[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C09D133/06
C09D 5/03 C09D 5/02
C09D 4/06

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97192821.5

[43]公开日 1999年3月31日

[11]公开号 CN 1212721A

[22]申请日 97.1.2 [21]申请号 97192821.5
[30]优先权
[32]96.1.4 [33]DE [31]19600154.4
[86]国际申请 PCT/EP97/00003 97.1.2
[87]国际公布 WO97/25385 德 97.7.17
[85]进入国家阶段日期 98.9.4
[71]申请人 BASF公司
地址 联邦德国路德维希港
[72]发明人 R·布鲁姆 E·贝克
P·克勒

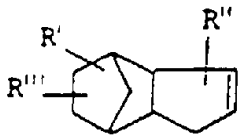
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红 温宏艳

权利要求书3页 说明书28页 附图页数0页

[54]发明名称 辐照可固化涂料

[57]摘要

本发明涉及由熔体、溶液或分散液加工成辐照可固化的涂料，作为粘合剂，它含有由(a)和(b)组成的共聚物，(a)至少为通式(Ⅰ)或(Ⅱ)的一个单体，通式(Ⅰ)为$CH_2=C(R^1)-COOR^2$，其中R^1=H或CH_3或C_2H_5和R^2=H，C_nH_{2n+1}，n=1至30，为一脂环族，芳脂(肪)族或杂环族的基团，为一羟烷基，烷氧基烷基，缩水甘油基或氨烷基，通式(Ⅱ)为$CH_2=C(R^1)-CO-NR^3R^4$，其中R^1=H或CH_3，R^3和R^4相互间可相同或不同，为H，CH_2OH，C_nH_{2n+1}，n=1至30或为CH_2OR^5，其中$R^5=C_mH_{2m+1}$，m=1至12，(b)至少为一可共聚的、烯基不饱和的通式为(A)的一个有机化合物，其中R′和R″相互间可相同或不同，为H或C_pH_{2p+1}，其中p=1至6，为环烷基，芳基或芳烷基，而R‴为一丙烯酰基，甲基丙烯酰基，乙基丙烯酰基或肉桂酰基，此处这些化合物部分地可通过一个或多个其它的与(a)和(b)不同的可共聚的烯基不饱和有机化合物代替。



(A)

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1．由熔体、溶液或分散体加工成的辐照可固化的涂料，其特征在于，作为粘合剂，它含有a）b）c）的共聚物：

a）至少一种通式（Ⅰ）或（Ⅱ）的单体

通式（Ⅰ）为

$$CH_2 = C(R^1) - CO - OR^2 \qquad (Ⅰ)$$

其中 R^1 = H，或 CH_3 或 C_2H_5 和

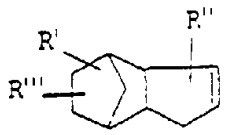
R^2 = H，C_nH_{2n+1} 其中 n = 1 至 30，脂环族、芳脂族或杂环族的基团，羟烷基，烷氧基烷基，缩水甘油基或氨烷基，

通式（Ⅱ）为

$$CH_2 = C(R^1) - CO - NR^3R^4 \qquad (Ⅱ)$$

其中 R^1 = H 或 CH_3，此处 R^3 和 R^4 相互间可相同或不同，为 H，CH_2OH，C_nH_{2n+1}，而 n = 1 至 30 或 CH_2OR^5，$R^5 = C_mH_{2m+1}$，m = 1 至 12，

（b）至少一种通式（A）的有机化合物



(A)

其中

R′和 R″相互间可相同或不同，为 H 或 C_1 - 至 C_6 烷基、环烷基、芳基或芳烷基而

R‴为丙烯酰基　，甲基丙烯酰基，乙基丙烯酰基或肉桂酰基，

以及如需要

c）其它的与（a）和（b）不同的可共聚的烯基不饱和有机化合物，或者粘合剂是由这些共聚物组成的。

2．按权利要求 1 的辐照可固化涂料，其特征在于，作为粘合剂使用的共聚物作为组分（b）含有至少一种聚合形式的选自

丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

甲基丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

乙基丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和

肉桂酸二氢二环戊二烯基酯中的有机化合物。

3．按权利要求1或2的辐照可固化涂料，其特征在于，共聚物中作为组分（a）全部或部分地含有至少一种聚合形式的下述化合物：丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸异冰片酯，乙基丙烯酸异冰片酯，肉桂酸异冰片酯，丙烯酸金刚烷酯，甲基丙烯酸金刚烷酯，乙基丙烯酸金刚烷酯和肉桂酸金刚烷酯或丙烯酸－或甲基丙烯酸（环）烷酯，烷基中为1至10个碳原子，以及它们与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸的混合物。

4．按权利要求1至3之一的辐照可固化涂料，其特征在于，共聚物中作为组分（c）为聚合的苯乙烯、4－叔丁基苯乙烯和/或1－甲基苯乙烯。

5．按权利要求1至4之一的辐照可固化涂料，其特征在于，在共聚物中还包含至少一种聚合形式的可进行共聚的、烯基不饱和化合物（d），它在三重激发态能夺氢，其聚合含量以组分（a）（b）（c）和（d）总量为基础计为5至70重量%，此处优选为一芳族或部分芳族的酮衍生物或为噻吨酮结构体。

6．按权利要求1至4之一的辐照可固化涂料，其特征在于，在光照前向其中加入具有夺氢能力的光引发剂或光引发剂混合物。

7．按权利要求1至6之一的辐照可固化涂料，其特征在于，它除了含有聚合的内部紫外线光引发剂或夺氢光引发剂以外，还要再加入α－间隔基型的紫外线光引发剂和有时还附加含有常用的紫外光稳定剂。

8．按权利要求1至7之一的辐照可固化涂料用于表面涂布时，其特征在于，聚合物以溶液形式以常用的涂漆技术施于表面，并通过高能量的辐照，优选用紫外光进行交联，此溶剂在辐照前或辐照后用加热或吹扫的方式除去，或者不用溶剂共聚物作为熔体用已知的涂漆技术施于表面，用高能量辐照，优选用紫外光引发交联，或者其中共聚物与烯基不饱和的单体、齐聚物或聚合物进行混合。

9．按权利要求1至8之一的辐照可固化涂料，其特征在于，共聚物含有C－C－双键。

10．按权利要求1至9之一的辐照可固化涂料，其特征在于，除了经物料（c）和（d）紫外线交联之外，还同时采用其它已知的交联机理。

说　明　书

辐照可固化涂料

本发明涉及由熔体、溶液或分散体加工的辐照可固化的涂料和它们在表面涂层上的应用。

涂料的粘合剂已知为交联的，也可以是非交联的聚合物，可应用在耐候性、耐划刮性、防腐蚀性、弹性和光泽持久性等要求高的方面，如汽车涂料只能采用交联体系，非交联体系难以满足这种要求。

涂料聚合物的交联已知有各种不同的机理，其中主要是聚合物的涂料粘合剂自身与一附加的交联剂进行热初始反应，作为这种热活化交联反应的实例可以列举有聚合在其中的环氧基与二羧酸酐如邻苯二甲酸酐的反应（参照 US - A - 3919347）或聚合在其中的羟基与嵌段的异氰酸酯或三聚氰胺树脂的反应。

此外，还已知自发的化学反应作为交联原理，例如经过游离的异氰酸酯与对异氰酸酯类有反应活性的基如羟基或氨基的反应，这种体系要求两种组分要分别贮存，以防止它们过早地预先起反应。

