碘鎓四氟硼酸盐;
(2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎓四氟硼酸盐;

- 5 双亚苯基碘鎓四氟硼酸盐;
双亚苯基碘鎓六氟磷酸盐;
双亚苯基碘鎓六氟锑酸盐;

式I和II的光引发剂化合物的制备方法对于本领域的技术人员是公知的,并且记载于文献中,尤其式II化合物可以在EP-A-0562897中找到。
10

式I化合物例如能够按照US 4399071和4329300以及DE-A2754853中所述的方法制备。

在本发明方法中光引发剂(b)通常的用量是组合物的0.05%-15%,优选0.1%-5%。

- 15 在该新方法中,可以使用有机和无机颜料,优选使用白色颜料,优选二氧化钛,金红石改性二氧化钛是特别优选的。

依赖于其预期的最终用途,在该新方法中使用的颜料的量为组合物的5%-60%,例如20%-55%,优选40%-50%。

- 20 在该新方法中,热后处理通常于100-250℃进行,例如150-220℃,优选170-210℃进行。

惊异地发现,辐照步骤以后加热聚合组合物可以漂白配方。这一点在现有技术中没有记载,现有技术也没有预见。

因此本发明的新方法可以得到不变黄的固化配方。在白色颜料配方中这一点特别重要,当然漂白作用也在未加颜料的体系中发生。

- 25 新方法也用于涂覆底物的两侧。当例如底物的一侧用上述光固化组合物涂覆和另一侧用热固化涂覆时,使用这种方法特别有利。当涂料热固化时,由于加热,上述漂白效果发生在UV-固化层。当涂覆铝罐头盒时,这种方法是特别有利的。因此本发明还涉及在两侧涂覆底物的方法,其中:

- 30 底物的一个表面首先用UV-固化涂料涂覆,涂料包括:

(a)至少一种阳离子聚合化合物;
(b)至少一种含有SbF₆, PF₆或BF₄阴离子的碘鎓盐作为光引发剂;

除了组份(a), (b), (c)和(d)以外, 本发明方法中还可以加入其它添加剂。这种添加剂是以本领域技术人员公知的常规量加入到组合物中。这种添加剂的典型实例是光稳定剂如UV-吸收剂, 通常是羧苯基苯并三唑, 羧苯基二苯甲酮, 草酸酰胺或羧苯基-s-三唑类, 这些添加剂可以单独使用, 或者加入或不加入立体受阻胺(HALS)的混合物形式使用。

依赖于预期的最终用途, 其它常规添加剂是荧光增白剂, 漂白剂, 填料, 染料, 润湿剂和流动控制剂。

本发明方法也用于其它领域, 例如在彩色印刷, 透明涂料配方, 白色搪瓷中的涂覆材料, 例如用于木材和金属, 例如用于纸, 木材, 金属或塑料的涂料。

本发明的方法能够涂覆各种类型的底物, 例如木材, 纺织品, 纸张, 陶瓷, 玻璃, 塑料如聚酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚烯烃或纤维素乙酸酯(优选以膜的形式)以及金属如Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg或Co及GaAs, Si或二氧化硅, 它们与保护层一起涂覆。

底物可以通过液体配方, 溶液或悬浮液涂覆。溶剂和浓度的选择主要根据组合物的类型和涂覆方法。溶剂应该是惰性的, 例如它和各组份不起化学反应, 涂覆后和干燥后可以除去。合适的溶剂例如是酮类, 醚类或酯类, 例如甲乙酮, 异丁基甲基酮, 环戊酮, 环己酮, N-甲基吡咯烷酮, 二氧六环, 四氢呋喃, 2-甲氧基乙醇, 2-乙氧基乙醇, 1-甲氧基-2-丙醇, 1, 2-二甲氧基乙烷, 乙酸乙酯, 乙酸正丁基酯, 3-乙氧基丙酸乙酯。

配方可以使用已知的涂覆方法均匀地涂覆在底物上, 例如通过旋转涂覆, 浸渍, 刀抹, 幕布涂覆, 刷子涂覆, 喷涂等方法, 尤其是静电喷涂和反相滚筒涂覆。

所用量(层厚)和使用的底物的类型(底物层)依赖于希望使用的领域。层厚通常是约0.1微米直到大于30微米, 例如4-15微米。

本新方法使用的另一领域是金属涂覆, 典型的是涂覆金属板, 管子, 罐头盒, 瓶子盖, 在这种情况下, 合适的底物尤其是金属, 例如铝或马口铁。因此本发明也涉及其中以铝罐盒作为底物的方法及以此新方法涂覆铝罐。

在本新方法中,UV-辐射一般使用波长200-600nm的光进行。合适的辐射光例如太阳光或来自人工光源的光。所用光源包括许多类型的光源。合适的光源是点光源及反光灯系统(灯罩)。典型的实例是碳弧灯,氙弧灯,用金属卤化物涂层的汞灯(中压,高压和低压)(金属卤化物灯),微波激发的金属蒸气灯,激发灯,超激发氙灯,荧光灯,氙丝灯,闪光灯,摄影泛光灯,电子束和X射线。灯和被照射底物之间的距离可根据最终的使用要求和灯的类型及强度改变,例如从2cm到150cm。也可以使用激光光源,例如激发激光。也可以使用可见光范围的激光。

