

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F290/06

C08F220/10 C08F 2/46

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805894.4

[43]公开日 2000 年 7 月 5 日

[11]公开号 CN 1259146A

[22]申请日 1998.4.8 [21]申请号 98805894.4

[30]优先权

[32]1997.4.8 [33]US[31]60/043,761

[32]1997.5.6 [33]US[31]60/045,707

[86]国际申请 PCT/NL98/00201 1998.4.8

[87]国际公布 WO98/45344 英 1998.10.15

[85]进入国家阶段日期 1999.12.7

[71]申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 V·V·克龙高兹 M·G·沙利文

S·拉平

E·J·默菲

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 固化后具有高伸长和韧性的可辐射硬化的
粘合剂组合物

[57]摘要

固化后具有高断裂伸长和韧性的可辐射硬化组合物
可包括下列预混合组分:

a)一种含有至少一个丙(异丁)烯酸酯官能团的聚合
物、低聚物或单体;

b)一种含有乙烯类不饱和官能团但不含丙(异丁)烯
酸酯官能团的低聚物或单体;及

c)一种伸长促进剂;

其中的组合物在辐射硬化后具有至少约 200% 的断
裂伸长。玻璃底物和 光学纤维用该可辐射硬化组合物
涂覆。单丝纤维或许多纤丝如缝纫线 用该可辐射硬化
粘合剂组合物涂覆,而该组合物在固化后表现出高断 裂
伸长。

ISSN 1000-8427

权 利 要 求 书

1. 一种可辐射硬化的组合物，包括下列预混合物组分：
 - a) 一种含至少一个丙（异丁）烯酸酯官能团的聚合物、低聚物或单体；
 - 5 b) 一种含一个乙烯类不饱和官能团但不含丙（异丁）烯酸酯官能团的低聚物或单体；及
 - c) 一种伸长促进剂；其中的组合物在辐射固化后具有至少 200% 的断裂伸长。
2. 根据权利要求 1 的可辐射硬化组合物，其中所含组分（b）占
10 总组合物重量的百分比为 3 ~ 20 wt %。
3. 根据权利要求 1 或 2 的可辐射硬化组合物，其中乙烯类不饱和官能团包括 N- 乙烯基基团。
4. 根据权利要求 3 的可辐射硬化组合物，其中乙烯类不饱和官能团是 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮或 N- 乙烯基己内酰胺。
- 15 5. 根据权利要求 1 - 4 中任一个的可辐射硬化组合物，其中低聚物或单体组分（b）是单官能度的。
6. 根据权利要求 1 - 5 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组分（a）包括一丙（异丁）烯酰氨酯聚合物、低聚物或单体。
7. 根据权利要求 1 - 6 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组分
20 （a）具有两个丙（异丁）烯酸酯官能团。
8. 根据权利要求 1 - 7 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组分（a）为具有聚醚、聚碳酸酯或烃主链的丙（异丁）烯酰氨酯聚合物或低聚物。
9. 根据权利要求 1 - 8 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组分
25 （a）和（b）不含硅氧烷基团。
10. 根据权利要求 1 - 9 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组合物基本上不含二官能度单体。
11. 根据权利要求 1 - 10 中任一个的可辐射硬化组合物，其中伸长促进剂包括含硫化合物。
- 30 12. 根据权利要求 13 的可辐射硬化组合物，其中含硫化合物包括一巯基或硫醚基。
13. 根据权利要求 11 - 12 的可辐射硬化组合物，其中含硫化合物

含有一个接在一脂族基团上的硫原子。

14. 根据权利要求 1 - 13 中任一个的可辐射硬化组合物，其中伸长促进剂包括一硅烷基团。

15. 根据权利要求 1 - 14 中任一个的可辐射硬化组合物，其中组合物中伸长促进剂占总组合物重量的约 0.5 到约 8 wt%。

16. 根据权利要求 1 - 15 中任一个的可辐射硬化组合物，其中伸长促进剂含量大到足以使伸长增加到相应的无伸长促进剂的组合物的伸长的 1.5 倍。

17. 根据权利要求 1 - 16 中任一个的可辐射硬化组合物，其中所述组合物还包括一光引发剂，后者的用量应大到足以加速该组合物在暴露于紫外和/或可见光光下后的固化。

18 一件物品，包括自根据权利要求 1 - 17 中任一个的组合物中制成的涂料，粘合剂或胶粘剂。

19. 根据权利要求 18 的物品，其中物品为一涂覆的光学纤维。

20. 根据权利要求 18 的物品，其中物品为一缝纫线。

21. 根据权利要求 18 的物品，其中物品为一多层玻璃。

22. 一种制造包含一固化涂料，粘合剂或胶粘剂的物品的方法，包括这样一些步骤：将根据权利要求 1 - 17 中任一个的组合物置于一底物上，并固化该组合物。

23. 权利要求 22 的方法，进一步包括通过置于 $0.2 \sim 2.0 \text{ J/cm}^2$ 的紫外和/或可见光照射下将所述组合物固化这一步骤。

说明书

固化后具有高伸长和韧性的
可辐射硬化的粘合剂组合物

5 本发明涉及可辐射硬化的组合物，特别是经辐射硬化后具有意想不到的高伸长和韧性的组合物，用作一大类底物的粘合组合物。

发明背景

可辐射硬化的粘合剂组合物常用来在两种或两种以上底物间产生粘合力。除了产生粘合力之外，粘合剂组合物还可以对被粘接底物的总韧性和柔韧性有所贡献。具有高断裂伸长的粘合剂组合物还可进一步对所粘接底物的柔韧性有贡献；特别是当应用于那些其单独时柔韧性不如所用粘合剂组合物的底物时，更是如此。在很多工业领域里对有效的粘合剂组合物的需求已以不同方式得到阐明，取决于所粘接底物的类型。对于许多应用来说，最需要的粘合剂组合物是具有强粘合力、高耐久性及高伸长的。

15 粘合剂组合物在涉及到象玻璃底物这样的光面底物的粘接的应用中具有很用途。

已经知道，玻璃底物碰水后会弱化。例如，空气中的湿气可引起玻璃变弱以及最终破裂。特别地，在碱性水溶液条件下，玻璃的弱化会加速。为了防止湿气对玻璃底物的破坏性效果，许多聚合物涂料组合物已被用于很多种玻璃物品上。该保护性涂料组合物还可作为粘合剂或粘合剂组合物来使用，以便将两种分开的玻璃底物粘接在一起。可辐射硬化的组合物，不管用作涂料还是粘合剂，都因为固化速度快而具有吸引力。

25 经过涂覆和/或粘合的玻璃物品包括但不限于光学纤维（例如，玻璃光纤）、瓶子、灯泡、窗、安全玻璃（如汽车和高层建筑中所用的）、粘接复合光学透镜等等。具有良好粘合性质的可辐射硬化涂料在光纤涂覆技术中特别重要。

