



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90100864.8

[51]Int.Cl⁶

C09D 4/02

[45]授权公告日 1996年8月7日

[24]颁证日 96.4.27

[21]申请号

[22]申请日 90.2.17

[30]优先权

[32]89.2.17 [33]US[31]312612

[73]专利权人 斯韦德罗有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 威廉·克拉伦斯·珀金斯

威廉·路易斯

C08J 7/04

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

G02B 1/04

代理人 于燕生 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 能形成透明耐磨涂层的可着色、可辐射固化的涂层组合物及其作为制品的应用

[57]摘要

一种当通过用高强度辐射如紫外光或电子束辐射照射固化时能形成透明、耐磨、可着色涂层的可辐射固化涂层组合物。它包含有效数量的 a) 胶体二氧化硅, b) 具有可聚合官能团硅烷(如丙烯酰氧基或缩水甘油氧基官能的硅烷或两者的混合物)的水解产物, c) 多官能、可聚合、非丙烯酸酯官能的醚类, d) 至少一种辐射敏感引发剂, 最好还含有 e) 一种单官能单体。当包覆了已固化涂层组合物的基材表面在着色染料浴中浸渍一段时间时, 该涂层吸收或向基材上转移所需数量的染料。

权利要求书

1. 在一种固化时形成透明、耐磨、可着色涂层的可辐射固化的涂层组合物，所述涂层组合物包括：

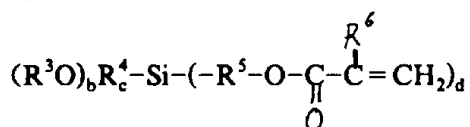
a. 胶体二氧化硅，其含量在涂层组合物中按重量计占 15-40 份，二氧化硅占总固体的 30-60%；

b. 每份胶体二氧化硅 0.05-5 份（重量）具有可聚合官能团的硅烷化合物的水解产物；

c. 多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚，其含量为以重量计 0.1-1.0 份 / 份胶体二氧化硅；以及

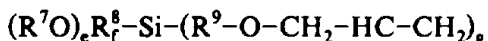
d. 辐射敏感引发剂，其含量为以重量计每 100 份组合物 0.05-10 份引发剂。

2. 按照权利要求 1 所述的涂层组合物，其中所述硅烷选自 (i) 具有下述通式的丙烯酰氧基官能的硅烷



式中 R^3 和 R^4 是相同或不同的一价烃基， R^5 是具有 2 至 3 个碳原子的二价烃基， R^6 是氢或一价烃基，b 是 1 至 3 的整数，c 是 0 至 2 的整数，而 d 是等于 4-b-c 的整数；或者 (ii)

具有如下通式的缩水甘油氧基官能的硅烷：



式中 R^7 和 R^8 是相同或不同的一价烃基， R^9 是具有 2 至 8 个碳原子的二价烃基，e 是 1 至 3 的整数，f 是 0 至 2 的整数，以及是等于 4-e-f 的整数；或者 (iii)，即 (i) 和 (ii) 的混合物。

3. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中它还含有以重量计 0.1-1.5 份单官能的单体 / 份胶体二氧化硅。

4. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述丙烯酰氧基官能的硅烷选自下列化合物：

3-（异丁烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷；

3-（丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷；

2-（异丁烯酰氧基）乙基三甲氧基硅烷；

2-（丙烯酰氧基）乙基三甲氧基硅烷；

3-（异丁烯酰氧基）丙基三乙氧基硅烷；

3-（丙烯酰氧基）丙基三乙氧基硅烷；

2-（异丁烯酰氧基）乙基三乙氧基硅烷；

2-（丙烯酰氧基）乙基三乙氧基硅烷；

而所述缩水甘油氧基官能的硅烷选自下列化合物

3-（缩水甘油氧基）丙基三甲氧基硅烷；

2-（缩水甘油氧基）乙基三甲氧基硅烷；

3-（缩水甘油氧基）丙基三乙氧基硅烷；

2-（缩水甘油氧基）乙基三乙氧基硅烷。

5. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚选自一组化合物以及至少两种这类化合物的混合物，其中每种化合物具有至少一个下列基团：

缩水甘油醚；

烯丙基醚；

乙烯基醚；以及

环脂族环氧化物。

6. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚包括三缩水甘油醚和聚乙二醇二乙烯基醚的混合物。

7. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚包括三缩水甘油醚和多烯丙基官能的醚的混合物。

8. 按照权利要求 7 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚包括三缩水甘油醚和四（烯丙氧基）己烷的混合物。

9. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚包括三缩水甘油醚和环脂族二环氧化物的混合物。

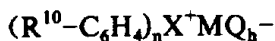
10. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，其中所述多官能、非丙烯酸酯官能的醚包括聚乙二醇二乙烯基醚和环脂族二环氧化物的混合物。

11. 按照权利要求 3 所述的涂层组合物，其中所述单官能单体选自如下一组化合物：醋酸乙烯、苯基烯丙基醚、丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸四氢糠醇酯、异丁烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸甲酯、异丁烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、异丁烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和异丁烯酸丙酯。

12. 按照权利要求 2 所述的涂层组合物，它还包括一种多官能丙烯酸酯单体。

13. 按照权利要求 12 所述的涂层组合物，其中所述多官能丙烯酸酯单体不含甲硅烷基。

14.按照权利要求2所述的涂层组合物,其中所述辐射敏感引发剂是具有如下通式的一种芳族盐:



