

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09J 7/02
C08F 2/46

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199991.8

[43]公开日 1999 年 2 月 24 日

[11]公开号 CN 1209156A

[22]申请日 96.12.16 [21]申请号 96199991.8
[30]优先权
[32]96.1.11 [33]US[31]08/584,252
[86]国际申请 PCT/US96/20381 96.12.16
[87]国际公布 WO97/25389 英 97.7.17
[85]进入国家阶段日期 98.8.13
[71]申请人 艾弗里·丹尼森公司
地址 美国加州
[72]发明人 B·S·库拉托洛

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 陈季壮

权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可辐射固化的涂料组合物

[57]摘要

公开了一种可辐射固化涂料组合物,含有(A)约 70%—99%(重量)的至少一种多官能丙烯酸酯单体,该单体含有至少一个内柔性单元;(B)约 1 %—30%(重量)的至少一种其他的反应性乙烯基或不饱和单体,条件是反性应乙烯基或不饱和单体(B)是不同于(A)的单体;以及(C)约 0%—10%(重量)的至少一种光引发剂,条件是该组合物不含有甲基丙烯酸酯官能化胶体二氧化硅。也公开了使用本发明该可辐射固化组合物涂覆基体的方法,以及按本发明方法涂覆的基体。

权 利 要 求 书

1、一种可辐射固化涂料组合物，含有：

(A) 约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体，该单体含有至少一个内柔性单元；

(B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种其他的反应性乙烯基或不饱和单体，条件是该反应性单体是不同于 (A) 的单体；以及

(C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂，条件是该组合物不含有甲基丙烯酸系官能化胶体二氧化硅。

2、权利要求 1 的涂料组合物，含有约 75 % - 99 % (重量) 的多官能丙烯酸酯单体 (A)。

3、权利要求 1 的涂料组合物，该涂料组合物不含 N - 乙烯基甲酰胺。

4、权利要求 1 的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体 (A) 中的内柔性单元是含有至少 8 个碳原子的亚烷基或脂族醚基。

5、权利要求 1 的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体 (A) 含有至少一个脂族醚基。

6、权利要求 5 的涂料组合物，其中的醚基选自乙氧基、丙氧基或乙氧基和丙氧基的组合基团。

7、一种可辐射固化涂料组合物，含有：

(A) 约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体，该单体含有至少一个内柔性单元；

(B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种选自乙烯基醚、单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物，以及它们的混合物的反应性乙烯基单体，条件是该多官能丙烯酸酯单体不同于 (A) 的单体；以及

(C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂，条件是该组合物不含有甲基丙烯酸系官能化胶体二氧化硅。

8、权利要求 7 的涂料组合物，含有约 75 % - 99 % (重量) 的多官能丙烯酸酯单体 (A)。

9、权利要求 7 的涂料组合物，该涂料组合物不含 N - 乙烯基甲酰胺。

10、权利要求7的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体（A）中的内柔性单元是含有至少8个碳原子的亚烃基或脂族醚基。

11、权利要求7的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体（A）含有至少一个脂族醚基。

12、权利要求11的涂料组合物，其中的醚基选自乙氧基、丙氧基或乙氧基和丙氧基的组合基团。

13、权利要求7的涂料组合物，含有至少二个多官能丙烯酸酯单体，该丙烯酸酯单体含至少一个内柔性单元。

14、权利要求7的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体（A）选自二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、聚二丙烯酸丙二醇酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的二丙烯酸甘油酯、丙氧基化的二丙烯酸甘油酯、乙氧基化的三丙烯酸甘油酯、丙氧基化的三丙烯酸甘油酯、乙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯。

15、权利要求7的涂料组合物，其中的反应性物料（B）包括选自脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、芳族的聚醚尿烷丙烯酸酯、芳族的聚酯尿烷丙烯酸酯、和聚醚丙烯酸酯的单官能或多官能丙烯酸酯低聚物。

16、权利要求7的涂料组合物，其中的反应性物料（B）是选自脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、和脂族的聚醚丙烯酸酯的低聚物。

17、权利要求7的涂料组合物，其中的反应性物料（B）是分子量约为300 - 15,000的单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物。

18、权利要求7的涂料组合物，其中的反应性物料（B）含有乙烯醚。

19、权利要求7的涂料组合物，其中的反应性物料（B）含有至少一种乙烯基醚和至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物的混合物。

20、权利要求7的涂料组合物，还含有一种或多种添加剂，该添加剂

选自颜料、填料、荧光剂添加剂、流动剂和流平剂、润湿剂、表面活性剂、抑泡剂、流变剂、稳定剂以及抗氧化剂。

21、一种可辐射固化涂料组合物，含有：

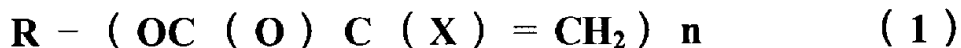
(A) 约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体，该单体含有至少一个内柔性单元；

(B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种选自乙烯基醚、单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物，以及它们的混合物的反应性物料，条件是多官能丙烯酸酯单体是与单体 (A) 不同的；以及

(C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂，条件是该组合物不含有甲基丙烯酸系官能化胶体二氧化硅。

22、权利要求 21 的涂料组合物，含有约 75 % - 99 % (重量) 的多官能丙烯酸酯单体 (A)。

23、权利要求 21 的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体 (A) 由下式表征：



其中 R 是含有约 4 - 20 个碳原子的和一个或多个柔性单元的烃基；X 是氢或含有 1 - 8 个碳原子的烷基，以及 n 至少是 2。

24、权利要求 23 的涂料组合物，其中的 X 是氢或甲基。

25、权利要求 23 的涂料组合物，其中的 n 是 2、3 或 4。

26、权利要求 21 的涂料组合物，其中的多官能丙烯酸酯单体 (A) 是乙氧基化的或丙氧基化的多羟基化合物与丙烯酸或甲基丙烯酸的反应产物。

27、权利要求 21 的涂料组合物，其中的反应性物料 (B) 是选自脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、和脂族的聚醚丙烯酸酯的低聚物。