除了保护和保持玻璃底物的强度之外，涂料还可增加玻璃底物的耐磨性，保护玻璃底物受损伤时免于炸裂，以及改进涂覆的玻璃纤维抵抗由湿气和生产方法导致的损害的能力。

湿气除了引起玻璃底物强度降低之外，还导致聚合物涂料组合物

自玻璃底物的表面脱落或脱层。涂料组分的脱层可导致玻璃底物直接暴露于湿气的有害作用之下。

5 授于 DiMarcello 等人的美国专利号 500054I 讲述一种用碳对光学纤维进行气密封的方法，可防止水与光纤接触，因而延长光纤的使用寿命。然而，气密封对生产过程提出了严格的限制。

授于 Bishop 等人的美国专利号 4849462 涉及将含有机官能团的硅烷引入涂料组合物，以改进光纤涂料组合物与光纤之间的粘接，特别是在潮湿的环境下。Bishopr 涂料组合物未提及本发明的高断裂伸长值。

10 授于 Szum 的美国专利 5502145 公布了一种含可水解聚硅氧烷的光纤涂料组合物，可为被覆盖玻璃底物提供更好的免遭湿气损害的保护。然而，聚硅氧烷一般减弱上述组合物的粘接力。

同样地，授于 Inniss 等人的美国专利号 5214734 涉及在聚合物涂料组合物中引入硅石颗粒，以增加光纤或玻璃对湿气的抗疲劳性。然而，象 Inniss 等人的专利所说的那样将颗粒物质引入涂料组合物会引起如下一些问题，如刮破原来的光学玻纤、导致在低拉伸负荷下的断裂、混浊的涂料组合物，这有一种凝胶化倾向，以及其它处理颗粒物质时通常会遇到的加工问题。

此外，许多光纤涂料组合物具有别的缺点，使其不适合于某些用途。例如，这些组合物中的一些可能太贵而不能用于生产廉价光纤或玻璃物品。

25 在光学玻璃透镜领域，在粘接两个或更多个光学透镜时要求有极高的精度以组成一个单一的粘接复合透镜。这样粘接的透镜的质量要求在各个透镜间形成的粘接是耐用的、暴露于环境中不易剥蚀，且长时间内不退化。

对于象涂料组合物被粘接到玻璃底物的大表面这样的应用，正如在安全玻璃的制造中所遇到的，对粘合组合物的要求可能会有很大的变动。安全玻璃，如在汽车玻璃、摩天大楼窗户或其它类似应用中所用的，既可作为单一覆盖玻璃底物来制成，也可制成由粘合剂或粘合组合物粘接起来的多层玻璃片。制造安全玻璃过程中关心的一个主要问题便是使用这样一种涂料组合物，它当接到玻璃底物的表面时会显示出强粘接、高耐用性及高伸长。在安全玻璃受到严重直接撞击后，

被涂料覆盖的玻璃会破裂。人们希望涂料组合物，或者在多层粘接玻璃的情形下，中间粘合剂组合物层，能保持与已损坏玻璃各个碎片的粘接，并维持碎片相互靠近。正是粘合组合物这种经历一定的伸长而不断裂的能力保护了受损玻璃免于分裂和以一种有害的方式四处分散。

授于 Honda 等人的美国专利号 4317862 涉及在粘合组合物中使用光敏树脂以提供车辆中使用的安全玻璃。长期的环境效应和有限的伸长程度有损于粘合组合物的有效性。粘合组合物的经改善了的伸长对于改善所生产的粘接玻璃窗和物品的安全性是重要的。

另一个需要使用粘合剂组合物的主要工业领域例子便是工业用缝纫线的制造。工业用缝纫线用于若干工业应用和消费品中。例如，可在象帐篷、背包、帆、高尔夫包等露天设备中找到工业用缝纫线。其它使用工业缝纫线的产品包括鞋、地毯、厚毛毯、汽车和飞机室内装饰品、汽车安全包等。这些产品的耐久性、耐候性、柔韧性及其它性能在很大程度上取决于工业用缝纫线的质量和特征。工业用缝纫线通常由较小的纤丝或纱制得。单个丝或纱基本上可由任何合成或天然材料制得，但一般源于例如各种聚合物，如尼龙、聚酯、醋酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺或芳香聚酰胺（如杜邦公司出品的 KEVLAR），或者再生纤维。这些丝或纱可被缠绕、编织或者被结合或集合，形成较大的工业用缝纫线纤维结构。

单个纤丝或纱可用粘合剂或粘合剂组合物粘接在一起形成线。粘合剂组合物在相当多数目的单个纤维结构之间产生粘合力，并对缝纫线的总韧性和柔韧性有所贡献。粘接缝纫线具有若干优点，包括较高缝纫速率、降低了因断线造成的时间浪费、增加了线的耐磨性以及接线较为简单。

已知存在可通过使用挥发性溶剂和加热来加以施用的热固性粘合剂组合物。然而，这会引发诸如低线速度、加热所需的能量消耗以及溶剂排出这样一些问题。辐射硬化粘合剂组合物，由于不使用挥发性溶剂并迅速硬化，可以解决这些或其它问题。美国专利号 5409740 公布了一种双固化粘合剂方法，该法使用具有两种固化机理的树脂组合物。上述双固化涉及辐射硬化（例如丙烯酸酯类材料的 UV 引发自由基聚合）和异氰酸酯类低聚物的湿气固化。该参考文献提到湿气固化

是不可缺少的。然而，湿气固化特别地使该方法失去吸引力，因为湿气固化需要时间（如 1~24 小时）来取得良好的性能。此外，湿气固化还可导致多变的性质及不需要的高湿气含量。

5 美国专利号 5389108 申明着色材料可接受电离辐射。然而，并未公开辐射硬化材料。其它出版物包括美国专利号 4501588、世界专利 WO-A-94/25665 及欧洲专利 EP-A-524144，其中用辐射硬化化合物被用来改进染色材料对纤维的粘合力。然而，并未提供用于缝纫线的粘合剂。

10 发表在 J. Appl. Polym. Sci (1979 年第 23 卷第 11 号第 3227-3242 页及第 3243-54 页) 上的两篇文章公开了电子束硬化组合物。根据这些文章，某些化合物在一些情况下可发挥作用以增加伸长。然而，未涉及到供粘合工业用缝纫线用的 UV 硬化组合物。

15 本发明的目标便是克服前述本领域里已有粘合剂组合物的缺点，并提供可应用于一大类底物所要求的粘合方法之中的组合物，以便获得包括诸如伸长、韧性、割线系数和固化速度等等这样一些性质之间的很好的平衡。

发明概述

本发明提供一种辐射硬化组合物，包括下列预混合物组分：

20 a) 带至少一个丙（或异丁）烯酸酯官能团的聚合物、低聚物或单体；

b) 含有乙烯类不饱和官能团但不含丙（或异丁）烯酸酯官能团的低聚物或单体；和

c) 伸长促进剂；

其中所述组合物在辐射硬化后具有至少 200% 的断裂伸长。

25 本发明还提供一种被涂覆的光学纤维，它包括从上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的经辐射硬化的涂料。