式中X是选自I、P或S的基团;M是一种金属或准金属,Q是选自Cl、F、Br或I的一种卤素基团; R^{10} 是氢或具有1至12个碳原子的一价烃基,h是具有4至6(含4和6)数值的整数,n是具有2或3数值的整数。

15.按照权利要求14所述的涂层组合物,其中所述引发剂还可进一步与自由基型光引发剂一同使用,自由基型光引发剂的用量为混合物总量的0.5%~10%。

16.按照权利要求15所述的涂层组合物,其中所述自由基型光引发剂选自如下一组化合物:二苯酮、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、二甲氧苄苯乙酮和二乙氧基苯乙酮。

17.按照权利要求2所述的涂层组合物,其中所述硅烷化合物是3-(缩水甘油氧基)丙基三甲氧基硅烷,所述引发剂是六氟锑酸三苯基铍,而所述醚是三缩水甘油醚。

18.按照权利要求17所述的涂层组合物,其中对于每份胶体二氧化硅还含有0.1~1.5份的醋酸乙烯。

19.按照权利要求12所述的涂层组合物,其中所述硅烷化合物是3-(缩水甘油氧基)丙基三甲氧基硅烷,所述引发剂是二苯酮和六氟锑酸三苯基铍的组合、所述醚是每份胶体二氧化硅用量为0.1~1.0份的三缩水甘油醚,此外,对于每份胶体二氧化硅还含有0.05~1.5份的三丙烯酸三(羟甲基)丙烷酯。

20.按照权利要求19所述的涂层组合物,其中对于每份胶体二氧化硅它还含有0.1~1.5份的醋酸乙烯。

21.按照权利要求15所述的涂层组合物,其中所述硅烷化合物是 γ -(异丁烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷,所述引发剂是六氟锑酸三苯基铍和二苯酮的组合,而所述醚是三缩水甘油醚和1,1,2,2-四(烯丙氧基)乙烷的混合物,相对于每份胶体二氧化硅其用量为0.1~1.0份。

22.按照权利要求21所述的涂层组合物,其中对于每份胶体二氧化硅它还含有0.1~1.5份的醋

酸乙烯。

23.权利要求1-22任何一项所要求的可辐射固化的涂层组合物在一种制品中的应用,所述制品是在基材的至少一个表面上涂覆一种如权利要求1~22任何一项所要求的可着色可辐射固化的涂层组合物,并通过用高强度辐射照射所述组合物使所述涂层组合物在所述基材的表面上固化,如此形成一层透明、耐磨、可着色的涂层,如果需要的话,接着可进行着色,方法是将涂覆的基材表面在染料浴中浸渍一段足以使涂层吸收所需量的染料或将所需量的染料传送到基材的时间。

24.按照权利要求23所述的应用,其中所述基材是聚碳酸酯透镜。

25.按照权利要求23所述的应用,其中所述基材选自玻璃镜片、丙烯酸酯类塑料、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜和聚酯薄膜组成的一组材料。

本发明涉及可着色、可辐射固化的涂层组合物。更具体地说,本发明的涂层组合物在高强度辐射的照射下形成透明耐磨的涂层,这种涂层当在染料浴中浸渍足够长的时间时,就吸收所需数量的着色染料。

近年来,合成聚合物材料已被用于类别广泛的用途。具体地说,用不会破碎或比玻璃更耐破碎的透明材料代替玻璃装饰已日渐普遍,例如,在公共建筑物的窗上普遍使用了如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯及类似的塑料之类的透明聚合物材料。与此相似,透明聚碳酸酯和聚丙烯酸酯被用来装饰小轿车、公共汽车、飞机和公共交通工具的窗户。眼镜和光学仪器的透镜也使用了耐碎透明聚合物材料。除了更耐破碎之外,这些透明聚合物材料重量也比玻璃轻,这在车辆重量成为其燃料经济的主要因素运输行业中,具有特殊优势。

虽然这些透明聚合物材料可以容易地制成需要的形状,但不幸的是,它们的耐磨性都比较低。因此这类材料的严重缺点是它们容易因与诸如灰尘、清洗材料这样的磨料正常的、日常接触以及普通的气候老化而损坏和划伤。不断的损坏和划伤致使能见度受损和不美观,因而经常需要更换透明的聚合物材料。此外,许多这样的材料不能吸收显著数量的着色染料,因而不能令人满意地着色。

已经知道的是,用一种透明的耐磨涂层涂在这类透明聚合物材料的表面可改善其耐磨性。已知的耐磨涂层也称作“硬涂层”,包括由含二氧化硅的混合物(如胶体二氧化硅或硅胶)和在水解介质(如醇或水)中的可水解硅烷形成的涂层。例如,参见美国专利 3,708,225; 3,986,997 和 3,976,497。然而,这种涂层经常难于应用,需要热量来引发固化反应,然后必须将其保持很长一段时间,直到完成固化反应。

