



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101218311 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200680022251. 3

C09D 4/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 06. 20

B60J 10/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 7/04 (2006. 01)

60/692, 318 2005. 06. 20 US

C08J 7/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 12. 20

US 4839122 A, 1989. 06. 13, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1622984 A, 2005. 06. 01, 全文.

PCT/US2006/024369 2006. 06. 20

CN 1112594 A, 1995. 11. 29, 全文.

EP 1153090 B1, 2002. 09. 25, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 詹红彬

W02007/002328 EN 2007. 01. 04

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 K·拜克里卡 S·Z·马赫迪

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51) Int. Cl.

C09D 4/00 (2006. 01)

C09D 175/14 (2006. 01)

C09D 175/16 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 47 页 附图 2 页

(54) 发明名称

窗玻璃的保护涂层

(57) 摘要

本发明公开了一种组合物,该组合物包括:a) 一种或多种具有至少一个能进行聚合反应的官能团的成膜性树脂;b) 一种或多种能与所述成膜性树脂反应的活性稀释剂;c) 一种或多种能提高组合物对玻璃附着力的硅、钛、锆、铝或含金属的化合物;d) 一种或多种在固化后能给予组合物抗磨性的填料;和 e) 一种或多种能与成膜性树脂反应且含有至少一个酸性部分的化合物。本发明组合物用作车窗的玻璃料。

1. 组合物,其包括:
 - a) 10 至 70 重量份的一种或多种具有至少一个能进行聚合反应的官能团的成膜性树脂;
 - b) 2 至 30 重量份的一种或多种能与所述成膜性树脂反应的活性稀释剂;
 - c) 1 至 30 重量份的一种或多种粘合增进剂,该粘合增进剂包括一种或多种含有四个或更多的烷氧基硅烷基团、不含活性氢原子且具有至少一个不饱和基团的迈克尔加成加合物、一种或多种具有多重烷氧基硅烷的高分子量加合物、或其混合物;
 - d) 5 至 60 重量份的一种或多种在聚合后能给予组合物抗磨性的填料;和
 - e) 1 至 10 重量份的一种或多种能与成膜性树脂反应且含有至少一个酸性部分的化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,该组合物进一步包括 f) 一种或多种颜料或染料。
3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中,该一种或多种颜料中的至少一种颜料能阻止紫外线的透射。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,能进行成膜性树脂聚合反应的官能团在进行光照时发生聚合,及该组合物进一步包括 g) 一种或多种能引发成膜性树脂聚合的催化剂或引发剂。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,酸性部分包括羧酸。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其包括:
 - f) 1 至 15 重量份的一种或多种颜料及
 - g) 2 至 20 重量份的一种或多种催化剂或引发剂,基于 100 重量份的组合物。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述填料通过分散剂分散于活性稀释剂中。
8. 一种制品,其包括在其上沉积有抗磨性涂层的玻璃或塑料,该玻璃或塑料具有基于权利要求 1 至 7 中任意一项所述组合物的固化的涂层,所述涂层在玻璃或涂层塑料的一个或多个表面部分上,其中涂层显示约 1%或更低的透光率和约 100N/mm²或更高的广义硬度。
9. 一种包括固化的权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物的涂层。
10. 一种窗户结构,其包括窗框和具有玻璃或抗磨性塑料的窗户,该窗户结构具有在玻璃或涂层塑料表面上的权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物的固化涂层。
11. 一种涂覆玻璃的方法,其包括 (a) 将权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物作为涂料应用于玻璃或抗磨性涂层塑料窗的周边,及 (b) 将涂覆的窗户置于使涂料固化的条件下。
12. 一种将窗户粘合在结构上的方法,其包括将具有异氰酸酯或甲硅烷氧基,或具有异氰酸酯和甲硅烷氧基两种官能团的粘合剂应用于在窗户周边上的权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物的固化涂层的表面;(c) 使窗户与结构的窗框接触,其中粘合剂在窗户与窗框之间,及 (d) 使粘合剂固化。
13. 一种工具箱,其包括权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物和具有异氰酸酯官能部分、硅烷或其组合的粘合剂。
14. 一种制品,该制品包括在其上沉积有权利要求 1 至 7 中任意一项所述的组合物的固

化涂层的透明塑料底物。

窗玻璃的保护涂层

[0001] 相关申请文献的交互参考

[0002] 本申请主张 2005 年 6 月 20 日申请的美国临时专利申请第 60/692,318 号的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于玻璃、塑料或耐磨涂料涂层塑料的涂层。本发明的涂层优选是有颜色的,且在优选的条件下阻止 99% 或更多的光透过涂层。此外,本发明涉及一种将涂层应用于玻璃或涂层塑料 (coated plastic) 上的方法和一种将所述涂层玻璃或塑料窗粘合在一种结构 (例如汽车或建筑物) 上的方法。在另一个具体实施方案中,本发明是一种用于将玻璃或涂层塑料粘合到一种结构上的体系,该体系包括本发明的涂层和玻璃或涂层塑料上用于粘结本发明涂层及粘结结构表面的粘合剂。在一个优选的具体实施方案中,玻璃或涂层塑料可以粘合到结构上,而粘合前不需要在窗户上使用底漆。

背景技术

[0004] 将窗户粘合在结构上经常需要清理使用粘合剂的窗户表面以除去污物,将底漆应用于使用粘合剂的窗户表面上,然后将粘合剂一般应用于窗户的周边。然后,将应用粘合剂的窗户放进结构的窗框里,粘合剂用在窗框和窗户之间,粘合剂通过固化将窗户固定。通常窗户放在其周边的表面上,涂层经常指瓷漆或玻璃料。该涂层通常是一种防止粘合剂在紫外线下降解的黑色界面和一种隐藏底色密封面和粘合剂的方法。该瓷漆通常是瓷的,需要约 500°C 至 700°C 的燃点固化。为了使粘合剂粘结在该瓷漆上,需要使用底漆。将底漆应用于窗户表面的陶瓷漆表面上。通常在玻璃成形前将底漆应用于玻璃上。在许多挡风玻璃的应用中,需要使玻璃弯曲。在大多数操作中,在应用陶瓷漆及陶瓷漆固化之后使玻璃弯曲成形。

[0005] 现有方法存在的问题是需要底漆以在粘合剂与玻璃上的瓷漆之间形成牢固的粘接。而且,需要高温来固化该陶瓷漆也是不希望的。此外,当玻璃生产过程中玻璃出现缺陷时或车辆的寿命结束时,熔合在玻璃上的无机陶瓷涂层使得难于回收玻璃。

[0006] 需要一种玻璃涂层,其不需要非常高的固化温度即可使用,不需要预先使用底漆即可粘结在标准粘合剂上,并且可以方便回收玻璃。

发明内容

[0007] 在一个具体实施方案中,本发明是一种组合物,该组合物包括:

[0008] a) 一种或多种具有至少一个能进行聚合反应的官能团的成膜性树脂;

[0009] b) 一种或多种能与成膜性树脂反应的活性稀释剂;

[0010] c) 一种或多种能提高组合物在玻璃上附着力的硅、钛、锆、铝或含金属的化合物;

[0011] d) 一种或多种在固化后能给予组合物抗磨性的填料;和

[0012] e) 一种或多种可以与成膜性树脂反应且含有酸性部分 (acidic moiety) 的化合物。

[0013] 在一个优选的具体实施方案中,该组合物进一步包括 f) 一种或多种能阻止紫外线透射的颜料或能给予涂层颜色的染料。在另一个优选的具体实施方案中,能够使成膜性树脂聚合的官能团在光照下或遇到自由基或阳离子源时发生聚合反应。在又一个优选的具体实施方案中,组合物进一步包括 g) 一种或多种在光照时能引发成膜性树脂聚合或引发阳离子聚合的催化剂或引发剂。在一个更优选的具体实施方案中,该成膜性树脂包含遇到自由基时发生聚合的不饱和部分。

[0014] 在另一个具体实施方案中,本发明是玻璃或沉积有耐磨涂层的塑料,其在玻璃或涂层塑料的一个或多个表面上具有前述的固化涂层,其中涂层显示约 1% 或更低的透光率和约 100N/mm² 或更高的广义硬度 (universal hardness),更优选的具有 200N/mm² 或更高的广义硬度。在另一个具体实施方案中,本发明是由前述固化组合物构成的涂层。在又一个具体实施方案中,本发明是一种包括窗框和窗户的窗户结构,其中窗户包括玻璃或涂覆耐磨涂层的塑料,该窗户在玻璃或涂层塑料表面上具有前述的固化涂层。在另一个具体实施方案中,固化涂层粘结在粘合剂上,而该粘合剂进一步粘结在结构的窗框上。

[0015] 本发明还包括一种将玻璃或涂层塑料粘结到结构上的体系,其中该体系包括本发明的涂料组合物和粘合剂,该粘合剂当涂覆并固化在玻璃或涂层塑料上时粘结本发明涂料组合物且进一步粘结结构表面。优选地,该粘合剂包含异氰酸酯官能部分、甲硅烷氧基或其组合。

[0016] 在另一个具体实施方案中,本发明包括一种涂覆玻璃、塑料或耐磨涂层塑料的方法,该方法包括 a) 将本发明的涂层应用于玻璃或耐磨涂层塑料窗户上及 b) 将涂覆的窗户置于使涂料固化的条件下。在一个优选的具体实施方案中,玻璃被弯曲,以致应用涂料的表面是弯曲的。在一个具体实施方案中,该涂料被染色并应用于窗户一个表面的周边。在另一个具体实施方案中,本发明为一种将窗户粘合到结构上的方法,该方法包括将具有异氰酸酯、甲硅烷氧基或异氰酸酯和甲硅烷氧基两种官能团的粘合剂应用于涂层的表面,而该涂层包括窗户周边的本发明的固化组合物;c) 使窗户与结构的窗框接触,其中粘合剂在窗户和窗框之间及 d) 使粘合剂固化。

[0017] 本发明涂层和涉及本发明涂层的所述方法提供了优于现有技术的显著优点。特别是,本发明涂层可以应用于弯曲的表面上,这样允许在底物(如窗户)成形后使用。由于该涂层在高温下不会熔进玻璃中,因此当使用该涂层的结构寿命结束时或在玻璃或塑料底物中存在缺陷时,该涂层允许回收玻璃或涂覆有耐磨涂层的塑料。用于粘结玻璃材料的已知粘合剂能够以不用底漆的方式粘结到本发明的固化涂层上。本发明涂层的粘结在极端条件下是耐久的,预期能够持续玻璃或塑料所粘结结构的寿命的大部分,即使不是整个寿命。而且,该涂层是耐磨的且提供了好的不透明性,即优选低于约 1% 的低紫外线透光率。

附图说明

[0018] 图 1 图解了在窗户上有涂层的窗玻璃。

[0019] 图 2 显示了具有涂层、粘合剂和其粘结的部分结构的窗户。

[0020] 图 3 显示了窗框、窗户、窗户涂层和粘合剂的截面图。

[0021] 图 4 图解了关于窗框的现有技术、窗框、窗户涂层和粘合剂。

[0022] 图 5 图解了本发明组合物在车辆上应用的位置。

[0023] 发明详述

[0024] 一方面,本发明是一种用于涂覆玻璃和塑料的涂料组合物,其中所述塑料先用耐磨涂料涂覆。在一个可选择的具体实施方案中,该涂料组合物可以用于涂层塑料底物,使涂覆的表面耐磨。该组合物的一种组分为成膜性树脂,该成膜性树脂能形成可以常用固化技术固化的连续基体。成膜性树脂可以是能够形成连续薄膜且在适当条件下能够固化的任何树脂。该成膜性树脂包含一种或多种在适当条件下能够聚合并形成连续基体的部分 (moiety),该部分能抵抗许多环境力。在一个优选的具体实施方案中,成膜性树脂优选在自由基或阳离子反应条件下聚合。在一个优选的具体实施方案中,该成膜性树脂为在照射 (例如紫外辐射或电子束) 时固化的树脂,在一个优选的具体实施方案中,该成膜性树脂包含在遇到自由基下能够聚合的官能团,例如乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、巯烯 (thiolene)、乙烯基醚、不饱和酯、酰亚胺、N- 乙烯基、含丙烯酰胺的部分及其混合物等等。在一个更优选的具体实施方案中,成膜性树脂上的官能团为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸部分。在许多具体实施方案中,该成膜性树脂为具有所述官能部分的低聚物或预聚物。其中优选的低聚物和预聚物的类型为聚氨酯丙烯酸酯,例如脂肪族或芳香族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、马来酰胺丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚硅氧烷丙烯酸酯、树枝状丙烯酸酯、聚丁二烯丙烯酸酯、胺丙烯酸酯、丙烯酸丙烯酸酯、酰氨基和螺原碳酸酯或其混合物。低聚物和预聚物的一个更优选的种类为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯。可市售的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物或预聚物的例子包括那些来自 Cytec SurfaceSpecialties 商标为 EBECRYL 和名称为 264、265、284N、1290、4866、8210、8301、8402、8405、5129 和 8411 的低聚物或预聚物,以及那些来自 Sartomer 的名称为 CN985B88、964、944B85、963B80、CN929、CN996、CN968、CN980、CN981、CN982B90、CN983、CN991 ;CN2920、CN2921、CN9006、CN9008、CN9009、CN9010 的低聚物或预聚物 ;来自 Rahn 的 GENOMER4302 和 4316 低聚物或预聚物 ;来自 Cognis 的 PHOTMER 6892 和 6008 低聚物或预聚物 ;来自 Kowa 的 NKOLIGOTMU24A 和 U-15HATM 低聚物或预聚物。脂肪族聚氨酯丙烯酸酯的其它供应包括脂肪族聚氨酯丙烯酸酯的 BR 系列,例如来自 Bomar Specialties 的 BR144 或 970,或来自 BASF 的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯的 LAROMER 系列。