30 本发明还提供被涂覆或粘接的玻璃物品，包括例如汽车安全玻璃，它在玻璃底物或其它多层玻璃底物被损坏之后能防止分裂，其中所述物品包括从上述可辐射硬化组合物中的一种制成的经辐射硬化的粘合剂（或粘接剂）。

本发明还提供一种工业用缝纫线，包括（1）许多纤丝、纱或其混合物，和（2）一种从上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的经辐射

硬化的粘合剂（或涂料）组合物。

本发明还提供一种制备被涂覆光纤和被涂覆缝纫线的方法，包括的步骤有：用自上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的组合物来涂覆所述纤维。

- 5 本发明的另一目标是提供一种制备多层玻璃物品的方法，包括下列步骤：

用上述可辐射硬化组合物中的一种涂覆至少第一层玻璃底物的一部分；

将第二层玻璃底物置于上述被涂覆部分；且

- 10 将夹在第一和第二层玻璃底物之间的组合物进行辐射硬化，其中所述已固化涂层具有至少约 200% 的断裂伸长。

本发明还提供一种增加光纤用可辐射硬化涂料组合物的伸长的方法，该方法包括将含硫伸长促进剂化合物在固化前掺入上述组合物。

- 15 本发明还提供一种工业用缝纫线（及从其所制物品，如汽车空气安全袋），包括（1）许多纤丝、纱或其混合物和（2）从上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的经辐射硬化的粘合剂（或涂料）组合物。

本发明还提供象例如单丝钓鱼线这样的单丝纤维，其上涂覆有从上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的粘合剂。

- 20 本发明还提供一种自纤丝和可辐射硬化粘合剂组合物制备工业用缝纫线的方法，包括的步骤有：用上述可辐射硬化组合物中的一种中制成的粘合剂粘接所述线的纤丝。

- 25 令人惊奇的是已经发现，可配制成一种非常坚韧的可辐射硬化组合物，即经固化后在具有适当高割线模量和拉伸强度的同时还具有出乎意料的非常高的伸长，从而使该组合物成为上好的粘合材料，可用于包括例如光纤、玻璃底物和工业用缝纫线在内的一大类底物中。

发明详述

本发明将在广泛应用领域的背景下加以描述，这些应用领域显示了本发明的粘合/涂料/胶粘组合物的优异特性以及应用于例如但不限于光学纤维、玻璃底物和缝纫线的该组合物。

- 30 光纤涂覆层可以单个或双主涂层形式出现；双涂覆层的内主涂覆层具有相对低的模量范围，而其外主涂覆层则有着相对高的模量范围。还可给光纤提供包括墨水层以便给某一特别光纤着色的涂覆层，或第

受高应力的缝纫线，这些加工方法包括制造线的方法及由线制造物品的方法。高速的线生产可以实现。

所述线和/或粘合剂组合物的重要特征包括：

股粘接，即丝之间的粘接；

5 无表面剥落，即粘合剂材料在缝纫过程中不脱离线；

无“结胶”，即在针上无粘合剂的堆积；

粘接拾取，即取得良好性能，所需的最少量粘合剂；柔韧性；以及低乙醇提取损失。

10 本发明的粘合剂所能提供的层间附着力一般高于约 10g，优选地，高于约 20g，且更特别地，高于约 30g。

本发明的粘合剂在高缝纫速度下产生最少或不产生表面脱落或结胶。

15 粘合剂的用量最好是最小的。粘合剂用量相对于丝的重量通常低于约 15 wt%。更优选地，粘合剂用量相对于丝的重量可为约 4~12wt%。取决于粘合剂的机械性质，其用量可加以调节。

辐射硬化组合物包括至少一种可辐射硬化聚合物、低聚物和/或单体，至少一种低聚物/单体或反应性稀释剂，至少一种任选的光引发剂，和至少一种伸长促进剂。

20 优选地，如果固化是借助紫外光实现的，则应有光引发剂，且优选地，至少有两种单体稀释剂。

辐射诱导的固化反应最好是自由基聚合反应。因此，最好挑选低聚物和稀释剂组分以及光引发剂来引起以自由基机理进行的固化。

25 低聚物可包括一种低聚物主链、两种可辐射硬化基团以及将该可辐射硬化基团连接到低聚物主链上的连接基团。低聚物最好具有线形结构。该低聚物也可包括嵌段或无规共聚结构。尽管对这些应用来说，可使用具有类似于所述低聚物的官能度的聚合物和单体，最好还是使用包括氨酯键和丙（异丁）烯酸酯类可辐射硬化基团的低聚物，特别是具有两个丙（异丁）烯酰氨酯（acrylurethane）基团的低聚物（“氨酯丙烯酸酯低聚物”、“丙（异丁）烯酰氨酯低聚物”或“丙烯酰氨酯低聚物”）。

30 上述丙烯酸酯低聚物可选自丙烯酰氨酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚醚丙烯酸酯低聚物及其混合物。丙烯酰氨酯低聚物可以是任

何一种传统的丙烯酰氨基酯，其制法是将烯烃不饱和化合物与含异氰酸酯官能团的氨基酯进行反应，后者是通过将过量聚异氰酸酯与选自下列之一的多羟基化合物反应而生成：聚醚、聚碳酸酯、聚烯烃、聚酯、聚己内酯和聚醚酯多元醇。在本发明的优选实施方案中，其组合物基本上不含环氧丙烯酸酯低聚物。

用作所述氨基酯低聚物主链的多羟基化合物最好是聚醚、聚烯烃、聚碳酸酯或其混合物。合适的聚醚包括聚四氢呋喃（PolyTHF）、含有作共聚用单体用的甲基四氢呋喃的聚四氢呋喃、聚-1,2-丙二醇、聚-1,3-丙二醇、烷氧基双酚A等。合适的聚碳酸酯可由例如1,6-己二醇和二乙基碳酸酯制得。合适的聚烯烃最好包括氢化聚丁二烯，且特别是1,2和1,4共聚丁二烯。其它可作主链用的多元醇包括象己二酸-新戊二醇（NPG）聚合物这样的聚酯或聚己内酯聚合物。

制备本发明的丙烯酰氨基酯低聚物所用的烯烃不饱和化合物可为单体的也可为聚合的，且其特征存在于存在一可与异氰酸酯反应的单一基团，如活性氢基团。优选地，该活性氢基团为羟基。示例性的含单一的可与异氰酸酯反应的活性氢基团的不饱和可再聚单体有机化合物有：丙烯酸-2-羟乙酯、异丁烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、异丁烯酸-2-羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基异丁烯酰胺、二甘醇一丙烯酸酯、二甘醇一异丁烯酸酯、甘油二异丁烯酸酯、二羟甲基丙烷-二异丁烯酸酯、丙烯或异丁烯酸的聚酯二醇反应产物等等。