如同在 Chung 的美国专利 4,348,462 中所示,胶体二氧化硅也已被用来改善可用紫外光固化的涂层的耐磨性。因为紫外光成本相当低廉、容易操作而且对工业用户的潜在危害小,所以是最广泛用于使化学组合物固化的辐射类型之一。用紫外光代替热能使硬涂层固化的快速光诱导聚合带来了很大的经济效益,而且耗费的热能比普通的热固化系统少得多。热敏材料也能安全地涂覆并用紫外光固化,而不必使用会损坏基材的热能。此外,辐射固化的涂层可用较少量的溶剂,从而减小了采取昂贵且费时的污染防治措施的必要性。

然而,无论是用热能固化还是用高强度辐射固化,已知的耐磨涂层都不能令人满意地着色,因为它们当在染料浴中浸渍一段合理的时间时,不能吸收或转移足够数量的着色染料。这对于眼镜片涂层的制造来说是一大缺点。在这种情况下,着色涂层要有助于保护眼睛不受阳光照射以及有助于满足有时髦意识的消费者的需要。

本发明提供一种在着色能力方面显著超过已知耐磨涂层组合物的优点。用高强度辐射使含有如下成分的涂层组合物固化就得到一种可着色的透明耐磨涂层:(a)有效耐磨量的胶体二氧化硅,(b)相对于每份胶体二氧化硅(重量),约 0.05~5 份具有可聚合官能团的硅烷如丙烯酰氧基官能的硅烷或缩水甘油氧基官能的硅烷或它们的水解产物,(c)有效可着色量的多官能、可聚合、非丙烯酸酯官能的醚;以及(d)有效催化量的辐射敏感引发剂。涂层组合物最好还包括一种单官能单体。

硅烷有助于胶体二氧化硅使固化的涂层具有高耐磨性,如同单官能单体在包含于该组合物中时所起的作用一样,多官能、可聚合、非丙烯酸酯官能的醚类也增加涂层的耐磨性,并有助于提高本发明

涂层吸收或向基材上转移所需数量的着色染料的能力。这种醚最好选自缩水甘油醚类化合物、烯丙基醚类化合物、乙烯基醚类化合物、环脂族双环氧化物以及它们的各种组合。最好的非丙烯酸酯官能的醚类是至少两种这类化合物的混合物。其中每一种都有至少一个优选的醚部分。

本发明的涂层组合物无需加热来引发固化反应,但当受到高强度辐射的照射时,辐射敏感引发剂可催化此反应。虽然在固化不包括可聚合的自由基团的本发明涂层组合物或当用电子束辐射来固化这种涂层组合物时可单独使用阳离子型催化剂,但最好还是使用自由基型和阳离子型光引发剂的组合,因为催化剂和固化机理的组合一般提供更牢固的固化性能和更好的耐磨性。辐射敏感引发剂的用量可以是不同的,但一般说来,像锡盐之类的阳离子型催化剂的用量范围为组合物总重量的约 0.05~10%,最好为约 0.1~1.5%。与此类似,自由基型光引发剂(如果有的话)的用量范围通常也是混合物总重量的约 0.5~10%,最好为约 1~3%。

可在本发明的涂层组合物中任意地加入多官能丙烯酸酯单体以有助于改善粘结性。这种单体最好不含有甲硅烷基。

本发明提供采用胶体二氧化硅、可着色且以高强度辐射固化的透明耐磨涂层。吸收或转移所需量着色染料的能力是通过胶体二氧化硅与具有可聚合官能团的可水解硅烷(如丙烯酰氧基或缩水甘油氧基官能的硅烷)、多官能可聚合非丙烯酸酯官能的醚基、催化数量的辐射敏感引发剂以及最好一种单官能单体的特定组合实现的。本发明的已固化涂层组合物是可着色且耐磨的,它与基材有良好的粘合力,并且不会对基材产生不良影响。

因此,本发明的一个目的是提供一种新型可着色、可辐射固化并形成一种透明耐磨涂层的涂层组合物。

本发明的进一步目的是提供一种可用高强度辐射(如紫外光或电子束辐射)固化的可着色涂层组合物。

本发明的另一个目的是提供一种可着色、可辐射固化的涂层组合物,在固化时,它能形成一种透明耐磨涂层,这种涂层将吸收或向基材上转移着色染料且无显著损坏它所涂覆的基材的光学透明性。

本发明更详尽的公开在随后的详细说明中给予介绍。

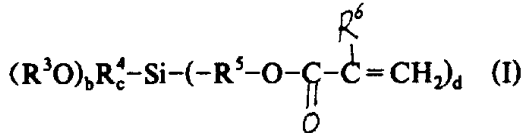
本发明设想用高强度辐射使一种涂层组合物固化制成一种可着色的透明耐磨涂层, 这种组合物包括有效耐磨量的胶体二氧化硅; 以每份(重量)胶体二氧化硅计约 0.05~5 份(重量)具有可聚合官能团的硅烷最好是丙烯酰氧基官能的硅烷或缩水甘油氧基官能的硅烷或两者的混合物的水解产物; 有效着色量的多官能可聚合非丙烯酸酯官能的醚; 催化量的辐射敏感引发剂; 以及最好一种单官能单体。用众所周知的技术将本发明的涂层组合物涂到选择的基材如聚碳酸酯塑料上, 然后经高强度辐射如紫外光或电子束辐射的照射而固化。固化后的涂层当在染料浴中浸渍一段足够的时间时, 就吸收或转移所需量的着色染料。

