

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 4/00

C08F222/10 C08F230/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99807267.2

[43] 公开日 2001 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 1328595A

[22] 申请日 1999.5.3 [21] 申请号 99807267.2

[30] 优先权

[32] 1998.5.4 [33] US [31] 09/072,506

[32] 1998.5.4 [33] US [31] 09/072,334

[32] 1998.12.10 [33] US [31] 09/209,117

[32] 1998.12.10 [33] US [31] 09/209,118

[86] 国际申请 PCT/US99/09688 1999.5.3

[87] 国际公布 WO99/57205 英 1999.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.11

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 S·坎格 G·G·I·穆尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有耐磨和耐污特性的陶瓷单体组合物

[57] 摘要

一种可固化的陶瓷单体组合物、涂覆制品以及制造和固化该组合物的方法。所述可固化的陶瓷单体包括氟/硅烷、可交联的硅烷、可固化的粘合剂前体和胶体无机氧化物。固化前该陶瓷单体具有长的储存寿命并可形成具有耐污、耐磨和坚硬的固化陶瓷体涂层和制品。

ISSN 1008-4274

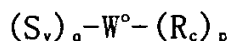
1. 一种可固化的陶瓷单体组合物，它包括：

(a) 可固化的粘合剂前体；和

5 (b) 胶体无机氧化物，该氧化物的表面经含有可水解的硅烷链段和可自由基交联的链段的可交联的硅烷组分处理，其特征在于所述氧化物的表面还经含有可水解的硅烷链段和含氟链段的氟/硅烷的处理。

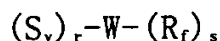
2. 如权利要求 1 所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述可交联的硅烷组分与所述氟/硅烷组分的重量比约为 4:1-20:1。

10 3. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述可交联的硅烷组分可用下式表示：



其中， S_y 代表可水解的硅烷链段； R_c 是含可自由基固化的官能团的链段； q 至少为 1； p 至少为 1； W^p 是 $q+p$ 价的连接基团。

15 4. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述氟/硅烷组分可用下式表示：



其中， S_y 代表可水解的硅烷链段； R_f 代表含氟链段； r 至少为 1； s 至少为 1； W 是 $r+s$ 价的连接基团。

20 5. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述可固化的粘合剂前体包括一种或多种(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体。

6. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述可固化的粘合剂前体包括季戊四醇三丙烯酸酯。

25 7. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述可固化的粘合剂前体还包括 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺。

8. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述胶体无机氧化物包括胶体氧化硅颗粒。

30 9. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述无机氧化物包括主要量的氧化硅和次要量的至少一种其它无机氧化物的混合物。

10. 如前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体组合物，其特征还在于所述其它无机氧化物包括氧化铝。

11. 一种含有聚合物或皮革基材的复合结构，其特征在于其一个表面至少部分涂覆前面任何一项权利要求所述的可固化的陶瓷单体复合组合物。

5 12. 一种耐磨陶瓷体涂层的制造方法，其特征在于包括下列步骤：

(a)用权利要求 1-10 中任何一项权利要求所述的可固体的陶瓷单体组合物涂覆至少一部分基材表面；

(b)用适量的固化能量辐照该涂覆的基材，辐照的条件足以至少部分固化该组合物，从而在基材上形成耐磨的可固化的陶瓷体涂层。

10 13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征还在于在辐照之前对所述涂层进行加热的步骤。

说明书

具有耐磨和耐污特性的陶瓷单体组合物

5 发明的领域

本发明涉及耐磨保护层及其制造方法。更具体地说，本发明涉及由陶瓷单体复合物制成的耐磨涂层。

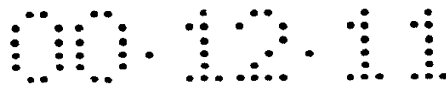
发明的背景

10 热塑性和热固性聚合物广泛用于各种需要光学透明度(即良好的透光性)的结构。这种结构的例子包括照相镜头、眼镜片、望远镜镜片、逆向反射片、非逆向反射的图像展示片、汽车窗玻璃、建筑物窗玻璃、火车窗玻璃、轮船窗玻璃、飞机窗玻璃、汽车前灯和尾灯玻璃、显示箱、眼镜镜片、船体外壳、人行道标志、投影仪、随身听磁带仓、随身听外壳、家具、公交车站牌、电视机
15 屏幕、计算机屏幕、手表外壳、仪表外壳、烤盘、光盘和磁光盘等。用于形成这些结构的聚合物材料的例子包括热固性或热塑性聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、苯氧基聚合物、酚醛树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、环氧树脂等。

许多这些热塑性和热固性聚合物具有优良的刚性、尺寸稳定性、透明度和
20 抗冲击性，但是其耐磨性差。结果，由这些聚合物形成的结构容易刮伤、磨损和类似的损伤。

为了保护这些结构免遭物理损伤，在这些结构上涂覆坚硬的耐磨“硬”涂层。目前已知的许多硬涂层混有由辐照固化的预聚物(如(甲基)丙烯酸酯官能单体)形成的粘合剂基质。这种硬涂料组合物可参见例如日本专利公布 JP 2-
25 260145、美国专利 5,541,049 和美国专利 5,176,943。一种较好的硬涂料组合物描述在 WO 96/36669A1。该文献描述一种由“陶瓷单体”形成的硬涂层，在一种用途中该硬涂层用于使薄膜逆向反射片免遭磨损。该文献定义的陶瓷单体(ceramer)是纳米大小的无机氧化物颗粒(如二氧化硅)分散在有机粘合剂基质中的杂合的可聚合复合物(较好是透明的)。

30 许多陶瓷体是按如下方法从无机胶体的水溶胶制成的：将可辐照固化的粘合剂基质前体(如一种或多种不同的可辐照固化的单体、低聚物或聚合物)和其



它任选的成分(如与溶胶胶体反应的表面处理剂、表面活性剂、抗静电剂、匀涂剂、引发剂、稳定剂、光敏剂、抗氧剂、交联剂和交联催化剂)混入该水性溶胶。随后基本完全除去形成的组合物中的水分。干燥步骤也称为“提取”。如有必要此时可加入有机溶剂,其加入量足以使组合物的粘度特性适合将该组合物涂覆在所需的基材上。涂覆后,可干燥该组合物以除去溶剂,随后置于合适的能量源中固化所述可辐照固化的粘合剂基质前体。

发明的概述

由于水性溶胶胶体极为敏感的特性,因此陶瓷单体组合物的制造方法会产生问题。具体地说,向这种溶胶中加入其它成分(如粘合剂基质前体或其它添加剂)会破坏胶体的稳定性,导致胶体絮凝(如从溶胶中沉淀)。絮凝难以产生高质量的涂层。首先,絮凝使颗粒局部聚集。这些聚集物通常大得足以使光散射,使形成的涂层的透明度下降。另外,颗粒的聚集会使形成的涂层产生毛刺(nib)或其它缺陷。简单地说,胶体的絮凝导致形成的陶瓷单体组合物浑浊或不透明,从而导致由该陶瓷单体组合物形成的涂层亦浑浊或不透明。相反,如果能避免胶体絮凝,则可使形成的陶瓷单体组合物保持光学透明,使含该陶瓷单体组合物的涂层也是光学透明的。

因此,陶瓷单体组合物的制造需要特殊的加工条件将粘合剂前体或添加剂混入溶胶中并避免胶体絮凝。但是,用于制造一种陶瓷单体组合物的方法条件通常不能用于制造含不同组分的另一种陶瓷单体。

由水性胶体溶胶制造陶瓷单体的一种方法包括将一种或多种 N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺单体,较好是 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺(下面简称为 DMA)加入粘合剂基质前体中。加入这种可辐照固化的材料可有利地稳定胶体,降低胶体对加入至溶胶中的其它成分的敏感度。加入的如 DMA 这种材料通过稳定胶体而使陶瓷单体的制造更容易。除了提高胶体稳定性以外, DMA 还具有其它优点。例如,含 DMA 的陶瓷单体组合物比无 DMA 的其它方面相同的陶瓷单体组合物具有更好的与聚碳酸酯或丙烯酸基材的粘性和更好的加工性能。

但是,使用 DMA 也具有缺点。加有 DMA 的陶瓷单体组合物会吸附或粘附环境中的酸性污物(咖啡、苏打汽水、橙汁等)。因此,带有 DMA 的陶瓷单体更容易沾污。

因此,需要一种无 DMA 或较少量 DMA 的陶瓷单体的制造方法,从而使(1)

陶瓷体制造过程中胶体足够稳定，(2)形成的陶瓷体是耐污的，或(3)形成的陶瓷体保持有利的硬度和耐磨性。

含氟化合物具有低表面能的特性，至少能满足一个上述标准。具体地说，由于低表面能的组合物一般具有更好的耐污性，因此将含氟化合物加入陶瓷体中很可能会提高陶瓷体的耐污性。但是，将含氟化合物加入陶瓷单体溶胶中是非常困难的。例如，由于含氟化合物是疏水性(与水不相容)和疏油性(与非水性物质不相容)的，因此将含氟化合物加入陶瓷单体溶胶中通常会导致分相(即胶体絮凝)。通常当从混合的水性溶胶中除去水时，在提取过程中也会产生这种不合需求的胶体絮凝。

结果，需要开发一种方法，使用含氟化合物或其它耐污添加剂使陶瓷体具有良好的耐污性，而避免通常与含氟化合物有关的相容性和硬度问题。

本发明提供一种将含氟化合物有效地混入陶瓷单体组合物中的方法。本发明可将具有含氟链段和可水解的硅烷链段的非离子含氟化合物(氟/硅烷组分)成功地混入陶瓷单体凝胶中，而不产生可察觉的胶体絮凝，从而使陶瓷单体涂料具有长得令人惊奇的储存寿命和优良的耐污特性。带有这种含氟化合物的陶瓷体仍保留高的耐磨性和硬度。

本发明不仅发现氟/硅烷组分形成的优点，而且包括将氟/硅烷组分加入溶胶中而不使胶体絮凝的加工技术。如果在含可水解的硅烷链段和可聚合的链段的表面处理剂(可交联的硅烷组分)的存在下将氟/硅烷组分加入含胶体无机氧化物和可固化的粘合剂前体的混合物(第一混合物)中，则可基本防止絮凝。可将氟/硅烷组分和可交联的硅烷组分混合成第二混合物，随后将其与第一混合物混合成第三混合物，该第三混合物提取后形成本发明可固化的陶瓷单体组合物。或者，可单独将可交联的硅烷组分与第一混合物相混合，随后加入氟/硅烷组分。相反，如果不存在可交联的硅烷组分(例如该组分加入前)时将氟/硅烷组分单独加入溶胶中，则一旦加入可交联的硅烷组分或者在提取过程中会发生胶体絮凝。由可交联的硅烷组分和氟/硅烷组分的加料次序产生的影响可在大规模加工而非在实验室规模加工中显现。在实验室规模加工中，可在不存在可交联的硅烷组分时加入氟/硅烷组分，而未观察到明显絮凝。

本发明还提供含无机氧化物混合物的陶瓷单体组合物。所述氧化物中由一种无机氧化物作为主要组分而其它无机氧化物作为次要组分，使得固化的陶瓷单体涂料与仅含一种无机氧化物的涂料相比具有改进的物理性能。