28、权利要求 21 的涂料组合物，其中的反应性物料 (B) 含有至少一种乙烯基醚和至少一种多官能丙烯酸酯低聚物的混合物。

29、一种可辐射固化涂料组合物，含有：

(A) 约 70 % - 99 % (重量) 的第一混合物，该混合物含有 (1)

至少一种通过将 2 摩尔丙烯酸或甲基丙烯酸与 1 摩尔乙氧基化的或丙氧基化的脂族二醇反应得到的二丙烯酸酯单体, 和 (2) 至少一种通过将 3 摩尔乙酸或甲基乙酸与 1 摩尔乙氧基化的或丙氧基化的脂族三醇反应得到的三丙烯酸酯单体;

(B) 约 1% - 30% (重量) 的至少一种单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物, 条件是該多官能丙烯酸酯单体不同于单体 (A); 以及

(C) 约 0% - 10% (重量) 的至少一种光引发剂, 条件是該组合物不含有甲基丙烯酸酯官能化胶体二氧化硅。

30、权利要求 29 的涂料组合物, 其中的单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物 (B) 是选自脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、和脂族的聚醚丙烯酸酯的低聚物。

31、权利要求 29 的涂料组合物, 其中的 (B) 含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物和至少一种乙烯基醚的混合物。

32、权利要求 29 的涂料组合物, 含有约 80 - 99% (重量) 的 (A)、1 - 20% (重量) 的 (B)、和 0 - 5% (重量) 的 (C)。

33、一种涂覆基体的方法, 包括将权利要求 1 的可辐射固化涂料组合物涂覆于所述的基体上, 以及将该涂覆的基体暴露于辐射源中以固化该涂料组合物。

34、权利要求 33 的方法, 其中的涂料组合物含有光引发剂, 并且该涂料组合物用紫外线光或可见光固化。

35、权利要求 33 的方法, 其中的涂料组合物不含有光引发剂, 并且该涂料组合物用电子束辐射固化。

36、权利要求 33 的方法, 其中的基体是聚合物膜。

37、一种涂覆基体的方法, 包括将权利要求 7 的可辐射固化涂料组合物涂覆于所述的基体上, 以及将该涂覆的基体暴露于辐射源中以固化该涂料组合物。

38、权利要求 37 的方法, 其中的涂料组合物含有光引发剂, 并且该涂料组合物用紫外线光或可见光固化。

39、权利要求 37 的方法, 其中的涂料组合物不含有光引发剂, 并且该涂料组合物用电子束辐射固化。

- 40、权利要求 37 的方法，其中的基体是聚合物膜。
- 41、一种按照权利要求 33 的方法涂覆的基体。
- 42、一种按照权利要求 37 的方法涂覆的基体。
- 43、一种多层复合制品，包括：
- (A) 聚合物基体；
 - (B) 位于所述基体一面上的可印刷的涂层，所述涂层含有权利要求 1 的可辐射固化涂料组合物；以及
 - (C) 位于所述基体另一面上的粘合剂层。
- 44、一种多层复合制品，包括：
- (A) 聚合物基体；
 - (B) 位于所述基体一面上的可印刷的涂层，所述涂层含有权利要求 7 的可辐射固化涂料组合物；以及
 - (C) 位于所述基体另一面上的粘合剂层。
- 45、权利要求 44 的复合制品，其中的基体是聚合物膜。
- 46、权利要求 45 的复合制品，其中的聚合物膜是由热塑性材料制成的。
- 47、权利要求 43 的复合制品，其中的粘合剂层 (C) 是压敏粘合剂层。

说明书

可辐射固化的涂料组合物

本发明涉及一种涂料组合物。更具体地说，本发明涉及一种可辐射固化的涂料组合物，该组合物可沉积在如聚合物膜的基体上，以改善其可印刷性和其他表面特性。

聚合物膜由于其固有的特性通常是平滑的并具有低的表面张力。由于表面浸润性差和油墨附着力差，在未经处理的薄膜上印刷经常产生不能令人满意的印刷质量。在薄膜表面还可能存在表面污物，这进一步降低了印刷质量。

为了改进其印刷质量，已经将各种涂料涂覆于如聚合物膜的基体上。涂覆的薄膜的改进的性能可能是由于改进了表面张力、交替极性，显微粗糙度的差异程度、或者其他物理或化学因素。聚合物涂料可以以溶液、乳液、悬浮液、或 100 % 固体体系，用多种方法如滚涂、照相凹版印刷术涂覆、棒涂、和其他本领域技术人员公知的其他方法涂覆。

出于包括高效率、高产率和改进的环境接收性的多种原因的考虑，希望用紫外线或电子束固化 100 % 固体体系。对于用紫外线或电子束固化的 100 % 固体体系，无需溶剂，这减少了环境污染的可能性，以及由于无需溶剂蒸发和回收而降低了主要设备和工艺的成本。另外，在不用溶剂的情况下，也由于不受烤箱干燥容量的限制而提供了线性速度，并且在低温能快速固化，这降低了工艺对热敏基体的影响。由于不需要溶剂在固化过程中从涂层中扩散出来，该涂层本身通常具有较少的缺点，并具有改善的性能。由于上述原因，用辐射固化体系也可减少所需的空间、减少废料量以及能源消耗。

可以使用紫外线和电子束固化辐射固化聚合物体系。聚合物体系紫外线固化需要存在至少一种光引发剂，而用电子束固化则不需要光引发剂。除了存在或不存在光引发剂外，用紫外线或电子束技术固化的配方可以相同。