[0025] 为了形成合适的薄膜,分子量是一个重要的因素。优选选择较低分子量的成膜性树脂,以致在底物上涂覆时成膜性树脂形成连续的基体,该基体保持膜的本质,经固化成为连续的基体。分子量的上限是指成膜性树脂能够在合理条件下加工的最高分子量。可以使用具有较高分子量的树枝状分子,其中使用本领域技术人员常用的设备加工得到的组合物。在该组合物中有足够量的成膜性树脂,以使在应用于底物并固化时形成连续的基体。在一个优选具体实施方案中,成膜性树脂的使用量以组合物的重量计约为 10 重量份或更高,更优选的约为 15 重量份或更高。优选地,成膜性树脂的使用量以组合物重量计约为 70 重量份或更低,更优选的约为 60 重量份或更低,更优选的约为 50 重量份或更低,最优选的约为 40 重量份或更低。在这里所使用的量,所有的重量份都以 100 重量份的所用原料或组合物计。在涂料组合物的情况中,这意味着以 100 重量份的涂料组合物计。

[0026] 该组合物还可以包括足够量的活性稀释剂,以使组合物具有所需的粘度。通常所需的粘度是指组合物能够加工并形成好的涂层的粘度。可以使用与成膜性树脂在聚合条件下反应及具有低粘度的任何化合物。该活性稀释剂可以是单官能的,因为其具有一个能

与体系的其它活性组分反应的官能团。在另一个具体实施方案中,该活性稀释剂可以是能够与成膜性树脂反应而在成膜性树脂固化过程中引入形成的聚合物链间键的任何的多官能化合物。这里使用的多官能指平均两个或两个以上官能团,更优选三个或三个以上官能团。优选地,多官能的活性稀释剂的官能度约为 3 或更小。这里所使用的多官能应在公称本质 (nominal nature) 中应用,因为其涉及具有不同于实际官能度的两个或两个以上理论官能度的化合物。特别是,在根据该定义确定一个化合物是否为多官能时,忽略了加工结果的不完美或副产物的形成。实际上,许多理论上为二或多官能的化合物由于副产物的形成和不完全反应而具有比理论较低的官能度。优选地,活性稀释剂具有在遇到自由基时能够反应的不饱和化合物或通过阳离子反应机理反应的化合物。在活性稀释剂中可以使用的官能部分的例子包括乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、环脂肪系环氧衍生物、 α -环氧衍生物、丙烯腈、及含甲基丙烯腈的部分、及其组合等等。优选的官能团是当遇到自由基时能够聚合的那些官能团。其中遇到自由基时能够聚合的优选的官能团为乙烯基、丙烯酸酯、苯乙烯、二烯、甲基丙烯酸酯、及含烯丙基的部分、及其组合等等。有用的非官能活性稀释剂的代表性例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、壬基酚基乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、环脂肪系环氧衍生物、 α -环氧衍生物、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯腈、顺式丁烯二酸酐、亚甲基丁二酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯酸十八酯、羟基官能化己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯,及其组合等等。在一个优选的具体实施方案中,该活性稀释剂为单官能丙烯酸酯。其中优选的单官能丙烯酸酯是丙烯酸 2-(2-氧)乙酯、丙烯酸 2-苯氧乙酯、丙烯酸羟乙酯、其它的丙烯酸长链烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环三羟甲基丙烷缩甲醛酯、单官能的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、及其组合等等。在一个更优选的具体实施方案中,活性稀释剂为聚丙烯酸酯。聚丙烯酸酯活性稀释剂的例子包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、环氧化三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三(2-羟基-乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸二三羟甲基丙酯、及烷氧化多醇衍生的二或聚丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯(例如丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯或丙氧基化三丙烯酸二乙二醇酯)、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、及其组合等等。优选的活性稀释剂为二丙烯酸酯,例如二丙烯酸 1,6-己二醇酯、1,9-二丙烯酸壬二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸环癸二甲醇酯、二丙烯酸环己二甲醇酯、烷氧化二丙烯酸环己酯、二丙烯酸三丙二醇酯等等。更优选的活性稀释剂包括丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯和二丙

烯酸三丙二醇酯。该稀释剂在组合物中具有足够的量,以提供能够抵抗许多普通环境攻击的坚韧膜和适合所需涂层应用方法的粘度。其中最优选的单官能丙烯酸酯单体为丙烯酸异冰片酯。该活性稀释剂具有足够的量以获得所需的组合物粘度。优选地,该活性稀释剂在组合物中的使用量以组合物的重量计约为 2 重量份或更多,优选的约为 5 重量份或更多,更优选的约为 10 重量份或更多。优选该活性稀释剂在组合物中的使用量以组合物的重量计约为 30 重量份或更少,更优选的约为 25 重量份或更少,最优选的约为 20 重量份或更少。

[0027] 在一个优选的具体实施方案中,在本发明涂层中使用活性稀释剂的混合物。最优选地,使用单官能、二官能及三官能稀释剂的掺和物。具有高于 2% 的官能度的活性稀释剂的量为改善涂层抗划伤性的量。优选地,官能度大于 2 的活性稀释剂的使用量约为 1 重量份或更多,更优选的约为 3 重量份或更多,最优选的约为 4 重量份或更多。优选地,官能度大于 2 的活性稀释剂的使用量约为 15 重量份或更少,更优选的约为 12 重量份或更少,最优选的约为 10 重量份或更少。

[0028] 活性稀释剂的选择对未固化涂层的作业时间和贮存期有影响。作业时间是从官能团开始反应至液体涂料组合物起皮的时间,贮存期是指可固化组合物直至组合物固化能够储存多长时间,固化后该组合物不能再用作其发明目的。如果不使用自由基抑制剂稳定该液体组合物,那么下面的活性稀释剂提供了最佳的作业时间和贮存期表现:丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯和丙氧基化三丙烯酸甘油酯。

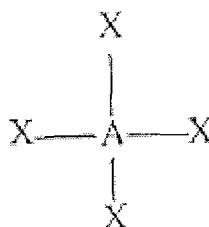
[0029] 该组合物还包括一种或多种能够提高组合物对玻璃、涂层塑料和 / 或异氰酸酯或甲硅烷氧基官能的粘合剂的附着力的粘合增进剂。粘合增进剂(偶联剂)此处定义为一种具有至少一个能够与需粘结在一起的底物的至少一个表面上的基团反应、粘结和 / 或结合的基团的材料。在一个非限定性的具体实施方案中,粘合增进剂用作至少两个表面界面的分子桥,其中表面可为相似或不相似的表面。在另一个非限定性的具体实施方案中,粘合增进剂可以是单体、低聚物和 / 或聚合物。这些材料包括,但不限于,有机金属化合物,例如硅烷、钛酸酯、() 锆酸盐、铝酸盐、含金属的化合物、铝酸锆、其水解产物和它们的混合物。优选地,这些粘合增进剂含钛或硅,最优选地含甲硅烷氧基(硅氧基和氧)键。优选地,含硅的粘合增进剂为聚硅氧烷,例如美国专利 5,502,045 的第 2 栏 8-20 行及第三栏 3-54 行中公开的那些粘合增进剂,此处并入作为参考;美国专利 6,306,924 的第 2 栏 26-39 行至第 3 栏 24-42 行公开的四原硅酸酯,相关部分在此处并入作为参考;以及多官能硅烷,例如 Mahdi 等在美国专利 6,355,127 的第 21 栏 44 行至第 22 栏 38 行所公开的那些多官能硅烷,相关部分在此处并入作为参考,或为这些硅烷与其它中间体的反应产物的粘合增进剂。硅烷偶联剂的非限定性例子包括:乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、二乙烯基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(3-丙烯氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-丙烯氧基丙基)-甲基二甲氧基硅烷、(3-丙烯氧基丙基)-三甲氧基硅烷、(甲基丙烯氧基甲基)二甲基乙氧基硅烷、甲基丙烯氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯氧基丙基二甲氧基硅烷、甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯基甲基二甲氧基硅烷、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、及氨基硅烷(例如氨基丙基三甲氧基硅烷、二(三甲氧基甲硅烷基)丙基胺或双

(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨);及其至少部分水解产物或其混合物。在本发明中有用的钛酸酯、锆酸盐或锆铝酸盐粘合增进剂包括 Wu 等在美国专利 6,649,016 的第 7 栏 23 行至第 8 栏 53 行所描述的那些粘合增进剂,相关部分并入此处作为参考。优选的钛粘合增进剂包括那些市售的 DuPont 的 TYZOR 的商品或四(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基、二(二三癸基)磷酸钛(由 Kenrich Petrochemicals, Inc. 得到的商品 KR 55);新戊基(二烯丙基)氧基、三新十九烷基钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(十二烷基)苯基-磺酰基钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)磷酸酯合钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)焦磷酸酯合钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(N-亚乙基二氨基)乙基钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(间氨基)苯基钛酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三羟基己酰钛酸酯;异丙基二甲基丙烯酰基 isosteroyl 钛酸酯;四异丙基(二辛基)磷酸酯合钛酸酯;至少部分水解产物或其混合物。优选的锆粘合增进剂包括锆铝酸盐。锆酸酯粘合增进剂的非限定性例子包括四(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基、二(二三癸基)磷酸钛(可由 Kenrich Petrochemicals, Inc. 商业上得到 KZ 55);新戊基(二烯丙基)氧基、三新十九烷基锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(十二烷基)苯基-磺酰基锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)-磷酸酯合锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(二辛基)-焦磷酸酯合锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(N-亚乙基二氨基)乙基锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三(间氨基)苯基锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三甲基丙烯基锆酸酯;新戊基(二烯丙基)氧基、三丙烯基锆酸酯;二新戊基(二烯丙基)氧基、二对氨基苯甲酰锆酸酯;二新戊基(二烯丙基)氧基、二(3-巯基)丙锆酸酯;至少部分水解产物或其混合物。通常使用足够量的粘合增进剂以获得涂层对玻璃、塑料或涂层塑料的牢固粘结,及优选形成对异氰酸酯或甲硅烷氧基官能粘合剂的牢固粘结。如果使用太少的粘合增进剂,那么将显示出涂层对玻璃、塑料、涂层塑料和/或粘合剂的差附着力。如果使用太多的粘合增进剂,涂料组合物可能会不稳定。在本发明中“不稳定”是指组合物可能会在接受所需的固化条件前固化。优选的粘合增进剂的使用量以组合物的重量计约为 1 重量份或更多,更优选的约为 6 重量份或更多,最优选的约为 8 重量份或更多,优选约为 10 重量份或更多。优选地,该粘合增进剂的使用量以组合物的重量计约为 30 重量份或更少,更优选的约为 20 重量份或更少。

[0030] 在一个优选的具体实施方案中,该组合物包括两个硅烷粘合增进剂中的一个或两个,一个选自聚硅氧烷或四原硅酸酯,另一个选自多官能硅烷。

[0031] 优选的原硅酸四烷基酯如下述式子所示:

[0032]



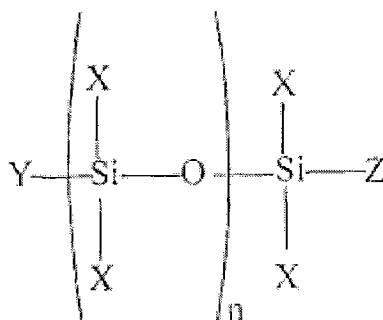
[0033] 其中 A 为 Si, 此处 X 每次出现时分别为可水解的基团,其在存在水时该四取代化合物可以水解。可水解基团的例子包括,但不限于,卤素(例如氯、溴和碘)、甲酸基、乙酸基、丙酸基、戊酸基、十八烷基、苯甲酸基、萘甲酸基、甲苯甲酸基、顺丁烯二酸基、烷氧基、

烷硫基、乙烯氧基、烯丙氧基、乙烯基醚氧基、甲基丙烯酸基和丙烯酸基。此处的这些基团和其它的基团根据 IUPAC 命名规则 (1969 年) 定义。优选地,可水解的 X 基团独立地为烷氧基或含乙烯不饱和基团的基团。优选地,烷氧基为 C_1-C_6 的烷氧基。经水解, C_1-C_6 的烷氧基形成可挥发的醇,其通过蒸发从涂料组合物中逃逸出来。该 C_1-C_6 的烷氧基的例子包括,但不限于,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基。最优选地,该烷氧基为甲氧基和乙氧基。若可水解基团包含乙烯不饱和基团,该乙烯不饱和基团可以与该涂料组合物中的其它烯键式不饱和化合物反应。包含乙烯不饱和基团的所述可水解基团包括,但不限于,乙烯氧基、烯丙氧基、乙烯基醚氧基、甲基丙烯酸基和丙烯酸基。可以认为在每个例子中 X 可以相同或不同。优选地,该四取代的化合物为液体,以致可以容易地将其添加到涂料组合物中。在一个可选择的具体实施方案中,该四取代的化合物可以是溶于组合物的固体。本发明的组合物可以包含一个四取代化合物或可以包含四取代化合物的混合物。

[0034] 四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷可以作为原硅酸四甲酯和原硅酸四乙酯分别从 Milwaukee 和 Wisconsin 的 Aldrich 化学公司购买或购买 Silbond Corporation 的商标为 SILBOND 的商品。