胶体二氧化硅通常是以分散液形式出售的。这种二氧化硅可分散在有机溶液或水溶液中。例如, Nalco[®]84SS-258 是在有机溶液中含 30% 二氧化硅的一种特别好的分散液。虽然本发明中所采用的胶体二氧化硅最好是分散在有机溶液中的。但在本发明的涂层组合物中也可使用胶体二氧化硅的水分散液, 例如 Nalco[®]1034 就是一种含有 34% 二氧化硅的水溶液。然而, 由于在下面叙述的那些加到本发明涂层组合物中的单体必须与胶体二氧化硅相容, 所以所选择的特定单体可能因胶体二氧化硅是在有机溶液中还是在水溶液中而异。最好的是, 胶体二氧化硅含量在涂层组合物中按重量计占约 15~40 份, 二氧化硅占总固体的约 30% 至约 60%。熟悉本技术的专业人员将明白, 把二氧化硅的含量减低到大大低于涂层中总固体含量的约 25% 就会明显地减低涂层的耐磨性。

本发明涂层组合物中的第二个必要成分是按重量计每份胶体二氧化硅约 0.05~5 份硅烷的酸性水解产物, 这种硅烷具有可聚合的官能团, 最好是丙烯酰氧基官能的硅烷或缩水甘油氧基官能的硅烷或它们的混合物。水解产物最好有足够量的水以促进胶体二氧化硅和硅烷之间的反应。为达到最佳耐磨性能, 本发明涂层组合物中二氧化硅与硅烷的比值范围按总团体计为约 4:1 到约 2:3, 最好是约 4:1 至约 3:1。虽然本发明可使用任何一种具有可聚合官能基的硅烷, 但最好使用丙烯酰氧基和缩水甘油氧基官能的硅烷, 因为已知它们是已商品化

的。

丙烯酰氧基官能的硅烷有如式 (I) 给出的通式:

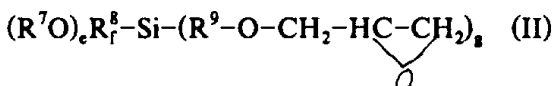


其中 R^3 和 R^4 是相同或不同的一价烃基, 包括这些基团的卤化物。 R_3 和 R_4 最好是较低级的烷基, 如甲基、乙基、丙基等, 但可以包括其它饱和及不饱和的基团, 如乙烯基、芳基等。 R^5 是具有 2~8 个碳原子的二价烃基。 R^6 是氢或一价烃基, b 为 1 至 3 的整数, c 是 0 至 2 的整数而 d 是一个等于 $4-b-c$ 的整数。在本发明的许多实施方案中, b 一般为 3, c 是 0 而 d 将等于 1。丙烯酰氧基官能的硅烷的特定实例包括:

- 3- (异丁烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷;
- 3- (丙烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷;
- 2- (异丁烯酰氧基) 乙基三甲氧基硅烷;
- 2- (丙烯酰氧基) 乙基三甲氧基硅烷;
- 3- (异丁烯酰氧基) 丙基三乙氧基硅烷;
- 3- (丙烯酰氧基) 丙基三乙氧基硅烷;
- 2- (异丁烯酰氧基) 乙基三乙氧基硅烷;
- 2- (丙烯酰氧基) 乙基三乙氧基硅烷;

这类丙烯酰氧基官能的硅烷一般有市售。例如, 可从 Pctrarch Systems 公司买到 3- (异丁烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷。

可以用缩水甘油氧基官能的硅烷代替刚讲过的丙烯酰氧基官能的硅烷, 也可以使用这两种硅烷的组合或混合物。缩水甘油氧基官能的硅烷有如式 (II) 所示的通式:



其中 R^7 和 R^8 是与如上对 R^3 和 R^4 所述相同或不同的一价烃基, R^9 是具有 2~8 个碳原子的二价烃基。字母 e 是 1 至 3 的整数, f 是 0 至 2 的整数而 g 是等于 $4-e-f$ 的整数。可用的缩水甘油氧基官能的硅烷的特定实例如下:

- 3- (缩水甘油氧基) 丙基三甲氧基硅烷;
- 2- (缩水甘油氧基) 乙基三甲氧基硅烷;
- 3- (缩水甘油氧基) 丙基三乙氧基硅烷;
- 2- (缩水甘油氧基) 乙基三乙氧基硅烷。

这些缩水甘油氧基官能的硅烷也有市售。一个来源, 例如是 Pctrarch Systems 公司。

本发明涂层组合物的第三个必要成分是有着色数量的多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚，已发现它能明显地增强固化后的涂层的耐磨性并有助于提供可着色性。对于每份（重量）胶体二氧化硅，本发明的涂层组合物最好含有约 0.1~1.0 份（重量）多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚。

本发明使用的较好的多官能、可聚合、非丙烯酸酯官能的醚类从由具有至少一种下列官能团的化合物组成这一组中选择的：缩水甘油醚、烯丙基醚、乙烯基醚、环脂族环氧化物以及这些化合物中任两种或多种组成的混合物。较好的这类混合物包括下列混合物：(i) 三缩水甘油醚和聚乙二醇二乙烯基醚；(ii) 三缩水甘油醚和多烯丙基官能的醚如四烯丙氧基乙烷；(iii) 三缩水甘油醚和环脂族二环氧化物；以及 (iv) 聚乙二醇二乙烯基醚和环脂族二环氧化物。适用的多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚类的特定实例列在表 1。凡所列出的化合物是使一种商标或牌号销售的，都在化学名后面用括号注明商品名。