美国专利 4,008,115 (Fairbanks 等人) 公开了一种制造系列粘贴 (laid-on) 标签的方法, 每个都具有溶剂和耐磨辐射固化的面层。该专利公开了可辐射固化的液体, 该液体可以是环氧预聚物丙烯酸酯化的以提供端部可聚合的丙烯酸酯基团, 或者是丙烯酸酯化的聚醚-聚异氰酸酯预聚物或低聚物, 其可以溶于能与其共聚的丙烯酸酯单体中。合适的单体包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸 1, 4 - 丁二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸 1, 6 - 己二醇酯, 等。

美国专利 4,643,730 (Chen 等人) 公开了用于聚乙烯膜增强的可辐射固化配方, 该聚乙烯膜涉及一次性手巾。该专利公开了一种可固化的涂料组合物, 它是一种主要含有 (a) 约 30 % - 60 % (重量) 的至少一种选自尿烷丙烯酸酯丙烯酸低聚物、丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物和环氧丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物中的化合物; (b) 约 30 % - 50 % (重量) 的至少一种选自单官能丙烯酸酯单体、双官能丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的化合物; 以及 (c) 约 0 % - 15 % (重量) 的三官能丙烯酸酯单体, 条件是各组分的总和为 100 % 重量。

美国专利 4,942,060 (Grossal) 涉及使用半限制厚度的可光致硬化组合物通过相分离的固体成像方法。该专利中的可光致硬化组合物含有至少一种可光致硬化单体或至少一种光引发剂。在第 5 栏 42 行至第 6 栏 27 行列出了合适的单体。所包括的合适的单体是二甲基丙烯酸三乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯和甲基丙烯酸酯, 以及它们的混合物。

美国专利 5,418,016 (Cornforth 等人) 公开了一种可辐射固化组合物, 含有 N - 乙烯基甲酰胺和低聚物, 该低聚物包括环氧-丙烯酸酯树脂、聚酯-丙烯酸酯树脂、聚氨基甲酸乙酯-丙烯酸酯树脂、丙烯酸丙烯酸酯、乙烯基-醚树脂等。报道该组合物可用于有颜料和无颜料的涂料、印刷油墨、粘合剂等。

EP505 737 A1 公开了可紫外线固化涂料, 含有与甲基丙烯酸官能化的胶态二氧化硅结合的丙烯酸酯化的脂族尿烷和丙烯酸酯单体。该涂料可涂覆于热塑性基体。

美国专利 5,436,073 (Williarms 等人) 公开了一种复合层状制品, 包

括 (A) 纸基片; (B) 粘结在基片一面上的包括可辐射固化丙烯酸组合物的第一涂层; 和 (C) 粘结在基片另一面上的聚烯烃膜的第二涂层, 所述的可辐射固化丙烯酸组合物在固化前含有 (i) 丙烯酸酯化的或甲基丙烯酸酯化的有机聚氨基化合物和丙烯酸酯化的或甲基丙烯酸酯化的有机 (ii) 多羟基化合物。

通常认为使用多官能单体和涂料会导致粘合力低, 而使用单官能单体导致慢的固化速度并降低耐化学性和强度性能。例如 US 5,418,016 公开了高度官能化的单体得到了快速固化速度以及能使膜具有高硬度和拉伸强度的高的交联密度, 并具有优异的耐化学性。但是, 该薄膜的粘合力低。相反, 单官能单体使固化速度慢以及交联密度低, 从而使固化薄膜的硬度、拉伸强度和耐化学性均低。

本发明公开了一种可辐射固化的涂料组合物, 它含有 (A) 约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体, 该单体含有至少一个内柔性单元; (B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种其他的反应性乙烯基或不饱和单体, 条件是反应性单体是不同于 (A) 的单体; 以及 (C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂, 进一步条件是该组合物不含有甲基丙烯酸系官能化胶体二氧化硅。

在一优选的实施方案中, 该反应性乙烯基单体 (B) 选自乙烯基醚、单官能或多官能丙烯酸酯单体或低聚物, 以及它们的混合物。也公开了使用本发明的可辐射固化组合物涂覆基体的方法, 以及按本发明方法涂覆的基体。

在一优选的实施方案中, 本发明是一种可辐射固化的涂料组合物, 它含有 (A) 约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体, 该单体含有至少一个内柔性单元; (B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种其他的反应性乙烯基或不饱和单体, 条件是乙烯基或不饱和单体 (B) 是不同于 (A) 的单体; 以及 (C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂, 进一步条件是该组合物不含有甲基丙烯酸系官能化胶体二氧化硅。在另一优选的实施方案中, 该涂料组合物不含 N - 乙烯基甲酰胺。

本发明涂料组合物的第一种基本组分是至少一种含有至少一个内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体。在说明书和权利要求书中, 除了另有说明之

外，全文中所使用的术语“丙烯酸”和“丙烯酸酯”通常包括丙烯酸以及取代的丙烯酸如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸等的衍生物。术语内柔性单元包括其中该单元中所含的原子通常可以围绕连接该原子的键旋转的那些单元，并且这种单元位于链中而不是端部。用于本发明中的该柔性单元的特定例子包括醚基（或亚烃氧基），特别是脂族醚基，含有至少约 8 个碳原子的亚烃基，等。内部酯单元认为不是柔性的。例如通过将多羟基化合物与脂族的氧化物（如环氧乙烷或环氧丙烷，或者环氧乙烷和环氧丙烷的混合物）反应形成烷氧基化的多羟基化合物，之后将烷氧基化的多羟基化合物与丙烯酸或丙烯酸酯反应，可以将醚基引入多官能丙烯酸酯单体中。也可通过将多羟基化合物（如乙二醇、丙二醇等）缩合形成衍生物（如二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇等），之后将含有多羟基化合物的醚与丙烯酸或丙烯酸酯反应，制得含有醚基的多羟基化合物。