制备本发明的丙烯酰氨基酯低聚物用的含异氰酸酯官能团的氨基酯可通过将过量聚异氰酸酯与一种多元醇反应来生成。在制备本发明丙烯酰氨基酯低聚物过程中所用的聚异氰酸酯化合物可以是任何具有至少两个游离异氰酸酯基团的有机异氰酸酯化合物。包括在合适的聚异氰酸酯类之中的有脂肪族、环脂肪族和芳香族聚异氰酸酯，而这些术语的含义在本领域里已熟知。因此，任何一种已知的聚异氰酸酯均可用于本发明的实施，例如，烷基和亚烷基聚异氰酸酯、环烷基和环亚烷基聚异氰酸酯、芳基和亚芳基聚异氰酸酯以及象亚烷基、环亚烷基和亚烷基-亚芳基聚异氰酸酯这样的组合。

合适的聚异氰酸酯包括但不限于：甲苯-2,4-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-亚己基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯、聚亚甲基、

聚异氰酸酯苯酯、间-亚苯基二异氰酸酯、对-亚苯基二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、1,4-环亚己基二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二甲苯二异氰酸酯、1,3-二甲苯二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-双(1,4-环己基二异氰酸酯)、3,3'-二甲基-4,4'-双苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间-四甲基苯二异氰酸酯以及通过将三羟甲基丙烷与2,4-甲苯二异氰酸酯以1:3的比例进行反应所得产物等等。上述二异氰酸酯化合物为优选，而异佛尔酮二异氰酸酯又是一个优选例子。

- 10 用来制备上述氨酯低聚物的多羟基化合物通常具有约 200~5000 g/mol 的分子量，且优选地，约 500~4000 g/mol，而更优选地，约 1000~3000 g/mol。带有可辐射硬化基团的氨酯低聚物一般具有约 1000~10000 g/mol 的数均分子量，且优选地，约 1500~5000 g/mol。氨酯低聚物的适当的合成在例如美国专利号 5336563 和 5409740 中有公开，其在此
15 引入作为参考。低聚物的混合物也可以使用。

可辐射硬化组合物中可辐射硬化低聚物的重量百分比可为约 10~90wt%，优选地，约 20~90wt%，更优选地，约 30~90wt%，而甚至更优选地，约 50~90wt%。

- 反应性稀释剂体系或单体稀释剂体系与可辐射硬化低聚物结合使用，以便确定本发明组合物在固化前和后的性质。在本发明的优选实施方案中，所用的反应性稀释剂体系及可辐射硬化低聚物均不含硅氧烷基团。
20

- 特别地，反应性稀释剂体系看起来与伸长促进剂组分一起作用以提供伸长和足够的固化。适当的反应性稀释剂体系包括至少一种不饱和和烯烃类可加成聚合的单体，该单体经辐照后可与可辐射硬化低聚物共聚。
25

- 本发明的一个特别方面是其反应性稀释剂体系包括至少一种第一类单体稀释剂，它包含丙烯酸酯或异丁烯酸酯类的非饱和性，并且该体系还包括至少一种第二类单体稀释剂，它包含非丙烯酸酯或非异丁烯酸酯类乙烯基式的非饱和性。特别地，第二类单体稀释剂最好是一种包含 N-乙烯基官能团的化合物。虽然所述组合物最好包括第一类稀释剂，但这第一类稀释剂只要在组合物中有氨酯丙烯酸酯低聚物
30

物属特别的优选。

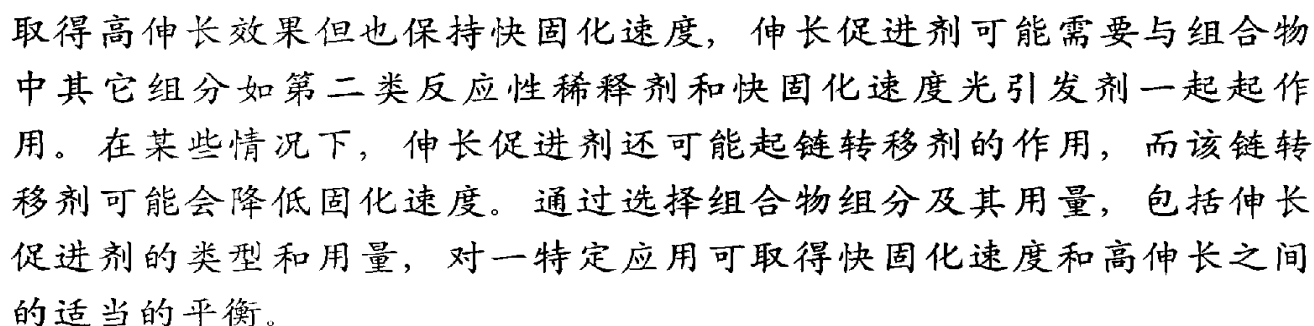
该第二类稀释剂的合适例子包括：N-乙烯基甲酰胺(NVF)、NVF与象甲苯二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯这样的二异氰酸酯的加合物、N-乙烯基甲酰胺的衍生物、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、丁基乙烯基醚、1,4-丁基-二乙烯基醚、二丙二醇-二乙烯基醚、醋酸、月桂酸、十二酸或环己酸、己二酸、戊二酸等的乙烯基酯、三烯丙基异氰脲酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁基烯丙基醚等等。单官能度稀释剂为优选。特别地，合适的例子包括：N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺以及N-乙烯基甲酰胺，其中N-乙烯基甲酰胺作为第二类单体稀释剂属特别优选。

可辐射硬化组合物中反应性稀释剂所占总组合物的重量百分比可为约10~90wt%，优选地，约10~80wt%，更优选地，约10~70wt%，且甚至更优选地，约10~50wt%。在组合物的反应性稀释剂体系中，第二类稀释剂，也即非丙烯酸酯和非异丁烯酸酯反应性稀释剂，所占总组合物的重量百分比可为约3~30wt%，优选地，约6~20wt%，且更优选地，低于14wt%，而反应性稀释剂体系的剩余部分由不饱和可再聚合丙烯酸单体或其混合物组成，且特别优选单官能度丙（异丁）烯酸酯单体。第二类稀释剂看起来增加固化速度且提供适当的固化。

可辐射硬化组合物还包括伸长促进剂，它可为含硫化合物，且最好是脂肪族含硫化合物。该化合物中，硫原子最好是与脂族基团的碳原子链接。还可使用伸长促进剂的混合物。该含硫伸长促进剂最好不发生气味问题。