[0035] 本发明中优选的有用聚硅氧烷优选如下式所示:

[0036]



[0037] 其中 Y 和 Z 独立地选自卤素、氨基、烷基和烷氧基; n 为 1 或大于 1; 及每个 X 的定义如上。在此处使用的术语“烷基”应指一价直链或支链的碳原子基团,其包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等等。此时所使用的术语“烷氧基”应指通过氧原子连接到分子端的烷基,其包括,但不限于,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等等。优选地,该烷氧基的烷基部分为较短的烷基。此处使用的术语“较短的烷基”应只指支化或未支化、环状或非环状的、具有 1 至 10 个碳原子的烷基。较短的烷基的一些例子包括,但不限于,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基和环己基。最优选地,每个烷基为甲基或乙基。此处所用的术语“较短的烷氧基”应指通过氧原子连接在分子端的烷基,其中所述烷基为较短的烷基。

[0038] 认为硅氧烷主链可以是线性的或支化的。若一些 X 为烷氧基及一些 X 为硅氧烷基团,则形成支化结构。还认为,每个烷氧基可以相同或不同。优选地,该聚(硅氧烷)为液体,以致其可以容易地加到聚合的涂料组合物中。在一个可选择的具体实施方案中,该聚(硅氧烷)可以是溶于聚合的涂料组合物中的固体。本发明的组合物可以包含一个聚(硅氧烷)或可以包含聚(硅氧烷)的混合物。

[0039] 多官能硅烷包括具有硅烷官能团和第二个官能团的化合物,该第二个官能团包括

环氧基、氨基、乙烯基、异氰酸酯、异氰脲酸酯、巯基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯基团等等。用于粘结涂层表面（例如用透明涂料或着色涂料涂覆的表面）的优选粘合增进剂包括例如氨基烷氧基硅烷、乙烯基烷基硅烷、异氰酸酯基烷氧基硅烷、环氧烷氧基硅烷、巯基硅烷和异氰脲酸酯官能化烷氧基硅烷。更优选的多官能硅烷包括 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯-丙基三甲氧基硅烷、n- β -(氨乙基) γ -氨丙基-三甲氧基硅烷、n-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基-二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷甲基-丙基胺)、双(三乙氧基甲硅烷甲基)丙基胺、n-苯基- γ -氨丙基-三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基-甲基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 β (3,4-环氧基-环己基)乙基-三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、三(γ -三甲氧基甲硅烷甲基丙基)异丙酸酯、3-丙烯酸基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酸基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷。

[0040] 在另一个优选的具体实施方案中，该粘合增进剂为进一步包含一个或多个含有活性氢的官能部分的硅氧烷的迈克尔 (Michael) 加成的产物，其包含具有两个或两个以上丙烯酸酯基团。该反应产物优选具有四个或更多的甲硅烷氧基，更优选具有 6 个或更多的甲硅烷氧基。该反应产物优选不含活性氢原子。该反应产物也优选具有至少一个在自由基存在下能够反应的不饱和基团。优选地，含丙烯酸酯的反应物为烷氧基化多醇衍生的二或聚丙烯酸酯，例如丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化环氧丙氧基三丙烯酸酯，或其它的二丙烯酸酯，例如二丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化二丙烯酸环己二甲醇酯、二丙烯酸壬二醇酯等等。通过在约 30°C 至约 60°C 的升高温度下，例如优选在约 55°C 下，反应该反应物来制备 Michael 加成反应的产物足够的时间，以使带有活性氢的所有官能团都反应，所有的胺为叔胺。优选地，该反应物在升高的温度下反应超过约 72 个小时。迈克尔加成产物中烷氧基的性质影响本发明涂料组合物的固化速度。甲氧基水解得较快，因此，当甲硅烷氧基上存在甲氧基时，固化反应进行得较快。若存在更高级的烷氧基，则反应较慢。这样可以通过调节粘合增进剂上烷氧基的相对量和甲氧基相对于更高级烷氧基的比例来调节整个反应速度和作业时间。

[0041] 在另一个具体实施方案中，粘合增进剂是具有多个烷氧基硅烷部分的高分子加合物。优选地，加合物具有 3 个或更多，优选 6 个或更多的烷氧基硅烷部分。优选地，该加合物具有约 500Da 或更大的数均分子量，更优选的为 1,000Da 或更大的数均分子量。该加合物优选包含不含活性氢的部分。在一个优选的具体实施方案中，加合物是环氧硅烷、优选 γ -丙基三甲氧基环氧硅烷或 γ -丙基三乙氧基环氧硅烷，与一种或多种具有含活性氢的部分的硅烷在以使存在的环氧当量大于含活性氢的部分的条件下的反应产物。优选地，环氧部分与含活性氢的部分的当量比约为 1.1 或更高；且更优选的约为 1.2。优选地，环氧等价物对含活性氢的部分的当量比约为 1.14 或更少。优选的含活性氢的部分为胺和巯基，最优选胺。然后含活性氢硅烷反应产物的环氧硅烷与脂肪族二或聚异氰酸酯（例如四亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)）与含活性氢官能化部分的硅烷（例如，氨基硅烷或巯基硅烷）的反应产物反应。这两个反应产物为以足够比例进行的反应产物，以致得到的加合物不含活性氢原子或异氰酸酯。将足够量的得到的加合物添加到涂料组合物中，以提高涂料组合物对底物和粘合剂体系的长期粘合。优选地，含有加合物的高分子量烷氧基硅烷的使用量约为 1

重量份或更多,更优选的约 5 重量份或更多。含有加合物的高分子量烷氧基硅烷的使用量约为 15 重量份或更少,更优选的约为 10 重量份或更少。优选将高分子量的烷氧基硅烷加合物添加到前述与活性稀释剂混合的本发明的涂料组合物中。在一个优选的具体实施方案中,粘合增进剂包括含烷氧基硅烷基团的迈克尔加成反应产物与高分子量烷氧基硅烷加合物的混合物,优选地,以约 1 至约 15 的比例,更优选的以约 1 至约 5 的比例使用两种类型的加合物。

[0042] 本发明的组合物进一步包含填料。该填料可以是能够改进固化组合物的抗磨性和表面硬度的任何填料。而且,该填料必须能够分散在涂料组合物中。优选类型的填料为硅酸盐、氧化铝、氧化锆、碳化钙、或任何高硬度的填料(莫氏硬度约大于 7),及其混合物等等。优选的填料为硅酸盐和氧化铝,更优选氧化铝。优选的填料是那些含表面羟基的填料。本发明更优选的有用填料是 α -氧化铝。优选地,填料具有约 10 微米或更小的粒径,最优选具有 5 微米或更小的粒径。使用足够量的填料以提高表面硬度和抗磨性,以及能够制备均匀分散剂。优选地,填料的使用量以组合物的重量计约为 5 重量份或更多,更优选得到约为 25 重量份或更多,最优选的约为 30 重量份或更多。优选的填料的使用量以组合物的重量计约为 60 重量份或更少,更优选的约为 50 重量份或更少,最优选的约为 40 重量份或更少。

[0043] 本发明组合物进一步包含与成膜性树脂反应且含酸性部分的化合物。具体地,所述化合物具有与成膜性树脂中含有的官能部分反应的官能团或部分。优选地,当遇到自由基、照射或阳离子时,该反应基团发生反应。所述部分在前面已描述。使用与成膜性树脂反应且含有酸性部分的化合物的目的是为了提供本发明组合物对玻璃、塑料或涂层塑料及对粘合剂体系的粘结性。优选地,所述的酸基团是强酸基;该强酸包括羧酸、磷酸、硫酸和磺酸基。优选的酸基团是羧酸基和磷酸基,例如磷酸。最优选的酸基团是羧酸基。优选地,所述化合物是具有酸基团和一个或多个官能团的化合物,其中所述的官能团当遇到自由基、照射时发生聚合或与阳离子接触时反生反应。优选当遇到自由基或照射时聚合的化合物,例如丙烯酸酯、乙烯基、烯丙基、乙烯基醚或(甲基)丙烯酸酯基团。优选地,非官能烷基链将乙烯不饱和基团连接到强酸基上。其中优选的含酸的化合物是酸官能化丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯,包括甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸酯化磷酸酯、顺丁烯二酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯或单丙烯酸磷酸酯、顺丁烯二酸、亚甲基丁二酸、其混合物等等。使用足够量的酸以提高玻璃或涂层塑料和/或粘合剂的粘合(bonding)。如果使用太多的酸,可能对组合物的稳定性产生负面的影响。含有活性酸的化合物在组合物中的使用量以组合物计约为 1 重量份或更多,优选的约为 4 重量份或更多。活性酸化合物在组合物中的使用量约为 10 重量份或更少,更优选的约为 8 重量份或更少。

[0044] 本发明组合物可进一步包含颜料或染料。使用颜料或染料目的在于为组合物提供所需的颜色或提供不透明性。优选地,所述颜料或染料是耐久的,意思是它们具有好的户外耐久性、抵抗阳光和元素的侵蚀。优选地,颜料可以减少透过涂层的透光率。在一个优选的具体实施方案中,所述颜料能够将该涂料的涂层的透光率降至小于与涂层接触的光的 1%。而且,优选的颜料或染料不妨碍涂料对玻璃、塑料、涂层塑料或粘合剂的粘合。本发明中使用颜料或染料可以是有机或无机 的颜料或染料。优选的无机颜料包括黑氧化铁、氧化锌、二氧化铈、及二氧化钛(TiO_2),而优选的有机颜料包括炭黑、酞菁、葱

醌、茈、呋唑、单偶氮-和双偶氮苯并咪唑酮、异吲哚啉酮、单偶氮萘酚、二芳基吡唑啉酮(diarylidepyrazolone)、若丹明、靛青类、喹吖啶酮、重氮皮葱酮染料、二硝基苯胺、吡唑啉酮、联(二)茴香胺、皮葱酮染料、四氯吲哚啉酮、二噁嗪、单偶氮丙烯酰胺、葱素嘧啶及其混合物。本领域技术人员认为有机颜料形状可以不同,或甚至具有不同的颜色,这依赖于连接在主要分子上的官能团。在美国专利申请 2002/0086914 中公开了一系列在本发明组合物中有用的商品颜料,此处并入作为参考。优选的颜料包括炭黑或黑氧化铁。在使用本发明的组合物涂层窗户的具体实施方案中,优选使用黑色颜料。而且,颜料优选炭黑。任何已知的炭黑都可以在本发明中使用。一些级别的炭黑是导电的,而另一些经过处理是不导电的。应选择炭黑以使其与填料使用的环境匹配。例如,一些汽车应用中要求炭黑是不导电的,以防止车辆窗户或附近的功能相互影响。在其它环境中,使用具有导电性的涂料是所需要的,可以选择导电性的炭黑。使用足够量的颜料或染料以获得涂层所需的官能度。具体地,若只是简单地使用颜料或染料涂覆,那么使用足够量的颜料或染料以得到所需的颜色。相反地,若添加颜料来引进涂层的不透明性,那么使用足够量的颜料以引进所需的不透明水平。在一个优选的具体实施方案中,颜料是黑色的,然后使用该颜料以引进涂层的不透明性。优选地,染料是半透明的。应该使用使固化涂层显示所需的透光度的颜料量,在所需的涂层厚度时优选为小于 1%。优选的颜料或染料的使用量约为 1 重量份或更多,更优选的约为 2 重量份或更多,甚至更优选的约为 3 重量份或更多,更优选的约为 5 重量份或更多,最优选的约为 8 重量份或更多。优选地,使用的颜料量约为 15 重量份或更少,最优选的约为 12 重量份或更少。

[0045] 本发明的组合物可以进一步包含能够在固化条件下引发成膜性树脂固化的催化剂或引发剂。优选地,所述固化条件足以导致自由基或阳离子的形成。优选的催化剂或引发剂包括通过自由基的形成引发自由基聚合或生成阳离子的光引发剂,或当受热时生成自由基或形成或释放阳离子的热引发剂。一般将具有对光照射有相应敏感性的光引发剂加入含有本发明化合物的配方中,经过照射形成能够引发聚合反应的活性种。在优选的具体实施方案中,引发剂是当照射时引发自由基聚合的化合物。光引发剂的例子包括 α -氨基酮、 α -羟基酮、氧化磷、苯甲酰甲酯、噻吨酮、二苯酮、苯甲酸酯、肟酯、胺增效剂、顺丁烯二酰亚胺、及其混合物等等。优选的光引发剂包括下述种类:氧化磷、酮及其衍生物、二苯酮、羰化青和次甲基、多环芳香烃(如葱等)、及染料(例如咕吨(xanthene)、藏红和吖啶)。更一般地,这些基本上为属于下述主要种类的一类的化学物质;含羰基的化合物,例如戊二酮、偶苯酰、胡椒醛、苯偶姻及其卤化衍生物、苯偶姻醚、葱醌及其衍生物、p, p'-二甲氨基联苯、二苯酮等等;含硫或硒的化合物,例如二或多硫化物、黄原酸盐、硫醇、二硫代氨基甲酸盐类、硫酮、 β -naphthoselenazoline;过氧化物;含氮的化合物,例如偶氮腈(azonitrile)、重氮化合物、二叠氮化物、吖啶衍生物、吩嗪、喹啉、间二氮杂萘和肟酯(例如 1-苯基-1,2-丙二酮 2-[O-(苯甲酰基)肟]);卤代化合物,例如卤代酮或卤代醛、甲基芳香卤化物(methylaryl halides)、磺酰卤化物或二卤化物;膦氧化物和光引发剂染料(如重氮盐、氧化偶氮苯及衍生物、若丹明、曙红、荧光黄、吖啶黄素等等)。常用的光引发剂包括 2,2-二乙氧基苯乙酮、二甲氧基苯基苯乙酮、苯基苯偶姻、二苯酮、取代的二苯酮、膦氧化物等等。本领域技术人员可以认为,当使用二苯酮及类似化合物作为光引发剂增效剂时,可以使用叔胺或如仲或伯胺封端的聚(环氧丙烷)多元醇的聚合胺来提高光吸收能向聚合引发自由基