本发明涂料组合物使用的多官能丙烯酸酯单体中存在的内柔性单元使涂料组合物具有改进的与基体的粘合力以及优异的油墨粘合力。这些单体的多官能性质导致快速固化和高的交联密度。使用含有内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体导致在交联之间具有柔性的三维网络，因而增强了与基体的粘合力以及与随后的印刷油墨之间的粘合力。尽管不希望受到理论的限制，但是认为使用含有柔性单元的多官能丙烯酸酯单体所得到的柔性降低了界面处的应力，对于使用普通的硬质、交联的涂层会观察到这种应力，并且这种应力会降低粘合力。

在一个实施方案中，含有至少一个内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体可以用通式（1）表征：



其中 R 是含有约 4 - 20 个碳原子的和一个或多个柔性单元的烃基；X 是氢或含有 1 - 8 个碳原子的烷基，以及 n 至少是 2。在优选实施方案中，该柔性单元是醚基，X 是氢或甲基，而 n 是 2、3、或 4。烃基 R 可以是脂族或芳族基团，但是优选是脂族基团。可以用本领域技术人员公知的方法制备用于本发明中的含有内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体，这些单体

包括通式 1 表示的那些单体。制备这种单体的一种方法是：将多羟基化合物缩合形成一种或多种醚或亚烷氧基键，或者将多羟基化合物与碱性氧化物如环氧乙烷或环氧丙烷反应形成醚（或亚烷氧基）键，之后将该中间体醚和含羟基化合物与足量的丙烯酸或丙烯酸酯或其衍生物反应，形成所需的多官能丙烯酸酯。例如，通过将乙二醇缩合或二聚合形成二甘醇，之后将该二甘醇与至少 2 摩尔的丙烯酸或丙烯酸酯（每摩尔二甘醇）反应，可以制得有用的多官能丙烯酸酯单体。

合适的含有至少一个内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体的特定例子包括下述化合物。在下述例子中以及本说明书和权利要求书中任何之处，术语“丙烯酸酯”包括取代的以及未取代的丙烯酸酯。特别是，术语“丙烯酸酯”包括含有 1 - 8 个碳原子的丙烯酸烷基酯，更特别的是，相应于甲基丙烯酸酯的衍生物。

二甘醇二丙烯酸酯

三甘醇二丙烯酸酯

四甘醇二丙烯酸酯

聚二丙烯酸乙二醇酯

二丙二醇二丙烯酸酯

三丙二醇二丙烯酸酯

四丙二醇二丙烯酸酯

聚二丙烯酸丙二醇酯

乙氧基化的二丙烯酸甘油酯

丙氧基化的二丙烯酸甘油酯

乙氧基化的三丙烯酸甘油酯

丙氧基化的三丙烯酸甘油酯

乙氧基化的三丙烯酸三羟甲基丙烷酯

丙氧基化的三丙烯酸三羟甲基丙烷酯

乙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯

丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯

一甲氧基三羟甲基丙烷乙氧基化的二丙烯酸酯

乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯

丙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯

乙氧基化的五丙烯酸二季戊四醇酯

丙氧基化的五丙烯酸二季戊四醇酯

二-三羟甲基丙烷乙氧基化的四丙烯酸酯

双酚 A 乙氧基化的二丙烯酸酯

双酚 A 丙氧基化的二丙烯酸酯

含有至少一个为亚烃基的内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体的例子包括 1, 8-辛二醇二丙烯酸酯、1, 10-癸二醇二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯等。

本发明的涂料组合物含有约 70 % - 99 % (重量) 的至少一种多官能丙烯酸酯单体, 该单体含有至少一个内柔性单元。在另一个实施方案中, 该可辐射固化涂料组合物含有至少 75 % 或至少 80 % (重量) 的含内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体。该多官能丙烯酸酯单体 (A) 的分子量可以为约 300 - 15,000, 优选为约 300 - 5,000, 更优选为约 300 - 3,000。该分子量可以是计算的分子量, 或者用端基分析法测定的 $\overline{M}_n$ 。

本发明的可辐射固化的涂料组合物还含有至少一种其它的反应性乙烯基或不饱和的单体, 条件是该反应性乙烯基单体 (B) 与含有至少一种上述内柔性单元的多官能丙烯酸酯单体不同。该可辐射固化涂料组合物中包括的这种其它乙烯基单体的量为约 1 % - 30 %, 更通常为约 1 % - 20 % 或 25 % (重量)。用于本发明中的反应性乙烯基或不饱和单体 (B) 包括乙烯基醚、单官能和多官能丙烯酸酯或低聚物、乙烯基酯、乙烯基羧酸、乙烯基羧酸盐、乙烯基酰胺以及不饱和二羧酸及其衍生物, 例如马来酸和富马酸及其衍生物。在一个优选实施方案中, 该反应性乙烯基单体 (B) 选自乙烯基醚以及单官能或多官能低聚物, 并且该低聚物可以含有或不含有内柔性单元。在某些情况下, 含有柔性单元的低聚物是优选的, 因为在固化时它们可以在交联之间提供附加的具有柔性的三维网络。在本发明优选的实施方案中, 该可辐射固化的涂料组合物中所含的该反应性物料是单官能或多官能丙烯酸酯低聚物或者这种低聚物与至少一种乙烯基醚的混合