在本发明中，“伸长促进剂”指可辐射硬化组合物的一种添加剂，而通过引入小于约10wt%这一相对较低浓度的该延长促进剂便可显著提高相应的已辐射硬化的组合物的伸长。例如，当相应的可辐射硬化组合物进一步包括伸长促进剂时，已经在已辐射硬化的组合物中观察到超过100%单位甚至超过200%单位的伸长增加。优选地，在适当条件下一旦加入伸长促进剂，伸长增加可为1.5倍，更优选地，翻倍，甚至更优选地，3倍。该伸长促进剂的分子量最好低于约1000g/mol，更优选地，低于约750g/mol，甚至更优选地，低于约500g/mol。

在优选实施方案中，所希望的高伸长这一性质常与其它优点结合在一起，例如适当的割线模量，拉伸强度以及固化速度。例如，为了



尽管本发明不受理论上的局限，一般认为如果含硫伸长促进剂经辐射后能与非丙烯酸酯或异丁烯酸酯的第二类单体稀释剂反应，共聚或只是有相互作用，那么所述组合物便可有效地固化而产生高韧性粘合剂材料。含硫伸长促进剂最好能在固化过程中参与自由基反应。自由基固化系由象 UV 光这样的辐射的应用而诱导产生的，但固化至少在某种程度上还可由固化所产生的以及来自辐射源（如热 UV 灯）的热来诱导产生。因此，热固化效应可能对某些粘合剂组合物是重要的。

已经发现若干有关伸长促进剂的实施方案是合适的。例如，在第一个实施方案中，伸长促进剂可为基本上或整个地属脂族的、含有一个或多个脂族硫醚或氢硫基（硫羟）基团的化合物。在该实施方案中，多硫化合物基团也可出现在上述化合物中。在第二个实施方案中，伸长促进剂可为基本上或整个地属脂族的、含脂族多硫化合物基团但不含氢硫基基团的化合物。全脂族化合物为优选。还首选这样的化合物，在其中硫直接与象烷基类基团这样的脂族基团中的碳原子链接。

优选的伸长促进剂化合物包括这样一些化合物，在其中硫原子，象例如来自氢硫基的，直接接于象例如烷基这样的脂族基团的碳原子上。

在所有实施方案中，不管氢硫基是否出现，伸长促进剂最好包括硅烷键（如 $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ），它可用表面湿气进行水解，并且能与含羟基的表面作用和反应。优选地，应有 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 这类可水解硅烷键存在。

在最初实施方案中，伸长促进剂至少包括硫代基如巯基或硫醚基团，且最好包括脂族巯基硫或硫醚基团。还可使用包括二和三巯基化合物在内的包含若干巯基或硫醚基团（多硫）的化合物。这样的化合物可能在所谓的硫羧-烯反应中具有活性。然而，优选的是含单一巯基或二硫化物基团。

如果存在硅烷基团，可用烃间隔基将巯基或硫醚基团与硅烷基团

链接。例如，伸长促进剂可用结构式 $\text{H}-\text{S}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ 来表示，其中 R 是象丙基、丁基、戊基、己基等这样的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 烃间隔基，而 R' 可加以挑选以便使得 $\text{Si}-\text{OR}'$ 键可在湿气作用下水解并与之起反应。例如，OR' 可为烷氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基，或者亚烷氧基如甲氧基乙氧基。在该实施方案中，伸长促进剂最好是象巯基硅烷这样的硅烷偶合剂，而巯基硅烷的例子有 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷或 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷。

10 尽管巯基伸长促进剂或许最好包括至少一个硅烷基团，伸长促进剂可以是包括巯基链转移剂在内的脂族类型巯基化合物，它们不含硅烷官能基团。适当的例子包括烷硫醇化合物，包括 $C_5 \sim C_{30}$ 以及优选地， $C_5 \sim C_{20}$ 烷硫醇化合物。具体例子有：1-戊硫醇、1-己硫醇、1-庚硫醇、1-辛硫醇、1-癸硫醇、1-十二硫醇、1-十六硫醇、1-十八硫醇、环己硫醇、二十硫醇、二十二硫醇、二十四硫醇、二十六硫醇、二十八硫醇等。一个优选例子是叔十二烷硫醇（异构体混合物）。

15 如果伸长促进剂不包括硅烷基团，则粘合剂组合物可包括另一含可水解硅烷基团的组分。例如，粘合剂组合物可进一步包括乙烯基硅烷化合物或丙烯酸酯硅烷化合物。

含硫脂族伸长促进剂还可包含其它象例如酯基这样的官能基团。因此，适当的例子还包括：巯基乙酸甲酯、3-巯基丙酸甲酯、巯基乙
20 酸乙酯、巯基乙酸丁酯、3-巯基丙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯、3-巯基丙酸异辛酯、巯基乙酸异癸酯、3-巯基丙酸异癸酯、巯基乙酸十二烷酯、3-巯基丙酸十二烷酯、巯基乙酸十八烷酯、3-巯基丙酸十八烷酯、巯基乙酸、3-巯基丙酸等。

含多巯基的化合物包括三羟甲基丙烷-三(3 巯基-丙酸酯)。

25 其它含许多巯基的化合物包括美国专利号 5302627 中所述含巯烷基的化合物，该专利号在此引入作为参考。在进一步的实施方案中，伸长促进剂可为不含巯基官能团的多硫化合物。在某些应用中，如果仍要获得高伸长，可能就不希望有巯基化合物存在。还可使用二、三、四、五、六、七、八、九或更高数目的多硫化合物。因此，例如，所述伸

30 长促进剂还可为二硫化合物，它可通过偶合伸长促进剂硫醇化合物制得。在该实施方案中，多硫化合物最好包含硅烷基团。含至少一个硅烷基团的多硫化合物的例子有 Ω, Ω' -双(三烷氧基甲硅烷基烷基)多

硫化物，它在在此引入作为参考的美国专利号 5489701 中已公开。这样的多硫化物的优选例子是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-四硫化物。

5 可辐射硬化组合物所含的作为预混合组分的伸长促进剂的用量为约 0.5~10 wt%，优选地，约 1~8wt%，更优选地，1~约 6 wt%。本发明的一个特点是可使用相对较大用量的伸长促进剂来促进非常高的伸长。在此实施方案中，可辐射硬化组合物包括 5~8wt% 的伸长促进剂，且优选地，6~约 8 wt%。已经意外地发现即使用如此大用量的伸长促进剂，仍可取得高固化速度，特别是当组合物包含快固化速度光
10 引发剂如 LUCIRIN TPO (BASF) 时。

高伸长效应已经通过若干低聚物和稀释剂的组合物观察到。预料该效应不大可能适用于大量的组合。一种特别合适的组合物包括预混合组分 N-乙烯基甲酰胺稀释剂与巯基丙基三乙氧基硅烷伸长促进剂的组合。尽管本发明在理论上不受局限，这些组分看起来一经辐照便
15 能够形成某种电荷转移复合物。

可辐射硬化材料可任选地包含一种或多种光引发剂以便通过接受紫外辐射来催化和加速固化。如果可辐射硬化材料是通过经受电子束辐射来加以固化的，一般不使用光引发剂。然而，UV 固化相对于电子束固化来说属首选。