通过紫外光或者其它能量高的射线对某些适当的原料进行辐照诱发交联用于涂料固化也是熟知的，通常是用于含有烯基双键的原料体系中，辐照时加在其中的光引发剂生成游离基，后者引发了双键的自由基链聚合。

另一已知的聚合物辐照交联的途径是在前一步原料中的一定的化学基团在辐照条件下能夺氢原子，这时它们自己本身既可成为游离基，或在氢原子给予体上也可生成游离基，在预备阶段，通过游离基结合进行交联，这一原理大多是在聚合物的预备阶段加入了两种能生成游离基的基团，但也熟知有这样体系，以光引发剂的形式将能生成游离基的基团混入，它们大多为氢原子摄取体，已知的例如有二苯甲酮或具有类似结构的化合物。

这种夺氢的原理例如在专利公开 EP - A - 0346734，EP - A - 0367054，EP - A - 0377199，EP - A - 0395990，EP - A - 0417564，EP - A - 0448741，EP - A - 0458164 和 EP - A - 0486897 中在制造紫外线交联的粘接剂，尤其是韧性粘接剂时被采用过。

在 EP - A - 0134752，EP - A - 0132221，US - A - 5087644 和 US - A - 5284734 中这一原理用于具有光作用结构的聚酰亚胺中。

US - A - 3926639 涉及到高聚物化合物中加有二苯甲酮羧酸类衍生的光引发剂，这就是，如果其中含有双键时，可用光交联剂或者也可以使用例如丙烯酸系列不饱和的物质如三丙烯酸季戊四（醇）酯这样的聚合物光引发剂，在这里没有提到夺氢作为交联原理。

US - A - 4129488 和 US - A - 4163810 都提到紫外线交联的烯基不饱和聚合物的粉末涂料，在其中往往也在聚合物上含有化学结合的光引发剂，此时聚合物则是按一专用的方框图流程制备的，但在这里也没有提到夺氢作为主要的无双键涂料的交联原理。

在 EP - A - 0237312 中描述了用烯基不饱和物料制造辐照可交联的印刷电路板，为了改进粘附性其中含有双环戊二烯状结构的组分，此时交联是在烯基双键上实现的，对无双键涂料的以夺氢为交联原理在这里也未曾提出过。

在专利公开 GB - A - 2010248，DE - A - 2541641，DE - A - 2635122，DE - A - 2635123，DE - A - 2641662，DE - A - 2757375 和 DE - A - 2757420 中涉及到印刷油墨的辐照可固化的粘合剂，在此也同时使用于环戊二烯树脂，在所有情况下，其辐照交联性是通过引入游离基可聚合的双键，一般情况下是用丙烯酰基双键来实现的，在这里从未提到经夺氢对无双键体系的交联。

一般情况下这种对健康有害的含有双键组成体系操作处理大都存在些问题，在加工应用时必须要采用昂贵的防护措施，此外，这类体系也都有熟知的涂层表面氧的抑制问题。

上述的无双键、经夺氢可交联体系的原理涉及到粘接剂，特别是韧性粘接剂，这类粘接剂无需高的交联密度，而对于涂层，特别是在气候影响条件下应用时，为达到所需的耐牢性能，则必需要有高交联密度，而用上述无双键体系时都无法满足这一要求。

本发明开创了对无双键通过夺氢原理可交联涂料的方法，它具有高的辐照灵敏性和达到涂漆高稳定性。

在本发明的思路中“无双键”的概念是指不含有用紫外线可交联的，通常经烯基、特别是丙烯酰基或乙烯基双键通过聚合达到交联的物质的

体系，基于此，由丙烯酸酯单体或齐聚体一类构成的反应活性稀释剂则被排除在外，其它还有聚丙烯酸聚氨酯或丙烯酸环氧化物。

按本发明的涂料粘合剂当然也可以含有如芳脂（肪）族、杂环族或芳香族化合物所含的双键，如经聚合的苯乙烯或乙烯基甲苯。

本发明的目的是由熔体、溶液或分散液加工成辐照可固化的涂料，它的特征在于，它是含有a）b）c）的共聚物作为粘合剂。其中

a）至少一种通式（I）的单体或通式（II）的单体

$$CH_2 = C(R^1) - CO - OR^2 \qquad (I)$$

其中 R^1 = H 或 CH_3 或 C_2H_5 和

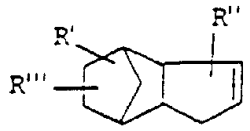
R^2 = H，C_nH_{2n+1} 而 n = 1 至 30，脂环族，芳脂族或杂环族基团，羟烷基，烷氧烷基，缩水甘油基或氨烷基，

$$CH_2 = C(R^1) - CO - NR^3R^4 \qquad (II)$$

其中 R^1 = H 或 CH_3，而此处 R^3 和 R^4 相互间可相同或不同，为 H，CH_2OH，C_nH_{2n+1}，n = 1 至 30 或 CH_2OR^5，其中 $R^5 = C_mH_{2m+1}$，m = 1 至 12，

和

（b）至少一种通式（A）的有机化合物



(A)

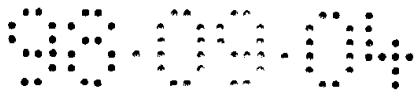
其中 R′和 R″为 H 或 C_1 至 C_6 - 烷基或环烷基，芳基或芳烷基和

R‴为丙烯酰基，甲基丙烯酰基，乙基丙烯酰基或肉桂酰基，即来自丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸和肉桂酸的酯类，

以及可能地

c）其它与（a）和（b）是不同的，能共聚的，烯基不饱和的有机化合物，

或者粘合剂是由这些共聚物组成的。



按本发明待加工的共聚物或者含有能进行聚合的，在三重激发态（im triplettangeregten Zustand）具有夺氢能力的化合物作为内部光交联剂或者用外加的能进行夺氢的光引发剂或者它既含有经共聚的也含有外加的光引发剂。

本发明优选的实施方式也可以是作为组分（a）的共聚物，全部或部分地至少含有聚合的丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、乙基丙烯酸异冰片酯、肉桂酸异冰片酯、丙烯酸金刚（烷）酯、甲基丙烯酸金刚（烷）酯、乙基丙烯酸金刚（烷）酯，即共聚物中作为组分（a）含有丙烯酸－或甲基丙烯酸环烷基酯，烷基中含有1至10个碳原子，或它们与甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸聚合的混合物。

如果在共聚物中有苯乙烯、4－叔丁基苯乙烯和/或1－甲基苯乙烯作为组分（c）聚合在其中时是有益的。

本发明另一优选实施方式为辐照可固化的粘合剂至少还附加有在三重激发态能够夺氢的烯基不饱和化合物（d）聚合在其中，它在共聚物中的含量，以聚合的组合（a）（b）（c）和（d）总量为基础，为5至70重量%。

组分（d）优选是从一芳化的或部分芳化的酮衍生的，最佳为二苯甲酮类或它们的衍生物或者是噻吨酮结构。

按本发明的涂料除聚合在其中的内部紫外线光引发剂或者夺氢的光引发剂之外，还可附加含有其它α－间隔基型的紫外光引发剂。

按本发明的辐照可固化的涂料既可以是无溶剂的熔体，也可是作为其溶液或分散液，通常的施工技术用于表面涂漆，有时也可以是与烯基不饱和单体，齐聚物或聚合物物料的混合物采用高能射线，优选为紫外线进行交联，如在有溶剂存在的情况下可在辐照前或辐照后通过加热或排风将溶剂除去。