因此，本发明的一个方面涉及一种固化陶瓷单体组合物的制造方法，它包括将氟/硅烷组分与含一种或多种胶体无机氧化物和可固化的粘合剂前体的混合物混合在一起。氟/硅烷组分是在可交联的硅烷组分的存在下加入混合物中的。所述氟/硅烷组分含可水解的硅烷链段和含氟链段。所述可交联的硅烷组分含可水解的硅烷链段和硅烷链段以外的可聚合链段。所述可固化的粘合剂前体含一种或多种可聚合的链段，该链段可与可交联的硅烷组分中的可聚合链段共聚。至少一部分胶体无机氧化物用氟/硅烷组分进行表面处理。如有必要，可直接使用该形成的陶瓷单体组合物。当以水性溶胶的形式提供胶体时，通常提取并在合适的溶剂中任选地稀释该陶瓷单体组合物，使其粘度适合涂覆在所需的基片上。

本发明另一方面涉及一种耐磨陶瓷体涂层的制造方法，它使用上述陶瓷单体组合物的可自由基固化的实例。用陶瓷单体组合物涂覆至少一部分基片表面，随后在足以至少部分固化该涂覆的可自由基固化的陶瓷单体组合物的条件下用固化能量辐照该涂覆基材，从而在基材上形成耐磨陶瓷体涂层。

另一方面，本发明涉及一种可自由基固化的陶瓷单体组合物。该陶瓷单体组合物包括可自由基固化的粘合剂前体和许多经氟/硅烷组分表面处理的胶体无机氧化物颗粒。

再一方面，本发明涉及由这一可自由基固化的陶瓷单体组合物制成的固化的耐磨陶瓷体复合物。

本发明陶瓷单体组合物可用于使基材具有耐久性、抗干污物性能、长期污物剥离性能和在某些情况下的防水和防油性能。因此，本发明还涉及一种复合结构，它包括具有可涂覆表面的聚合物基材。本发明固化的耐磨陶瓷体涂层施涂在该基片的可涂覆表面上。

较好实例的详细描述

下面的本发明实例不用于限定下面详细描述的细节。选用并描述这些实例用于使本领域的普通技术人员能理解本发明的原理和实践。

本发明较好的陶瓷单体组合物的一个实例是由具有至少一个可水解的硅烷链段和至少一个含氟链段的组分(氟/硅烷组分)、具有至少一个可水解的硅烷链段和至少一个可聚合的非硅烷链段的化合物(可交联的硅烷组分)、具有至少一个可聚合的链段(它可与可交联的硅烷组分中的可聚合的链段共聚)的可

固化的粘合剂前体、和一种或多种胶体无机氧化物制成的。较好的是，在胶体无机氧化物是溶胶形式的本发明实例中所述氟/硅烷组分和可交联的硅烷组分是非离子性的。使用非离子性组分可在混合各组分时使胶体絮凝的倾向减至最小。较好的是，可交联的硅烷组分中的可聚合链段与可固化的粘合剂前体是可自由基固化的。

可将各种量这些材料混合成陶瓷单体组合物而取得有益的结果。较好的是，组合物中每重量份氟/硅烷组分加入约 4-20 重量份可交联的硅烷组分。较好组合物中每 100 重量份(包括分散剂或其它液态介质)胶体无机氧化物加入的可固化的粘合剂前体的量约为 10-80 重量份。组合物中较好每 100 重量份(也包括分散剂和其它液态介质的重量)胶体无机氧化物加入的可交联的硅烷组分和氟/硅烷组分的量约为 1-20 重量份。在胶体为溶胶(如水溶胶)的本发明实例中，该溶胶宜包括约 2-50 重量%，较好约 20-50 重量%胶体。

以固体计，本发明陶瓷单体组合物较好含约 50-60 重量%可固化的粘合剂前体和约 35-40 重量%胶体无机氧化物固体，余量(总共约 5-10 重量%)为可交联的硅烷和氟/硅烷组分。

合适的氟/硅烷组分包括至少具有一个可水解的或已被水解的基团和一个含氟基团的化合物。另外，合适的氟/硅烷组分可以是聚合物、低聚物或单体，并通常含有约具有 3-20 个碳原子，较好具有约 6-14 个碳原子的氟碳链的一个或多个含氟链段。这些氟碳链段可以是直链的、支链的或环状的含氟亚烷基或其任意的组合。

含氟链段较好不含可聚合的烯键不饱和键，但是可任选地含有悬链(链中)杂原子，如氧、两价或六价硫或氮。较好是全氟基团，但是也可存在氢或卤原子作为取代基，只要每两个碳原子中这种杂原子的量不超过一个即可。

一类适用的氟/硅烷组合可用下式表示：

$$(S_r)_r-W-(R_r)_s \quad (1)$$

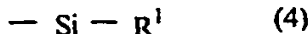
在该通式中， S_r 代表可水解的硅烷链段； R_r 代表含氟链段； r 至少为 1，较好为 1-4-，更好为 1； s 至少为 1，较好为 1-4，更好为 1； W 是 $r+s$ 价的连接基团。

较好的是，式(1)的各个 R_r 链段分别是单价或两价非离子全氟链段，该链段可以是直链的、支链的或环状的。当 R_r 是两价基团时，这种 R_r 基团的两根价键较好如下式所示直接与 W 相连：



各种非离子的全氟链段均适合作为 R_f 。合适的全氟链段的代表性例子包括具有 1-20 个碳原子, 较好具有 3-20 个碳原子的全氟烷基、全氟亚烷基、全氟烷氧基、或氧基全氟亚烷基链段。全氟脂族链段是最好的全氟链段。

10



15

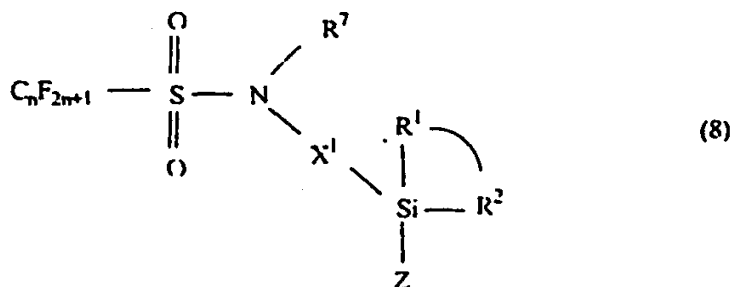
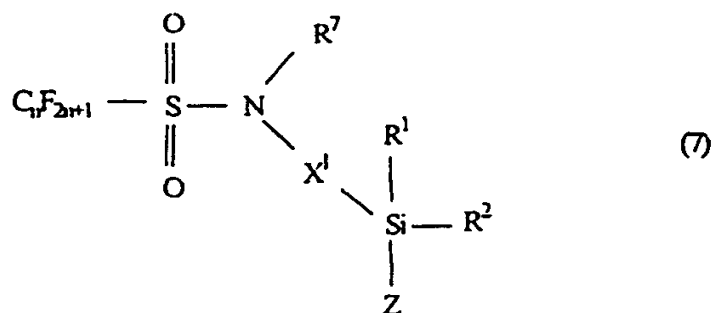
包括多个环。例如，芳基链段可具有芳基-芳基结构。在较好的实例中，各个 R^1 和 R^2 分别是具有 1-4 个碳原子的烷基或酰基，如乙酰基 ($\text{CH}_3\text{CO}-$) 或取代或未取代的苯甲酰基 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$)。更好的是， R^1 和 R^2 分别是具有 1-4 个碳原子的低级烷基，较好是甲基。

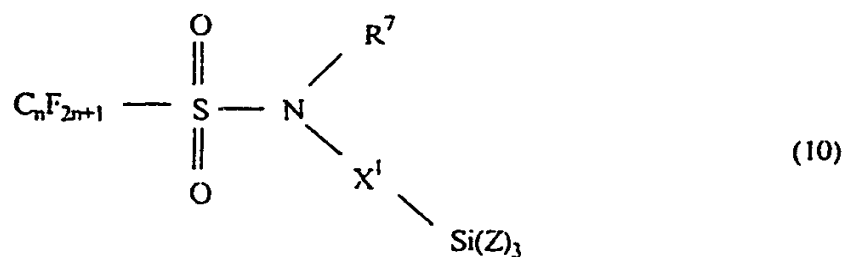
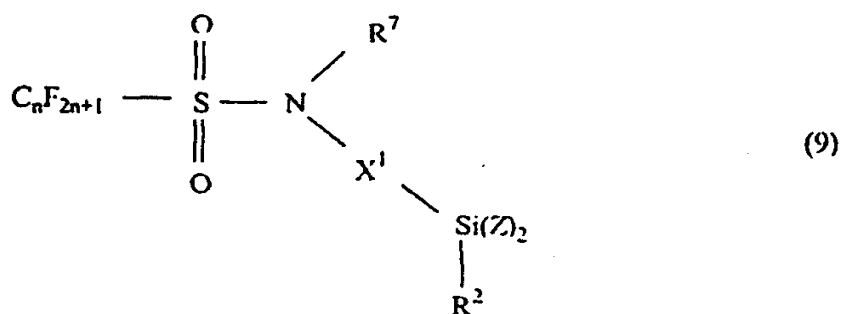
- 5 Z 代表卤原子或 $-\text{OR}^3$ 。在 $-\text{OR}^3$ 是烷氧基的实例中， R^3 较好是具有 1-8 个碳原子，较好具有 1-4 个碳原子，更好具有 1-2 个碳原子的烷基。在 $-\text{OR}^3$ 是酰氧基的实例中， R^3 较好具有通式 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ ，其中 R^4 一般可以是氢以外的任何非离子单价链段。适合作为 R^4 的链段的代表性例子包括烷基、芳基或烷芳基链段及其组合。如果是环状的，则如有必要这种 R^4 链段可包括多个环。在较好的实例中， R^4 是甲基。
- 10

一般来说，式(1)的 W 是能将至少一个 S_y 链段和至少一个 R_r 链段连接在一起的任何非例子链段。较好的是， W 具有 4-30 个原子的主链并可含有一个或多个链段(如亚烷基链段、醚链段、酯链段、氨基甲酸酯链段、碳酸酯链段、亚酰胺链段、酰胺链段、芳基链段、烷芳基链段、烷氧基芳基链段、磺酰基、氮、氧、其组合等)。

15

一类较好的式(1)化合物由下式表示：

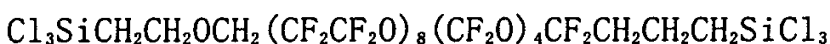
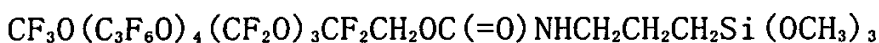
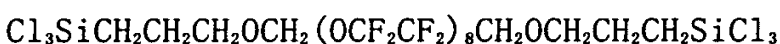
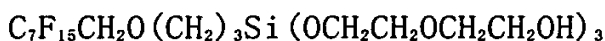
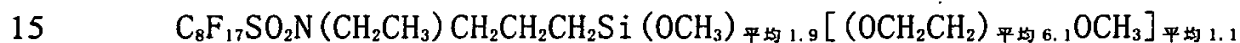
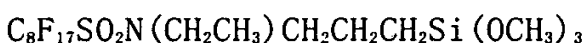
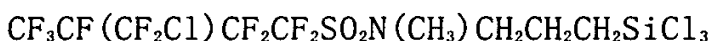
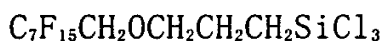