表 1

醚类	化学名(如果合适, 商品名)
缩水甘油基官能的醚类	--三缩水甘油醚 (Epiresz 5044,5048)
γ - (缩水甘油氧基) 丙基三甲氧基硅烷	(Z-6040, Dynasylan Glymo, 和 Prosil 5136)
三缩水甘油醚	(Photomer 1149)
1, 4-丁二醇二缩水甘油醚	(Echo Resin 405)
双酚 A 二缩水甘油醚	(Epiresz505)
烯丙基官能的醚类-----1,1,2,2-四(烯丙氧基)乙烷(无)	
三聚氰酸三烯丙酯	(无)
聚烯丙基缩水甘油醚	(无)
烯丙基缩水甘油醚	(Echo Resin 401)
二乙烯基醚类-----三甘醇二乙烯基醚	
	(Rapid-Cure DVE-3)
二甘醇二乙烯基醚	(无)
四甘醇二乙烯基醚	(无)
二丙二醇二乙烯基醚	(无)
三丙二醇二乙烯基醚	(无)

1, 4-二(乙烯氧基)丁烷(无)

己二醇二乙烯基醚(无)

环脂族二环氧化物----脂环二环氧羧酸酯
(AralditeCY179
和 Cyacure UVR-6110)

在上述三种成分的混合物中必须加入催化量的辐射敏感引发剂。优选的辐射类型为紫外光和电子束辐射。有效的辐射敏感引发剂的实例包括卤鎓盐和磷盐（这在文献中都已叙述），以及也已知名的阳离子型和自由基型光引发剂。

Criello 已在数件美国专利及申请当中叙述了阳离子型光引发剂，例如，已列为本文参考文献的下列几件：美国专利 4, 136, 102（1979 年 1 月 23 日公布）和美国专利 3, 981, 897（1976 年 9 月 21 日公布）。这类阳离子型引发剂可用式 (III) 给出的通式表示：



在此式中，X 是从 I、P 或 S 选择的基团。M 是一种金属或准金属，Q 是选自 Cl、F、Br 或 I 的卤素。R¹⁰ 是氢或具有 1~12 个碳原子的一价烷基。字母 h 是具有 4~6（包括 4 和 6）数值的整数，n 是具有 2 或 3 数值的整数。

表达式 MQ_h⁻适用于任何多种离子，但最好是选自 SbF₆⁻，AsF₆⁻，BF₄⁻和 PF₆⁻的离子。具体的阳离子型催化剂包括四氟硼酸、六氟磷酸、六氟砷酸和六氟锑酸的二苯基碘鎓盐；以及四氟硼酸、六氟磷酸、六氟砷酸和六氟锑酸的三苯基鎓盐。

这些阳离子型光引发剂当受到紫外辐射的照射时对于引发交联反应是特别有效的。因此，当把涂层组合物涂到基材上并用诸如由紫外灯提供的那种高强度辐射照射时就能得到具有优异粘合力良好硬涂层。

对于每 100 份（重量）的上述三种必要成分的混合物，最好使用约 0.1~1.5 份阳离子型光引发剂。然而，根据各种所需工艺参数（如固化速度及力求达到的最终耐磨性）的不同，每 100 份（重量）混合物所用的光引发剂的数量范围可为约 0.05~10 份。

如上所述，在固化本发明涂层组合物时，只要没有可聚合的自由基基团，就可以单独使用阳离子型催化剂，或者，如果有的话，就用电子束辐射来固化这种组合物。然后，如果存在有可聚合的自由

基基团, 比如硅烷或者是多官能的丙烯酸酯单体中的丙烯酰氧基, 当除了上述的阳离子型光引发剂外, 也使用能有效地使这些自由基基团交联的自由基型引发剂时, 可用本发明涂层组合物获得改善的耐磨性。这种自由基型光引发剂还包括苯偶姻醚, α -酰肼酯, 苯乙酮衍生物, 苯偶酰缩酮和酮胺衍生物。这类光引发剂的特定实例包括苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、二甲氧苯基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮和二苯酮。

自由基型引发剂的用量是四种必要成分混合物重量的约 0.5~10.0%, 尤其是约 1~3% (重量)。当使用光引发剂的组合时, 则阳离子型引发剂如六氟锑酸三苯基铯盐占该组合重量的约 10~90%, 而其余部分为自由基型引发剂如二苯酮。

本发明的涂层组合物最好也包括一种单官能的单体, 已发现它当与前述的胶体二氧化硅及硅烷一起使用时能显著地提高固化涂层的耐磨性。优选的单官能单体包括醋酸乙烯、苯基烯丙基醚、丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸四氢糠醇酯、异丁烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸甲酯、异丁烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、异丁烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和异丁烯酸丙酯。对于每份胶体二氧化硅, 单官能单体的用量最好为约 0.1~1.5 份 (重量)。

为了改善粘合力, 可在本发明涂层组合物中任意加入多官能丙烯酸酯单体。最好是这种单体不含有甲硅烷基。对于每份 (重量) 胶体二氧化硅, 多官能丙烯酸酯单体的用量范围最好为约 0.05~1.5 份 (重量)。