对按本发明的辐照可固化涂料所加的共聚物的结构组分有关细节分述如下：

按本发明所用的共聚物包含下列组分

a）至少有通式I或通式II的一个单体聚合在其中，通式I为

$$CH_2 = C(R^1) - CO - OR^2 \qquad (I)$$

其中 $R^1 = H$，CH_3 或 C_2H_5 和

R^2 = H，C_nH_{2n+1}，n = 1 至 30，脂环族，芳香族，芳脂族或杂环族基团，羟烷基，例如在羟烷基中有 1 至 4 个碳原子，烷氧基烷基，例如在烷氧基中有 1 至 4C - 原子和在烷基中有 1 至 4 个 C - 原子，缩水甘油基或氨烷基，例如有 1 至 4 个 C - 原子。

或通式（II）为

$$CH_2 = C(R^1) - CO - NR^3R^4 \qquad (II)$$

其中 R^1 = H 或 CH_3 和

此处的 R^3 和 R^4 相互间可相同或不同，为 H，CH_2OH，C_nH_{2n+1}，n = 1 至 30 或 CH_2OR^5，其中 R^5 = C_mH_{2m+1}，m = 1 至 12。

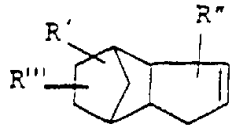
适宜作为（a）组分的有丙烯酸、（甲基）丙烯酸与脂肪族的、脂环族的、芳脂族的和芳香族的醇形成的酯类，醇的碳数为 1 至 30，优选为 1 至 20 碳原子，例如（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯，（甲基）丙烯酸丙酯，（甲基）丙烯酸异丙酯，（甲基）丙烯酸正丁酯，（甲基）丙烯酸异丁酯，（甲基）丙烯酸叔丁酯，（甲基）丙烯酸戊酯，（甲基）丙烯酸异戊酯，（甲基）丙烯酸己酯，（甲基）丙烯酸 2 - 乙基己酯，（甲基）丙烯酸癸酯，（甲基）丙烯酸十一（烷）酯，（甲基）丙烯酸十二（烷）酯，（甲基）丙烯酸十三（烷）酯，（甲基）丙烯酸环己酯，（甲基）丙烯酸甲环己酯，（甲基）丙烯酸苄酯，（甲基）丙烯酸苯氧乙基酯，（甲基）丙烯酸四氢糠（基）酯，（甲基）丙烯酸糠（基）酯和 3 - 苯基丙烯酸酯以及其不同异构体的酯，例如肉桂酸甲酯，肉桂酸乙酯，肉桂酸丁酯，肉桂酸苄酯，肉桂酸环己酯，肉桂酸异戊酯，肉桂酸四氢糠酯，肉桂酸糠酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，羟甲基丙烯酰胺，羟甲基甲基丙烯酰胺，通式（II）适宜的化合物例如有甲基丙烯酰胺如丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，3 - 苯基丙烯酰胺，（甲基）丙烯酸羟烷酯如乙基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，丁基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，醚基 -（甲基）丙烯酸酯如甲氧基乙基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，乙氧基乙基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，丁氧基乙基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，苯氧基乙基乙二醇单（甲基）丙烯酸酯，丙烯酸缩水甘油酯，（甲基）丙烯酸缩水甘油酯以及氨基（甲基）丙烯酸酯如 2 - 氨基乙基（甲基）丙烯酸酯。

单体（a），除双键外，还带有另外的功能基团，可以利用这样的

单体（ a ）进行另外的热活化交联反应，其用量为单体（ a ）的 1 至 60% 的份额。一般情况下加入的量不占主要部分，它能起到改善涂料的粘附性、化学稳定性、流动性和表面平整性的作用。 3 - 苯基丙烯酸的衍生物作为嵌入结构中的稳定剂能进一步改进涂漆的耐候性。

组分（ a ）可按本发明加到共聚物中，其用量以聚合的组合 (a) + (b) + (c)总量为基础，通常为 10 至 90 %，优选为 40 至 60 重量%。

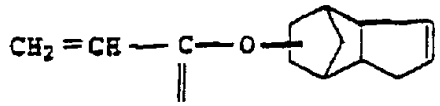
按本发明的组分（ b ）是指能进行共聚的通式（ A ）的烯基不饱和的有机化合物。

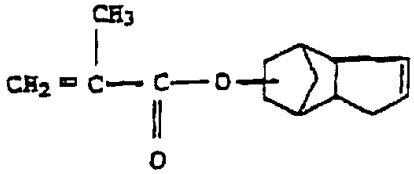


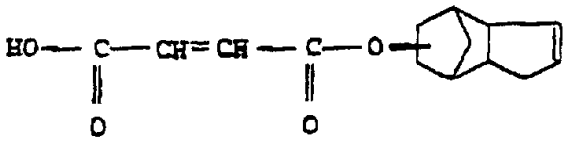
(A)

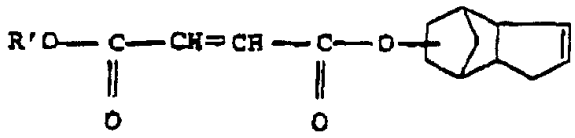
其中 R′和 R″相互间可相同或不同，为 H， C_pH_{2p+1}， p = 1 至 6，环烷基，例如有 5 或 6 个 C - 原子，芳基，例如苯基或芳烷基，例如有 7 至 9 个 C - 原子的，例如苄基或苯氧烷基和为丙烯酰基，甲基丙烯酰基，乙基丙烯酰基或肉桂酰基或者也可为由马来酸，富马酸或巴豆酸衍生的基团，此处这些化合物可部分地通过一个或多个其它不同于（ a ）的可进行共聚的烯基不饱和化合物代替。

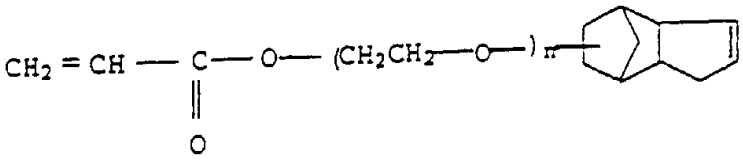
通式（ A ）化合物的实例有:



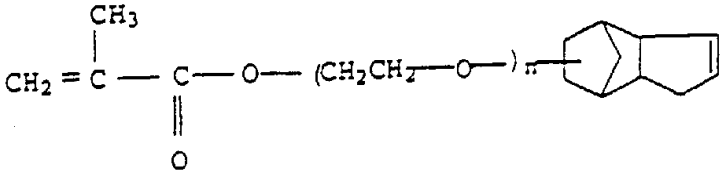








而 n = 1-8



而 n = 1-8

通过通式（ A ）化合物的共同使用，使涂料的光敏性意外地获得极大的提高。

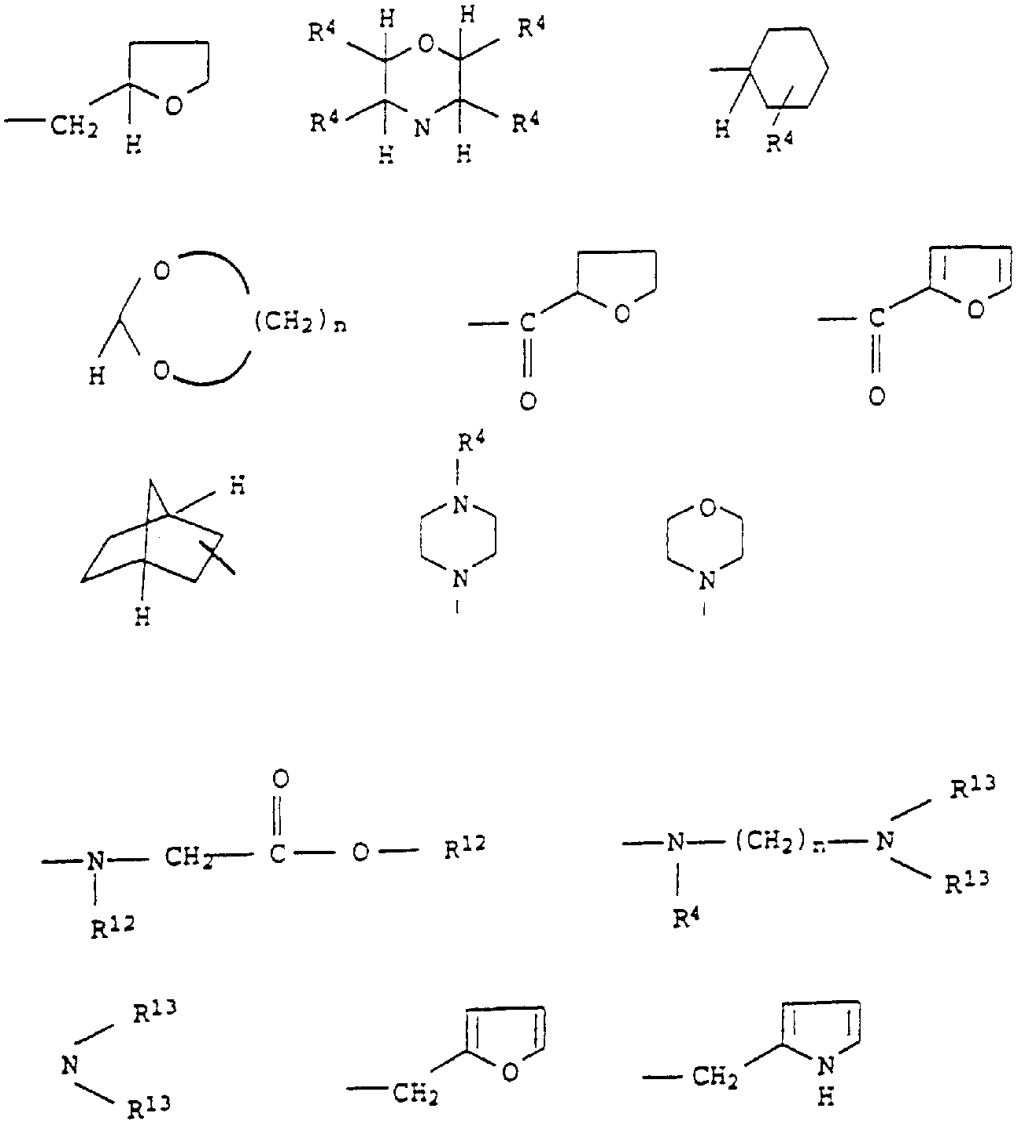
作为组分（ b ）适宜的化合物还有乙基丙烯酸二氢二环戊二烯基（ dihydrodicyclopentadienyl ）酯和肉桂酸二氢二环戊二烯基酯，同样能与部分丙烯酸酯进行共聚的由二环戊二烯，马来酸酐和水形成的加成物以及这些加成物与单功能或多功能醇形成的酯也是有意义的。

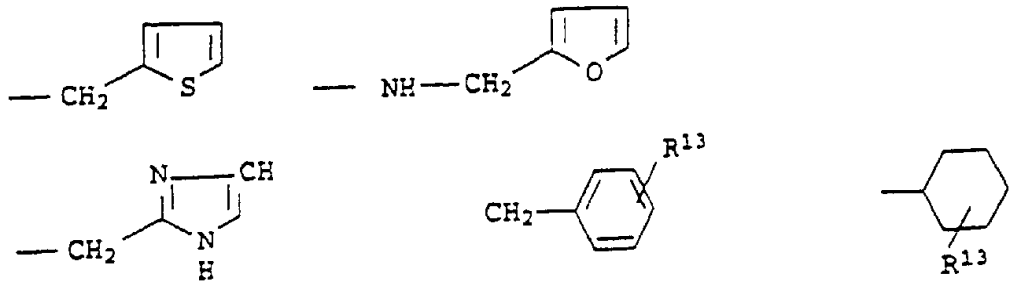
组分（ b ）在按本发明加入的共聚物中的量，以聚合的组分(a) + (b) + (c)的总量为基础通常为 2 至 90 %，优选为 10 至 40 重量%。

作为组分（ c ）往往加入与组分（ a ）和（ b ）不同的也可进行共聚的烯基不饱和的有机化合物，适宜的是能自由基聚合的，特别是能与组分（ a ）进行自由基共聚的单体如苯乙烯，1 - 甲基苯乙烯，4 - 叔丁基 - 苯乙烯，2 - 氯苯乙烯，带有 2 至 20 个碳原子的脂肪酸的乙烯基酯如醋酸乙烯，丙酸乙烯，带有 2 至 20 个碳原子的醇的乙烯基醚，如乙烯基异丁基醚。其它还有氯乙烯，偏氯乙烯，乙烯基烷基酮，双烯如丁二烯和异戊二烯以及马来酸和巴豆酸的酯。有时还可同时使用适宜的单体有环状的乙烯基化合物，如乙烯基吡啶，2 - 甲基 - 1 - 乙烯基咪唑，1 - 乙烯基咪唑，5 - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基吡咯烷酮，烯丙基不饱和单体也可以采用，例如烯丙醇，烯丙基烷基酯，邻苯二甲酸单烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯，此外，还可用丙烯醛和甲基丙烯醛以及可聚合的异氰酸酯。

组分（ c ）在按本发明加入到共聚物中的量，以聚合的组分（ a ）+（ b ）+（ c ）总量为基础为 5 至 80，优选为 10 至 40 重量%。

在组分（ a ）或也包括（ b ）中带有极易可摄取的氢原子，它们有着特殊的意义，尤其是下述基团的单体，如有 3 至 12 个 C - 原子的异烷基，如异丙基、异丁基或乙基己基，有 3 至 12 个 C - 原子的氨基异烷基如二异丙基氨基乙基，N - 异丁基异丙基氨烷基，有 5 至 8 个 C - 原子的环异烷基如甲基环己基，异丙基环己基，环烷基，糠基和四氢糠基，还有糠基，四氢糠基，p - 蓋基，萜品基和百里酚基或下述各式的基团：





其中

n = 2 或 3

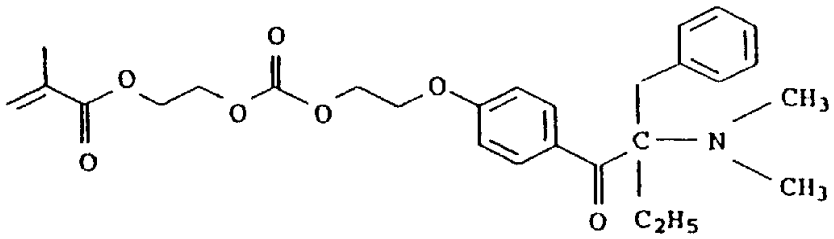
和

R^{12} = H，有 1 至 15 碳原子的直链烷基，1 至 15 碳原子的支链烷基，通过卤素如 Cl，F，Br 取代了的直链或支链烷基如 $-C(CF_3)$或异丙基，