的转化率。

[0046] 光引发剂提供给含不饱和部分的分子或光转化能的引发剂部分。通过该不饱和体系或光引发剂,光敏剂生成引发组合物聚合反应或交联的自由基或离子。也可以使用已知光引发剂的混合物,例如樟脑醌的混合物;苯酮;苯酮衍生物(例如1-[4-(4-苯甲酰基-苯硫烷基)-苯基]-2-甲基-2-(1-甲基-4-磺酰基)-1-丙酮);苯乙酮、苯乙酮衍生物、例如 α -羟基环烷基苯基酮或二烷氧基苯乙酮; α -羟基-或 α -氨基-苯乙酮、例如低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮]、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-甲基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(1-甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉)-1-丙酮、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-1-丁酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(3,4-二甲氧基-苯基)-1-丁酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-(4-甲硫烷基-苯基)-2-吗啉-1-丙酮;4-芳酰基-1,3-二氧戊环;苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮,例如苯偶酰二甲基缩酮,苯基乙二醛酯及其衍生物,例如甲苄基甲酸;二聚苯基乙二醛酯,例如邻苯基乙酸2-[2-(2-邻-2-苯基-乙酰氧基)-乙氧基]-乙酯;过酸酯,例如二苯酮-四羧酸过酸酯,如欧洲专利126541中所述(将美国专利4,777,191和4,970,244并入此处作为参考);单酰基膦氧化物,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-二苯基-膦氧化物或苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-磷酸乙酯,双酰基膦氧化物,例如双(2,6-二甲基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-1-戊基)膦氧化物,双(2,6-二甲基苯甲酰基)-苯基-膦氧化物或双(2,6-二甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)膦氧化物,三酰基膦氧化物;卤甲基三嗪,例如2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(3,4-二甲氧基-苯基)-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-甲基-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪;六芳基二咪唑/共引发剂体系,例如邻-六氯苯-二咪唑与2-巯基苯噻唑的体系;二茂铁盐化合物或钛酸盐,例如二环戊二烯基双(2,6-二氟-3-吡咯-苯基)钛;例如GB2,339,571中所述的硼酸盐光引发剂或O-acyloxime光引发剂(美国专利6,596,445并入此处作为参考)。

[0047] 也可以添加热自由基引发剂,例如,苯甲酰过氧化物(美国专利4,950,581中描述了其它合适的过氧化物,第19栏,17-25行,并入此处作为参考),或阳离子引发剂,例如美国专利4,950,581描述的芳香磺酸盐、磷盐或碘盐(第18栏第60行至第19栏第10行,并入此处作为参考)。碘盐的一个例子是(4-异丁基-苯基)-4-甲基苯基-碘鎓六氟磷酸盐。也可以使用马来酰亚胺衍生物,如美国专利6,153,662或6,150,431所述,其并入此处作为参考。可以提到的例子是N-(2-三氟甲基苯基)马来酰亚胺和N-(2-叔丁基苯基)马来酰亚胺。

[0048] 其中优选的光引发剂的种类是 α -氨基酮、膦氧化物、 α -羟基酮、及其混合物等等,最优选膦氧化物。其中优选的光引发剂是1-羟基环己基-苯基酮(Ciba Geigy的商品IRGACURE184)、2-苄基-2-N-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮(Ciba Geigy的商品IRGACURE369或IRGACURE379),以及膦氧化物(BASF的商品LUCIRIN TP0, Ciba的商品IRGACURE819)及其混合物,如Sartomer的SARCURE™SR1135或Lambert的ESCACURE KTO 46,其为 α -羟基酮二苯酮衍生物和膦氧化物的混合物,等等。优选地,使用足够量的催化剂或引发剂以在置于后面的合适聚合条件时催化聚合反应。优选地,催化剂或引发剂的使

用量以组合物的重量计为约为 0.1 重量份或更多,更优选的约为 1 重量份或更多,甚至更优选的约为 2 重量份或更多,最优选的约为 4 重量份或更多。优选地,催化剂或引发剂的使用量以组合物的重量计为约为 20 重量份或更少,更优选的约为 12 重量份或更少,甚至更优选的约为 10 重量份或更少,最优选的约为 8 重量份或更少。

[0049] 本发明的涂料组合物通过两种机理固化。首先,其作为不饱和部分的自由基聚合或阳离子聚合的结果而固化。进一步,该涂料通过硅烷醇缩合固化。硅烷醇缩合在大气湿度下进行。这是缺少催化剂时的较慢的固化机理。硅烷醇缩合可以由酸、碱或有机金属催化剂催化,如后面粘合剂体系所描述。本发明的涂料组合物包含酸性化合物,及可以包含催化反应的胺。在一个可选择的具体实施方案中,可以添加后面所述的湿固化催化剂。

[0050] 该组合物还可包括分散剂或表面活性剂,其稳定液体介质中的固体颗粒分散剂及利于连续无孔膜的形成。合适的分散剂是所有的表面活性化合物,优选阳离子、阴离子和非离子表面活性剂,以及聚合物分散剂,该聚合物分散剂用于分散本发明组合物中的组分及稳定该组合物,即阻止该组合物相分离或组分从该组合物沉淀出来。本发明可以使用的分散剂的例子包括阴离子表面活性剂,例如木质素磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、硫化或磺化的脂肪酸或其脂肪酸酯、环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与饱和或不饱和脂肪酸的反应产物、脂肪醇、脂肪胺、脂环族醇或末端位置被含氧无机酸或多元羧酸酯化的脂肪 - 芳香烃。有用的分散剂包括下面的非离子表面活性剂:环氧乙烷与高级脂肪酸、饱和或不饱和的脂肪醇、脂肪胺、硫醇、脂肪酸胺、脂肪酸醇胺或脂肪胺或与烷基酚或与烷基硫酚的加成产物类的环氧乙烷加合物(每摩尔上述化合物使用 5 至 100 摩尔的环氧乙烷),及环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段聚合物及乙烯 - 二胺 - 环氧乙烷 - 环氧丙烷加合物。这些加合物包括:具有 8 至 20 个碳原子的饱和 / 或不饱和脂肪醇与每摩尔醇使用的 20 至 100 摩尔的环氧乙烷的反应产物,优选饱和和线性的 C_{16} - C_{18} 醇与每摩尔醇使用 25 至 80 摩尔,优选 25 摩尔的环氧乙烷的反应产物;具有 8 至 20 个碳原子的饱和 / 或不饱和脂肪酸与每摩尔酸使用 5 至 20 摩尔的环氧乙烷的反应产物;具有 7 至 12 个碳原子的烷基酚与每摩尔酚羟基使用 5 至 25 摩尔的环氧乙烷的反应产物,优选单或二烷基酚与每摩尔酚羟基使用 10 至 20 摩尔的环氧乙烷的反应产物;具有高达 20 个碳原子的饱和 / 或不饱和脂肪酸胺与每摩尔酸胺使用 5 至 20 摩尔的环氧乙烷的反应产物,优选油酸胺与每摩尔酸胺使用 8 至 15 摩尔的环氧乙烷的反应产物;具有 8 至 20 个碳原子的饱和 / 或不饱和脂肪酸胺与每摩尔胺使用 5 至 20 摩尔的环氧乙烷的反应产物,优选油胺与每摩尔胺使用 8 至 15 摩尔的环氧乙烷的反应产物;具有 10 至 80% 的环氧乙烷及分子量为 1,000 至 80,000 的环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段聚合物;与乙二胺的环氧乙烷 - 环氧丙烷加合物。另一种有用的分散剂是聚合物分散剂和保护胶体,包括两亲性共聚物、嵌段共聚物或接枝或梳状聚合物,尤其是基于丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的那些聚合物,羟烷基(甲基)丙烯酸、胺烷基(甲基)丙烯酸或其盐,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)或其盐,顺丁烯二酸酐或其盐,(甲基)丙烯酰胺或取代的(甲基)丙烯酰胺,乙烯基杂环,例如乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、及含 PEO(聚环氧乙烷)或 EP/PO(环氧乙烷 / 环氧丙烷)共聚物部分的两亲性聚合物。合适的保护胶体的例子是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或其共聚物。也合适的还有合成单体的共聚物,尤其是具有羰基单体的共聚物,例如 2-乙烯基吡咯烷酮与 3-乙烯基丙酸的共聚物或顺丁烯二酸共聚物及其盐。

[0051] 最优选的分散剂和表面活性剂包括来自 Noveon 的商标为 SOLSPERSE 32000

及 39000 的聚酰胺超分散剂及聚环氧丙烷基的铵盐,例如来自 Degussa 的商标名称为 VARIQUAT CC-59 的氯化二乙基聚丙氧基甲基铵及来自 Degussa 的商标名称为 VARIQUAT CC-42NS 的二乙基聚丙氧基 2-羟基磷铵,及磷酸酯(例如来自 Rhodia 的 RHODAFAC RS-610 和 RE 610 等等)。该分散剂用于分散颜料和填料颗粒,且防止其聚集和沉淀。使用足够量的分散剂和/或表面活性剂以获得连续无孔膜及利于均匀组合物的形成。若使用太多的分散剂,涂料对粘合剂的粘合性可能会受到负面的影响。若使用太少的分散剂,该组合物可能不会形成均匀的混合物。分散剂优选的使用量以该组合物的重量计约为 0.5 重量份,且最优选的约 1.0 重量份或更多。分散剂和/或表面活性剂优选的使用量以该组合物的重量计约为 10 重量份或更少,且最优选的约为 5 重量份或更少。通常分散剂的浓度按颜料和/或填料的量计算。因此分散剂的使用量以颜料和填料的量计约为 0.5 重量份或更多,更优选的约为 1 重量份或更多,甚至更优选的约为 5.0 重量份或更多,及最优选的约为 10 重量份或更多。该分散剂的使用量以颜料和填料的量计优选的约为 75 重量份,及更优选的约为 50 重量份或更少。分散剂的合适的使用量高度依赖于填料和颜料的表面积,必须视情况而作相应调整。

[0052] 组合物还可包含用于改善底物湿润性和涂层外观的表面活性剂。可以使用任何有利于改善底物湿润性和涂层外观的表面活性剂。优选的表面活性剂包括那些对涂层间附着力具有有限影响的表面活性剂,例如低聚硅氧烷含量的聚二甲基硅氧烷、聚硅氧烷丙烯酸酯、不含聚硅氧烷的润湿剂/表面活性剂、及其混合物等等。更优选的表面活性剂包括聚醚改性的具有低聚硅氧烷含量的聚二甲基硅氧烷、聚硅氧烷丙烯酸酯、及不影响涂层间粘合性的不含聚硅氧烷的润湿剂、及其混合物等等。最优选的表面活性剂包括聚硅氧烷丙烯酸酯,例如来自 TegoChemie (Degussa) 的商标名称为 TEGO RAD 2100、2200N、2250 及 2300 或来自 BYK Chemie 的 BYK UV 3500 系列 (3500, 3510, 3530, 3570) 或聚丙烯酸酯,例如来自 UCB 的 Modaflow。在组合物中使用足够量的表面活性剂来改善涂层的表面外观、底物湿润性和流平性。优选地,表面活性剂的使用量以该组合物的重量计约为 0.05 重量份或更多,甚至更优选约为 0.1 重量份或更多及最优选约为 0.2 重量份或更多。表面活性剂的优选的使用量以该组合物的重量计约为 1 重量份或更少,更优选约为 0.5 重量份或更少。

[0053] 该组合物还可包含消泡剂和/或脱气器。本发明的组合物在加工过程中可能发泡,其会引起涂层表面和外观的问题。可以使用任何能防止发泡或气泡形成且不会负面影响该组合物粘合剂性质的消泡剂和/或脱气器。优选的消泡剂是聚硅氧烷消泡剂、不含聚硅氧烷的消泡剂、聚丙烯酸酯消泡剂、及其混合物等等。更优选的消泡剂包括来自 Lubrizol 的 FOAM BLAST™20F FOAM BLAST™30 及 FOAMBLAST™550 聚丙烯酸酯消泡剂;来自 Degussa 的 TEGO AIREX™920 聚丙烯酸酯消泡剂和 TEGO AIREX™980 或 FOAMEX N™ 硅氧烷基消泡剂或来自 BYK Chemie 的 BYK1790 不含硅氧烷的消泡剂。在组合物中使用足够量的消泡剂/脱气器来防止气泡和/或泡沫的形成。若使用量的太多,可能会负面影响对所需表面和粘合剂的粘合性。优选地,消泡剂和/或脱气器的使用量以该组合物的重量计约为 0.05 重量份或更多,及更优选的约为 0.1 重量份或更多。优选地,消泡剂/脱气器的使用量以该组合物的重量计约为 1.0 重量份或更少。