物。在另一个优选的实施方案中，该反应性物料（B）是至少一种乙烯基醚，而根本不含单官能或多官能丙烯酸酯单体。

本发明的涂料组合物可以包括多种乙烯基醚，这些醚包括含有一个或多个乙烯基的那些醚。该乙烯基醚与丙烯酸酯共聚，并且使该混合物具有低的粘度性能，使固化的组合物具有韧性。有用的乙烯基醚的特定例子包括乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚（Rapi-Cure DDVE）、十八烷基乙烯基醚、环己烷二甲醇一乙烯基醚、苯基乙烯基醚、1,6-己二醇乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚（Rapi-Cure CHVE）、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚（Rapi-Cure DVE-3）、四甘醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三丙二醇二乙烯基醚、四丙二醇二乙烯基醚、以及碳酸亚丙酯的丙烯基醚（Rapi-Cure PEPC）。优选的是具有一个以上乙烯基基团的醚，例如1-己二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三丙二醇二乙烯基醚和四丙二醇二乙烯基醚。最优选的是二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚和三丙二醇二乙烯基醚。该Rapi-Cure 乙烯基醚可以从 国际特殊产品公司（International Specialty Products, Wayne, New Jersey）购得。

用于本发明的可辐射固化涂料组合物中的合适的多官能丙烯酸酯低聚物的例子包括以下种类的丙烯酸酯：

脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

芳族的聚醚尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

芳族的聚酯尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

聚酯丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

聚醚丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

环氧丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；

聚酰胺丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；以及

丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物。

丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯更为优选，因为其具有更高的固化速度。

优选的丙烯酸酯化的低聚物是环氧内柔性单元的那些，所述的柔性单元例如是脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；芳族的聚醚尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；芳族的聚酯尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；以及聚醚丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯。最优选的低聚物是脂族的聚醚尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；脂族的聚酯尿烷丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯；以及脂族的聚醚丙烯酸酯、二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯。

可从多种来源购得多官能丙烯酸酯低聚物。尿烷丙烯酸酯低聚物从 Morton Thiokol 公司 以注册商标 Uvithane 782 和 Uvithane 783 购得，以及从 聚合物体系集团公司 (Polymer Systems Corp, Orlando, FL) 以注册商标 PURELAST 购得。 Ebecryl 270 是从 UCB Radcure (Atlanta, Georgia) 购得的丙烯酸酯化的脂族的尿烷低聚物。环氧丙烯酸酯低聚物例如可以从 UCB Radcure (Atlanta, Georgia) 以注册商标 Novacure® 3600 g 购得，以及从壳牌化学公司以注册商标 Epocryl 25A60 购得。尽管 Epocryl 25A60 环氧某些挥发性溶剂，该产物可与丙烯酸酯单体如 1, 6 - 己二醇二丙烯酸酯混合，从而可去除原始存在的溶剂。可商购的丙烯酸的丙烯酸酯低聚物的例子是 UCB Radcure 公司的 Novacure 6700。可商购的聚酰胺丙烯酸酯低聚物的例子是 UCB Radcure 公司的 Novacure 7100。该丙烯酸酯官能的低聚物胺是一种液体，在 25 °C 时的粘度为 500 - 1500 厘泊，理论分子量为 800，并且该低聚物含有小于 10 % 的己二醇二丙烯酸酯。

如上所述，用于本发明的涂料组合物中的反应性物料也可以是至少一种单官能或多官能丙烯酸酯单体，条件是该多官能丙烯酸酯单体与含有至少一个柔性单元的多官能丙烯酸酯单体 (A) 不同。但是，该反应性物料 (B) 也可以含有至少一个柔性单元。在本发明涂料组合物中可以使用的单官能和多官能丙烯酸酯单体的特定例子包括下列单体中的一种或多种：丙烯酸乙基己基酯、丙烯酸 2 - 乙氧基乙基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸十

二酯、丙烯酸硬脂酯、烷氧基化的丙烯酸苯酯、烷氧基化的丙烯酸壬基苯酯、丙烯酸壬基苯酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸酯化的环氧豆油、丙烯酸酯化的环氧亚麻子油、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸苄酯、一乙氧基三甘醇一丙烯酸酯、一甲氧基新戊二醇丙氧基化物一丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸甘油酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、环戊烷基乙氧基丙烯酸酯、丙烯酸 9-蒎基甲酯、丙烯酸 1-蒎基甲酯、荧光素二丙烯酸酯以及 3,8-二丙烯酸酰基溴化 3,8-二氨基-5-乙基-6-苯基菲啶鎓。

丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯更为优选，因为其具有更高的固化速度。对于更高的固化速度来说，优选双官能和多官能丙烯酸酯单体。通常，优选具有较高分子量的丙烯酸酯单体，这是由于其较低的挥发性和较低的气味。但是，由于分子量增加，通常使粘度增加，因而基于粘度的考虑，要确定单体和低聚物的分子量上限。对于快速湿润和高涂覆速度来说，希望低的总体粘度。用作本发明中反应性物料 (B) 的单体和低聚物具有约 150 - 15,000 的计算的分子量，优选为 300 - 10,000，更优选为 300 - 3,000。该分子量或者是基于构成该单体或低聚物的原子之原子量总和的计算的分子量，或者是数均分子量 ($\overline{M}_n$) 的分子量，数均分子量可以用端基分析法确定。

乙烯基酯的例子包括丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、等。

在一个优选实施方案中，本发明的涂料组合物含有：

(A) 约 70% - 99% (重量) 的第一混合物，该混合物含有 (1) 至少一种通过将 2 摩尔丙烯酸或甲基丙烯酸与 1 摩尔乙氧基化的或丙氧基化的脂族二醇反应得到的二丙烯酸酯单体，和 (2) 至少一种通过将 3 摩尔乙酸或甲基乙酸与 1 摩尔乙氧基化的或丙氧基化的脂族三醇反应得到的

三丙烯酸酯单体；

(B) 约 1 % - 30 % (重量) 的至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物，该低聚物可任意地含有内柔性单元如乙氧基和苯氧基；以及