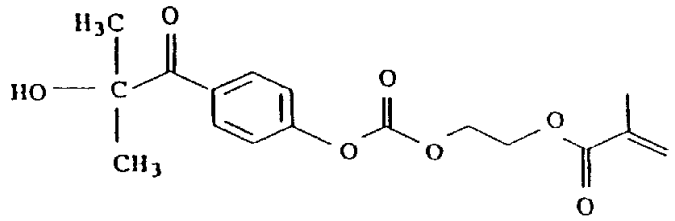
R^{13} = 有 1 至 15 碳原子的烷基如异丙基，异丁基或异戊基，芳基如异戊基苯基，通过卤素如 F，Cl 或 Br 取代的有 1 至 15 碳原子的烷基，通过卤素如 F，Cl，Br 取代的芳基。

用这类单体同样可提高按本发明的涂料的光敏性。

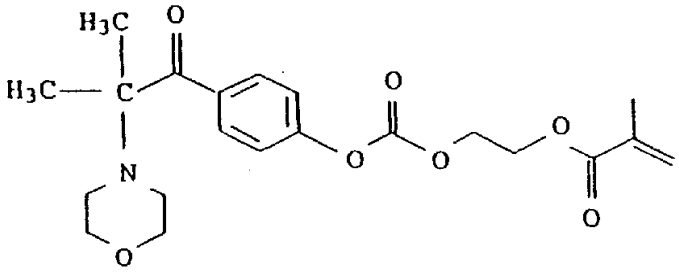
组分（d）为可共聚的烯基不饱和的，聚合之前或之后在三重激发态具有夺氢能力的芳基或部分芳基化合物，尤其是那些由芳香族的或部分芳香族衍生的酮类或者具有噻吨酮结构的物质，二苯甲酮类衍生物是适用的，特别适宜的有下述结构式的物质:



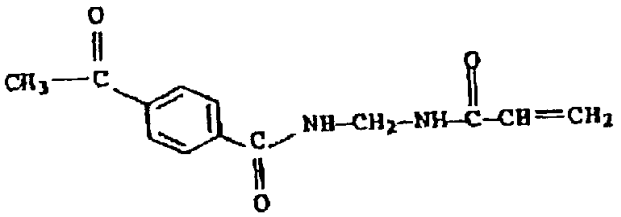
(III)



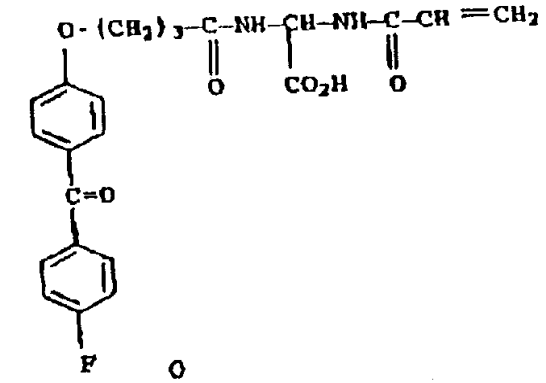
(IV)



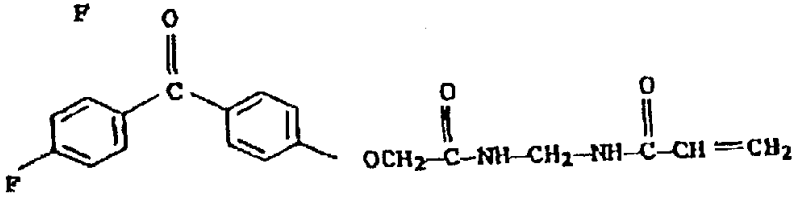
(V)



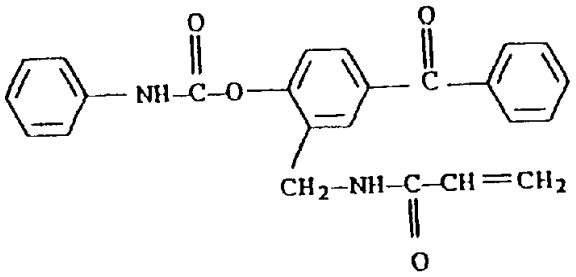
(VI)



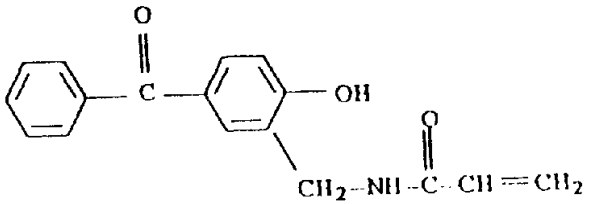
(VII)



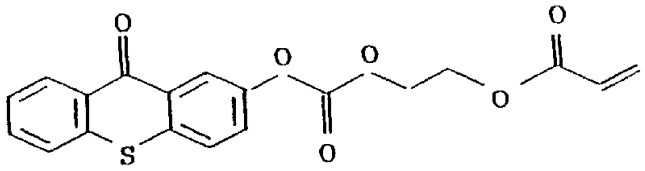
(VIII)



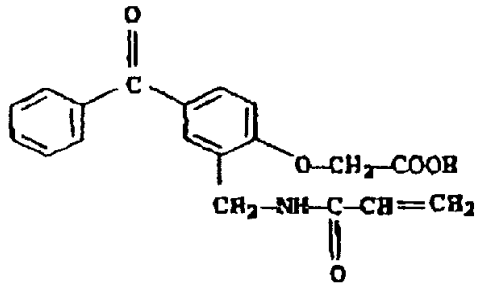
(IX)



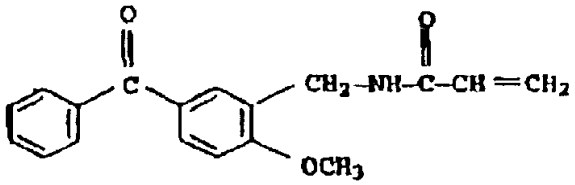
(X)



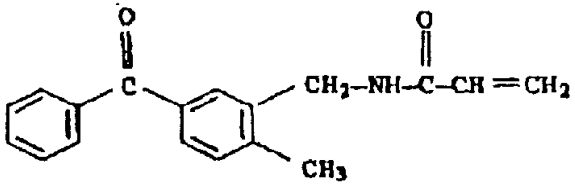
(XI)



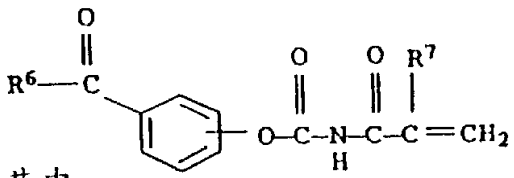
(XII)



(XIII)



(XIV)

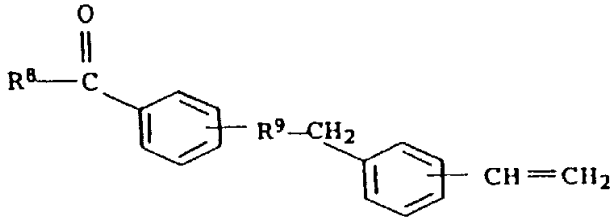


(XV)

其中

R^6代表 $-CH_3$或 $-C_6H_5$，

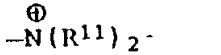
R^7代表 -H 或 $-CH_3$



(XVI)