[0054] 本发明的组合物还可包括聚合反应抑制剂,其在组合物中用于在曝露于固化条件前阻止聚合的目的。可以使用任何可阻止该组合物中包含的官能团聚合的聚合反应抑

制剂。在优选的具体实施方案中,官能团在遇到自由基时会聚合,可以使用下述种类的聚合反应抑制剂:氢醌、噻吩嗪及其混合物等等。其中优选的聚合反应抑制剂是 4-甲氧基酚 (MEHQ)、噻吩嗪、来自 Avecia 的 XENOXYL、来自 Ciba 的 IRGASTAB UV 10、来自 Rahn 的 ADDITIVE™01-468 或 GENORAD™ 16。最优选的聚合反应抑制剂是噻吩嗪。通常,使用足够量的聚合反应抑制剂来阻止在曝露于聚合条件前的聚合反应。当需要曝露自由基进行聚合时,聚合反应抑制剂的使用量不应使该组合物不发生聚合。优选地,聚合反应抑制剂的使用量以该组合物的重量计约为 0.05 重量份或更多,更优选的约为 0.1 重量份或更多,及最优选的约为 0.2 重量份或更多。优选地,聚合反应抑制剂的使用量以该组合物的重量计约为 2 重量份或更少,及更优选的约为 1 重量份或更少。

[0055] 该组合物还可包括用于改善耐水性和 / 或该组合物对底物的附着力的化合物或聚合物。其中用于此目的的有用的化合物是聚丁二烯丙烯酸酯及甲硅烷基化聚合物 (例如异氰酸硅烷和羟基官能化丙烯酸酯或氨基硅烷和多官能丙烯酸酯的反应产物)。为了改进耐候性,可以添加下述组分:本领域技术人员所熟知的受阻胺光稳定剂,例如来自 CibaGeigy 的 TINUVIN™123 或 5100 或来自 Clariant 的 SANDUVOR™ TB-02 或 3058,本领域技术人员所熟知的紫外吸收稳定剂,例如来自 Ciba Geigy 的 TINUVIN™400 或 1130,来自 Clarion 的 SANDUVOR™ PR-31 或来自 Sachtleben 的 HOMBITEC™RM300。该组合物还可包括抗氧化剂,例如本领域技术人员所熟知的那些抗氧化剂,如来自 CibaGeigy 的 IRGANOX™1035 或 1076 或来自 Albemarle 的 ETHANOX™376 及 ETHAFOS™368。该组合物还可以包括除水剂以改善该组合物的水解稳定性。可以使用不影响该组合物功能性的本领域已知的任何除水剂。其中优选的除水剂是乙烯基三甲氧基硅烷、原甲酸三乙酯、原乙酸三乙酯及分子筛粉末 (例如来自 Grace Davison 的 SYLOSIV™)。

[0056] 该组合物还可包括用于改进硬度及抗磨性目的的胶态硅石丙烯酸酯。其中优选的胶溶硅丙烯酸酯是丙烯酸酯中的硅石纳米颗粒分散体,例如丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸己二醇酯、丙烯酸三丙二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯或丙烯酸酯低聚物。此分散体是来自 Clariant 的商品 HIGHLINK NANO 和来自 Hanse-Chemie 的商品 NANOCRYL。丙烯酸酯单体中的胶体氧化铝纳米颗粒分散体 (例如来自 Nanophase Technologies 的商品 NANODUR,或来自 BYK-Chemie 的 NANOBYK) 也可以用来改善涂层的硬度及耐擦伤性。此外,在丙烯酸酯单体中聚乙烯、聚四氟乙烯或聚丙烯蜡分散体,例如来自 Shamrock Technologies 的 EVERGLIDE 或 S-390 系列的产物,可以用来进一步改善耐擦伤性及滑移。或者,该蜡可以粉末的形式加入。该蜡分散体优选的使用量约为 0.5 重量份或更多,及优选的约为 1 重量份或更多。该蜡分散体的使用量约为该涂料的 10 重量份或更少,优选的约为该涂料的 5 重量份或更少。

[0057] 也可以使用增韧剂或橡胶增韧剂来改善涂层的柔韧性及粘合性。可以使用本领域已知的可改善涂层柔韧性或韧性且不损害本发明涂层的所需性质的任何增韧剂 (flexibilizer or toughener)。优选的增韧剂是热塑性丙烯酸珠状树脂,例如来自 Lucite 的 ELVACITE™ 热塑性丙烯酸珠状树脂 (Ineos 树脂) 或来自 Noveon 的 HYCAR 树脂。

[0058] 该涂料组合物优选具有使其能够被加工 (即泵送和应用) 及涂覆在底物上时利于无孔膜形成的粘度。可使用的特定粘度将由应用方法所决定。例如,用于筛网印花的配方将需要比用于喷墨印花配方较高的粘度。例如,若通过筛网印花应用该组合物,该组合物通

常具有约 2,000 厘泊或更高的粘度,及优选为 5,000 的粘度。优选地,该组合物具有 50,000 厘泊或更低的粘度。若通过喷墨印花应用该组合物,该组合物具有 5 厘泊或更高的粘度。优选地,该组合物具有 50 厘泊或更低的粘度。若通过将其喷涂于底物上应用该组合物,该组合物具有 5 厘泊或更高的粘度。优选地,该组合物具有 100 厘泊或更低的粘度。

[0059] 本发明的组合物可以通过接触成分及掺和来制备。达到此目的的方法和设备对于本领域的技术人员是已知的。材料在制备均匀分散体的条件下接触。可以使用能够提供该结果的任何设备及方法。材料可以在约环境温度(约 20 至 25℃)至约 60℃之间接触,优选在环境温度下接触。可以在空气中掺和该组分,优选在干燥的环境中掺和以改善该组合物的水解稳定性。材料需掺和足够长的水解以制备均匀的分散体。优选地,掺和该材料约 60 分钟或更长的时间,更优选的约为 90 分钟或更长的时间。优选地,掺和材料的时间约为 240 分钟或更短,及更优选的约为 180 分钟或更短。若分散体中的颗粒和颜料太大,由该组合物制备的颗粒或涂料可能会具有差的外观。因此,希望涂料及颜料以能够使分散体分散到该组合物中且使得能够制备具有合适柔韧性及外观的无孔的连续涂层的粒径存在。若粒径太大,可以对该组合物进行研磨的步骤。为了进行该研磨,可以用任何本领域技术人员已知的设备进行(例如球磨、水平或垂直介质磨、砂或石磨等等)。优选地,粒径等于或小于 10 微米,及优选小于 5 微米。一旦该组合物掺和形成均匀的溶液且粒径调整到组合物所需要的粒径时,可以储存起来该涂料。优选地,将该组合物储存在干燥的环境中以防止不稳定。在一个优选的具体实施方案中,填料和/或颜料在添加到本发明组合物中之前,借助于分散剂将其分散在活性稀释剂中。若颜料或填料的粒径太大,该分散体在将其加入本发明组合物之前进行研磨的步骤。

[0060] 该涂料可以本领域技术人员已知的任何方式应用于玻璃或涂层塑料上。其可以用传统的方法应用,例如使用刷子、辊、喷雾到表面、喷墨印花、筛网印花及类似的方法。优选地,该组合物可以使用机器人应用设备来应用。该设备是本领域技术人员所熟知的。将涂料应用于底物表面后,将该涂料置于聚合反应的条件,即引起该组合物聚合的条件。对于其中成膜性树脂的官能团及其它反应组分是那些当遇到自由基时能反应的官能团及组分的组合物而言,这意味着进行一些导致催化剂或引发剂来引发自由基形成及自由基聚合的操作。在一个优选的具体实施方案中,该催化剂或引发剂是光引发剂,及通过将组合物进行照射引发聚合反应,例如紫外线或电子束。用于获得照射官能团交联的能源可以是光(例如具有紫外或可见光谱区的照射)、加速粒子(例如电子束辐射)、热(例如加热或红外辐射)或类似方法。优选地,能源是光辐射或加速粒子,因为该能源对引发及交联速率提供了优异的控制。此外,光辐射和加速粒子可用于较低温度下的固化。此避免使可能对较高温度敏感的组分降解,当使用热固化技术时可能需要该较高温度引发辐射可固化基团的交联。合适的光辐射源包括汞灯、无极灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、电子束能、太阳光等等。最优选氙灯、中压汞灯或无极灯的紫外辐射。优选地,引发剂是光引发剂,在这种具体实施方案中,通过曝露于紫外辐射下来引发聚合反应。曝露组合物所需的辐射量为光引发剂存在时导致引发自由基聚合并提供该涂料所需的最终性质的量。

[0061] 在另一个具体实施方案中,本发明为具有沉积于表面上的本发明固化涂层的玻璃或抗磨性的涂层塑料。该玻璃或塑料可以是平的或成形的。成形玻璃包括具有曲面的玻璃。具有本发明涂料的玻璃或涂层塑料可以用于任何本领域技术人员已知使用的玻璃或涂

层塑料的应用。优选地,该玻璃或涂层塑料可以用作窗户,该涂料可以用于该窗户的周边。优选地,涂料置于窗户的周边以使能阻止光的透射,以阻止其接触粘合剂,该粘合剂将窗户粘结在结构上。该涂层还隐藏了处在窗户周边的边缘组分。优选地,该涂层显示了约 1% 或更低的涂料所受光的紫外线透射率,且优选的约为 0.5% 或更低。在一个优选的具体实施方案中,该玻璃是弯曲的,本发明涂料的优点是当玻璃变形后,其可以沉积在玻璃上。优选地,在应用涂料前将玻璃预成形。优选的具体实施方案中,该固化涂层显示了抗磨性,以致依据 ASTM D1044 试验 500 个循环后,该涂层保持了低于 1% 的透光率。优选地,该涂料显示了约 $\Delta \pi \varepsilon \rho x v \tau T < 1\%$ 的抗磨性,更优选的约为 $\Delta \% T < 0.75\%$,及最优选的约为 $\Delta \% T < 0.5\%$,根据试验 ASTM D1044 测得。

[0062] 涂覆的玻璃或塑料优选用作窗户,且优选用作车辆中的窗户。图 1 显示了本发明的窗户。图 1 还显示了在窗户 (10) 周边带有玻璃料 (11) 的窗户 (10)。

[0063] 在另一个具体实施方案中,本发明是由玻璃或涂层塑料构成的窗户,其具有沉积在窗户周边的固化涂层,和应用于该涂层上的粘合剂。图 2 显示了本发明的一个具体实施方案,其中窗户 (10) 上涂有玻璃料 (11),且在该窗户的玻璃料上应用一胶圈 (12)。该胶圈 (12) 沉积在该窗户 (10) 的周边,以致形成能够完全密封窗户周边的连续胶圈 (12)。

[0064] 窗户周边的粘合剂珠可以是在将窗户粘结在结构中任何有用的已知粘合剂珠。在一个具体实施方案中,该粘合剂可以是异氰酸酯官能化的粘合剂、甲硅烷氧基官能化的粘合剂或其两者的组合,其在受潮时固化。本发明的体系可以使用设计用来粘结无孔表面(例如金属、涂层塑料和/或玻璃)的任何异氰酸酯官能化的粘合剂。美国专利 4,374,237、4,687,533、4,780,520、5,063,269、5,623,044、5,603,798、5,852,137、5,976,305、5,852,137、6,512,033 中公开了有用的粘合剂体系的例子,相关部分并入此处作为参考。此处可使用的传统粘合剂是来自 Dow Chemical Company 的 BETASEAL™15630、15625、61355 粘合剂,来自 Efttec 的 EFBOND™ 挡风玻璃粘合剂,来自 Yokohama Rubber Company 的 WS151™ 及 WS212™ 粘合剂,来自 Sika Corporation 的 SIKAFLEX™ 粘合剂。

[0065] 在一个具体实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含具有柔性主链及具有可硅烷醇缩合的硅烷部分的聚合物。该具有柔性主链的聚合物可以是任何可由能硅烷醇缩合的硅烷官能化的具有柔性主链的聚合物。其中优选的聚合物主链是聚醚、聚氨酯、聚烯烃等等。其中更优选的聚合物主链是聚醚和聚氨酯,最优选的是聚醚。该粘合剂组合物的例子是在 Mahdi, U. S. 2002/01550 A1 中所公开的那些粘合剂。甚至更优选的聚合物是具有能硅烷醇缩合的硅烷部分的聚醚。在一些具体实施方案中,本发明中有用的聚合物是 Yukimoto 等人在美国专利 4,906,707 中、Iwakiri 等人在美国专利 5,342,914 中、Yukimoto 在美国专利 5,063,270 中、Yukimoto 等人在美国专利 5,011,900 中、或 Suzuki 等人在美国专利 5,650,467 中公开的聚合物,所有这些专利并入此处作为参考。更优选的该聚合物是每分子包含至少一个反应性硅基的氧化烯聚合物。

[0066] 术语“反应性硅基”或“能硅烷醇缩合的反应性硅烷”指含硅的基团,其中可水解的基团或羟基键接在硅原子上,且其可通过硅烷醇缩合反应交联。该可水解的基团不受特别限制,其选自传统的可水解基团。特殊的例子是氢原子、卤原子、烷氧基、酰氧基、酮肟酯基(ketoximate)、氨基、酰胺基、酸氨基、氨氧基、巯基、链烯氧基。其中优选的是氢原子、烷氧基、酰氧基、酮肟酯基、氨基、酰胺基、氨氧基、巯基和链烯氧基。烷氧基更优选甲氧基或最优