(C) 约 0 % - 10 % (重量) 的至少一种光引发剂。

在该第一混合物中的二丙烯酸酯单体与三丙烯酸酯单体的重量比为约 1 : 9 至约 9 : 1。优选地，该涂料组合物含有约 75 % 或甚至 80 % - 99 % (重量) 的 (A)，约 1 % - 20 % 或 25 % (B)，以及 0 % - 约 5 % (C)。

含有至少一种二丙烯酸酯和至少一种三丙烯酸酯单体的该第一混合物的特定例子包括：丙氧基化的二丙烯酸甘油酯和乙氧基化的三丙烯酸甘油酯、乙氧基化的二丙烯酸甘油酯和乙氧基化的三丙烯酸甘油酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯和丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，等。

在另一个优选实施方案中，上述的涂料组合物还可含有至少一种乙烯基醚，上述的涂料组合物含有二丙烯酸酯单体和三丙烯酸酯单体组成的第一混合物 (A)、(B) 至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物，和 (C) 一种光引发剂。任何上述的乙烯基醚都可用于本涂料组合物中。该乙烯基醚与丙烯酸酯共聚，并且使用乙烯基醚改善了本发明涂料组合物的柔性和低的粘度性能。这种组合物中的乙烯基醚的含量为约 1 % - 10 % ((重量))。

本发明的涂料组合物是可辐射固化的，因此该涂料组合物可含有 0 % - 约 10 %，更通常为 0 % - 约 5 % (重量) 的至少一种光引发剂。当该涂料组合物用电子束方法固化时，则无需光引发剂。当该涂料组合物用紫外线光固化时，则必需光引发剂。光引发剂基于作用模式被分为两类。分裂型 (cleavage) 光引发剂包括乙酰苯、苯偶姻醚、苯甲酰基肟、和酰基膦。抽取型 (abstraction) 光引发剂包括二苯酮、米虱酮、噻吨酮、蒽醌、樟脑醌和氧代香豆素 (ketocoumarin)。在存在诸如胺和其它供氢物料的材料时，抽取型光引发剂的作用更好，加入这些材料能提供用于抽取的氢原子。当不存在这种添加的材料时，通过从单体、低聚物、或该体系中的其它组分中抽取氢而发生光引发作用。

可用的光引发剂的例子包括下列中的一种或多种：

二苯酮

苄基二甲基酮缩醇

异丙基噻吨酮

双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基苯基)氧化膦

2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮

二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦

1-羟基环己基苯基酮

2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮

α , α -二甲氧基- α -苯基乙酰苯

2,2-二乙氧基乙酰苯

2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮

2-羟基-1-[4-(羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮

通常优选地是使用光引发剂的组合体,以得到最佳处理的表面和涂料组合物的充分的固化。可使用含有可聚合基团的反应性光引发剂,以将该光引发剂反应至交联的聚合物基质中。该光引发剂的用量优选地为以工艺生产线速度产生初始固化所需的最小量。该固化工艺通常在无氧条件下更为有效,例如在存在氮气下固化,在存在氧气的情况下通常需要更多数量的光引发剂。

可以与光引发剂结合使用的供氢物料的例子包括下列中的一种或多种,但是并不限于此:

4-二甲基氨基苯甲酸乙酯

p-(二甲基氨基)苯甲酸辛酯

N-甲基二乙醇胺

二甲基乙醇胺

三乙醇胺

三正丙胺

二乙基乙醇胺

三乙胺

二异丙基乙胺

二异丙基乙醇胺

二甲基氨基甲基苯酚

三(二甲基氨基甲基)苯酚

苄基二甲胺

胺丙烯酸酯

任何合适类型的灯可用于紫外线固化,例如水银蒸汽灯、脉冲氙灯或无电子的灯。对于最高的固化效率来说,根据吸收光谱的特性,选择光引发剂或者光引发剂的组合,应使其与灯泡(例如 H 灯泡、D 灯泡、Q 灯泡或 V 灯泡)的输出光谱相匹配。

除了上述组分外,本发明的各种组合物还可含有其它的本领域技术人员公知的添加剂。这些添加剂包括但不限于颜料、填料、荧光剂添加剂、流动剂和流平剂、润湿剂、表面活性剂、抑泡剂、流变剂、稳定剂以及抗氧化剂。优选的添加剂是在感兴趣的波长内不具有明显吸收的那些。

颜料和填料物料的例子包括但不限于二氧化钛、亲水的二氧化硅、疏水的无定形气相法二氧化硅、无定形沉淀二氧化硅、碳黑、和颜料粉。流动剂和流平剂、润湿剂、和抑泡剂包括硅氧烷、改性的硅氧烷、硅氧烷丙烯酸酯、烃、含氟化合物、以及非硅氧烷聚合物和共聚物如共聚丙烯酸酯。

稳定剂的例子包括,但不限于:

四〔亚甲基(3, 5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯)〕甲烷;

硫代二亚乙基双(3, 5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯);

3, 5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸十八酯;

双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;

以及癸二酸,双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯, 1, 1-二甲基-乙基化过氧氢和辛烷的反应产物。

本发明的可辐射固化涂料组合物通常不含有或基本不含在 EP0 505 737 A1 中所公开类型的甲基丙烯酸官能化的胶体二氧化硅。在另一个实施方案中,本发明的涂料组合物也不含或基本不含 N-异辛基甲酰胺。

本发明的可辐射固化的涂料组合物通过混合上述组分而制备。这些组

分可以在室温通过搅拌而混合，在某些情况下可以施加中度加热以利于混合。由于该组合物在贮存过程中会发生一定的分离，在使用前短时间内进行中度的搅拌或混合以将其再分散，并且这样作是推荐的。