以下实施例更详细地说明本发明。除另外说明以外,实施例、说明书和权利要求中使用的份数或百分数都是重量份或重量百分数。

实施例1

光固化的配方由以下组份制备:

40.9份Araldite® CY 179(脂环族二环氧化物,Ciba Specialty Chemicals 提供);

5.0份 Tone® 0301 (聚己内酯三醇,链转移剂,UCC提供);

2.0份 二丙二醇;

35.0份R-TC2®(二氧化钛,金红石型,Tioxide提供);

1.5%的(4-辛氧苯基)苯基碘鎓六氟锑酸盐和0.5%的Quantacure® ITX(异丙基噻吨酮,Octel Chemicals提供)加入到上述配方中。使用24微米的螺旋涂板器将组合物样品涂覆到300微米厚的铝板上。使用120W/cm的Fusion V 灯进行辐照固化。试样以10m/min 的速度在传送带上通过灯。该方法得到无粘性的表面,即轻轻用手指接触表面不留下指纹。按照ASTM D1925-70(YI)测定的黄色指数是2.4。试样然后在循环空气烘箱中于180℃进行后固化5分钟。再测定黄色指数是-1.8,证明固化表面显著被漂白。

实施例2

光固化的配方由以下组份制备:

75.00份Araldite® CY 179(脂环族二环氧化物,Ciba Specialty Chemicals 提供);

15.00份 Araldite® GY 250(双酚A的二缩水甘油醚,Ciba Specialty Chemicals 提供);

10.00份Tone® 0301 (聚己内酯三醇,链转移剂,UCC提供);

0.25份 Byk® 307 (增加表面平滑和润湿性的试剂, Byk Mallinckrodt 提供)

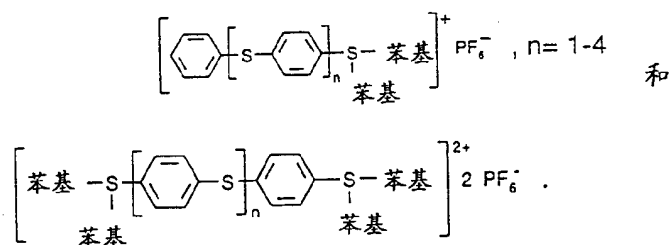
72.0份R-TC2(二氧化钛, 金红石型, Tioxide提供);

1.5%的(4-辛氧苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐和0.5%的Quantacure
 5 ITX®(异丙基噻吨酮, Octel Chemicals提供)加入到上述配方中。使用
 12微米的螺旋涂板器将组合物样品涂覆到300微米厚的铝板上。使用
 120W/cm的Fusion D 灯进行辐照固化, 试样以25m/min 的速度在传送
 带上通过灯。该方法得到无粘性的表面, 即轻轻用手指接触表面不留下
 指纹。按照ASTM D1925-70(YI)测定的黄色指数是3.0。试样然后在循
 10 环空气烘箱中于180℃进行后固化5分钟, 再测定黄色指数是-1.0, 证明
 固化表面显著被漂白。

实施例3

2.0%的(4-辛氧苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐和6.0%的Cyracure®
 UVI 6990*(50%三芳基硫鎓六氟磷酸盐于亚丙基碳酸酯中的混合
 15 物, UCC提供)加入到实施例2的配方中。使用12微米的螺旋涂板器将组
 合物的试样涂覆到300微米厚的铝板上。使用120W/cm的Fusion V 灯
 进行辐照固化, 试样以12.5m/min的速度在传送带上通过灯。该方法得
 到无粘性的表面, 即轻轻用手指接触表面不留下指纹。按照ASTM
 D1925-70(YI)测定的黄色指数是5.0。试样然后在循环空气烘箱中于
 20 180℃进行后固化5分钟。再测定黄色指数是-2.0, 证明固化表面显著被
 漂白。

Cyracure UVI 6990是下述混合物:



实施例4

光固化的配方由以下组份制备:

60.00 份 Araldite[®] GY 250(双酚 A 的二缩水甘油醚,Ciba Specialty Chemicals 提供);

5 30.00份苯基缩水甘油醚

10.00份Tone[®] 0301 (聚己内酯三醇,链转移剂,UCC提供);

0.25 份 Byk[®] 307 (增加表面平滑和润湿性的试剂,Byk Mallinckrodt 提供)

72.0份R-TC2[®](二氧化钛,金红石型,Tioxide提供);

10 1.5%的(4-辛氧苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐和0.5%的Quantacure[®] ITX(异丙基噻吨酮,Octel Chemicals提供)加入到上述配方中。使用12微米的螺旋涂板器将组合物的试样涂覆到300微米厚的铝板上。使用120W/cm的Fusion V 灯进行辐照固化,试样以5m/min 的速度在传送带上通过灯。该方法得到无粘性的表面,即轻轻用手指接触表面不留下指纹。
15 按照ASTM D1925-70(YI)测定的黄色指数是-3.0。试样然后在循环空气烘箱中于180℃进行后固化5分钟,再测定黄色指数是-2.3,证明固化表面显著被漂白。

实施例5

20 重复实施例4的方法,但是使用1.5%的(4-癸基苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐代替(4-辛氧苯基)苯基碘鎓六氟磷酸盐。

热固化之前配方的黄色指数是-3.0,由于漂白作用,热固化后黄色指数是-2.5。