选乙氧基,由于温和的水解能力,其易于处理。1至3个羟基或可水解基团可以键接到一个硅原子上。其中每个反应性硅基有2或3个羟基或可水解基团,它们可以相同或不同。该反应性硅基可以具有1个或多个硅原子。

[0067] 在一个具体实施方案中,该粘合剂组合物中使用的柔性聚化物是甲硅烷基封端的预聚物,其通过将此处所描述的多元醇与具有至少一个硅烷部分的异氰酸酯接触制得,该硅烷部分在以致该多元醇的羟基部分与异氰酸酯基硅烷的异氰酸酯部分反应以将末端的硅烷部分置于多元醇上的条件下键接可水解部分,优选地接触在不添加催化剂的条件下进行。可用于制备甲硅烷基封端的预聚物的多元醇包括制备在粘合剂和弹性体应用中有用的聚氨酯预聚物中有用的多元醇,且其对于本领域技术人员是所熟知的。Bhat 等人(美国专利 5,672,652,第4栏,5至60行,相关内容并入此处作为参考)公开了用于制备硅烷封端的预聚物的优选多元醇。该聚醚多元醇优选具有约2,000或更高的重均分子量,更优选的约为3,000或更高,甚至更优选的约为6,000或更高,甚至更优选的约为10,000或更高,及最优选的为12,000或更高。所得聚醚多元醇优选具有约20,000或更低的重均分子量,更优选的约为16,000或更低,甚至更优选的约为14,000或更低,及最优选的约为12,000或更低。该多元醇优选具有低的不饱和度水平,优选每克多元醇约为0.04毫当量不饱和度或更低,及更优选每克多元醇约为0.02毫当量的不饱和度或更低。在该具体实施方案中,有用的多元醇还包括具有聚烯烃主链和端羟基的聚合物。该多元醇的例子是具有端羟基的KRATON™ 聚乙烯/丁烯聚合物,例如KRATON™ 液体 L-2203 聚合物。在本发明中也可以使用由双金属氰化物催化剂制备的聚链烯氧化基聚醚多元醇。由于其低的不饱和度水平,它们特别具有吸引力。

[0068] 该多元醇可以与异氰酸酯基硅烷反应来制备反应性硅氧烷官能化预聚物。该异氰酸酯基硅烷需要连接有可水解部分的硅烷基团。美国专利 4,618,656(第3栏,24-34行)描述了本发明中有用的异氰酸酯基硅烷,并入此处作为参考。多元醇与有机官能化硅烷的反应可以使用传统方法实施(例如美国专利 4,625,012 中所公开的方法,此文并入此处作为参考)。如果需要,可以添加标准聚氨酯催化剂,例如美国专利 4,625,012 中所公开的那些催化剂(第5栏,14-23行)。异氰酸酯基硅烷可以与多元醇在约0℃或更高的温度,更优选在约25℃或更高的温度,及优选在约150℃或更低的温度,及最优选约80℃或更低的温度下发生反应。该反应优选在惰性环境中实施。使反应一直进行直至获得所需的硅烷官能度。

[0069] 在另一个具体实施方案中,该聚合物可以是具有可水解硅烷基团的聚氨酯主链。该材料在 Chang 的美国专利 4,622,369 及 Poh1 的美国专利 4,645,816 中所公开,其相关部分并入此处作为参考。

[0070] 在另一个具体实施方案中,该主链可以是柔性聚合物,例如聚醚或聚烯烃,其具有可键接的硅部分。不饱和的柔性聚合物可以与具有键接在硅上的氢或羟基部分的化合物反应,其中该硅部分也可以具有一个或多个不饱和链。该硅化合物可以通过氢化硅烷化反应加成到聚合物的不饱和点上。Kawakubo 在美国专利 4,788,254(第12栏,38至61行)、美国专利 3,971,751、5,223,597、4,923,927、5,409,995 及 5,567,833 中描述了该反应,其并入此处作为参考。制备的聚合物在氢化硅烷化交联剂存在时可以交联,美国专利 5,567,833(第17栏,31至57行)和美国专利 5,409,995 描述了该氢化硅烷化催化剂,此

文并入此处作为参考。

[0071] 优选的甲硅烷氧基官能化聚合物是三烷氧基硅烷官能化聚醚或聚氨酯,其中该聚醚或聚氨酯主链具有约 6,000 或更高的数均分子量,或者具有聚醚或聚氨酯主链的二烷氧基硅烷官能化聚合物。优选地,该三烷氧基硅烷官能化的具有聚醚或聚氨酯主链的聚合物具有约 10,000 或更高的重均分子量,更优选的具有 12,000 或更高的重均分子量。优选地,该聚醚或聚氨酯主链具有 20,000 或更低的数均分子量,及最优选的具有 16,000 或更低的数均分子量。

[0072] 在粘合剂组合物中使用足够量的预聚物,以使粘合剂能将玻璃或涂层塑料粘结在另一个底物上,例如金属、塑料、复合材料或纤维玻璃。优选地,预聚物的使用量以粘合剂的重量计约为 30 重量%或更多,更优选的约为 40 重量%或更多,甚至更优选的约为 45 重量%或更多,及最优选的约为 50 重量%或更多。更优选地,该预聚物的使用量以粘合剂的重量计约为 99.8 重量%或更少,及最优选的约为 85 重量%或更少。

[0073] 含甲硅烷氧基官能团的粘合剂组合物进一步包含一种或多种本领域技术人员所知的催化硅烷醇缩合反应的催化剂。优选的催化剂是本领域所熟知的锡催化剂,参见美国专利 2002/0100550 的 [0042] 段,并入此处作为参考。粘合剂配方中的催化剂的量优选约为 0.01 重量%或更高,更优选的约为 0.1 重量%或更高,及最优选的约为 0.2 重量%或更高,及优选的约为 5 重量%或更低,甚至更优选的约为 1.0 重量%或更低,甚至更优选的约为 0.5 重量%或更低,及最优选的约为 0.4 重量%或更低。粘合剂组合物还可包含甲硅烷氧基部分的固化剂,例如美国公开 2002/0100550(43-47 段)所描述的可水解的硅化合物。每 100 重量份具有反应性硅基及能在硅氧烷键形成上交联的柔性聚合物,可水解硅化合物的使用量为约 0.01 至约 20 重量份,及优选的为约 0.1 至约 10 重量份。若其使用量超过了约 20 重量份,固化后的弹性体的性质会受到不利的影响。美国专利 5,541,266 中公开了能使聚硅氧烷反应性聚合物交联的该可水解聚硅氧烷化合物的其它例子,该专利并入此处作为参考。其它潜在的添加剂包括如美国专利 4,837,274 公开的有机聚硅氧烷化合物 B,参见第 7 栏,12 行至第 9 栏,15 行,并入此处作为参考。

[0074] 本发明中有用的聚异氰酸酯官能化粘合剂一般包括具有异氰酸酯官能团的预聚物、用于该预聚物固化的催化剂及本领域技术人员熟知的其它添加剂。本发明中使用的预聚物可以是在聚氨酯粘合剂组合物中使用的传统预聚物。在一个优选的具体实施方案中,该预聚物与具有硅烷官能团的化合物或聚合物掺和。在另一个优选的具体实施方案中,该预聚物包含硅烷官能团,也包含异氰酸酯官能团。具有硅烷官能团的聚氨酯预聚物可以用作该粘合剂中使用的全部预聚物,或其可以与不含有硅烷官能团的预聚物掺和。

[0075] 用于制备本发明中使用的粘合剂的优选的聚氨酯预聚物包括任何平均具有至少约 2.0 个异氰酸酯官能团及分子量至少约 2,000 的化合物。优选地,该预聚物的平均异氰酸酯官能团至少约为 2.2 个,及更优选的至少约为 2.4 个。优选地,该异氰酸酯官能团不超过约 4.0 个,更优选的不超过 3.5 个,及最优选的不超过 3.0 个。优选地,该预聚物的重均分子量至少约 2,500,及更优选的至少约 3,000;及优选不超过约 40,000,甚至更优选不超过约 20,000,更优选地,不超过约 15,000,及最优选的不超过约 10,000。可以通过合适的方法制备该预聚物,例如通过含至少两个异氰酸酯-反应性基团的异氰酸酯-反应性化合物与化学计量过量的聚异氰酸酯在足以形成相应预聚物的条件下反应制备。参见 Hsieh 等人

的美国专利 5,852,137(第 4 栏,第 65 行至第 5 栏,第 7 行),其并入此处作为参考。Hsieh 等人在美国专利 5,852,137(第 2 栏第 40 行至第 3 栏第 45 行)中公开了用于制备该预聚物的合适聚异氰酸酯,其并入此处作为参考。预聚物中的异氰酸酯的含量优选为约 0.1% 至约 10%,更优选的为约 1.0% 至约 5.0%,及最优选的为约 1.5% 至约 3.0%。

[0076] 在粘合剂组合物中使用足够量的异氰酸酯官能化预聚物,以使粘合剂能将玻璃或涂层塑料粘结在另一个底物上,例如金属、塑料或玻璃纤维或复合材料。优选地,异氰酸酯官能化预聚物的使用量以粘合剂的重量计约为 20 重量份或更多,更优选的约为 30 重量份或更多,及最优选的约为 40 重量份或更多。优选地,异氰酸酯官能化预聚物的使用量以粘合剂的重量计约为 99.8 重量份或更少,更优选的约为 98 重量份或更少,及最优选的约为 85 重量份或更少。

[0077] 在许多具体实施方案中,希望具有以某些形式存在的硅烷。Wu 等人在美国专利 6,512,033(第 5 栏第 38 行至第 7 栏第 27 行)、美国专利 5,623,044、美国专利 4,374,237、美国专利 4,345,053 及美国专利 4,625,012 中公开了粘合剂配方中包括硅烷官能团的优选方法,相关部分并入此处作为参考。硅烷的使用量是能提高粘合剂对底物表面附着力的量。硅烷的使用量优选以粘合剂的重量计约为 0.1 重量份或更高,及最优选的约为 0.5 重量份或更高。硅烷的使用量优选约为 10 重量份或更少,及最优选的约为 2.0 重量份或更少。

[0078] 该粘合剂也包含催化异氰酸酯部分与水或含活性氢化合物反应的催化剂。该催化剂可以是本领域技术人员知道的用于异氰酸酯部分与水或含活性氢化合物反应的任何催化剂。其中优选的催化剂是有机锡化合物、金属链烷酸酯及叔胺,例如二吗啉基二烷基醚。有用的有机锡催化剂包括化合物:烷基锡氧化物、亚锡链烷酸酯、二烷基锡羧酸酯及锡硫醇酯。亚锡链烷酸酯包括亚锡辛酸酯。烷基锡氧化物包括二烷基锡氧化物,例如二丁基锡氧化物及其衍生物。有机锡催化剂优选为二烷基锡二羧酸酯或二烷基锡二硫醇酯。二烷基锡二羧酸酯优选对应于式 $(R^1OC(O))_2-Sn-(R^1)_2$, 其中 R^1 每次独立地为 C_{1-10} 的烷基,优选为 C_{1-3} 的烷基且优选为甲基。优选具有较低总碳原子数的二烷基锡二羧酸酯,因为其是本发明中使用的组合物中的更活性的催化剂。优选的二烷基羧酸盐包括 1,1-二甲基锡二月桂酸酯、1,1-二丁基锡二乙酯及 1,1-二甲基二顺丁烯二酸酯。该有机锡催化剂的使用量以粘合剂的重量计约为 60ppm 或更多,更优选 120ppm 或更多。有机锡催化剂的使用量以粘合剂的重量计约为 1.0 重量份或更少,更优选的约为 0.5 重量份或更少,及最优选的约为 0.1 重量份或更少。

[0079] 其中优选的叔胺是二吗啉基二烷基醚、二((二烷基吗啉基)烷基)醚、双(2-二甲氨基乙基)醚、三亚乙基二胺、戊甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二甲哌嗪、4-甲氧基乙基吗啉、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉及其混合物;及金属链烷酸酯,例如二铋辛酸酯或二铋新癸酸酯及类似物。更优选的叔胺是二吗啉基二乙基醚(二(2-(3,5-二甲基-吗啉基)乙基)醚)。叔胺以粘合剂的重量计优选的使用量为约 0.01 重量份或更多,更优选的约为 0.05 重量份或更多,甚至更优选的约为 0.1 重量份或更多,及最优选的约为 0.2 重量份或更多及约 2.0 重量份或更少,更优选的约为 1.75 重量份或更少,甚至更优选的约为 1.0 重量份或更少,及最优选的约为 0.4 重量份或更少。

[0080] 该粘合剂组合物还可包含稳定量的有机亚磷酸酯。优选使用足够量的有机亚磷酸酯以提高粘合剂组合物对底物表面的粘结耐久性。优选地,至少一个磷原子键接在氧原

子上,该氧原子键接在芳基部分,例如苯基。优选地,至少一个磷原子键接在连在烷基部分的氧原子上。优选地,至少一个磷原子通过氧部分键接在芳基部分及烷基部分。本发明中优选使用的有机亚磷酸酯是亚磷酸酯,其中亚磷酸酯上的配体包括具有至少一个脂肪族部分的配体和一个具有至少一个芳香部分的配体,或包括至少一个具有芳香及脂肪族结构的配体;例如烷芳基。本发明中使用的配体指键接在连在亚磷酸酯的磷原子的氧原子上的基团。在一个优选的具体实施方案中,该亚磷酸酯对应于式