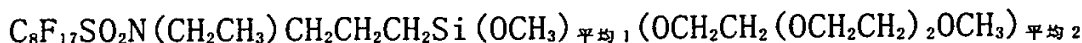


其中, n 为 1-20, 较好为 3-20; R^7 是单价链段, 较好是芳基、烷基或烷芳基链段, 更好是具有 1-4 个碳原子的烷基链段; X^1 是具有 1-10 个碳原子的亚烷基,

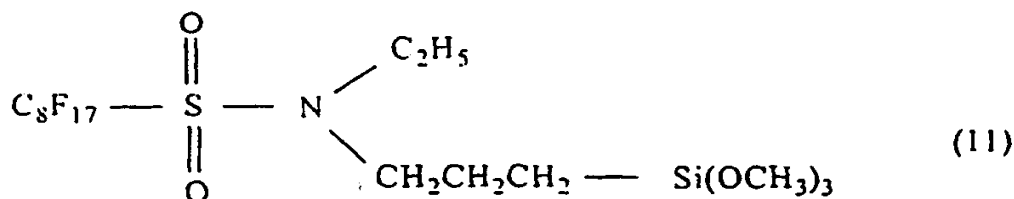
5 Z 、 R^1 、 R^2 和 R^3 分别如上所限定。

较好的式 (1) 化合物的代表性的例子包括下列化合物:





特别好的式(1)氟/硅烷组分的例子例如可由下式表示:



5 式(11)的化合物可以 FC405 的名称购自美国 3M 公司。这种化合物和氟/硅烷化合物的制造方法总体上描述在 Lucking 等的美国专利 3,787,467, 该专利的内容在此引为参考。

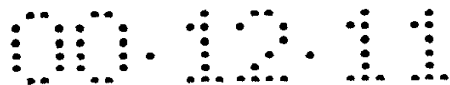
合适的氟/硅烷组分可例如由 (a) 至少一种具有至少一个活性官能团的含氟化合物与 (b) 官能化的硅烷反应制得, 所述硅烷具有 1 至约 3 个可水解的基团和至少一个烷基、芳基或烷氧基烷基, 它们被至少一个能与所述含氟化合物反应的官能团所取代。这种方法描述在美国专利 5,274,159(Pellerite 等)中。

适用于本发明陶瓷单体组合物的可交联的硅烷组分可由不同的公司购得。一般来说, 合适的可交联的硅烷组分含有至少一个可水解的硅烷链段和至少一个硅烷链段以外的可聚合链段。该可聚合链段较好含有(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、苯乙烯基、氨基或环氧基官能团, 而可水解的硅烷基团通常是烷氧基甲硅烷基链段(一般是甲氧基或乙氧基), 它通过取代烷氧基而作为与羟基官能的无机基材的连接处。与可交联的硅烷组分有关的其它信息可参见 E.P.Pleuddemande 的“硅烷偶合剂”, Plenum Press, New York, 1982, pp20-23 和 97, 以及 S.Sterman 和 J.G. Marsden 题为“在增强和填充热塑性和热固性树脂体系的玻璃中硅烷偶合剂的机理理论”的技术报告(Union Carbide Corporation, New York)和“Dow Corning 硅烷偶合剂指南”(Dow Corning Corporation, 1985, pp2-13), 这些文献的内容在此引为参考。

适用于本发明陶瓷单体组合物的可交联的硅烷组合物可以是聚合物、低聚物或单体, 并较好由下式表示:



在式(12)中, S_r 如前面式(1)和(2)限定的那样代表可水解的硅烷链段; R_c 是含可固化的官能团, 较好是可自由基固化的官能团的链段; q 至少为 1, 较好为 1-4, 更好为 1; p 至少为 1, 较好为 1-4, 更好为 1; W^o 是 $q+p$ 价的连接



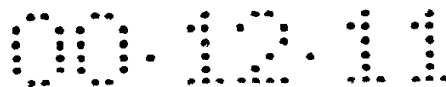
基团。式(12)化合物和这种化合物的制造方法描述在美国专利 5,314,980 中,该专利在此引为参考。

一般来说,式(12)的 W^o 可以是能将至少一个 S_y 链段和至少一个 R_c 链段连接在一起的非离子链段。 W^o 较好具有 4-30 个原子的主链并可含有一个或多个链段,如亚烷基链段、醚链段、酯链段、氨基甲酸酯链段、碳酸酯链段、亚酰胺链段、酰胺链段、芳基链段、烷芳基链段、烷氧基芳基链段、芳基磺酰基链段、氮、氧、其组合等。

硅烷官能的(甲基)丙烯酸酯形式的式(12)化合物的例子包括,例如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)甲基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)甲基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷和其混合物。其中,较好的是 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷和 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷。另外,硅烷官能的聚烯烃形式的式(18)可交联的硅烷组分的实例可由购得的原料由数种方法制得。

可交联的硅烷组分的例子描述在上述 Pleuddeman 文献和美国专利 4,491,508 和 4,455,205(Olsen 等)、美国专利 4,478,876 和 4,486,504(Chung)以及美国专利 5,258,225(Katsamberis)中,所有这些文献均在此引为参考。

在本发明实践中,可自由基固化的官能团是指置于合适的辐照固化能源(如紫外光或热量)下参与交联或聚合反应的直接或间接地悬挂在单体、低聚物或聚合物主链(可能的情况)的官能团。这种官能团一般不仅包括通过辐照的阳离子机理交联的基团,还包括通过自由基机理交联的基团。适用于本发明实践的可辐照聚合的链段的代表性例子包括环氧基团、(甲基)丙烯酸酯基团、烯烃的碳-碳双键、烯丙基醚基团、苯乙烯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、这些基团



的组合等。固化能量的代表性例子包括电磁能(如红外能、微波能、可见光、紫外光等)、加速粒子(如电子束能)或放电能量(如电晕、等离子体、发光放电和无声放电)。

用于本发明的胶体无机氧化物包括颗粒、粉末和在溶液中的氧化物。要求
5 胶体无机氧化物的形状基本是球状的, 尺寸相对均匀(例如, 它们具有基本单分散性尺寸分布或由两种或多种基本单分散性的分布混合成的多态分布)。胶体无机氧化物较好还是非团聚的或保持基本非团聚(明显离散的), 因为胶体团聚会导致沉淀、胶凝或显著增加溶胶的粘度, 并会降低与基材的粘性和光学透明度。最后, 胶体无机氧化物的特征较好在于平均粒径约为 1-200nm, 较好约
10 1-100nm, 更好约 2-75nm。这种粒径范围有助于更容易将颗粒分散成可涂覆的陶瓷单体组合物, 并使陶瓷体涂层具有光滑的表面和光学上透明。可使用透射电子显微镜计点给定粒径的粒子数来测定胶体的平均粒径。

本发明可使用各种胶体无机氧化物。其代表性例子包括胶体氧化钛、胶体氧化铝、胶体氧化锆、胶体氧化钒、胶体氧化铬、胶体氧化铁、胶体氧化锑、
15 胶体氧化锡、及其混合物。胶体无机氧化物可以是单种氧化物(如氧化硅)、氧化物的混合物(如氧化硅和铝氧化物的混合物), 或者是一种氧化物芯(或者除金属氧化物外的芯材料)上沉积另一种氧化物。

在一个较好的实例中, 例如无机氧化物可以是含有主要量的第一或主要无机氧化物(如氧化硅)和次要量的第二或附加氧化物(较好是铝氧化物如铝酸钠)
20 的混合物。本文中术语“主要量”是指无机氧化物包括足量的主要氧化物(较好至少约为 80 重量%, 更好至少约 95 重量%, 最好至少约 98 重量%), 从而使形成的陶瓷体的复合性能主要取决于这种主要氧化物。术语“次要量”是指无机氧化物包括足量的附加氧化物, 以增强形成的未固化的或固化的陶瓷单体组合物的至少一种性能。

25 业已发现当无机氧化物包括主要无机氧化物和至少一种附加的无机氧化物时, 可更容易地将无机氧化物分散在用于制造陶瓷体的未固化的陶瓷单体组合物或溶胶中。例如, 带有氧化硅和铝氧化物颗粒的固化陶瓷体涂层比不含附加氧化物的相同陶瓷体涂层具有更好的耐磨性和改进的加工性能。

混入陶瓷单体组合物中的附加氧化物的最佳量取决于多种因素, 包括使用
30 的一种或多种附加氧化物的类型、陶瓷单体组合物所需的最终用途等。一般来说, 如果使用的附加氧化物太少, 观察到的有益性能很小。另一方面, 如果加

入的附加氧化物的量太大，形成的固化陶瓷体涂层会比需要的更浑浊，并且耐磨性会下降。作为一种较好实例(其要求相应的固化陶瓷体涂层是光学透明并且是耐磨的)建议的指南，陶瓷单体组合物可包括约 100 重量份氧化硅和约 0.01-10 重量份，较好约 1-2 重量份氧化硅以外的氧化物，较好是铝氧化物。

- 5 提供的胶体无机氧化物较好是溶胶状的(例如无机氧化物颗粒在液态介质中的胶体分散液)，尤其是无定形氧化硅溶胶。与可能提供的胶体无机氧化物颗粒的其它形态(例如，热解法氧化硅，它含有胶体颗粒的不规则团聚物)不同，这种溶胶的胶体的大小和形状会基本呈单分散性，从而使制得的陶瓷单体组合物表现出良好的光学透明度、光滑性、和令人惊奇的与基材良好的粘性。
- 10 较好的溶胶一般含有约 2-50 重量%，较好约 25-45 重量%胶体无机氧化物。

适用于本发明的溶胶可用本领域众所周知的方法制得。例如，约含 2-50 重量%在水中的氧化硅的氧化硅水溶胶一般是有用的，并可通过用碱将碱金属硅酸盐水溶液部分中和至 pH 约为 8 或 9(使按氧化钠计形成的溶液中的钠含量小于约 1 重量%)而制得。适用于本发明实践的溶胶还可制成各种形态，包括

15 水溶胶(其中水作为液体介质)、有机溶胶(其中有机液体作为液体介质)和混合溶胶(其中液体介质含有水和有机液体)。参见例如美国专利 2,801,185(Her)和 4,522,958(Das 等)所述的技术和表格(其内容在此引为参考)以及 R. K. Iler 在氧化硅化学, John Wiley & Sons, New York(1979)中的描述。

出于低成本和环境因素的考虑，较好使用氧化硅水溶胶(也称为水性氧化

20 硅溶胶)制备本发明陶瓷单体组合物。水溶胶的表面化学使之尤其适用于本发明陶瓷单体组合物。例如，当胶体无机氧化物颗粒分散在水中时，由于各颗粒表面上形成的普通电荷(common electrical charge)而使溶胶在一定程度上是稳定的。该普通电荷会促进分散而非团聚或絮凝，因为带相同电荷的颗粒相互相斥。