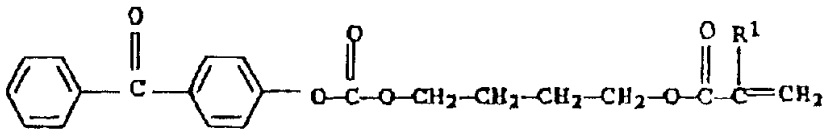
其中

R^8代表 $-C_nH_{2n+1}$， n = 1 至 3，或 $-C_6H_5$

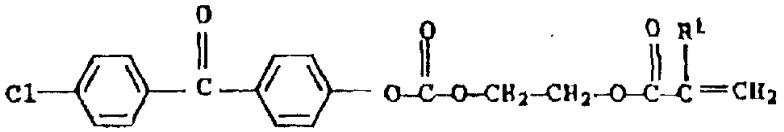
R^9为 -O-  或 

R^{10}为 -H 或$-C_nH_{2n+1}$，其中 n = 1 - 8 及

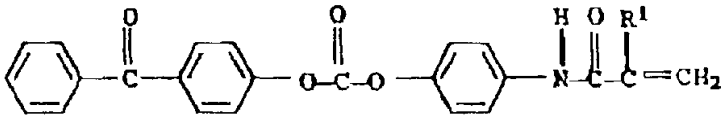
R^{11}为 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n = 1 - 4



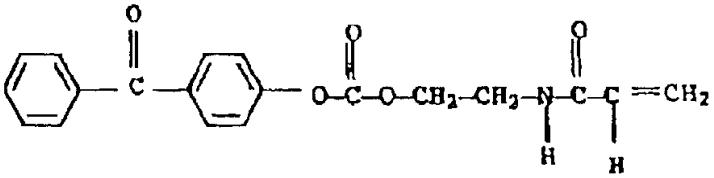
(XVII)



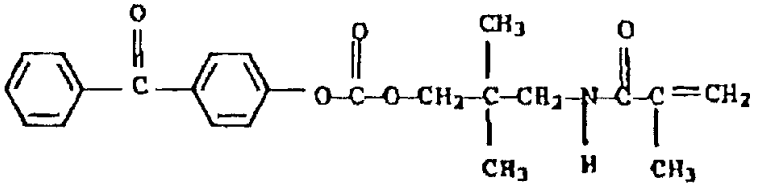
(XVIII)



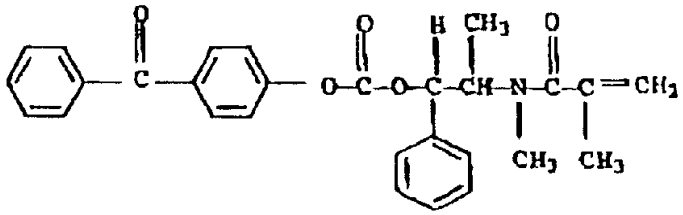
(XIX)



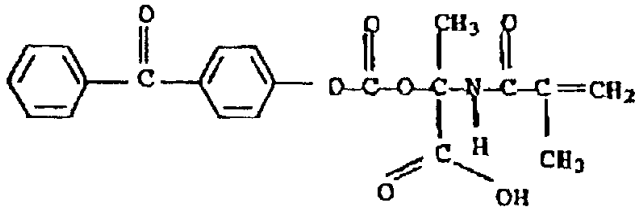
(XX)



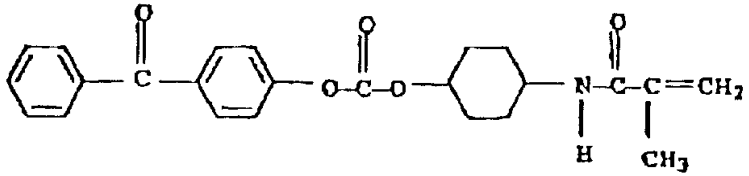
(XXI)



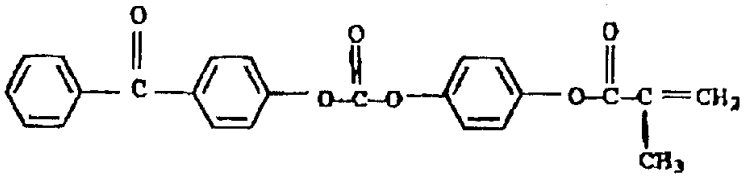
(XXII)



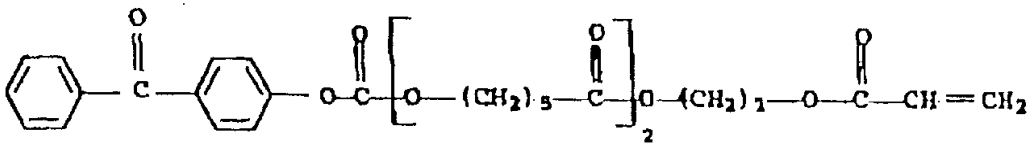
(XXIII)



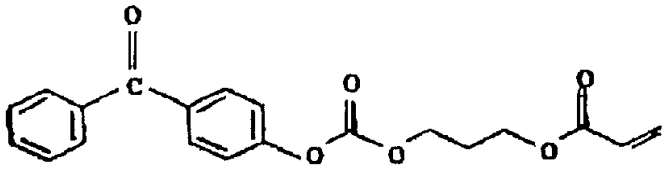
(XXIV)



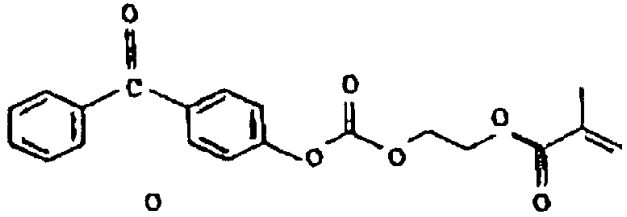
(XXV)



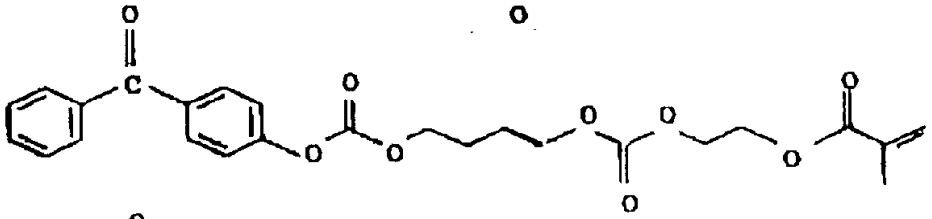
(XXVI)



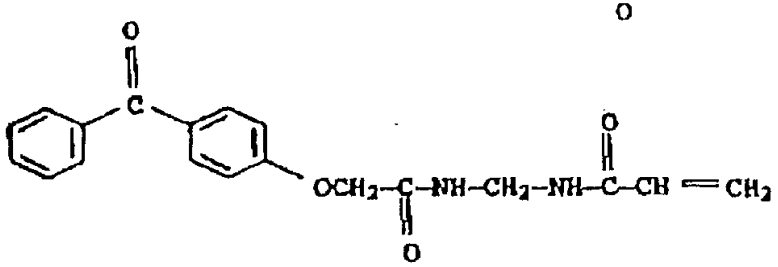
(XXVII)