[0081] $P-(OR^2)_3$ 或 $(R^2O)_2-P-OR^3O-P-(OR^2)_2$

[0082] 优选的 R^2 每次出现时独立地为 C_{6-18} 的烷基、 C_{7-30} 的烷芳基或 C_{6-20} 的芳基;更优选为 C_{6-12} 的烷基及最优选为 C_{9-12} 的烷基。优选 R^3 每次出现时独立地为 C_{6-18} 的亚烷基、 C_{7-30} 的亚烷芳基,或 C_{6-20} 的亚芳基;更优选为 C_{7-30} 的亚烷芳基,或 C_{6-20} 的亚芳基;甚至更优选 C_{7-30} 的亚烷芳基及最优选二价联苯结构,例如 1,3-亚丙基二苯基或亚甲基二苯基。优选地,二价联苯基基于双酚 A 或双酚 F。此处使用的“烷基”指饱和直链或支化碳链。

[0083] 其中优选的有机亚磷酸酯是聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯(来自 Dover Chemical Corporation 的商品名称 DOVERPHOS 12)、四异癸基 4,4'-异丙二烯二亚磷酸酯(来自 Dover Chemical Corporation 的商品名称 DOVERPHOS 675),及苯基二异癸基亚磷酸酯(来自 Dover Chemical Corporation 的商品名称 DOVERPHOS 7)。优选地,有机亚磷酸酯在粘合剂中的使用量约为 0.1 重量%或更多,更优选的约为 0.2 重量%或更多。优选地,有机亚磷酸酯在粘合剂中的使用量约为 1.0 重量%或更少,更优选的约为 0.5 重量%或更少。

[0084] 在一个优选的具体实施方案中,该粘合剂包括光稳定剂。可以使用任何使体系保持对粘结在具有很长寿命的结构上的底物持久附着力的光稳定剂。优选的光稳定剂是受阻胺光稳定剂。受阻胺光稳定剂通常包括来自 Ciba Geigy 的光稳定剂,例如 TINUVIN™ 144, 正丁基-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)双-(1,2,2,6-四甲基-4-哌啶基)丙二酸酯; TINUVIN™ 622, 具有 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的二甲基琥珀酸酯聚合物; TINUVIN™ 77, 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯; TINUVIN™ 123, 双-(1-辛氧基-2,2,6,6,四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, TINUVIN™ 765, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯; CHIMASSORB™ 944 聚[[6-[1,1,3,3-四甲基-丁基]氨基]-1,3,5-三唑-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]-1,6-二己基[(2,2,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]且来自 Cytec; CYASORB™ UV-500, 1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷 3,3-二羧酸, 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯; CYASORB™ UV-3581, 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-吡咯烷-2,5-二酮)及 CYASORB™ UV-3346, 聚[(6-吗啉-2,4-均三嗪-2,4-二基)][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶]酰胺基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酰胺基]]。更优选的受阻胺光稳定剂包括 TINUVIN™ 123 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯及 TINUVIN™ 765 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)癸二酸酯。可以使用足够量的光稳定剂来提高对底物的粘结耐久性。优选地,光稳定剂的使用量以粘合剂组合物或净底漆的重量计约为 0.1 重量份或更多,更优选的约为 0.2 重量份或更多,及最优选的约为 0.3 重量份或更多。优选地,使用的光稳定剂的量以粘合剂组合物或净底漆的重量计约为 3 重量份或更少,更优选的约为 2 重量份或更少,及最优选的约为 1 重量份或更少。

[0085] 该粘合剂配方可包含本领域技术人员已知的通常用于粘合剂配方的其它添加剂。该粘合剂配方可以配加本领域已知的用于粘合剂组合物的填料。通过添加此材料,可以改性物理性质,例如粘度、流速、流挂及类似性质。然而,为了防止该预聚物的湿敏基团的过早水解,优选在将填料添加至粘合剂组合物前彻底干燥该填料。

[0086] 用于本发明的粘合剂的任选组分包括增强填料。该填料为本领域技术人员所熟知,其包括炭黑、二氧化钛、碳酸钙、表面处理的二氧化硅、氧化钛、热解法二氧化硅及滑石。使用足够量的填料来增加粘合剂的强度并为粘合剂提供触变性质。优选地,该增强填料的使用量约为该粘合剂组合物的 1 重量份或更多,更优选的约为 15 重量份或更多,及最优选的约为 20 重量份或更多。优选地,该增强填料的使用量约为该粘合剂组合物的 40 重量份或更少,更优选的约为 35 重量份或更少,及最优选的约为 33 重量份或更少。

[0087] 其中该粘合剂组合物中的任选材料是粘土。用于本发明的优选粘土包括高岭土、表面处理过的高岭土、煅烧高岭土、硅酸铝及表面处理过的无水硅酸铝。可以任何有利于可泵送粘合剂配方的形式使用该粘土。优选地,粘土的形式为粉末、喷雾干燥球或细磨颗粒。可使用的粘土量约为粘合剂组合物的 0 重量份或更多,更优选的约为 1 重量份或更多,及甚至更优选的约为 6 重量份或更多。优选地,可使用的粘土量约为粘合剂组合物的 20 重量份或更少,及更优选的约为 10 重量份或更少。

[0088] 用于本发明的粘合剂组合物可进一步包括增塑剂以改性流变性质到所需的一致性。此材料优选不含水和惰性基团,且与本粘合剂中的聚合物相容。合适的增塑剂是本领域所熟知的增塑剂,优选的增塑剂包括烷基邻苯二甲酸酯,例如二烷基邻苯二甲酸酯,其中该烷基邻苯二甲酸酯是带有混合的线性 C₇、C₉ 及 C₁₁ 烷基的邻苯二甲酸酯、二异壬基邻苯二甲酸酯、二异十二烷基邻苯二甲酸酯、二异辛基邻苯二甲酸酯或二异丁基邻苯二甲酸酯,部分氢化 terепene, 商品“HB-40”,磷酸三辛酯,环氧增塑剂,甲苯磺酰胺,氯化石蜡,己二酸酯,蓖麻油,甲苯,二甲苯,n- 甲基吡咯烷酮及烷基萘。粘合剂组合物中的增塑剂量使能够得到所需的流变性质,其量足够分散体系中的催化剂和其它组分以得到所需的粘度。此处公开的增塑剂使用量包括在预聚物制备及粘合剂配制过程中添加的增塑剂的量。优选地,粘合剂组合物中使用的增塑剂的使用量以粘合剂组合物的重量计约为 0 重量份或更多,更优选的约为 5 重量份或更多,甚至更优选的约为 10 重量份或更多,最优选的约为 20 重量份或更多。增塑剂的使用量以粘合剂组合物的重量计优选约为 45 重量份或更少,更优选的约为 40 重量份或更少,甚至更优选的约为 30 重量份或更少,最优选的约为 25 重量份或更少。

[0089] 用于本发明的粘合剂组合物还包括用于防止该粘合剂组合物吸水的稳定剂,从而抑制发展及防止本粘合剂配方中能够交联的聚合物的过早交联。其中所述的稳定剂包括烷基烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、丙二酸二乙酯及烷基酚烷基化物。优选所述稳定剂的使用量以粘合剂组合物的总重量计约为 0.1 重量份或更多,优选的约为 0.5 重量份或更多,更优选的约为 0.8 重量份或更多。优选所述稳定剂的使用量以粘合剂组合物的总重量计约为 5.0 重量份或更少,更优选的约为 2.0 重量份或更少,最优选的约为 1.4 重量份或更少。

[0090] 本发明中使用的粘合剂组合物还可包括本领域技术人员已知的粘合增进剂,例如 Mahdi 等人在美国专利 6,828,403(第 11 栏 50 行至第 12 栏 57 行)及 Wu 在美国专利 6,512,033(第 5 栏 38 行至第 6 栏及第 7 栏 35 行)所描述的那些粘合增进剂,两个专利并

入此处作为参考。优选的粘合增进剂是氨基烷氧基硅烷、乙烯基烷氧基硅烷、异氰酸基烷氧基硅烷和异氰酸酯官能化烷氧基硅烷。更优选的其它粘合增进剂包括 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、n-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、三(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰酸酯、乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷。使用足够量的所述其它粘合增进剂以增加粘合剂对玻璃或其它底物表面的附着力,使之达到通过测试搭接剪切强度及对底物粘结的失效模式(failure mode)来测得的所需水平。优选地,粘合增进剂的量以粘合剂的重量计约为 10 重量份或更少;更优选的约为 5 重量份或更少,最优选的约为 2 重量份或更少。优选地,粘合增进剂的量以粘合剂的重量计约为 0.01 重量份或更多;更优选的约为 0.1 重量份或更多,最优选的约为 0.5 重量份或更多。

[0091] 该粘合剂组合物也可包括本领域已知的热稳定剂。其中优选的热稳定剂是烷基取代的酚、亚磷酸盐、癸二酸盐及肉桂酸盐。优选地,热稳定剂的量以粘合剂的重量计约为 5 重量份或更少,更优选的约为 2 重量份或更少,最优选的约为 1.0 重量份或更少。优选地,热稳定剂的量以粘合剂的重量计约为 0.01 重量份或更多;及最优选的约为 0.5 重量份或更多。

[0092] 在另一个优选的具体实施方案中,使用的粘合剂组合物还可包括紫外线吸收剂。可以使用能增加粘合剂对底物粘合耐久性的任何紫外线吸收剂。优选的紫外线吸收剂包括二苯甲酮和苯并三唑。更优选的紫外线吸收剂包括来自 Ciba Geigy 的商品,例如 TINUVINTMP, 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑;TINUVINTM326, 2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基酚;TINUVINTM213 聚(氧-1,2-乙二基), (α , (3-(3-(2H-苯并三唑-2-基))-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)-1-氧丙基)- ω -羟基;聚(氧-1,2-乙二基), (α , (3-(3-(AH-苯并三唑-2-基))-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)-1-氧丙基)- ω -(α , (3-(3-(2H-苯并三唑-2-基))-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)-1-氧丙基);TINUVINTM327, 2-(3,5-二叔丁基-2-羟基酚基)-5-氯苯并三唑;TINUVINTM571, 支化和线性的 2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基酚;TINUVINTM328, 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1,1-二甲基丙基)酚和来自 Cytec 的商品,例如 CYASORBTMUV-9, 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮;CYASORBTMUV-24, 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮;CYASORBTMUV-1164, -[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三唑-2-基]-5-(辛氧基)酚;CYASORBTMUV-2337, 2-(2'-羟基-3'-5'-二-叔戊基苯基)苯并三唑;CYASORBTMUV-2908, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸,十六烷基酯;CYASORBTMUV-5337, 2-(2'-羟基-3'-5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑;CYASORBTMUV-531, 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮;及 CYASORBTMUV-3638, 2,2-(1,4-苯撑)双[4H-3,1-氧氮杂萘-4-酮]。更优选的紫外线吸收剂包括 CYASORBTMUV-531, 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮和 CYASORBTMUV-5712-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基酚,支化和线性。优选地,使用足够量的紫外线吸收剂以增加粘合剂对底物的粘合耐久性。优选地,紫外线吸收剂的使用量以粘合剂组合物的重量计约为 0.1 重量份或更多,更优选的约为 0.2 重量份或更多,最优选的约为 0.3 重量份或更多。优选地,紫外线吸收剂的使用量以粘合剂组合物的重量计约为 3 重量份或更少,更优选的约为 2 重量份或更少,最优选的约为 1 重量份或更少。

[0093] 对于配制粘合剂组合物,如需要,可以将一种或多种预聚物和含化合物的硅烷,优选与弹性体组合物中使用的现有技术中已有的填料和添加剂组合使用。通过添加这些材料,能够改进物理性质,例如粘度、流速、流挂和类似性质。然而,为了防止聚合物上湿敏基团的过早水解,应在混合前彻底干燥填料。

[0094] 在本发明使用的粘合剂组合物中,可以使用在粘合剂组合物中常用的其它组分。所述的材料是本领域技术人员所熟知的,可包括抗氧化剂。

[0095] 一般将玻璃或涂层塑料(例如窗户)粘结到底物上的方法包括把粘合剂沿着将玻璃或涂层塑料粘结在结构上的部分应用在玻璃或涂层塑料的表面,该结构上涂覆了本发明的组合物。然后将粘合剂与第二个底物接触,以致将粘合剂放在玻璃或涂层塑料与第二个底物之间。使粘合剂固化以在玻璃或涂层塑料与底物之间形成持久的粘结。在一个优选的具体实施方案中,一个底物是带有耐磨损涂料(涂层塑料)的玻璃或涂层塑料,另一个底物是可任选油漆的塑料、金属、玻璃纤维或复合材料底物(例如固化的片状模塑料)。该方法尤其是对涂有耐酸油漆的底物有效。通常在环境湿度的环境温度下应用该粘合剂。暴露在环境湿度下足够导致本粘合剂的固化。通过传统的加热或微波加热方法来加热该固化粘合剂可进一步加速固化。带有耐磨损涂料的涂覆塑料可以是任何透明的塑料,例如聚碳酸酯、丙烯酸、氢化聚苯乙烯或具有超过 50% 苯乙烯含量的氢化苯乙烯共轭二烯嵌段聚合物。所述的耐磨损涂料可包括任何耐磨损的涂料,例如聚硅氧烷涂料。优选地,该涂料具有紫外色素线嵌段添加剂。