20 上述光引发剂可为任何一种已知的光引发剂，例如，二苯甲酮、苯偶姻(二苯乙醇酮或安息香)、苯乙酮、苯偶姻甲醚、Michler 酮、苯偶姻丁醚、占吨酮、噻吨酮、苯基乙基甲酮、芴酮、咔唑、二乙氧基乙酰苯、2-、3-和 4-甲基苯乙酮和甲氧基苯乙酮、2-和 3-氯占吨酮和氯噻吨酮、2-乙酰基-4-甲基苯基乙酸酯、2,2'-二甲氧基
25 -2-苯基乙酰苯、苯甲醛、芴、蒽醌、三苯胺、3-和 4-烯丙基苯乙酮、对二乙酰苯、3-氯-2-壬基占吨酮、2-氯苯甲酰苯、4-甲氧基苯甲酰苯、2,2',4,4'-四氯苯甲酰苯、2-氯-4'-甲基苯甲酰苯、4-氯-4'-甲基苯甲酰苯、3-甲基苯甲酰苯、4-叔丁基苯甲酰苯、苯甲酸异丁酯基乙酸酯、苯偶酰、二苯乙醇酸、苯甲酰胺、甲基绿、2,2
30 -二氨基乙酰苯、9,10-菲醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-叔丁基蒽醌、1,4-萘醌、异丙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-癸基噻吨酮、2-十二烷基噻吨酮、2-甲基-1,[4-甲硫基苯

基]-2-吗啉代-1-丙酮及其组合等等。快固化氧化磷光引发剂如 LUCIRIN TPO 为优选。也可希望使用光引发剂混合物以便取得良好的完整固化。

5 可辐射硬化组合物即便在有氧气存在下也可以很好地固化。因此，在使用该组合物作为线的粘合剂时，在线制备过程中不需要基本上排除氧，而这是一个主要优点。

在可辐射硬化材料中任选的光引发剂或光引发剂的组合所占的重量百分比一般为约 1~10wt%，最好是约 2~5wt%。

10 上述可辐射硬化粘合组合物在室温下一般为液体，其粘度为约 200~10000 cps。

该组合物可用传统方法应用于纤维束，如本领域所熟知的喷雾、浸渍或将纤维束穿过 Kiss 卷片器。其它本领域已知的用粘合剂组合物或涂层涂覆纤维或线的方法也可用于本发明。

15 可通过将已涂覆的纤维束置于任何类型或有光化性的辐射下来引发可辐射硬化粘合剂组合物的聚合反应，该辐射的波长可在紫外或可见光谱区域内，只要该波长与所使用的任何光引发剂的吸收光谱重叠便行。适当的辐射源包括汞、氙、碳弧和钨丝灯以及阳光等等。视具体可聚合材料及使用着的光引发剂的量而定，且取决于辐射源和离该辐射的距离，辐照时间可为低于约 1 秒至 1 分钟或更多。适当的辐射
20 量将依据具体生产方法而变。然而，一般说来，对于 UV/VIS 光的照射量一般在约 0.2 到约 2.0 J/cm² 之间，且更特殊地在约 0.5 到约 1.5 J/cm² 之间。

如果可辐射硬化材料是通过置于电子束辐射下进行聚合的，所用的剂量通常为位于约 1 兆拉德到约 100 兆拉德或更多之间，优选地，
25 约 2~10 兆拉德。然而，相对于 UV 硬化，电子束固化非优选。电子束的损伤效应可能会影响所需的良好机械性质。

一般说来，在给定光照或电子束辐射下，聚合速率随光引发剂用量的增加而增加，并在给定光引发剂用量水平下随光强或电子剂量的增加而增加。在经受辐照的过程中或之后，使用热能通常也将加速固
30 化反应，且甚至温度的适度增加就可大大地加快固化速度。不管怎样，对本发明的可聚合材料实施固化总能量远低于全部固化施于纤维束上的传统的基于溶剂的粘合剂组合物所需能量值。

只要不反过来影响本发明所取得的效果，可以在本发明的组合物和/或生产过程中使用象粘合促进剂如含硅烷粘合促进剂、润滑剂和/或类似物这样的传统添加剂。

5 如果必要，可辐射固化粘合剂组合物还可使用着色剂、染料、色素及其混合物来加色。可以使用象例如铜酞菁蓝（普鲁士蓝）这样的传统着色剂。合适的颜色有黄、红、蓝、绿、紫、橙色等。只要能获取本发明的优点，可使用任何已知着色剂。

10 组合物在固化后的机械性质可加以调节使之与丝和线的机械性质匹配。因此，可根据应用类型通过选择组合物组分和其用量来调控伸长和柔韧性。特别地，可通过选择伸长促进剂的类型和用量来加以控制。此外，如果已固化的粘合剂组合物的拉伸强度相对较低，可使用较稠的粘合剂来补偿。

15 在辐射硬化之后，组合物最好具有至少约 200% 的断裂伸长，更优选地，至少约 400%，且甚至更优选地，至少约 500%。通过使用某些伸长促进剂可取得超过 800%、多于 1000%、甚至超过 1200% 的伸长。所选择的这些伸长促进剂可称为“超伸长促进剂”，且当需要最大伸长时为首选。伸长方面无具体上限，但看起来很难取得超过约 2000% 以及特别是超过约 3000% 的伸长。

20 辐射固化后，组合物的拉伸强度可高于约 3MPa，最好高于 10MPa，更优选地，高于约 20 MPa，甚至更优选地，高于约 25MPa。可通过增加厚度来补偿相对较低的拉伸强度，特别是对于粘接工业用线的情形。对拉伸强度无具体上限，但看起来难以获得超过约 35 MPa，且具体说来超过约 45MPa 的拉伸强度。

25 在辐射固化后，组合物的割线模量最好低于约 100MPa，更优选地，低于约 85MPa，且更为优选地，低于约 70MPa。割线模量可大于约 3MPa，最好至少约 5MPa，且更优选地，至少约 10 MPa。

30 本发明的组合物在辐射固化后的干粘合力可高于 300，更典型地，600~5000，优选地，超过 1000 每英寸宽度克，或者其湿粘合力可超过 150，更典型地，450~4000 g/inch，优选地，超过 750 每英寸宽度克。

本发明的可辐射硬化组合物中的各组分的比例应选择在这样的范围内，使得所固化组合物的总酒精提取物不超过 8wt%。本发明优选可

辐射硬化组合物是那些固化后其酒精提取物含量不超过 5wt% 的。

对给定的应用，可获得机械性质的适当的平衡。例如，一般来说，增加伸长促进剂的用量会增加伸长，但却会降低割线模量和拉伸强度。然而，这些效应的大小可能会依据伸长促进剂和组合物而变化。例如，
5 已经发现，如果伸长促进剂为 γ -巯基-丙基三甲氧基硅烷，则（1）当伸长促进剂用量从 0 增长至 6wt% 时，伸长稳定增加，但（2）当伸长促进剂用量从 0 增至 3.5wt% 时拉伸强度和割线模量保持相对不变，但当其用量自约大于 3.5wt% 增至 6wt% 时，这些值下降。