- 25 市售的水溶胶具有酸性和碱性的形态并具有各种粒径和浓度，例如其商标为 LUDOX(E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. Wilmington, Del)、NYACOL(Nyacol Co., Ashland, Mass)和 NALOC(Nalco Chemical Co., Oak Brook, III)。合适的胶体氧化硅的其它例子描述在美国专利 5,126,394 中，该专利在此引为参考。尽管酸性或碱性的溶胶均适用于本发明陶瓷单体组合物，但是需要使溶胶的 pH 与可固化的粘合剂前体的 pH 相匹配以便在混合溶胶和可固化的
- 30 粘合剂前体时将溶胶胶体絮凝的倾向减至最小。例如，当溶胶是酸性的时，可

固化的粘合剂前体也较好是酸性的。另一方面，如果溶胶是碱性的，则可固化的粘合剂前体也较好是碱性的。

在由氧化硅水溶胶制成的本发明陶瓷单体较好的实例中，较好向溶胶中加入少量水溶性化合物(如铝酸钠(NaSiO_2))。加入化合物(如铝酸钠)可使溶胶和相应的陶瓷单体组合物同时含有氧化硅胶体和铝氧化物。使用附加的氧化物(如铝氧化物)能更容易地获得均匀的陶瓷单体组合物、改进的耐磨性和改进的在湿润或干环境下的粘性。相信含有氧化硅胶体和铝氧化物能增强陶瓷单体复合物的水解稳定性。

溶胶可包括抗衡离子以抗衡胶体的表面电荷。根据 pH 和使用的胶体类型，胶体上的表面电荷可以是负的或正的。因此，可使用阴离子或阳离子作为抗衡离子。作为带负电荷胶体的抗衡离子的合适阳离子的例子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、季铵离子(如 NR'^+ ，其中 R' 可以是任何单价链段，但是较好是 H 或低级烷基如甲基)、它们的混合物等。作为带正电荷胶体的抗衡离子的合适阴离子的例子包括 HSO_3^- 和 R-COO^- ，其中 R 表示烷基羧酸酯盐。

作为一种选择，合适的可固化的粘合剂前体可选自其所含的链段能与可交联的硅烷组分的 R_n (指式(12))链段交联的各种可固化的热塑性或热固性聚合物。这种聚合物的例子包括聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、苯氧基树脂、酚醛树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂、硅氧烷树脂、其混合物等。作为另一种选择，可固化的粘合剂前体可以是预聚物材料状的，在陶瓷单体组合物涂覆在基材上以后这种预聚物可原位共聚或均聚。

作为使用预聚物材料的方法的一个例子，可固化的粘合剂前体可含有一种或多种带侧接的可自由基固化的官能团的可自由基固化的单体、低聚物、聚合物或其混合物，所述官能团使所述预聚物材料能在固化能量源(如电子束辐照、紫外光辐照、可见光等)的作用下聚合或交联。较好的可自由基固化的单体、低聚物或聚合物各自包括一个或多个可自由基固化的碳-碳双键，从而使这种材料的平均官能度大于每个分子一个可自由基固化的碳-碳双键。具有这种链段的材料可通过这种碳-碳双键官能度相互共聚或交联。

一般来说，本文中术语“单体”是指能本身连接或与其它单体连接成低聚物或聚合物的单一单元分子。术语“低聚物”是指由 2-20 个单体连接成的化合物。术语“聚合物”是指由 21 个或更多的单体连接成的化合物。

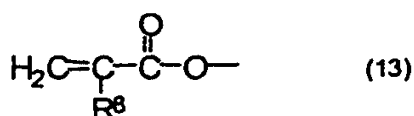
一般来说，含有低聚的或聚合的可自由基固化的粘合剂前体的陶瓷单体组合物会比仅含单体的可自由基固化的粘合剂前体的陶瓷单体组合物具有更高的粘度。因此，在采用例如需要陶瓷单体组合物具有低粘度(例如，用具有回转杆转速为 20-50rpm 的任何回转杆的 Brookfield 粘度计在 25℃ 测得的粘度小于 200 厘泊)的旋转涂覆 (spin coating) 等技术的施涂中，较好至少 50 重量%，更好基本上全部预聚的粘合剂前体是单体的可自由基固化的粘合剂前体。

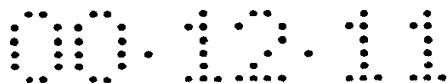
适用于本发明实践的可自由基固化的单体较好选自单官能、二官能、三官能、四官能、五官能和六官能的可自由基固化的单体的混合物。根据最终陶瓷体涂层所需的性能，可将不同量的单官能、二官能、三官能、四官能、五官能和六官能的可自由基固化的单体加入本发明中。

例如，为了使陶瓷体涂层具有高的耐磨性和耐冲击性，需要陶瓷单体组合物包括一种或多种多官能的可自由基固化的单体，较好至少包括二官能和三官能的可自由基固化的单体，使得加入陶瓷单体组合物中的可自由基固化的单体中每个分子的平均可自由基固化的官能度大于 1。本发明较好的陶瓷单体组合物包括约 1-35 重量份单官能的可自由基固化的单体、0-约 75 重量份二官能可自由基固化的单体、约 1-75 重量份三官能可自由基固化的单体、约 0-75 重量份四官能可自由基固化的单体、约 0-75 重量份五官能可自由基固化的单体和 0-75 重量份六官能可自由基固化的单体，只要可自由基固化的单体的平均官能度大于 1，较好为 1.1-4，最好为 1.5-3 即可。

适用于本发明的一类代表性的单官能可自由基固化的单体包括碳-碳双键直接或间接地连接在芳环上的化合物。这种化合物的例子包括苯乙烯、烷基化的苯乙烯、烷氧基苯乙烯、可自由基固化的萘、烷基化的乙烯基萘、烷氧基乙烯基萘、其混合物等。另一类单官能可自由基固化的单体的代表性例子包括碳-碳双键附着在脂环、杂环或脂族链段上的化合物，如 5-乙烯基-2-降冰片烯、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基己内酰胺、1-乙烯基咪唑、N-乙烯基甲酰胺等。

这种单官能可自由基固化的单体的另一类代表性的化合物包括具有下式链段的(甲基)丙烯酸酯官能单体：





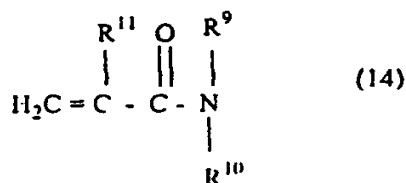
其中 R^8 是单价链段，例如氢、卤、甲基等。这种单体的代表性例子包括具有 1-20 个碳原子，较好具有 1-8 个碳原子的(甲基)丙烯酸直链、支链或脂环酯。例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯；链烷酸乙酯，其中链烷酸的烷基链段含有 2-20 个碳原子，较好 2-4 个碳原子并且可以是直链的、支链的或环状的；(甲基)丙烯酸异冰片酯；乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯等。

这种(甲基)丙烯酸酯官能的单体还可含有其它活性官能团，如羟基官能团、腈官能团、环氧官能团、羧酸官能团、硫醇官能团、胺官能团、磺酰基官能团、其混合物等。这种可自由基固化的化合物的代表性例子包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸 β -氰基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氰基乙氧基乙酯、对氰基苯乙烯、对-(氰基甲基)苯乙烯， α , β -不饱和羧酸与二元醇形成的酯，如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯或(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯；(甲基)丙烯酸 1, 3-二羟基-2-丙酯；(甲基)丙烯酸 2, 3-二羟基-1-丙酯； α , β -不饱和羧酸与己内酯的加合物；烷醇乙烯基醚，如 2-羟乙基乙烯基醚；4-乙烯基苯甲醇；烯丙醇；对羟甲基苯乙烯；氯化(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵，氯化(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基铵，氯化乙烯基苄基三甲基铵，氯化 2-羟基-3-烯丙氧基丙基三甲基铵，氯化(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲基苄基铵，(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯，氯化乙烯基苄基三甲基铵、N-(3-磺丙基)-N-(甲基)丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱，甲磺酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵，N-(3-磺丙基)-N-(甲基)丙烯酰氨基丙基-N,N-二甲基铵甜菜碱，N,N-二甲基氨基(甲基)丙烯酸酯，磷酸(甲基)丙烯酰氧基乙酯，(甲基)丙烯酰氨基丙基磺酸钠，苯乙烯磺酸钠，苯乙烯磺酸，(甲基)丙烯酸，马来酸，富马酸，马来酸酐，乙烯基磺酸，2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸，马来酸酐，其混合物等。

可任选地适用于本发明实践但是非必要的另一类单官能可自由基固化的单体包括一种或多种 N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺。使用 N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺具有数个优点。例如，使用这种类型的单体能使陶瓷体涂层表现出改进的与碳酸酯基材的粘性。另外，使用这种类型的单体还能使陶瓷体涂层具有改进的天候老化性和韧度。较好的是，N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺的分子量约为 99-500，较好约 99-200，以便将胶体无机氧化物絮凝并从陶瓷单体组合

物中沉淀的倾向(如有的话)降至最小。

N, N-二取代的(甲基)丙烯酰胺单体一般具有下列通式:

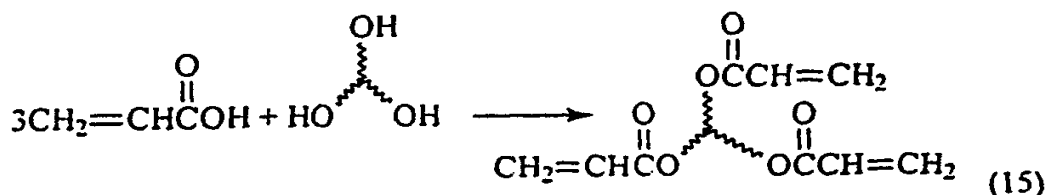


其中 R^9 和 R^{10} 各自分别为氢, 任选地具有羟基、卤素、羰基和酰氨基官能团的 (C_1-C_8) 烷基(直链、支链或环状的), 任选地具有羰基和酰氨基官能团的 (C_1-C_8) 亚烷基, (C_1-C_4) 烷氧基甲基, $(\text{C}_4-\text{C}_{18})$ 芳基或杂芳基, (C_1-C_3) 烷 $(\text{C}_4-\text{C}_{18})$ 芳基, 或者 $(\text{C}_4-\text{C}_{18})$ 杂芳基, 只要 R^9 和 R^{10} 中仅一个是氢即可; R^{11} 是氢, 卤素, 甲基; 较好的是, R^9 是 (C_1-C_4) 烷基; R^{10} 是 (C_1-C_4) 烷基; R^{11} 是氢或甲基。 R^9 和 R^{10} 可相同或不同。更好的是, 各个 R^9 和 R^{10} 是甲基, R^{11} 是氢。

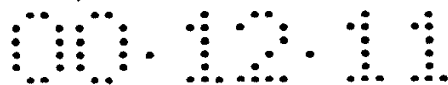
- 10 这种合适的(甲基)丙烯酰胺的例子有 N-(3-溴丙酰氨基甲基)丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺, N, N-二乙基丙烯酰胺, N-(5, 5-二甲基己基)丙烯酰胺, N-(1, 1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酰胺, N-(羟甲基)丙烯酰胺, N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-甲基-N-乙基丙烯酰胺, N-(2-苄基)丙烯酰胺, N-(2-苄基)-2-甲基丙烯酰胺, 2, 3-二(2-呋喃基)丙烯酰胺, N, N'-亚甲基二丙烯酰胺。较好的(甲基)丙烯酰胺是 N, N-二甲基(甲基)丙烯酰胺。
- 15