下述的实施例说明本发明的可辐射固化涂料组合物。除非另有说明，在下述实施例中、说明书中和权利要求书中，所有的份数和百分数均以重量计，温度为摄氏度，压力为大气压或接近大气压。

在下述实施例中，使用的商购组分如下所示：

<u>商品名</u>	<u>化学名称</u>	<u>供应商</u>
Novacure® 3600	环氧丙烯酸酯低聚物	UCB-Radcure
Ebecryl® 270	丙烯酸酯化的脂族的尿烷低聚物	UCB-Radcure
Ebecryl® 8402	脂族的尿烷二丙烯酸酯低聚物	UCB-Radcure
Photomer® 4127	新戊二醇丙氧基化物二丙烯酸酯	Henkel
Photomer® 4072	三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯	Henkel
Rapi-Cure®CHVE	1,4-环己基二羟甲基二乙烯基醚	国际特殊产物 (ISP)
Rapi-Cure®DDVE	十二烷基乙烯基醚	ISP
Rapi-Cure®DVE-3	三甘醇二乙烯基醚	ISP
Rapi-Cure®PEPC	碳酸亚丙酯的丙烯基醚	ISP
Byk®-080	聚硅氧烷消泡剂	BYK-Chermie
Byk®-0361	丙烯酸共聚物润湿剂	BYK-Chermie
Darocur® 1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙烷	Ciba-Geigy
Irgacure® 500	二苯酮和 1-羟基环己基苯基酮的混合物	Ciba-Geigy
CGI-1700	双 (2,6-二甲氧基苯甲酰基) (2,4,4-三甲基戊基) 氧磷和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-苯酮的混合物	Ciba-Geigy

实施例 1

	<u>份数/Wt</u>
新戊二醇丙氧基化二丙烯酸酯	75
Novacure® 3600	25

实施例 2

三羟甲基丙烷丙氧基化三丙烯酸酯	80
Novacure® 6700	20

实施例 3

二丙二醇二丙烯酸酯	30
乙氧基化的三丙烯酸甘油酯	50
Novacure® 3600	20

实施例 4

二丙二醇二丙烯酸酯	30
乙氧基化的三丙烯酸甘油酯	50
Novacure® 3600	17.5
CGE - 1700	2.5

实施例 5

Photomer 4127	35.1
Photomer 4072	49.3
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4

BYK-361	0.2
Darocur 1173	5.0

实施例 6

Photomer 4127	35.0
Photomer4072	49.4
Ebecryl270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure CHVE	5.0
Darocur-1173	5.0

实施例 7

Photomer 4127	35.0
Photomer 4072	49.4
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DDVE	5.0
Darocur-1173	5.0

实施例 8

Photomer 4127	35.0
Photomer 4072	49.4
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2

Rapi-Cure DVE-3	5.0
Darocur-1173	5.0

实施例 9

Photomer 4127	35.0
Photomer4072	49.4
Ebecryl 270	10.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
CGI-1700	5.0

实施例 10

Photomer 4127	15.4
Photomer 4072	64.0
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0
Irgacure 500	3

实施例 11

Photomer 4127	15.4
Photomer 4072	64.0
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0
Irgacure 500	5

实施例 12

Photomer 4127	16.2
Photomer 4072	65.2
Ebecryl 270	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure PEPC	10.0
Irgacure 500	3.0

实施例 13

Photomer 4127	16.4
Photomer 4072	66.0
Ebecryl 8402	5.0
BYK-080	0.4
BYK-361	0.2
Rapi-Cure DVE-3	10.0
Irgacure 500	2.0

如上所述的本发明的涂料组合物具有改善的与基体间的粘合力，这些基体如聚合物膜、纸基、金属的或金属化膜、压敏的粘合膜、以及纸构件。该涂料组合物也可用作油墨粘合剂和纸张罩光清漆。本发明的可辐射固化的涂料组合物通常使基体具有改善的油墨粘合力、耐化学性、防潮性、耐湿性和耐候性。

本发明的可辐射固化涂料组合物可用涂料技术领域中公知的任何方法作为涂层而涂覆于各种基体上，例如用辊涂法、刷涂法、喷涂法、逆向辊涂法、浸涂法、补偿槽辊涂法，等。可以加热或冷却本发明的涂料组合物，以利于涂覆工艺，并且在固化之前，可以改变该液体浸入基体中的深度或浸透深度。

该辐射固化组合物涂覆于基体上的数量可以变化，这取决于基体的特性、希望使基体所具有的特性、以及该可固化混合物的特定配方。如果将

过量的涂料组合物涂覆于基体上，基体的物理性能可能会以所不希望的方式受到影响。另外，出于经济原因，通常希望涂覆最少量的所需涂料以得到所需的结果。典型地，涂覆的涂料量可以在约 $0.1-25 \text{ 克/m}^2$ ，这取决于基体和所期望的用途。更为通常的是涂覆的涂料量为约 $0.5-1.5 \text{ 克/m}^2$ 。在这种涂覆量下，被涂覆的基体的特征为具有提高的尺寸稳定性、提高的强度、提高的热稳定性、提高的耐溶剂性和防潮性以及改善的可印刷性。涂覆有可辐射固化涂料组合物的基体可通过暴露于已知形式的离子化的或光化的非离子化的辐射中而被固化。可用的辐射种类包括可见光、紫外线光、电子束、X - 射线、 β - 射线、等。如上所述，如果所有可见光或紫外线光作为辐射方式，在该固化涂料组合物中含有诸如上述那些的光引发剂。对于电子束固化，无需光引发剂。使用辐射进行该组合物的固化的一个优点是在室温可快速发生聚合，并且无需加热。用于产生这些辐射源的设备在该技术领域中公知的。对于使用本发明的组合物来说，优选使用电子束辐射和紫外线光。