可制备固化后具有下列拉伸性质组合的组合物：超过约 600% 的
10 伸长、超过约 10MPa 的拉伸强度和少于约 100MPa 的割线模量；并且，更优选地，超过约 600% 的伸长，超过约 25MPa 的拉伸强度以及少于约 80MPa 的割线模量。

以下提供一些无局限性的实例，以进一步解述本发明。

实例 1 和对照实验 A - C

15 用传统方法根据表 1 (wt%) 将表中的预混合物组分混合，制得四种可辐射硬化粘合剂组合物。所得可辐射硬化粘合剂组合物被涂覆成 150mm 厚并用 UV 光 (1 J/cm^2) 固化。机械性质用传统方法测得（见表 1）。

20

25

30

表 1

组分	1	A	B	C
CN 973 J 75*** (Sartomer) 芳族氨酯 丙烯酸酯低聚物	77.7	70.0	79.2	80
N-乙基甲基酰胺	11.6		11.9	12
丙烯酸异冰片酯	3.9	6.5	3.96	4
LUCIRIN TPO (BASF)	3.9	4	3.96	4
γ -巯基丙基三甲氧基硅烷	2.9			
乙基己内酰胺		12		
丙烯酸四氢糠酯		7.5		
IRGACURE 184 (Ciba-Geigy)			0.3	
DC 57 (硅氧烷)			0.69	
伸长 (%)	598	323	349	328
割线模量 (MPa)	81	38	106	110
拉伸强度 (MPa)	29	21	27	22

***CN 973 J 75 是作为低聚物和约 25% IBOA 的混合物来购买的。

使用实例 1 及实验 A、B 和 C 的可辐射硬化粘合剂组合物，用已知方法制得柔软的工业用尼龙缝纫线。对于本发明的实例 1 的组合物，在每分钟 50 米至 300 mpm 的线速度范围内，观察到最小或几乎无有剥落或涂胶。粘接拾取值 (%) 不定，一般在 5~7%。对于线速度直至 100 mpm 均看到约 40 g 的层间附着力，随着线速度增至 300 mpm 而下降至约 25g。还试用了空气和氮气氛围，且用两者均获得良好的固化。可取得高达 300 mpm 甚至 500 mpm 的生产速度。

可辐射硬化粘合剂 1 的性能超过了商用的基于溶剂的聚酰胺粘合剂组合物（非可辐射硬化）。而且，实例 1 的组合物性能超过了对照实验 A、B 和 C 的组合物，在后者可见到剥落。

实例 1 组合物的固化速度由 FT-IR 测得。特别地，在固化过程中丙烯酸酯不饱和物与乙基、非丙烯酸酯不饱和物的反应速率受到跟踪。这表明可辐射硬化组合物固化得相对较快。因此，可自同一组合物中同时获得好的固化速度和高伸长（固化后）。

实例 2 和对照实验 D-H

用传统方法按照表 2 (wt%) 制备了一系列可辐射硬化配方, 以便确定硅烷添加剂对伸长的影响。数据表明在这些硅烷中只有 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷起到伸长促进剂的作用。

5

表 2

组 分	D	2	E	F	G	H
CN 966 J 75	80.0	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7
NVF	12	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
IBOA	4	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
LUCIRIN TPO (BASF)	4	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
γ -巯基丙基三甲氧基硅烷		2.9				
甲基三甲氧基硅烷			2.9			
苯胺基丙基三甲氧基硅烷				2.9		
苯基三甲氧基硅烷					2.9	
正十八基三甲氧基硅烷						2.9
伸长 (%)	328	598	322	312	343	260
拉伸强度 (MPa)	22	29	19	15	22	10
割线模量 (MPa)	110	81	106	64	95	69

*** CN 966 J 75 (Sartomer) 脂族氨酯丙烯酸酯低聚物作为低聚物和约 25% IBOA 的混合物来购买。

实例 3-7

10 用传统方法根据表 3 的配方 (按重量份) 制得可辐射硬化组合物, 并经 UV 固化。

表 3

组 分	3	4	5	6	7
CN 973 J 75 (Sartomer)	80	80	80		
CN 966 J 75 (Sartomer)				80	
BR - 7432* (Bomar Specialties Co.)					60
乙烯基己内酰胺		12			
N - 乙烯基甲酰胺	12		12	12	12
丙烯酸异冰片酯	4	4	4	4	24
LUCIRIN TPO	4	4	4	4	4
γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷		3	3	3	3
巯基苯并噻唑	3				
拉伸强度 (MPa)	27	17	11	13	25
断裂伸长 (%)	360	434	624	655	639
割线模量 (MPa)	71	7	3	48	98

*BR - 7432 为高伸长非饱和脂族氨酯丙烯酸低聚物。

上述组合物中的每一种，尽管包含若干不同低聚物，在固化后特别显示出高伸长，且一般是有良好机械性能。脂族巯基化合物显得比实例 3 中的芳族巯基更为有效得多。可将实例 3 和 5 与对照实验 C 以及实例 6 与对照实验 D 进行比较，以看出伸长促进剂的效果。

实例 8 - 11

用传统方法根据表 4 的配方（按重量份）制备组合物，并用传统方法进行辐射硬化。数据表明，根据本发明，所有组合物固化后具有超过 400 % 的高伸长。为比较起见，对照实验 D 加入表中。

表 4

组 分	D	8	9	10	11
CN 966 J 75 (Sartomer)	80	80	80	80	80
NVF (N-乙 烯基甲酰胺)	12	12	12	12	12
IBOA (丙烯酸异冰片酯)	4	4	4	4	4
γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷					
双 (3- 三乙氧基甲硅烷基 - 丙基) 四硫化物		3	6		
t- 十二硫醇				3	6
LUCIRIN TPO	4	4	4	4	4
拉伸强度 (MPa)	22	9	3	17	9
断裂伸长 (%)	328	692	1266	562	669
割线模量 (MPa)	110	32	6	61	14

实例 12-20 和对照实验 C

5 以下制备了一系列组合物。用传统方法根据表 5 通过改变 γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷的用量配制了一种普通基剂组合物。该基剂组合物从 80 份的 CN 973 J75 低聚物、12 份 NVF、4 份 IBOA 和 4 份 LUCIRIN (BASF) 中制得。伸长随巯基硅烷的增加而增加

表 5

	C	12	13	14	15	16	17	18	19	20
添加剂*	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4.5	6
伸长 (%)	328	381	451	489	502	538	542	563	615	714
拉伸强度 (MPa)	22	20	22	24	21	20	22	22	9.9	6.9
割线模量 (MPa)	110	95	88	83	81	81	79	87	40	25.5