可自由基聚合的单体的其它例子包括烯烃, 如乙烯、1-丙烯、1-丁烯、2-丁烯(顺式或反式)、含烯丙氧基链段的化合物等。

- 适用于可固化的粘合剂前体的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可购自多个不同的公司。或者, 可使用各种已知的反应流程制得这种化合物。例如, 根据一种方法, 使(甲基)丙烯酸或酰卤等与至少具有两个, 较好具有 2-6 个羟基的多元醇反应。这种方法可用下列反应流程表示, 为了说明的目的, 该流程仅列出丙烯酸与三元醇的反应:
- 20

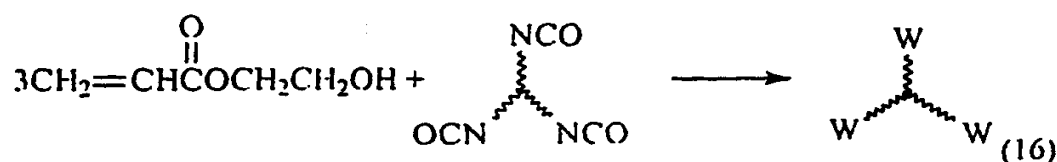


- 25 上述反应流程提供三官能的丙烯酸酯。为获得二官能、四官能、五官能或



六官能的化合物，可使用相应的二元醇、四元醇、五元醇和六元醇分别代替三元醇。

- 5 根据另一种方法，使羟基或胺官能的(甲基)丙烯酸酯化合物等与具有 2-6 个 NCO 或类似基团的多异氰酸酯或异氰脲酸酯等反应。这种方法可用下列反应流程表示，为了说明的目的，其给出了丙烯酸羟基乙酯与三异氰酸酯反应的流程：

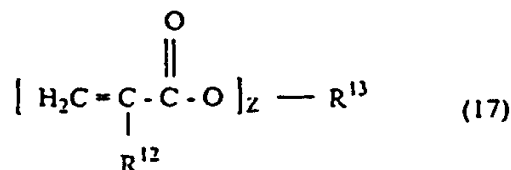


其中各个 W 是



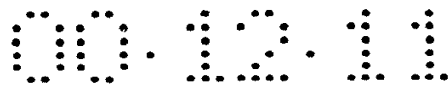
- 10 上述反应流程提供三官能的丙烯酸酯。为获得二官能、四官能、五官能或六官能的化合物，可使用相应的多官能异氰酸酯分别代替三异氰酸酯。

一类较好的多官能(甲基)丙烯酸官能的化合物包括一个或多个(甲基)丙烯酸多官能烯键不饱和酯，它可用下列通式表示：



- 15 其中 R^{12} 是氢、卤素或 (C_1-C_4) 烷基； R^{13} 是 m 价的多价有机基团，可以是环状的、支链的或直链的、脂族的、芳族的或杂环的，具有碳、氢、氮、非过氧的氧、硫或磷原子； z 是表示酯中丙烯酸或甲基丙烯酸基团数量的整数，其值为 2-7。较好的是， R^{12} 是氢、甲基或乙基； R^{13} 的分子量约为 14-100， m 为 2-6。更好的是， z 的值为 2-5，最好为 3-4。当使用多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合
20 物时， z 的平均值较好约为 1.05-3。

- 合适的(甲基)丙烯酸的多官能烯键不饱和酯的例子有多元醇的多丙烯酸酯或多甲基丙烯酸酯，例如，脂族二醇(例如，乙二醇、三甘醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-环戊二醇、1-乙氧基-2,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,4-环己二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,6-环己烷二甲醇)的二丙烯酸
25 酯和二甲基丙烯酸酯；脂族三元醇(如丙三醇、1,2,3-丙烷三甲醇、1,2,4-丁



三醇、1, 2, 5-戊三醇、1, 3, 6-己三醇和 1, 5, 10-癸三醇)的三丙烯酸和三甲基丙烯酸酯; 三(羟乙基)异氰脲酸的三丙烯酸和三甲基丙烯酸的酯; 脂族四醇(如 1, 2, 3, 4-丁四醇、1, 1, 2, 2-四羟甲基乙烷、1, 1, 3, 3-四羟甲基丙烷和季戊四醇三丙烯酸酯)的四丙烯酸和四甲基丙烯酸的酯; 脂族五醇(如阿东糖醇)的五丙烯酸和五甲基丙烯酸的酯; 六元醇(如山梨糖醇和二季戊四醇)的六丙烯酸和六甲基丙烯酸的酯; 芳族二醇(如间二苯酚、邻苯二酚、双酚 A 和邻苯二甲酸二(2-羟乙基)酯)的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯; 芳族三醇(如 1, 2, 3-苯三酚、间苯三酚和 2-苯基-2, 2-二羟甲基乙醇)的三甲基丙烯酸酯; 和二羟基乙基乙内酰脲的六丙烯酸和六甲基丙烯酸酯及其混合物。

10 除了氟/硅烷组分、可交联的硅烷组分、可固化的粘合剂前体和胶体无机氧化物以外, 所述陶瓷单体组合物还可包括溶剂和其它任选的添加剂。例如, 如有必要, 陶瓷单体组合物可包括一种溶剂来降低陶瓷单体组合物的粘度, 以增强陶瓷单体的涂覆特性。合适的粘度水平取决于各种因素, 例如涂层厚度、施涂技术和施涂陶瓷单体组合物的基材材料的类型。一般来说, 陶瓷单体组合物在 25℃ 的粘度约为 1-200 厘泊, 较好约 3-75 厘泊, 更好约 4-50 厘泊, 最好约 5-20 厘泊(使用带 No. 2 cv 回转轴的 Brookfield 粘度计在 20rpm 回转轴转速下测得)。一般来说, 加入足量的溶剂使得陶瓷单体组合物的固体含量约为 5-95 重量%, 较好约 10-50 重量%, 更好约 15-30 重量%。

选用的溶剂与陶瓷单体组合物的其它组分相容。本文中术语“相容”是指 20 溶剂和其它组分的分相最小。另外, 应选择溶剂使得溶剂对陶瓷单体组合物的固化性能无不利影响或对基材无腐蚀性。此外, 应选择溶剂使之具有合适的干燥速度。也就是说, 溶剂不应干燥得太慢否则会使制造涂覆基材的过程放慢。溶剂也不应干燥得太快, 否则会在形成的陶瓷体涂层中形成缺陷(如针孔或凹坑)。溶剂可以是有机溶剂、水或两者的混合物。合适的溶剂的代表性例子包括 25 低级醇, 如乙醇、甲醇、异丙醇和正丁醇; 酮, 如甲乙酮和甲基异丁基酮; 二元醇; 二元醇醚及其混合物等。更好的是, 溶剂是异丙醇。使用下述方法制造陶瓷单体组合物时, 溶剂还可含有少量(如约 2 重量%)水。

本发明陶瓷单体组合物还可包括匀涂剂以改进陶瓷单体组合物在基材上的流动性和湿润性。如果陶瓷单体组合物不能适当地湿润基材, 则会在陶瓷体 30 涂层中形成可察觉的缺陷(如针孔或隆起)。匀涂剂的例子包括, 但不限于环氧烷封端的聚硅氧烷, 如以 DOW 57 的名称购自 Dow Corning, Midland, Michigan



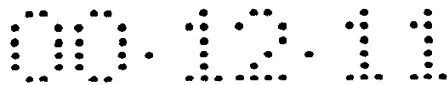
的化合物(二甲基、甲基和(聚环氧乙烷乙酸酯封端)的硅氧烷; 以及含氟表面活性剂, 如以 FC430 和 FC431 的名称购自美国 3M 公司的表面活性剂。陶瓷单体组合物所含的匀涂剂的量足以得到所需的结果。较好的是, 按陶瓷单体组合物固体的总重量计, 匀涂剂存在的量最多约 3 重量%, 较好约 0.5-1 重量%。

5 应理解如有必要可使用不同匀涂剂的混合物。

在含有可自由基固化的粘合剂前体的耐磨陶瓷单体涂料的制造过程中, 较好将涂覆的陶瓷单体涂料组合物置于能量源(如辐照)下, 该能量源引发陶瓷体涂层的固化进程。这种固体通常是通过自由基机理实现的, 根据所使用的能量源, 有时固化需要自由基引发剂(本文中简称为引发剂, 如光引发剂或热引发剂)。如果所述能量源是电子束, 则电子束会产生自由基, 通常不再需要引发剂。如果能量源是紫外光或可见光, 则通常需要引发剂。当将引发剂置于这些能量源中的一种中时, 引发剂产生自由基, 随后该自由基引发聚合和交联。

置于热能下会产生自由基的合适的自由基引发剂的例子包括, 但不限于过氧化物, 如过氧化苯甲酰; 偶氮化合物; 二苯酮和苯醌。置于可见光辐照下会产生自由基源的光引发剂的例子包括, 但不限于樟脑醌/氨基苯甲酸烷酯的混合物。置于紫外光下会产生自由基源的光引发剂的例子包括, 但不限于有机过氧化物、偶氮化合物、醌、二苯酮、亚硝基化合物、丙烯酰卤、腙(hydrozone)、巯基化合物、吡喃鎓化合物、三丙烯酰咪唑、二咪唑、氯烷基三嗪、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚和甲基苯偶姻、二酮如苯偶酰和联乙酰化合物, 苯酮如苯乙酮、2, 2, 2-三溴-1-苯基乙酮、2, 2-二乙氧基苯乙酮、2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2, 2, 2-三溴-1-(2-硝基苯基)乙酮、二苯酮、4, 4-二(二甲基氨基)苯乙酮和酰基磷酸酯。市售的紫外光引发剂的例子包括以 IRGACURE™ 184(1-羟基环己基苯基酮)、IRGACURE™ 362 和 DAROCUR™ 1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)的名称购自 Ciba-Geigy 的引发剂。如果使用引发剂的话, 则其在陶瓷单体组合物中的用量足以形成所需的固化和固化速度。引发剂较好占无溶剂的陶瓷单体组合物的总重量的约 0.1-10%, 较好约占 2-4 重量%。应理解如有必要可使用各种引发剂的混合物。

除了引发剂以外, 本发明陶瓷单体组合物可包括光敏剂。光敏剂有助于形成引发可固化的粘合剂前体固化的自由基(尤其在大气中)。合适的光敏剂包括, 但不限于芳族酮和叔胺。合适的芳族酮包括, 但不限于二苯酮、苯乙酮、苯偶酰、苯甲醛和邻氯苯甲醛、占吨酮、噻吨酮、9, 10-蒽醌和许多其它芳族