在此特别考虑的基材是透明及不透明的塑料、金属、甚至是玻璃。更具体说, 这些塑料是合成有机聚合物的基材, 例如丙烯酸类聚合物 (如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚酯类 (如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、聚酰胺类、聚酰亚胺类、丙烯腈苯乙烯共聚物类、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物类、聚氯乙烯、丁酸酯类、聚乙烯等。本发明的涂层组合物特别适用于作为聚碳酸酯如 (聚双酚 A 碳酸酯) 和那些由 General Electric 公司销售而称为 Lexan[®] 的聚碳酸酯的涂料, 以及作为铸塑、注塑或挤塑的聚丙烯酸酯类 (如聚甲基丙烯酸甲酯) 及其它广泛用作玻璃窗材料的透明塑料材料的涂层。本保护涂层也对其有效的金属基材包括有光泽的和无光泽的金属, 比如铝, 也可是光

亮的金属化表面如阴极溅镀铬合金。也包括那些自身具有金属化表面的合成有机聚合物基材。这里考虑的其它固体基材包括木材、印刷的表面、皮革、玻璃、陶瓷及纺织品。

本发明的可辐射固化涂层组合物一般涂在固体基材的至少一个表面上。然而, 在将组合物涂覆于基材上之前, 可以任意包括先把清漆/热塑性底漆、热固性底漆或紫外固化底漆 (如热固性丙烯酸乳液) 施用于基材上的打底步骤。

可以用通常的方法 (如流涂、喷涂或浸涂) 将本发明的涂层组合物涂到所述基材或所述打底的基材上面, 形成连续的表面膜。此外, 如美国专利 4, 491, 508 所提到的 (其公开文书列为本文参考文献), 涂层组合物在使用之前可先蒸出溶剂, 以形成基本无溶剂的本发明涂层组合物, 然后可用这样一些常用方法将其涂到基材上。通过选择适当的配方、涂布条件和基材的预处理, 包括使用底漆, 可将涂层粘到基本是任何一种固体基材上。

涂层厚度可因所希望的耐磨程度、粘合力 and 亮度而异。一般希望涂层厚度为约 2~10 微米, 特别是约 3~7 微米。用慢速浸涂工艺可得到最佳涂层厚度。

本发明的涂层组合物也可任意含有各种消光剂、表面活性剂、偶联剂、触变剂、紫外线吸收剂、染料或其它在本技术领域熟知的无害添加剂。各种表面活性剂, 包括阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂, 在《Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》19 卷, PP507~593 (New York, Interscience 出版公司 1969 年 版) 和《Encyclopedia of Polymer Science and Technology》13 卷, PP477~486 (New York, Interscience 出版公司 1970 年出版) 中都有叙述, 这里将它们都引作参考。所有这些添加剂及其用法在本领域中都是众所周知的, 无需叙述。因此对这些助剂只做有限的说明, 应该明白, 只要对涂层组合物的辐射固化无有害影响, 对涂层的透明性或其它最终使用性能无不良作用, 这些化合物中的任何一种都可使用。

在实施本发明时, 可辐射固化的涂层组合物最好按如下混料: 先把胶体二氧化硅、硅烷和足够量的水混合在一起, 以确保生成硅烷水解物, 促进胶

体二氧化硅与硅烷之间的反应。将此混合物在室温下搅拌一段足以完成胶体二氧化硅和硅烷之间的反应的时间,一般在约 1~20 小时之间。然后加入多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚类或其混合物,单官能单体,辐射敏感引发剂以及任意地任何其它前述的添加剂,并充分搅拌此混合物,从而形成一般是均匀的涂层组合物。此外,如果希望降低该涂料配方的粘度,可在配方中任意加入有机溶剂如醇。一般说来,如果有溶剂的话,其用量应该是在溶剂对基材产生任何有害影响之前就会蒸发掉。然后把一层均匀而薄的涂层溶液涂到所述基材上,或打底的基材上,可使用任何已知的方法如浸涂、喷涂、辊涂等。然后用高强度辐射,比如波长约 2000~4000 埃的紫外光,最好在非惰性气氛比如空气中使该涂层固化。虽然涂层也可以在惰性气氛如氮气中固化,但惰性气氛太贵而也不需要其中来固化本发明涂层组合物。“固化”这个词既意味着多官能单体的聚合也意味着聚合物交联而形成硬而不粘的涂层。

用来产生有所述波长紫外辐射的灯具系统可由放电灯,例如氙灯、金属卤化物灯、金属电弧灯、低压或高压汞蒸汽放电灯等组成,其工作压力从低至几毫托直到约 10 大气压。这类灯的实例包括 Hanovia550 瓦灯或型号为 QC1202PPG 显影机。

当需要着色的涂层时,可将已被本发明的固化涂层涂覆的基材表面浸入到一个加热的染料浴中,浴中盛有适当的着色染料比如 BPI 太阳棕,这是佛罗里达州迈阿密市 Brain Power 公司销售的分子催化染料。染料溶液的配制是,用 10 份水稀释 1 份 BPI 太阳棕染料浓缩液,然后把得到的溶液加热到约 190~212 °F 范围的温度,同时不断地搅拌所述溶液。基材的涂覆面最好先用可兼容的溶剂擦拭干净,然后在染料浴中浸渍一段足以吸收或转移所需染料量的时间,然后用馏水洗去多余的染料并擦干。着色强度可通过改变涂层组合物中多官能、可聚合的非丙烯酸酯官能的醚的浓度或涂层厚度加以调节,可用色度计如 Gardner XL-835 测定所获得的着色度,它测出的是透光百分率。