以将涂覆的基体通过辐射设备的连续方式进行该涂料组合物的固化，该设备设计为使涂覆的基体具有足够的用于完全固化该涂层的时间。可用在大气压或接近大气压下或者于惰性气体如氮气或氩气中进行固化。优选在惰性气体中固化。固化该涂料组合物所需的暴露时间根据下列因素而变化：使用的特定的配方、辐射的种类和波长、剂量值、气氛、能量通量、光引发剂的浓度（当所需时）、以及涂层的厚度。对于电子束固化， $0.1-$ 约 10 兆拉德，通常小于 4 兆拉德的剂量值即可提供所需的固化。对于紫外线光固化，通常为 $100 - 500$ 毫焦耳的剂量值即可提供所需的固化。通常这种暴露是非常短暂的，在小于约 $0.001 - 0.1$ 秒内可完成固化。本领域的技术人员通过少量的实验即可容易地确定使各种涂层合适地固化所需的实际暴露时间。一般应该避免过度的固化。

依据本发明可用制备复合叠层制品，所述的叠层制品包括：

(A) 基体；

(B) 粘合在所述基体一个表面上的可印刷的涂层，所述涂层包括如上所述的本发明的可辐射固化涂料组合物；以及

(C) 位于所述基体另一面的粘合剂涂层。

本发明的复合叠层制品所包括的基体可用是上述的任何基体材料，例如纸、片状和带状的聚合物膜，等。在一个优选的实施方案中，基体是聚合物膜，在更优选的实施方案中，基体是由热塑性材料如聚烯烃、聚碳酸酯、聚酯制成的聚合物膜。

通过使用上述的步骤和用量将本发明的可辐射固化涂料组合物涂覆于基体一表面上而制得该复合叠层制品。在将该可固化涂料组合物涂覆于基体上后，通过辐射固化该可固化的涂层。

在将该可固化涂料组合物涂覆于基体的一表面上后，将粘合剂涂层涂覆在基体的另一表面上。该粘合剂涂层可以在位于另一面上的可固化涂层被辐射固化之前或者之后涂覆于基体的再一面上。优选地，该可固化涂层在粘合剂涂层涂覆于基体的另一面上之前固化。

涂覆于基体另一面上的粘合剂的数量可以为约 $1 - 100 \text{ 克/m}^2$ ，更通常为约 $15 - 45 \text{ 克/m}^2$ 。尽管可以使用包括热熔和压敏粘合剂的任何合适的粘合剂，在一个优选实施方案中，该粘合剂是压敏粘合剂。任何粘合剂可以涂覆在基体上，该粘合剂层与该基体之间以及与该基体所欲粘结的任何表面之间形成干式粘结附着。

任何在该技术领域中的已知的压敏粘合剂可用于制备本发明的该复合叠层制品，并且压敏粘合剂组合物例如公开在“粘合与粘结”聚合物科学与工程百科全书，第1卷，476 - 546 页（Interscience 出版社，第二版，1985），将该文献的内容结合入本文供参考。这种组合物通常含有粘合剂聚合物作为主要成分，所述粘合剂聚合物例如是天然的、再生的或丁苯橡胶，粘性的天然和合成橡胶，苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-异丙烯嵌段共聚物，乙烯和乙酸乙烯酯的无规共聚物，聚异丁烯，聚（乙烯基醚），聚（丙烯酸）酯，等。在该压敏粘合剂组合物中可含有其它物料，例如，树脂粘合剂包括松香酯、油溶性酚醛塑料或多萜，抗氧化剂，增塑剂如矿物油或液体聚异丁烯，以及填料如氧化锌或水合氧化铝。对本发明任何复合制品中使用的压敏粘合剂的选择并不受本发明的限制，本领域的技术人员通晓很多用于特定用途的合适的压敏粘合剂。

本发明的复合制品可以制备成包括卷状的多种形式，该卷状可以为辊状，之后可以切或撕成所需尺寸的带或片。对将辐射固化涂层和粘合剂涂

层涂覆于基体上的顺序没有限制。在一个实施方案中，将可辐射固化的涂料组合物涂覆于基体的一面上，之后将粘合剂涂覆于基体的另一面上，随后固化该可辐射涂料组合物。在另一个实施方案中，将可辐射固化的涂料组合物涂覆于基体的一面上并固化。之后将粘合剂涂覆于基体的另一面上。该粘合剂可以在可辐射涂料组合物固化后即刻涂覆于基体上，或者可以在较晚的时间如仅在使用前涂覆该粘合剂。在另一个实施方案中，该可固化涂层在涂覆粘合剂涂层之后涂覆。

下述实施例说明该涂覆的基体和本发明的复合制品。

实施例 A

- (A) 基体: 聚乙烯
- (B) 辐射固化的涂层: 实施例 10

实施例 B

- (A) 基体: 双轴取向的聚丙烯膜
- (B) 辐射固化的涂层: 实施例 13

实施例 C

- (A) 基体: 聚乙烯膜
- (B) 辐射固化的涂层: 实施例 13
- (C) 粘合剂: 压敏粘合剂

实施例 D

- (A) 基体: 双轴取向的聚丙烯膜
- (B) 辐射固化的涂层: 实施例 13
- (C) 粘合剂: 压敏粘合剂

用本发明的可辐射固化涂料组合物涂覆的基体以及其中的基体用本发明的可辐射固化涂料组合物涂覆的复合叠层制品的特征是具有改善的油墨附着力、耐化学性、防潮性、耐温性、和耐候性。本发明的可辐射固化涂料组合物随后用紫外线光固化后，特别适合于提供改善的油墨附着力。

尽管参照优选的实施例对本发明进行了解释，应理解地是，本领域的技术人员在阅读了本说明书的基础上可以作出各种变化。因此，应理解地是，当这种变化落入所附的权利要求书的范围内时，本发明包括这些变化。