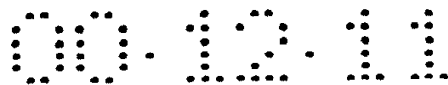
酮。合适的叔胺包括，但不限于甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、三乙醇胺、苯基甲基乙醇胺、苯甲酸二甲基氨基乙酯等。如果使用光敏剂的话，则其在陶瓷单体组合物中的用量足以形成所需的固化和固化速度。光敏剂较好占无溶剂的陶瓷单体组合物的总重量的约 0.01-10%，较好约占 0.05-5%，更好约占 5 0.25-3%。应理解如有必要可使用各种光敏剂的混合物。

已知聚合物材料通过各种机理发生降解。能补偿这种机理的常用添加剂称为稳定剂、吸收剂、抗氧剂等。本发明陶瓷单体组合物可包括一种或多种下列添加剂：紫外光稳定剂、紫外光吸收剂、臭氧稳定剂和热稳定剂/抗氧剂。

紫外光稳定剂或紫外光吸收剂改进耐磨的陶瓷体涂层的天候老化性并降
10 低与时间有关的发黄。紫外光稳定剂的例子包括以 TINUVIN™292 购得的稳定剂(癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯)，紫外光吸收剂的例子包括以 TINUVIN™1130 购得的吸收剂(羟苯基苯并三唑)(两者均购自 Ciba-Geigy)。陶瓷单体组合物可包括一定量的紫外光稳定剂或紫外光吸收剂以获得所需的结果。紫外光稳定剂或吸收剂较好最多约占无溶剂的陶瓷单体组合物总重量的 15 %，较好约占 1-5%。应理解如有必要可使用各种紫外光稳定剂和吸收剂的混合物。

臭氧稳定剂保护材料免遭与臭氧反应产生的降解。臭氧稳定剂的例子包括，但不限于位阻胺(如以 IRGANOX™ 1010 的名称购自 Ciba-Geigy 的位阻胺)和购自 Aldrich 的苯酚三嗪。陶瓷单体组合物可包括一定量的臭氧稳定剂以获
20 得所需的结果。臭氧稳定剂较好最多约占无溶剂的陶瓷单体组合物总重量的 1%，较好约占 0.1-1.0%，最好约占 0.3-0.5%。应理解如有必要可使用各种臭氧稳定剂的混合物。

热稳定剂/抗氧剂能减少天候老化产生的发黄程度。这种材料的例子包括，但不限于低熔位阻酚和三酯。具体例子包括 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(以
25 ULTRANOX™ 226 抗氧剂的名称购自 Borg Warner Chemicals, Inc., Parkerburg, NY); 3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸十八烷酯(以 ISONOX™ 132 抗氧剂的名称购自 Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY)或 VANOX™ 1320 抗氧剂的名称购自 Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT。陶瓷单体组合物可包括一定量的热稳定剂/抗氧剂以获得所需的结果。热稳定剂/抗氧剂较好最多约占无
30 溶剂的陶瓷单体组合物总重量的 3%，较好约占 0.5-1%。应理解如有必要可使用各种热稳定剂/抗氧剂的混合物。



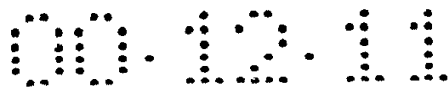
根据一种方法，本发明陶瓷单体组合物是混合氟/硅烷组分、可交联的硅烷组分、可固化的粘合剂前体和胶体无机氧化物这些组分而制得的。可在可交联的硅烷组分的存在下将氟/硅烷组分与含有胶体无机氧化物和可固化的粘合剂前体的第一预混物混合在一起。可将氟/硅烷组分与可交联的硅烷组分预混成第二预混物，随后将这种第二预混物与第一预混物混合成第三混合物，即陶瓷单体组合物。可交联的硅烷组分还可与第一预混物预混成第四预混物，随后将其与氟/硅烷组分混合成陶瓷单体组合物。

氟/硅烷组分、第一预混物和可交联的硅烷组分在这样的条件下进行混合，即使得至少一部分胶体无机氧化物受氟/硅烷组分的表面处理。一旦如此混合后，氟/硅烷组分和可交联的硅烷组分的可水解的硅烷链段较好与胶体无机氧化反应，从而用侧接的 R_e 和 R_f 官能度使该氧化物官能化(表面处理)。通过用这种方式将氟/硅烷组分混入陶瓷单体组合物中，可使形成的陶瓷单体组合物保持光学透明，因此它尤其适用于形成光学透明的陶瓷体涂层。

接着提取陶瓷单体组合物，例如在真空下加热以基本除去所有水分。例如，发现除去约 98% 水分，从而在陶瓷单体组合物中留下约 2% 水分是合适的。当可固化的粘合剂前体含有可自由基固化的预聚物时，形成的干陶瓷单体组合物是透明的液体。如有必要，在基本除去所有水分后立即加入上述类型的有机溶剂，其加入量使陶瓷单体组合物含有约 5-95 重量% 固体，较好约含 10-50 重量% 固体，更好约含 15-30 重量% 固体。

随后将形成的陶瓷单体组合物施涂在需要施涂涂层的任何基材上，以改进耐磨性、抗冲击性或耐污性中的一种或多种性能。这种基材的例子包括热固性或热塑性物体中的部分或全部，如照相机镜头、眼镜镜片、望远镜镜头、汽车窗玻璃和汽车体板表层、建筑物窗玻璃、烤盘、火车窗玻璃、船窗玻璃、飞机窗玻璃、汽车前灯和尾灯、显示牌、眼镜、船体外壳、投影仪、随身听磁带仓、随身听外壳、家具、公交车站牌、电视机屏幕、计算机屏幕、手表外壳、仪表外壳、光盘和磁光盘、图像显示牌等。陶瓷体涂层与基材的粘性取决于具体的基材和其它因素，例如制造过程中基材是否底涂、取向(未取向或单轴或双轴取向)或其它改性。

本发明陶瓷单体组合物还可施涂在动物皮产品(如皮革)和合成皮革制品中以保护这种制品免遭沾污、磨毛、划伤、开裂和磨损。通常通过喷涂、刷涂、辊涂或转移涂覆方法将陶瓷单体组合物施涂在这些产品上。



根据基材的性能、陶瓷单体组合物的粘度等可使用任何合适的涂覆技术将陶瓷单体组合物施涂在基材上。合适的涂覆技术的例子包括旋转涂覆、凹槽辊涂覆、淋涂、喷涂、用刷子或辊涂覆、网印、刮刀涂覆、帘流涂覆、滑动帘流涂覆、挤出、刮墨辊涂等。本发明陶瓷体保护涂层的厚度通常约 1-100 微米，
5 较好约 2-50 微米，更好约 4-9 微米。一般来说，陶瓷体涂层太薄会使其耐磨性和耐冲击性不够，容易脱落，从而浪费材料。太厚的陶瓷体膜具有较大的开裂倾向。

涂覆后，可用热量蒸去溶剂或在环境条件下蒸发之。如果进行辐照固化，则此时用合适的能量形式(如可见光、紫外光或电子束辐照)固化涂覆的陶瓷单
10 体组合物。在环境条件下用紫外光辐照是较好的，因为这种固化技术的成本较低并且速度较快。辐照导致可固化的粘合剂前体与经表面处理的胶体无机氧化物交联在一起，形成含聚合物基质并且该聚合物基质中散布由胶体无机氧化物和任选的添加剂的陶瓷体涂层。从而保护形成的涂覆陶瓷体的基材免遭污物、磨损和冲击。

15 下面将参照实施例进一步说明本发明。

实施例

试验方法

试验方法 1: 塑料上的 Taber 磨擦试验

20 本试验测定涂覆在基材上的陶瓷单体组合物的 Taber 磨损并且是按照 ASTM D1044(透明塑料耐表面磨损的标准试验方法)进行的，该试验方法在此引为参考。简单地说，该试验方法包括在室温在 TABER ABRASER™ 试验机上使用 500g 负荷用 CS-10F 磨轮将试样研磨 100、300 和 500 次，每次磨轮研磨后测定浑浊度的变化百分数。

试验方法 II: 温水粘性试验

25 本试验用于测定涂覆在基材上并浸泡在升温的水中的陶瓷单体组合物的耐久性。将试样在所述温度的水中完全浸没所述的时间。具体地说，将试样在约 60℃的水浴中浸泡 11 和 13 天，在约 71℃浸泡 6 天和 8 天，在约 82℃的水
30 中浸泡 3 天和 5 天。在所述时间结束后取出试样，观察是否脱层并进行十字口粘性试验(下面的试验方法 IV)和粘合带猛拉试验(下面的试验方法 V)。

试验方法 III: 天候老化性

本试验评价陶瓷单体组合物涂覆在基材上后对天候老化条件(如光照)的承受性。试验是根据 ASTM 试验标准 G-26-88, B 型, BH(用于操作带有或不带有水的光照装置(氙弧型)辐照非金属材料的标准操作)进行的, 该试验方法在此引为参考。

简单地说, 在一个购自 Atlas Electric Devices Co. (Chicago, Illinois) 的水冷的 65XWWR 型氙弧天候老化室中, 将试样置于 6500J/s 氙燃烧器中(该燃烧器用硼硅酸盐内过滤器和外过滤器过滤)在 0.35W/m² 功率下反复进行在约 63℃ 辐照 102 分钟并用水喷雾 18 分钟的循环。在具体的基材上通过该试验的陶瓷体涂层必须至少能在该条件下承受 1000 小时的辐照而不明显发黄、发白或其它变色。

该天候老化试验不合需求的结果包括发白、脱层和“微开裂”(涂层中细微夹杂物状的缺陷)。

15 试验方法 IV: 十字口粘性试验

本试验通过在涂料组合物膜的割线上施加并除去压敏粘合带来评价涂层膜与基材的粘性。在基材的涂层上沿各个方向用三条割线形成交叉十字图案。随后在该十字图案上施加压敏粘合带并除去之。根据比较说明和描述评价粘性。切割用具是锋利的剃刀片、解剖刀、小刀或具有锋利刀刃的其它切割工具。使用切割引导器以确保直的割线。粘合带是 1 英寸(25mm)宽的半透明压敏粘合带, 根据 ASTM 试验方法 B 1000(在此引为参考)测得的粘性强度为 36±2.5 盎司/英寸(40±2.8g/mm)。

选择涂层上无污点和最少表面缺陷的区域。注意保持表面清洁和干燥。避免会影响粘合带或涂层粘性的极端温度和相对湿度。在涂层中形成两组三条平行的 20mm 长的割线, 一组与另一组呈 90° 夹角并且靠近试验板的中央相交。平稳地移动造成切口透过涂层到达基材, 从而透过涂层能观察到基材。切割后, 轻轻地刷去膜上脱下的涂层薄片或带。从粘合带卷上取出一片 75mm 长的粘合带, 将该粘合带的中央置于割线的交点上并使该粘合带沿一组割线的延伸方向铺展。用手指将粘合带在割线区粘贴就位, 随后用铅笔端部橡皮擦过使之紧贴。施加 90 秒(±30 秒)后, 揭起一自由端并沿 180° 将粘合带快速拉离(中间不猛拉)而除去之。观察切割区从基材上除去涂层的情况 并按照下列标准给粘性