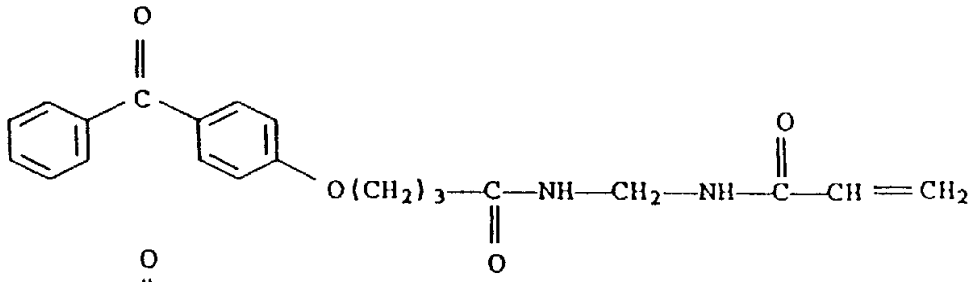
(XXVIII)



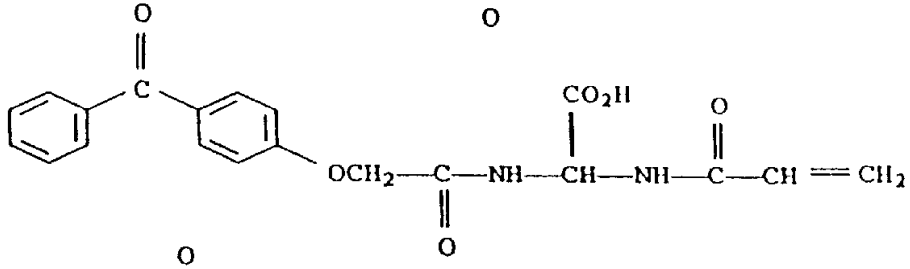
(XXIX)



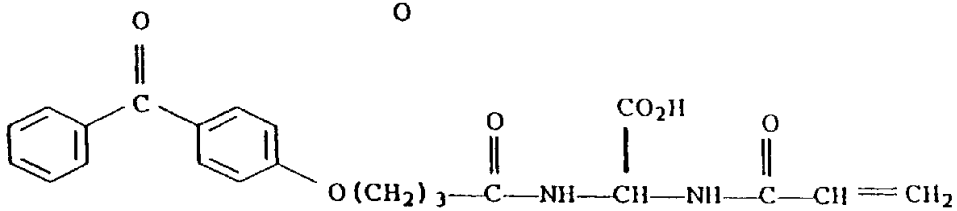
(XXX)



(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)

98-09-04

(XXXIV)

(XXXV)

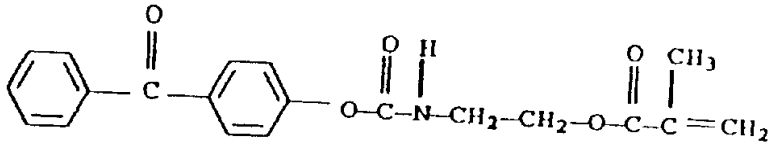
(XXXVI)

98-09-04

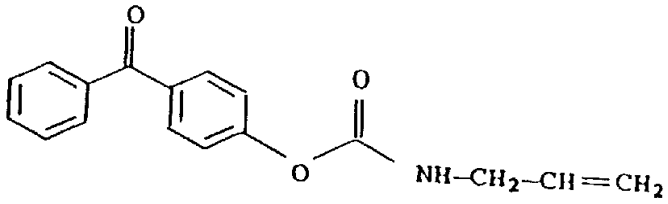
(XXVII)

(XXVIII)

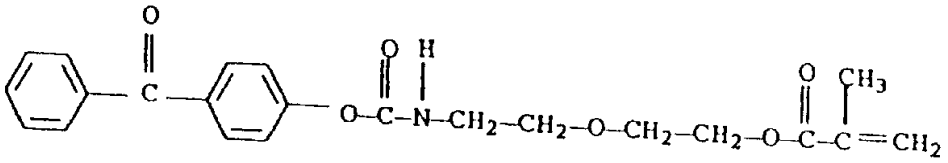
(XXIX)



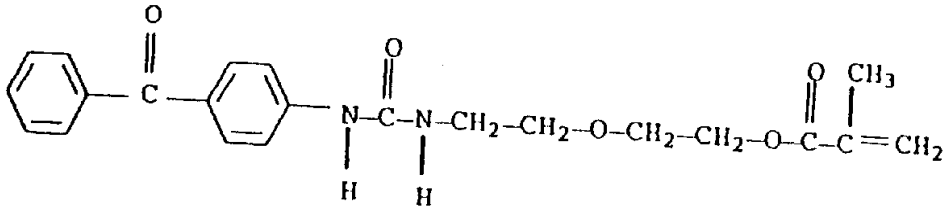
(XL)



(XLI)



(XLII)



(XLIII)

优选是从二苯甲酮衍生出的那些组分（ d ），尤其是那些烯基不饱和基通过一分子间隔基按下述模式　酮基…间隔基…烯基不饱和基与二苯甲酮基分开的化合物。

这种特别优选的组分（ c)已通过上述的结构式（ VIII ），（ XVII ），（ XX ），（ XXI ），（ XXII ），（ XXIII ），（ XXIV ），（ XXV ），（ XXVI ），（ XXVII ），（ XXVIII ），（ XXXIX ），（ XL ），（ XLII ），和（ XLIII ）列出的。

组分（ d ）在按本发明所用的共聚物中的量以聚合的组分（ a ）+（ b ）+（ c ）+（ d ）的总量为基础，为 5 至 80 %，优选为 20 至 40 重量%。

对互相配合单体的选用视其用途决定，要达到紫外光固化的涂层能满足所提出的要求。这些要求是有很大区别的，例如作汽车的金属涂料透明面漆，要求在高硬度条件下有极高的耐变黄和耐候性、耐划刮性和光泽稳定性，而作为卷板漆即作为卷板片材的涂漆，要涂后成卷，以后还要加工成形，所以要有很高的弹性和附着韧性。

单体的价格也会成为选择的判断依据，如果某种用途对漆质量的要求不高，因而要求价格较低，例如熟知的是，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为“硬”单体，它们能提高聚合物的玻璃化转变温度和转化点以及涂漆的硬度，而丙烯酸丁酯，丙烯酸乙基己酯和丙烯酸十三烷酯作为“软”单体，则能降低上述性能，但能改善了弹性，另外还已知，采用非主要份额的甲基丙烯酸或甲基丙烯酰胺也可改善其附着韧性。

选择单体混合物的这种基本原理，用于调节涂层的基本性能，对聚合物化学家和涂料专业人员来讲都是众所周知的。

基于成本的原因，组分（ b ）和任选存在的能夺氢的共聚物质的比例尽可能小，然而，因为这种比例直接影响到交联密度，所以通过试验测定适于应用的最佳比例是有利的。

其它单体混合物组分的加入，除了通过夺氢进行交联外，还能同时达到双键的紫外线－交联实现继续交联反应。为了这一目的所需的双键可以通过（甲基）丙烯酸与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚反应或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯与（甲基）丙烯酸共聚反应，反应引入到聚合物中，或者优选是用（甲基）丙烯酸羟烷基酯与丙烯酸酐或（甲基）丙烯酸酐共聚反应引入到聚合物中。