本发明涂层组合物的一个重要性能是在一段合理的时间能吸收所需量的染料或使所需量的染料转移到基材上。例如,在眼镜工业中,一般要用两种水平的透光度(“LT”),这就与眼镜镜片的着色

有关。50%的透光度意味着吸收或转移的染料量足可以只允许 50%的光通过着色的镜片。这一般是适用于眼镜“时髦”着色的透光度。诸如太阳镜一般所使用那种更深的着色,一般透光度为 20%,这意味着吸收或转移的染料量只许可 20%的光线透过镜片。常用于眼镜工业中制造镜片的一类特定的塑料 CR-39,一般在大约 15 分钟内着色到 20%的透光度。通常希望在标准条件下,在 15~30 分钟内达到 20%的透光度。虽然本发明的涂层组合物能在这段时间内达到 20%的透光度,但它们最好在约 5~15 分钟内达到 20%的透光度。

如上所述,由于胶体二氧化硅和各种可水解硅烷的缩合的缘故,本发明的涂层组合物是二氧化硅基的。熟悉这种技术的人员知道,胶体二氧化硅的相对重量百分率可随涂层组合物其余组分按比例改变。改变各组成组分的相对量能调节二氧化硅的含量。二氧化硅含量的这种调节依次将影响硬涂层的物理性能。例如,二氧化硅的百分含量反比于 $\Delta\%H$,这是按照 ASTM D 1044 的 Taber 磨损试验对涂层产品光雾性能的定量测定。这就是说,随着硬涂层中二氧化硅占总固体百分率的增大,该特定硬涂层的 $\Delta\%H$ 值将减小。将要认识到,这个较低的 $\Delta\%H$ 值表明,该硬涂层的耐磨性有了改善。一般说来,具有可接受的耐磨性的涂层,其 $\Delta H500$ (即磨 500 周以后)小于约 15%。

为了更充分和更清晰地叙述本发明,使熟悉本技术领域的专业人员可更好地了解如何实施本发明,给出下列实例。这些实例旨在说明而不是限制在此公开的本发明和权利要求。在每个实例中,所有份数都是按重量计。

实例 1

将 100 份(重量)胶体二氧化硅悬浮液(Nalco[®]84SS-258,在丙基溶纤剂中含 30%固体),7.5 份(重量) γ -(异丁烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(“MPTMS”)和 5 份(重量)水的混合物在室温下混合 1~1/2 小时。加入 2.5 份(重量)1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷、5 份(重量)三缩水甘油醚(Celaness 公司的 Epirez5044)和 10 份(重量)醋酸乙烯并进行混合直至溶液成为均相。然后加入 1.5 份(重量)六氟锑酸三苯基锑和 1.5 份(重量)二苯酮,接着加入 0.2 份(重量)FC-430 流动控制剂。用同样的方法再制造另

外几个组合物,只是二氧化硅和 MPTMS 的用量不同,用来表示改变这些用量对耐磨性和可着色性的影响。每种组合物均在聚酯片上各涂上约 7 微米厚的薄膜,然后通过紫外光显影机。以 15 英尺/分的速度在空气中通过该系统 3 次,结果得到一种透明坚硬的涂层。

有 Taber 耐磨耗计上测量涂覆的聚碳酸酯板,这包括测量在用 CF-10 磨耗轮磨 500 周后雾度的增量 ($\Delta\%H$)。用 ASTM D3359 双向影线粘合力测试法测定涂粘合力。这包括在涂过的表面上划上十字交叉图案(网格),然后粘上 3M710 带再把它拉下来。这样用带拉三次而粘合力没损失,就认为是合格。涂层着色性测试是通过测定透光度(LT)的变化与在加热到约 90℃ 的 BPI 太阳棕着色染料浴(1:10 稀释)中浸渍 15 分钟的关系进行的。透过光的百分率越低,在选定的时间内(这里是 15 分钟)涂层吸收或转移的染料量就越大。观察到如下的结果:

表 II

试样	胶体二氧化硅(克)	MPTMS (克)	$\Delta\%H$	500 粘合力	着色 LT(%)
A	100	7.5	7.0	合格	35.1
B	75	7.5	7.7	合格	23.9
C	50	10	13.4	合格	21.7
D	25	15	25.5	合格	10.9
E	50	5	11.2	合格	4.8
F	50	15	16.2	合格	14.4

如表 II 所示,二氧化硅含量与 $\Delta\%H$ 成反比。这就是说,随着二氧化硅含量增大,比如试样 A 和试样 B,则 $\Delta\%H$ 值减小。这样的 $\Delta\%H$ 值减小表示耐磨性得到改善。试样 D 在磨 500 周后的 $\Delta\%H$ 值为 25.5%,其耐磨性是不可接受的。在浸渍仅 15 分钟后,所有试样的透光性都大为下降。试样 B 和 E 在耐磨性和降低透光性方面表现出最好的综合性能。