打分：

下列情况视为“合格”：

当割线边缘完全光滑，无方格被拉离；或者

在交叉处有少量涂层碎片被拉离，受影响面积小于 5%；或者

- 5 沿割线边缘交叉处和有少量涂层碎片被拉离（方格的影响面积为 5-15 %）。

下列情况的涂层视为不合格：

沿边缘和部分方格涂层剥落（方格受影响面积为 15-35%）；或者

- 10 沿割线边缘的长带上涂层剥落并且整个方格被拉离（方格受影响面积为 35-65%）。

试验方法 V：粘合带猛拉试验

- 15 将一段粘合带粘附在涂层表面上并使粘合带的顶端与基片的边缘交叠。随后以 90° 的夹角猛拉粘合带，将其拉离涂层表面。肉眼观察脱层的迹象。如果无脱层或很少具有脱层迹象则该涂层视为合格。

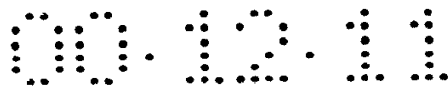
试验方法 VI：在皮革上的 Taber 磨擦试验

- 20 本试验测定涂覆在皮革基材上的陶瓷单体涂料组合物的 Taber 磨损性并根据 ASTM D2884（在此引为参考）进行本试验。本试验方法测定在受控压力的旋转摩擦作用下皮革和合成革表面涂层的耐磨性。使用的 Taber 研磨设备是购自 Taber Industries, Tonawanda, NY 的 5130 型设备。将试样切割成约 103 ± 3 mm，并在试样中央穿一个 7 ± 1 mm 的孔。将试样固定在带 S-36 纸版衬的 Taber 圆盘（购自 Taber Industries）上。使用带 1000g 负荷经修整的 H-22 磨轮进行试验。当观察到磨损区约 2mm 深时，视为试样不合格。

25

实施例 1

- 30 在一个 1 升烧瓶中将 56.2 重量份可固化的粘合剂前体 PETA（季戊四醇三丙烯酸酯）加热至约 49℃，向该 PETA 中加入 35.2 重量份二氧化硅（88 份 40% 固体、20nm 平均粒径，以 Naleo 2327 的名称购自 Nalco Corp., Naperville, IL）形成第一预混物。在另一个烧瓶中，将 7.7 重量份可交联的硅烷组分 2-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（以 A-174 的名称购自 Union Carbide）与 0.8



重量份式(11)的氟/硅烷组分(以 FC-405 的名称购自美国 3M 公司)混合成第二预混物。随后将第一和第二预混物混合在一起形成第三预混物。在一个称量盘中将 0.15 重量份 BHT(丁基化的羟基甲苯)和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起,随后加至第三预混物中形成第四预混物。

5 随后在 100 ± 20 mmHg 的真空下在 $52 \pm 2^\circ\text{C}$ 温和地将第四预混物提取至除去大部分水/甲醇。残余量的水(数个百分数)残存于干燥的产物中。在提取步骤结束后,用重量比为 14:1 的异丙醇:蒸馏水溶剂将预混物稀释至 50% 固体。用相同的溶剂混合物将该 50% 固体预混物进一步稀释至 25% 固体。还加入约 0.7 重量份光引发剂(以 IRGACURE 184 的名称购自 Ciba Geigy Corp., Hawthorne, NY)。

10 随后使用常规的流动涂覆技术将该陶瓷单体组合物涂覆在 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)和聚碳酸酯基材上,涂层厚度约为 4-5 微米。接着在空气对流烘箱中将各涂覆基材在约 60°C 快速干燥 2.5 分钟以除去大部分异丙醇。最后,在 UV 紫外光处理器的传输带上用高压汞灯(QC1202 型,购自 PPG Industries, Plainfield, IL)对涂层进行固化。处理条件为 16.5m/min, 410V, $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量,和大气环境。

形成的陶瓷体涂层具有良好的透明度并粘附在 PMMA 和聚碳酸酯基材上。另外,该涂层通过试验方法 I、II 和 III 并具有优良的储存稳定性。6 个月后,用上述方法制得的溶胶是透明的,未观察到絮凝。

20

实施例 2

如实施例 1 那样进行实施例 2,但是将可交联的硅烷组分加至 PETA 和氧化硅的第一预混物中,随后加入氟/硅烷组分。这些步骤是这样完成的:在一个一升烧瓶中将 56.2g 重量份 PETA 加热至约 49°C ,向该烧瓶中加入 35.2 重量份氧化硅(88 重量份 40% 固体 NALCO™2327),随后向该烧瓶中加入 7.7 重量份 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,再加入 0.8 重量份式(11)的氟/硅烷组分。在称量盘中,将 0.15 重量份 BHT 和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起,随后加至烧瓶中。接着如实施例 1 那样将形成的预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。形成的陶瓷体涂层具有良好的透明度并粘附在 PMMA 和聚碳酸酯基材上。另外,该涂层通过试验方法 I、II 和 III。

30

实施例 3

如实施例 1 那样进行实施例 3，但是先将氟/硅烷组分单独加入 PETA 和氧化硅的第一预混物中，随后加入可交联的硅烷组分。这些步骤是这样完成的：

- 5 在一个一升烧瓶中将 56.2g 重量份 PETA 加热至约 49℃，向该烧瓶中加入 35.2 重量份氧化硅(88 重量份 40%固体 NALCO™2327)，随后向该烧瓶中加入 0.8 重量份氟/硅烷组分，再加入 7.7 重量份 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。在称量盘中，将 0.15 重量份 BHT 和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起，随后加至烧瓶中。形成的混合物发生沉淀。因此，未涂覆该
- 10 组合物并且实验未完成。

实施例 4

如实施例 1 那样实施实施例 4，但是在加入 BHT 和噻吩嗪的混合物以前向实施例 1 的第三预混物中加入 15.6 重量份(按 56.2 重量份 PETA 计)二甲基

15 丙烯酰胺(DMA)。接着如实施例 1 那样将形成的预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。形成的陶瓷体涂层具有良好的透明度并粘附在 PMMA 和聚碳酸酯基材上。另外，该涂层通过试验方法 I、II 和 III 并且性能与实施例 1 的涂层相同。本实施例表明如有必要可在本发明陶瓷单体组合物中使用 DMA，但是是非必要的。

20

实施例 5

如实施例 1 那样进行实施例 5，但是用氧化硅/氧化铝混合物代替氧化硅。因此，将 56.2g 重量份 PETA 预热至约 49℃，混入 35.2 重量份氧化硅(88 重量份 40%固体 NALCO™2327, 20nm)和 1 重量份铝酸钠(NaAlO_2)形成第一预混物。

- 25 制得 7.8 重量份 A-174 和 0.8 重量份式(11)的化合物的第二预混物，并边搅拌边将其加至第一预混物中形成第三预混物。在称量盘中，将 0.15 重量份 BHT 和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起，随后加至第三预混物中形成第四预混物。

- 接着如实施例 1 那样将第四预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。
- 30

实施例 6

如实施例 5 那样进行实施例 6，但是将二甲基丙烯酰胺加至第二预混物的其它成分中。第二预混物含有约 0.7 重量份 A-174、0.8 重量份式(11)化合物和 8.0 重量份二甲基丙烯酰胺。如实施例 1 那样将第四预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。

5

比较例 A

本陶瓷单体组合物含有二甲基丙烯酰胺(DMA)作为粘合剂前体的组分，但是不含氟/硅烷组分。具体地说，将 51.5g 重量份 PETA 加热至约 49℃，将 32.4 重量份氧化硅(88 重量份 40% 固体 NALCO™2327)加至 PETA 中形成第一预混物。在另一个烧瓶中将 8.1 重量份 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 0.8 重量份 DMA 混合在一起形成 DMA 改变的第二预混物。将第一预混物与 DMA 改变的第二预混物混合在一起形成第三预混物。在称量盘中，将 0.15 重量份 BHT 和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起，随后加至第三预混物中形成第四预混物。

10

15

如实施例 1 那样将第四预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。如实施例 1 的陶瓷体涂层那样，本比较例的陶瓷体涂层具有良好的透明度、粘附在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并通过试验方法 I、II 和 III。因此在这些试验方面本发明组合物与用 DMA 但不用氟/硅烷组分制得的陶瓷体相当。

20

比较例 B

如实施例 2 所述进行比较例 B，但是不使用氟/硅烷组分。在一个一升烧瓶中将 56.2g 重量份 PETA 加热至约 49℃(120°F)，向 PETA 中加入 35.2 重量份氧化硅(88 重量份 40% 固体 NALCO™2327)形成第一预混物。随后向该烧瓶中加入 7.7 重量份 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，再加入 15.6 重量份 DMA(按 56.2 重量份 PETA 计)。在称量盘中，将 0.15 重量份 BHT 和 0.02 重量份噻吩嗪(均按 56.2 重量份 PETA 计)混合在一起，随后加至烧瓶中。

25

接着如实施例 2 那样将形成的预混物提取、溶剂稀释、涂覆在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并固化。如实施例 2 的陶瓷体涂层那样，本比较例的陶瓷体涂层具有良好的透明度、粘附在 PMMA 和聚碳酸酯基材上并通过试验方法 I、II 和 III。因此在这些试验方面本发明组合物与用 DMA 但不用氟/硅烷组分制得的陶

30

瓷体相当。

比较例 C

比较例 C 是用购自 Cyro Corp., Rockaway, NJ 名为 CYRO AR 的产品制得
5 的硬涂层。

比较例 D

如比较例 A 和 B 那样制得混合物，但是不使用 DMA。形成的混合物在提取
时凝聚。

10

结果的综述

使用各种试验方法对上述陶瓷体涂层进行评价。如下表 3-10 和实施例 1、
2 和 4 所述的那样，含有含氟链段和硅烷链段的非离子含氟化合物(氟/硅烷组
分)能成功地混入陶瓷单体溶胶中，不产生胶体絮凝。无论是否使用 DMA，含有
15 这种氟/硅烷组分的陶瓷单体涂料具有令人惊奇的长的储存寿命和优良的防污
特性(参见实施例 1 和 4)。另外，用本发明陶瓷单体组合物制得的陶瓷体涂层
具有高的耐磨性、耐久性和硬度(参见表 3-10)。表 3-10 所示的部分涂料所使
用的添加剂配方列于表 1，并且其成分列于表 2。这种添加剂的量是按陶瓷单
体固体的重量计算的。

20

表 1

添加剂	组分
I	0.9 重量份 TINUVIN ¹ 123 1.6 重量份 SANDUVOR ² 3058 2.8 重量份 TINUVIN 1130 2.8 重量份 TINUVIN 400
II	TINUVIN 292
III	2 重量份 TINUVIN 292 2 重量份 TINUVIN384
IV	1.2 重量份 TINUVIN 123 0.7 重量份 SANDUVOR 3058 2.07 重量份 TINUVIN 384 2.07 重量份 TINUVIN 400

¹ TINUVIN 的所有牌号均购自 Ciba-Geigy Corporation, Hawthorne, NY

² SANDUVOR 的所有牌号均购自 Clariant Corp, Charlotte, NC。

表 2

品名	化学名
TINUVIN 123	癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯
SANDUVOR 3058	N-丙烯酰化的 HALs 化合物
TINUVIN 400	4-(4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪-2-基)-1,3-二苯酚
CG TINUVIN 292	癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯
CG TINUVIN 1130	羟苯基苯并三唑
TINUVIN 384	3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟苯基丙酸