共聚物除了共聚合的、内部的能夺氢的紫外线光引发剂外，还可附加含有其它常用的紫外线引发剂以及有时还可附加常用的紫外线稳定剂。

此外，单体混合物还可以含有其它组分，这些组分除了可通过紫外线交联之外，还能进行热引发共交联，适于这一目的的例如有（甲基）丙烯酸缩水甘油酯，它能与外加的交联剂如多官能的羧酸或羧酸酐反应或者是共聚合的（甲基）丙烯酸的游离羧基，它能与聚环氧树脂进行交联，经过共聚合的羟甲基化产品的热交联和（甲基）丙烯酰胺的羟甲基醚对热共交联都是适宜有利的。

本发明的另外一个部分也可以是同时采用经过一个不按本发明的，与直接夺氢的机理无关的，已知的机理进行交联附加成分，所述机理既可以是光活化的也可以是热活化的机理，其目的是生成穿透的交联网络，从而使涂漆的性能得以改善，例如带有双键的树脂也可混入到所述新共聚物中，以便经过双键而达到共交联的目的。这种树脂可按 US - A - 4046161 或 DE - A - 2436186,以含有（甲基）丙烯酸缩水甘油酯并与丙烯酸反应的聚合物为基础。

此外，按本发明的涂料还可与非本发明的带有共聚合环氧基并与具有与聚羧酸交联能力的涂料进行混合。

一般情况下组分（ b ）与共聚合的能夺氢的物质或与加入的光引发剂结合，其交联作用就是以达到在紫外线下很好的交联。这些物质的分子结构能通过紫外光吸收转入一种三重激发态进行夺氢而实现交联。为了能使紫外线交联达到最佳化，并与可供的紫外线源的能谱相匹配，可以同时加入常用已知的紫外线吸收剂和光引发剂如苯偶姻，二苯甲酮化合物，苯偶姻 - 膦和噻吨酮类。

共聚物也可与烯基不饱和单体，齐聚物或聚合物按 90 : 10 至 10 : 90 比例混合。

聚合物的制造可以用已知的方法经加热和/或采取生成游离基的引发剂在溶液中或（本体）物料中进行引发游离基聚合，为了控制聚合物的分子量也可加入调节剂。

按本发明方法的一种优选的实施方式，也可以采用或不用能生成游离基的聚合引发剂，在（本体）物料中或在溶剂存在的条件下用高温、压力下的方法制造共聚物。

适宜的方法主要是在高温下用连续反应器进行物料聚合。

聚合技术以及现用涂料的配制或由本发明聚合物形成的其他现用物质不属于本发明的对象。

按本发明的聚合物可通过静电喷涂，喷洒，浸渍，辊压，涂刮或以溶液或物料的形式用其它方法进行涂层，并用紫外线交联，另外，辐照也可在物料加热的同时进行或者物料在辐照之前或之后进行补充加热。

辐照交联优选为采用紫外光来实施，它可能通过选择可共聚或添加光引发剂，使物质紫外光吸收与紫外线灯的能谱相匹配。

此外，现用配方可根据目前的技术现状包括其它助剂，如共交联的催化剂、流动改进剂、耐划刮助剂，附着韧性改进剂、染料颜料等。

在实例中给出的份数和百分含量如不作说明，都是指重量份数和重量百分数。

例 1

在一 2 升容积带有加料漏斗、温度计和回流冷凝器烧瓶中，在微量氮充气搅拌条件下加入

400g 甲基，并加热至回流，在搅拌下约在 105 ~ 108 ℃时在 1 小时内以匀速加入下述混合物:

250g 甲基丙烯酸甲酯

300g 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

100g 苯乙烯

220g 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

30g 丙烯酸

100g 结构式（ XVII ）的化合物，其中 R^1 = H，而从另一加料器中加入

30g 过辛酸叔丁基酯，加毕 20 分钟后

在 15 分钟内再滴入

10g 过辛酸叔丁基酯，于 105 ~ 108 ℃进行 3 小时后聚合，尔后冷却，生成一粘稠状树脂溶液。

例 2

按例 1 同样方法，采用下述改变单体组成进行聚合。

290g 甲基丙烯酸甲酯

300g 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

150g 苯乙烯

230g 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

30g 丙烯酸

一半溶液在冷却后装入一瓶中，剩余部分保存在反应烧瓶中加入

20g 二苯甲酮，搅拌混合物至完全溶解。

例 3

按例 1 同样方法采用下述改变的单体组成进行聚合。

160g 甲基丙烯酸甲酯

300g 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

100g 甲基丙烯酸异冰片酯

170g 苯乙烯

140g 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

30g 丙烯酸

100g 结构式（ XVII ）的化合物，其中 R^1 = H

例 4

按例 1 同样方法采用下述改变的单体组成进行聚合。

160g 甲基丙烯酸甲酯

300g 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯

100g 甲基丙烯酸异冰片酯

150g 苯乙烯

260g 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

30g 丙烯酸

一半溶液在冷却后装入一瓶中，剩余部分保存在反应烧瓶中加入

20g 二苯甲酮，将混合物搅拌至完全溶解。

对照例 V1

例 2 的树脂溶液部分在加入二苯甲酮之前装入瓶内。

对照例 V2

例 4 的树脂溶液部分，在加入二苯甲酮之前装入瓶内。

对照例 V3

按例 1 的同样方法采用下述改变的单体组成进行聚合。

450g 甲基丙烯酸甲酯

320g 苯乙烯

200g 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

30g 丙烯酸

一半的溶液在冷却后装入瓶中。

对照例 V4

向对照例 V3 留在烧瓶中的另一半中加入

20g 二苯甲酮，并将混合物搅拌至完全溶解。

聚合物的特性表征

例/对照例	K - 值(DIN 53726)	T_G (DSC)
例 1	18, 4	28
例 2	18, 2	36
例 3	16, 7	29
例 4	17, 5	26
对照例 V1	18, 2	36
对照例 V2	17, 5	26
对照例 V3	16, 0	41
对照例 V4	16, 0	41

聚合物对比检测

为进行检测，将溶液用有 50μm 缝隙高度的刮板施加到金属检测薄板上，然后将涂漆膜在 90 ℃和在真空下干燥 2 小时，这时得到一平整的、不粘手的层厚约为 30μm 的漆膜，该漆膜在一经丙酮润湿的棉垫下经 5 分钟溶解成有粘性的物料。

然后将薄板的一部分用铝箔覆盖，并置于一发射宽幅紫外光的水银的中压灯之下，照射的光能可由紫外光灯的辐照功率，从光度计中和光照时间计算出来。

进行试验测定树脂受光区不再受丙酮侵蚀的光照能级（ mJ/cm^2 ）。

在对照例中，光照剂量最大为 10000 mJ/cm^2 之后即停止。

经光照之后，对板的受光部分和在光照过程中覆盖的部分放在用丙酮浸润的棉垫下 5 分钟，对耐丙酮性能的检验可作为辐照引发交联的量度。

例/对比例	光照能量 (mJ/cm^2)	光照涂层区的丙酮试验	未光照的涂层区的丙酮试验
例 1	690	无侵蚀	溶解
例 2	920	无侵蚀	溶解
例 3	510	无侵蚀	溶解
例 4	730	无侵蚀	溶解
对照例 V1	10000	溶解	溶解
对照例 V2	10000	溶解	溶解
对照例 V3	10000	溶解	溶解
对照例 V4	10000	溶胀为稠凝胶	溶解

例 1 和 2 与对照例 V3 和 V4 对比，在丙烯酸二氢二环戊二烯基酯（DCPA）的作用下显示出聚合物的紫外线可交联性，例 1 和例 4 与对照例 V1 和 V4 对比，表现出光敏性的显著改善。