10 * γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷 (wt%) 用量。

实例 21 - 23 及对照实验 J 和 K

用传统方法根据表 6 中的配方（按重量份）制得可辐射硬化组合物，并经 UV 固化。

表 6

组 分	21	J	22	23	K
Sartomer (CN 966 J 75)	80	80	80	80	80
乙烯基己内酰胺	6	6			
N - 乙烯基吡咯烷酮			12		
NBP*				12	12
丙烯酸异冰片酯	10	10	4	4	4
LUCIRIN TPO	4	4	4	4	4
γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷	3	-	3	3	-
拉伸强度 (MPa)	17	16	16	63	11
断裂伸长 (%)	476	364	668	507	210
割线模量 (MPa)	20	43	8	15	19

5 * N - 乙烯基甲酰胺与丙烯酸正丁酯的加合物。

拉伸性质测试方法

设备/材料

10 固化样品的拉伸性质用万能试验仪器——配备有合适的个人计算机和 Instron 软件的 Instron 4201 型进行测试，得到拉伸强度、百分断裂伸长和割线分段模量。载荷池具有 2 或 20 磅容量或米制相当的量。

样品制备

15 在玻璃板上制得要测试的每种材料的小片（固化薄膜），且用 UV 制作机加以硬化。所得固化薄膜于测试前在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下保持最少 16 小时。从固化薄膜上割下最少 8 个测试样品，每个样条宽 0.5 ± 0.002 英寸、长 5 英寸。为了使轻微样品缺陷的效应降至最低，样品样条应沿与制备固化薄膜小片的方向平行的方向切割下来。如果固化薄膜粘手，可用带棉花头的敷贴器在薄膜表面上加少量滑石。

20 测试样条然后从底物上移走。在自底物移走过程中应小心，以便测试样条不被拉伸至超过其弹性极限。如果在自底物移走过程中出现

任何可觉察到的样品长度的变化，则该测试样条便作废。

如果薄膜的上表面涂有滑石以消除粘性，那么就在自底物移走之后在测试样条的底表面上加上点滑石。

- 5 测试样条的平均薄膜厚度用测微计来确定。在要测试的区域（自上部至底部）内要做至少 5 次薄膜厚度测量，且计算时使用所得平均值。如果任何一个测得的薄膜厚度值对平均值偏离超过 10% 的相对误差，则该测试条便作废。薄膜宽度也进行测量。所有样条来自同一块板，且一般来说，需要至少 6 条来获得拉伸性质。

仪器装配/标准化

- 10 考虑下列方程可确定合适的载荷池：

$$[A \times 145] \times 0.0015 = C$$

- 15 其中：A = 产品的最大预测拉伸强度（MPa）；145 = 从 MPa 到 psi 的转换因子；0.0015 = 测试样品的大约截面积（英寸²）；而 C = lbs。对于 C 值为 1.8 lbs 或更小的材料，使用 2 磅载荷池。20 磅载荷池用于 C 值在 1.8 lbs 与 19 lbs 之间的材料。如果 C 值高于 19 lbs，则要求有更高容量的载荷池。类似步骤用于米制载荷池。

- 20 十字头速度设定在 1.00 inch/min（或设在等于量具长度一半的米制值），且十字头行动设在“断裂时返回”处。十字头调节至具有 2.00 英寸的爪间距。气动夹具的空气压力转到开启并调整如下：对主光纤涂料或其它非常软的涂料设定在约 20 psi（1.5 kg/cm²）；对光纤单个的涂层设定在约 40 psi（3kg/cm²），且对次光纤涂料或其它硬涂料，设定在约 60 psi（4.5kg/cm²）。可装载合适的 Instron 计算机方法以便
25 对涂料进行分析。

在 Instron 测试仪器预热 15 分钟，按照制造商操作程序使之校正和平衡。测量靠近 Instron 仪器处的温度，并测定湿度计处的湿度。这之后便开始第一个测试样条的测量。

- 30 只有当温度在 23±2℃ 范围内和相对湿度在 50±5% 之内时才分析样条。对每一个测试样条，都要证实温度处于该范围内。湿度值的证实只发生在测试来自一块板的一套样条的开始和结尾。

应力 - 应变曲线测量步骤

对每个测试样条是这样进行测试的：将其悬挂于上部气动夹具之间的地方，以便测试样条横向地居中且垂直挂着。上部夹子（只有此）被锁住。测试样条的下端被轻轻地拉住以使它无松弛部分或无弯曲，并且被横向地置于开着的下部夹具之间的地方。当将样条维持在此位置上时，下部夹子被锁住。

按照软件包所提供的指令将样品号和样品尺寸输进数据系统中。然后用 Instron 装置启动对样品的拉伸测试。对其余样条重复此过程。

在测试完来自当前一批样品中的最后一个样条之后，测量温度和湿度。

计算

拉伸性质的计算由软件包自动执行。检查拉伸强度、% 伸长和割线模量的数值以确定它们当中的任一个是否偏离平均值足够远以致成为“局外人”。必要时，重复此步骤。

尽管本发明已被详细地是以其具体实施方案加以描述。对于那些本领域里的普通行家来说，很明显可进行各种各样的变化和改进而不会偏离本发明的精神和范围。

干和湿粘合测试方法

可在固化薄膜样品上测试湿和干粘合，而该样品是通过用 Bird Bar 在玻璃显微片上拉出 75 微米的涂料组合物薄膜制成的，且在氮气氛围下通过来自 Fusion D 灯（120W/cm）的辐照（1.0 J/cm²）加以固化。

所得样品然后在 23±2℃ 的温度和 50±5% 的相对湿度下保持 7 天。使用该薄膜的一部分来测试干粘合。紧跟着干粘合测试，该薄膜剩余的要作湿粘合测试的部分进一步在 23±2℃ 的温度和 95% 的相对湿度下维持 24 小时。将一层聚乙烯塑性材料/水稀浆用在上述经进一步限定的薄膜上以便保留湿气。

对粘合数值的测量可使用一万能试验仪器如可从位于麻省 Canton 的 Instron 公司购得的 Instron 4201 型，以及固定在该测试仪器上的一种包括一横向支撑和一滑轮的装置。

在限定之后，看上去均致且无缺陷的样品沿横截面方向被切割成 6 英寸长和 1 英寸宽的条（无破裂或刻痕）。从玻璃上脱去每件样品的第一个一英寸。该玻璃被固定在横向支撑上，而样条的被固定住的一

端靠近滑轮。把一根丝连到样品的已脱开的那一端，沿着样条走，然后沿垂直于该样条的方向穿过滑轮。该丝的自由端被夹在测试仪器的上部夹子里，该仪器随后被启动。测试一直继续到平均力值，以克力/英寸为单位，变得相对来说恒定时为止。

5 酒精提取测试方法

固化组合物样品被称重，然后浸埋在乙醇溶液中。24 小时后，样品被干燥和重新称重。从这些数值中确定相对于初始样品总重量的被提取物的重量百分比。