实例 2

将 100 份(重量)胶体二氧化硅悬浮液(Nalco[®]84SS-258),7.5 份 MPTMS,和 5 份水的混合物在室温下混合 1~1/2 小时,然后加入 5 份三缩水甘油醚(Epirez5044)和 10 份醋酸乙烯

并混合直至溶液成为均相。其次加入六氟锑酸三苯基铈和二苯酮各 1.5 份(重量),随后加入 0.2 份(重量)的 FC430 流动控制剂。将此组合物在一聚酯片上涂上厚 7 微米的一层,然后如实例 1 所述在空气中通过紫外光显影机。得到优异的粘合力、耐磨性和可着色性,结果列在表 III 中。

实例 3

将 52 份重量胶体二氧化硅悬浮液(Nalco[®]84SS-258),8 份(重量) γ -(缩水甘油氧基)丙基三甲氧基硅烷("GPTMS")和 5 份(重量)水的混合物在室温下混合 1~1/2 小时。加入 5 份三缩水甘油醚(Epirez5044),10 份三丙烯酸三(羟甲基)丙烷酯和 10 份醋酸乙并混合直至溶液成为均相。其次加入六氟锑酸三苯基铈和二苯酮各 1.5 份重量。将此组合物涂在聚碳酸酯板上成为 7 微米厚的涂层,然后如实例 1 那样在空气中通过紫外光显影机。得到优异的粘合力、耐磨性和可着色性,结果也列在表 III 中。

实例 4-7

为进一步说明本发明涂层组合物的可着色性,按照本发明制备了实例 4,这就是将 75 份(重量)胶体二氧化硅悬浮液(Nalco[®]84SS-258),7.5 份(重量)GPTMS 和 5 份(重量)水混合 1 1/2 小时。加入 5 份三缩水甘油醚(Epirez5044)和 10 份醋酸乙烯并混合直至溶液成为均相。其次,加入 4 份六氟锑酸三苯基铈和少量 FC430 流动控制剂。用表 III 中所列的各种组分,按同样的方法制备另外两种组合物实例 5 和 6。将实例 4、5 和 6 涂在聚酯上成为 7 微米厚的涂层,然后如同实例 1 那样通过紫外光显影机。得到优异的粘合力、耐磨性和可着色性,结果列在表 III 中。

为了比较本发明的涂层组合物与美国专利 4,348,462 中所述的涂层组合物之间在可着色性方面的差异。用 Nalco[®]1034A 胶体二氧化硅水悬浮液重复美国专利 4,348,462 的实例 2,制得具有如表 III 中实例 7 所述配方的涂层组合物,然后流涂在一聚酯片上,并在空气中在紫外光照射下固化 3 秒钟。

固化以后,测量每个涂层的透光度,然后在把涂覆过的基材浸到加热到 90℃ 的含 BPI 太阳棕(1:10 稀释)的着色染料浴中。在浸入染料浴 5 分

钟后再测每件涂层的透光度，在总浸渍时间达 15 分钟和 30 分钟后都再次进行测量。如表 III 中的结果所示，美国专利 4, 348, 462 实例 2 中所述的组合物即这里的实例 7 的透光率在 5 分钟之后只减少 7.5% (从 91.3% 到 83.8%)，15 分钟之后只减少 13.7% / 成鲜明对照的是，本发明的涂层组合物的透光度在 5 分钟之后减少范围为 22.7~62.2%，而在 15 分钟后进一步减少，直到只有约 16.5~43.4% 的光可以透过。注意，即使是在 30 分钟以后。实例 7 的透光度仍有 73.5%。

鉴于上述说明，有可能对本发明作其它改进和改变。例如，可在本发明的组合物中加入添加剂和其它改性剂。然而，应该明白，在上述各具体实例中可以进行的变化，都在本文所附的权利要求限定的本发明的全部指定范围内。

表 III

实例	2	3	4	5	6	7
胶体二氧化硅	100	52	75	75	100	75
MPTMS	7.5	—	—	7.5	7.5	11.8
GPTMS	—	8	7.5	—	—	24.0
水	5	5	5	5	5	—
Eplrez5044	5	5	5	—	5	—
Rapl-Cure DVE	—	—	—	2.5	—	—
Araldite CY179	—	—	—	5	—	—
四(烯丙氧基)乙烷	—	—	—	—	2.5	—
TMPTA	—	10	—	—	2.5	—
醋酸乙烯	10	10	10	10	—	—
丙烯酸 2-羟基乙基酯	—	—	—	—	—	30
二丙烯酸二甘醇酯	—	—	—	—	—	8.8
丙烯酸四氢糠醇酯	—	—	—	—	—	8.8
自由基引发剂	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5
阳离子型引发剂	1.5	1.5	4	1.5	1.5	.44
FC430	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量
粘合力(%)	100	100	100	100	100	100
Taber 磨损						
% Δ H100	4.5	1.9	1.9	7.8	—	1.5
% Δ H500	5.9	9.5	6.4	9.1	7.6	7.0
着色后的透光度(LT)						
0 分钟	90.2	90.1	89.4	90.1	91.8	91.3
5 分钟	57.3	67.4	—	27.9	40.9	83.8
15 分钟	43.3	40.0	38.2	16.5	31.8	77.6
30 分钟	39.7	25.1	—	13.3	28.7	73.5