表 3

Taber 研磨试验-涂覆在 PMMA 上

实施例	%浑浊度		
	100 次循环	300 次循环	500 次循环
比较例 A*	2.6	3.1	4.1
实施例 4*	2.0	3.0	3.6
比较例 B	1.4	3.0	3.9
实施例 1	1.3	3.1	3.9
实施例 4	0.9	2.4	3.2
比较例 A**	1.9	3.6	4.2
比较例 B**	1.5	2.8	3.7
实施例 1**	1.6	3.3	4.1
实施例 4**	1.3	2.9	3.5

5 带有*的试样含有按陶瓷单体重量计 4% 的添加剂 III。

带有**的试样含有 2% 重量的添加剂 II。

表 4

Taber 研磨试验-涂覆在聚碳酸酯上

实施例	%浑浊度		
	100 次循环	300 次循环	500 次循环
实施例 1	1.7	3.3	4.1
实施例 4	1.3	2.8	3.5
比较例 A*	3.1	3.2	3.8
实施例 4*	2.8	2.7	3.1
比较例 B	1.3	2.3	3.2
实施例 1	1.0	2.5	3.2
实施例 4	1.0	2.3	3.1
比较例 A**	2.5	2.9	4.4
比较例 B**	3.0	2.5	3.5
实施例 1**	3.0	2.6	3.3
实施例 4**	2.7	2.2	3.1
比较例 C	2.5	3.0	3.8

带有*的试样含有按陶瓷单体重量计 6% 的添加剂 IV。

带有**的试样含有 8% 重量的添加剂 I。

5

表 5

温水粘性试验-涂覆在 PMMA 上

实施例	60℃11 天	71℃8 天	82℃3 天
实施例 1	合格	合格	合格
实施例 4	合格	合格	合格
比较例 A*	合格	合格	合格
实施例 4*	合格	合格	合格

带有*的试样按陶瓷单体重量计含有 4% 添加剂 III。

表 6

温水粘性试验-涂覆在 PMMA 上

实施例	60℃13 天	71℃6 天	82℃5 天
比较例 B	合格	合格	合格
实施例 1	合格	合格	合格
实施例 4	合格	合格	合格
比较例 A*	合格	合格	合格
比较例 B*	合格	合格	合格
实施例 1*	合格	合格	合格
实施例 4*	合格	合格	合格
比较例 C	合格	合格	合格

带有*的试样按陶瓷单体重计含有 2% 添加剂 II。

5

表 7

温水粘性试验-涂覆在聚碳酸酯上

实施例	60℃11 天	71℃8 天	82℃3 天
比较例 A	合格	合格	合格
实施例 1	合格	合格	合格
实施例 4	合格	合格	合格
比较例 A*	合格	合格	合格
实施例 4*	合格	合格	合格

带有*的试样按陶瓷单体重计含有 6% 添加剂 IV。

表 8

温水粘性试验-涂覆在聚碳酸酯上

实施例	60℃ 13 天	71℃ 6 天	82℃ 5 天
比较例 A	合格	合格	合格
比较例 B	合格	合格	合格
实施例 1	合格	合格	合格
实施例 4	合格	合格	合格
比较例 A*	合格	合格	脱层
比较例 B*	合格	合格	脱层
实施例 1*	合格	合格	脱层
比较例 4*	合格	合格	脱层
比较例 C	合格	合格	合格

带有*的试样按陶瓷单体重量计含有 8% 添加剂 I。

5

表 9

天候老化试样-涂覆在 PMMA 上

实施例	小时
实施例 1	1400-稍许细裂缝
实施例 4	1400-稍许细裂缝
比较例 A	1400+
实施例 1*	3700-稍许细裂缝
实施例 4*	未进行
比较例 A*	3515+
实施例 1	1800-细裂缝, 稍许发白
实施例 4	1800-细裂缝, 稍许发白
比较例 B	1800-细裂缝, 稍许发白
实施例 1**	2425+
实施例 4**	2525+
比较例 A**	3515+
比较例 B**	2425+

+表示试验继续进行

带有*的试样含有 4% 添加剂 III。

带有**的试样含有 2% 添加剂 II。

表 10

天候老化试样-涂覆在聚碳酸酯上

<u>实施例</u>	<u>小时</u>
实施例 1	1000-20%脱层
实施例 4	1000-全部脱层
比较例 A	~800
实施例 1*	2400-稍许脱层
实施例 4*	未进行
比较例 A*	2200
实施例 1	~750
实施例 4	~750
比较例 A	~800
比较例 B	~900
实施例 1**	2425-稍许脱层, 稍许细裂缝
实施例 4**	2425-稍许脱层, 稍许细裂缝
比较例 A**	~2500
比较例 B**	2425-稍许脱层

带有*的试样含有 6% 添加剂 IV。

带有**的试样含有 8% 添加剂 I。

5

在下列实施例中, 使用各种无机氧化物如实施例 1 那样制得涂料制剂。将该涂料组合物涂覆在丙烯酸基材 (Cyro-FF™, 购自 Cyro Inc.) 或聚碳酸酯基材 (Cyro-ZX™, 购自 Cyro Inc.) 上, 并如前面所述进行固化。随后在塑料上对固化的涂层进行 Taber 研磨试验。作为对比试验, 还对涂覆专利耐磨涂层的丙烯酸和聚碳酸酯片材 (Cyro-AR™, 购自 Cyro Inc.) 进行试验。使用的无机氧化物和研磨试验结果列于表 11 和 12。

10

表 11

在丙烯酸基材上的%浑浊度

实施例	无机氧化物	100 次循环	300 次循环	500 次循环
比较例 E	Cyro-AR	2.2	4.3	5.7
实施例 7	SiO ₂ /NaAlO ₂ 99:1	1.3	3.2	4.2
实施例 8	SiO ₂ /NaAlO ₂ 98:2	1.0	2.5	3.4
实施例 9	SiO ₂ /ZrO ₂ 95:5	2.3	4.6	7.6
实施例 10	SiO ₂ /ZrO ₂ 90:10	3.2	6.5	9.5
实施例 11	SiO ₂ /SnO ₂ 95:5	1.2	3.2	4.2

表 12

在聚碳酸酯基材上的%浑浊度

实施例	无机氧化物	100 次循环	300 次循环	500 次循环
比较例 F	Cyro-AR	2.2	2.9	3.5
实施例 12	SiO ₂ /NaAlO ₂ 99:1	1.0	2.4	3.4
实施例 13	SiO ₂ /NaAlO ₂ 98:2	0.6	1.7	2.5
实施例 14	SiO ₂ /ZrO ₂ 95:5	1.8	3.6	5.2
实施例 15	SiO ₂ /ZrO ₂ 90:10	2.1	4.8	7.1
实施例 16	SiO ₂ /SnO ₂ 95:5	0.7	2.0	3.0

由数据可见，在丙烯酸基材和碳酸酯基材上所有试样均具有良好的耐
 5 磨性。具体地说，含 NaAlO₂ 或 SiO₂ 与 SnO₂ 混合氧化物的涂层与市售的涂层相比具有改进的耐磨性。

实施例 17-26

在下列实施例中，使用各种无机氧化物如实施例 1 那样制得涂料制剂。将
 10 该涂料组合物涂覆在丙烯酸基材 (Cyro-ACRYLITE™, 购自 Cyro Inc.) 或聚碳酸酯基材 (Cyro-CYROLON™, 购自 Cyro Inc.) 上，并如前面所述进行固化。随后对固化的涂层进行温水粘性试验。结果列于下表 13 和 14。



表 13

在丙烯酸基材上的温水粘性试验

实施例	无机氧化物	57℃10 天	68℃5 天	78℃5 天	十字口试验
实施例 17	SiO ₂ /NaAlO ₂ 99:1	合格	合格	合格	合格
实施例 18	SiO ₂ /NaAlO ₂ 98:2	合格	合格	合格	合格
实施例 19	SiO ₂ /ZrO ₂ 95:5	合格	合格	合格	合格
实施例 20	SiO ₂ /ZrO ₂ 90:10	合格	合格	合格	合格
实施例 21	SiO ₂ /SnO ₂ 95:5	合格	合格	合格	合格

表 14

在聚碳酸酯基材上的温水粘性试验

实施例	无机氧化物	57℃10 天	68℃5 天	78℃5 天	十字口试验
实施例 22	SiO ₂ /NaAlO ₂ 99:1	合格	合格	合格	合格
实施例 23	SiO ₂ /NaAlO ₂ 98:2	合格	合格	合格	合格
实施例 24	SiO ₂ /ZrO ₂ 95:5	合格	合格	合格	合格
实施例 25	SiO ₂ /ZrO ₂ 90:10	合格	合格	合格	合格
实施例 26	SiO ₂ /SnO ₂ 95:5	合格	合格	合格	合格

实施例 27-30

在下列实施例中评价含氟化合物对耐污性的影响。将数种组合物涂覆在丙烯酸基材或聚碳酸酯基材上并如前面所述进行固化。在前两个试验中在涂覆基
10 材上用 SHARPIE™ 记号笔书写并使油墨干燥。随后用纸巾擦除油墨。如果所有油墨均被擦除，则该涂层是可接受的并记为合格。

在第二组试验中，在涂覆基材上施加 Rust-Oleum™ 喷漆。将喷雾罐置于距试样约 20-25 处并喷雾 1 秒钟以形成漆点。随后将喷雾罐置于与试样相同的距离并喷雾 3 秒钟形成漆线。使漆干燥并用纸巾擦除之。如果所有油漆均被擦除，
15 则将该涂料记为合格。对比较例 A 的涂料组合物进行相同的评价。

试验结果列于表 15。

表 15

实施例	涂料组合物	基材	油墨	油漆
实施例 27	实施例 1	聚碳酸酯	合格	合格
实施例 28	实施例 4	聚碳酸酯	合格	合格
比较例 E	比较例 A	聚碳酸酯	不合格	不合格
实施例 29	实施例 1	丙烯酸	合格	合格
实施例 30	实施例 4	丙烯酸	合格	合格
比较例 F	比较例 A	丙烯酸	不合格	不合格

上述结果表明本发明涂料组合物得益于加入含氟化合物并适合作为耐污涂层。相反，不含氟化合物的涂层受油墨和油漆的沾污。

5 实施例 31

将两片称为#2040 和#2059 的白色全粒皮革(购自 Sadesa, Buenos Aires, Argentina)试样保持水平，并用市售喷枪喷涂实施例 1 的陶瓷单体组合物。涂覆重量为 11g/m²。随后在 70℃ 的烘箱中将试样干燥约 10 分钟。用带汞蒸气灯(功率设定为 300J/s/m²)的 UV 室以 6m/min 的速度对其进行固化。

10 根据皮革上的 Taber 研磨试验方法对该试样进行试验。结果列于表 16。

表 16

试样	未涂覆	涂覆陶瓷体
#2040	75 次	225 次
#2059	125 次	600 次

15 通过本说明书的描述或者本文所述的本发明实践的描述，本发明的其它实例对本领域的普通技术人员是显而易见的。在不偏离所附权利要求的范围和精神的情况下，本领域的普通技术人员可对本文所述的原理和实例进行删减、改进和变化。