[0096] 在本发明的另一个具体实施方案中,本发明的透明组合物可以作为透明耐磨损涂料应用在透明塑料底物上。该涂料不应包含在固化时引起涂层混浊的颜料。因此,具有本发明固化涂层的透明塑料底物可以用作结构中的窗户。该涂层对透明塑料提供了抗磨损性。透明涂层可以包含已知的紫外色素线嵌段添加剂。此后,可将本发明中含有会引起混浊的颜料的涂料应用于窗户周边的涂层塑料窗户的表面上。

[0097] 在另一个具体实施方案中,该粘合剂可以是根据需要固化的粘合剂,其包括具有官能团的柔性主链,还包括该粘合剂的封装的固化剂。美国专利 6,355,127 公开了所述的粘合剂,相关部分并入此处作为参考。可以在远离将窗户安装到结构上的时间和地点应用根据需要固化的粘合剂。典型地,只是在将窗户与结构接触前,将该粘合剂暴露至引起封装的固化剂释放并开始粘合剂固化的条件下。通常通过将粘合剂加热至熔化封装剂和释放固化剂来完成,因此粘合剂开始固化。在另一个具体实施方案中,该粘合剂可以是含有结晶聚酯的慢速固化的聚氨酯粘合剂。在将窗户粘结到结构上之前,加热该粘合剂以给予其热熔融性质并在冷却后提供快速的湿强度(green strength)。可以将该粘合剂从远处运至窗户将要与结构接触的地点。

[0098] 在另一个具体实施方案中,本发明是一种具有涂覆了本发明的固化涂料组合物的玻璃或耐磨损涂层塑料的结构,该结构通过粘合剂粘结到结构上。所述的玻璃或涂层塑料优选为窗户,所述结构优选为汽车或建筑物。图 3 显示了结构与窗户之间粘结的台阶截面。该图显示了玻璃(10)和有机玻璃料(11)。与有机玻璃料(11)相邻的是粘合剂(12)及其相连的结构法兰(13)。图 4 显示了现有技术粘结方法的截面。玻璃(10)、陶瓷的釉质玻璃料(14)、透明的底漆层(15)、遮黑底漆(16)、粘合剂(12)和法兰(13)如图所示。

[0099] 在另一个具体实施方案中,所述结构为汽车。图 5 显示了具有粘结到汽车上的玻

璃的汽车。汽车 (21) 显示具有在周边带玻璃料 (23) 的挡风玻璃 (22)。还显示了在 quarter 玻璃周围具有玻璃料 (26) 的粘结的 quarter 玻璃 (25)。还显示了在背光源 (27) 周围具有玻璃料 (28) 的背光源 (27)。

[0100] 一般通过下面的方法将窗户放在结构中。该方法由窗户开始,所述窗户具有沉积在窗户周边的玻璃的本组合物的涂料,其中组合物已固化。所述的窗户在窗户周边具有本发明的涂料,在窗户的周边将此处所描述的胶圈 (adhesive bead) 应用于涂层上。因此使沉积有粘合剂的窗户与窗户法兰接触,粘合剂置于窗户和结构之间。使粘合剂固化。在车辆中,可以使用本发明的涂料及体系来粘结 quarter 玻璃、挡风玻璃、背光源和天窗。

[0101] 参考聚氨酯预聚物,根据 Wu 的美国专利 6,512,033 (第 11 栏,3-29 行,) 和 Bhat 的美国专利 5,922,809 (第 12 栏 65 行至第 13 栏 26 行) 来测定平均异氰酸酯官能度和分子量,此两个专利并入此处作为参考。

[0102] 可以使用本发明的组合物来修理有缺陷或损坏的涂料或玻璃料。所述涂料可以是有机涂料、无机涂料或其混合物。可以将本发明的组合物应用于涂层损坏或有缺陷的部分,并置于固化条件下。例如,使用本发明的涂料可以修复窗户周边损坏的陶瓷釉质。利用本发明的组合物能够匹配修复的涂层的颜色。

[0103] 本组合物可以用于任何要求在玻璃或透明塑料上使用涂料的应用中;例如,建筑运输车辆、家具、家电、容器(饮料及家居用品)及类似物。

[0104] 此处使用的重量份参考含 100 重量份的组合物。

具体实施方式

[0105] 下面包括的实施例仅用于解释说明的目的,并不用于限制本发明的范围。除非另有说明,所有的份及百分比均以重量计。

[0106] 实施例 1-9

[0107] 下面描述了几种配制的本发明的涂料配方。

[0108] 将下述组分添加至 Max 60 杯中,并速混 30 分钟以保证抑制剂和分散剂完全溶解,及用树脂浸湿颜料和填料。

[0109] 表 1

[0110]

实施例	1 至 7	1 至 7	8	8	9	9
组分	克	重量%	克	重量%	克	重量%
丙烯酸异冰 片酯	24.600	16.400	11.480	16.4	11.165	15.950
二丙烯酸三 丙二醇酯	12.225	8.150	5.705	8.150	5.705	8.150
丙烯酸	8.940	5.960	4.172	5.960	4.172	5.960
丙烯酸酯化 聚硅氧烷 ¹	0.600	0.400	0.280	0.400	0.280	0.400
抑制剂 ²	0.750	0.500	0.350	0.500	0.350	0.500
分散剂 ³	0.675	0.450			0.630	0.900
聚氨酯丙烯 酸酯 ⁴	42.960	28.640	20.048	28.60	20.048	28.640
炭黑 ⁵	6.750	4.500	3.150	4.500	3.150	4.500
氧化铝 ⁶	52.500	35.000	24.500	35.000	24.500	35.000
总和	150.000	100.000	70.000	100.00	70.000	100.00

[0111] 1. 来自 Tego Chemie (Degussa) 的 TEGO RAD™2100 丙烯酸酯化聚硅氧烷添加剂。

[0112] 2. 来自 Rahn 的 ADDITIVE™01-468 自由基聚合抑制剂。

[0113] 3. 来自 Avecia 的 SOLSPERSE™32000 聚合酰胺超分散剂。

[0114] 4. 来自 Sartomer 的 CN™985B88 聚氨酯丙烯酸酯, 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、三丙烯酸酯和丙烯酸己二醇酯的掺合物。

[0115] 5. 来自 Cabot 的 MOGUL™E 炭黑。

[0116] 6. 来自 Baikowski-Malakoff 的 RC-LS DBM α 氧化铝粉末。

[0117] 速混之后, 将该配方和 8mm 的氧化镁稳定的氧化锆研磨介质添加至一个 8 盎司 (237 毫升) 的塑料 NALGENE™ 研磨瓶中。将该混合物球磨 24 小时。添加研磨介质, 以使其仅占该配方的 1/3 至 1/2。将该混合物球磨 24 小时。球磨后, 添加其它的组分, 如下所示。

[0118] 表 2

[0119]

实施例	1,6	1,6	2-5,7	8	8	2-5,7	8	9	9
组分	克	重量 %	克	重量 %	克	重量 %	克	重量 %	克
球磨的配 方	15	86.21	14.6505	84.20	15	86.21	10	86.21	86.21
光引发剂	0.9	5.17	0.9	5.17	0.9	5.17	0.6	5.17	5.17
粘合增进 剂	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.62	1	8.62	8.62
添加剂 Ex 2-5 及 7	-	-	0.3495	2.01	-	-	-	-	-
总和	17.4	100.0	17.4	100.00	17.4	100.00	11.6	100.00	100.00

[0120] 在下面的步骤中添加表2中添加的组分。添加来自Ciba Geigy的IRGACURE™379 α 氨基酮光引发剂,并在搅拌板上至少混合一个小时。然后添加来自GE Silicones的SILQUEST™A1170 粘合增进剂(双-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺),并在搅拌板上至少混合一个小时。然后对于实施例2至5及7中的每个实施例,添加特定的添加剂,并在搅拌

板上至少混合一个小时。实施例 2 的添加剂是 SILQUEST™A-Link 35 丙基三甲氧基异氰酸根硅烷；实施例 3 的添加剂是来自 Kowa/San Esters 的 KARENZ™MOI 异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯；实施例 4 的添加剂是来自 DuPont 的 TYZOR™TnBT 的钛酸酯；实施例 5 的添加剂是原硅酸四乙酯；及实施例 7 的添加剂是来自 Ciba 的 TINUVIN™123 受阻胺光稳定剂。在实施例 6 中,用来自 Lambson/Aceto Corporation 的 SPEEDCURE™3040 专有掺和物光引发剂替换 IRGACURE™379 光引发剂。

[0121] 利用 15 号刮漆棒将涂料应用于玻璃的锡边上,并用 600 瓦 / 英寸 Fusion D 灯泡来固化,1.5 英寸 (3.8 厘米) lamp-to-part distance (LPD),10fpm,1 合格。玻璃的锡边是在荧光紫外灯下发蓝光的边。

[0122] 用三种不同的粘合剂配方来测试样品,这三种粘合剂配方是 BETASEAL™15625 异氰酸酯官能化的粘合剂 (以下简称粘合剂 1)、BETASEAL™15630 异氰酸酯和硅烷官能化粘合剂 (以下简称粘合剂 2) 和 BETASEAL™61355 异氰酸酯官能化粘合剂 (以下简称粘合剂 3)。根据下面描述的 QKA 试验来制备样品。应用粘合剂后,在做 QKA 试验之前,将应用有粘合剂的涂覆玻璃板暴露在不同的环境条件下。在 23℃ 及 50% 相对湿度 (RH) 下固化 7 天后 (条件 1);在 90℃ 下固化 14 天 (条件 2);在 90℃ 下固化 4 周 (条件 3);在 38℃ 及 100% 相对湿度 (RH) 下固化 14 天 (条件 4);在 38℃ 及 100% 相对湿度 (RH) 下固化 4 周 (条件 5);在 23℃ 及 50% 相对湿度 (RH) 下固化 7 天,然后在 90℃ 的水浴中固化 1 天、2 天、5 天和 6 天 (条件 6);将涂覆的样品 (无粘合剂) 加热 31 天至置于 90℃ 的水浴中 30 天 (条件 7);暴露在 30℃ 及 80% 相对湿度下 30 天 (条件 8),然后置于 90℃ 的水浴中 1 至 5 天 (条件 9),描述粘合剂暴露的条件。在 23℃ 及 50% 相对湿度 (RH) 下经过 7 天固化后,也将样品置于 1,000 (条件 10) 小时和 2,000 (条件 11) 小时的老化试验机的条件下。结果汇制在表 3 中。CF 意思指内聚破坏 (cohesive failure),胶圈沿卷边被撕裂。AF 意思指附着破坏 (adhesive failure),其中粘合剂与底物之间的粘结断裂,粘合剂从表面剥离脱落。在表 2 中,所列的百分比指涂料脱离的百分比。

[0123] 表 3

[0124]

条件	实施例 /- 粘合剂	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	1	100CF	100CF	OCF	OCF	OCF	100CF	OCF	100CF	100CF
4	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
5	1	OCF	OCF	OCF	OCF	OCF	100CF	OCF	OCF	100CF
5	2	100CF	100CF	100CF	50CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
5	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
6.1 天	1	20-30CF	100CF	100CF	70CF, 30PF	100CF	100CF	OCF	80CF, 20AF	100CF

[0125] [0125]

天										
6.1 天	2	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF	OCF	100CF	100CF
6.1 天	3	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF	OCF	100CF	100CF
6.2 天	1	OCF	OCF	OCF	OCF	OCF	70-80CF		OCF	OCF

6,2 天	2	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF		100CF	100CF
6,2 天	3	100CF	100CF	100CF	50CF 50PF	100CF	100CF		100CF	100CF
6,5 天	1						OCF			
6,5 天	2	90CF, 10AF	100CF	涂层剥离	90CF, 10PF	100CF	100CF		100CF	20CF
6,5 天	3	90CF, 10AF	100CF	涂层剥离	50CF, 50PF	100CF	100CF		100CF	100CF
6,6	1									

[0126]

天										
6,6 天	2	90CF, 10AF	90CF, 10AF		100CF	90CF	100CF		100CF	OCF
6,6 天	3	90CF, 10AF	90CF, 10AF		100CF	90CF	100CF		100CF	OCF
7,2 天	无	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好
7,3 天	无	涂层好	涂层好		5%	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好	涂层好
7,6 天	无	涂层好	涂层好		10%	涂层好	5%	涂层好	涂层好	5%
7,7 天	无	5%	涂层好		15%	涂层好	5%	涂层好	涂层好	15%
7,10 天	无	5%	涂层好		40%	10%	5%	涂层好	涂层好	15%
7,13 天	无	5%	10%		100%	10%	5%	涂层好	涂层好	50-60%
7,17 天	无	5%	15%			10%	5%	涂层好	5%	

[0127]

天										
7,20 天	无	5%	25%			10%	5%	涂层好	5%	
7,24 天	无	5%	50%			10%	5%	涂层好	5%	
7,27 天	无	5%				10%	5%	涂层好	5%	
7,34 天	无	5%				10%	5%	涂层好	5%	
8	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
8	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
8	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
9,1 天	1	30CF, 70AF	100CF	20CF	50CF, 50PF	40CF, 60AF	100CF	OCF	30CF, 70AF	100CF
9,1 天	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	100CF	100CF
9,1 天	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	100CF	100CF

[0128]

9,2 天	1	OCF	1@OCF, 1@80CF	OCF	30CF, 70PF	OCF	100CF	OCF	100CF	OCF	OCF	90CF, 10AF
9,2 天	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	100CF	OCF	100CF	100CF
9,2 天	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	100CF	OCF	100CF	100CF
9,3 天	1		OCF	100CF	OCF		OCF		OCF		OCF	
9,3 天	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF		100CF	100CF
9,3 天	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF		100CF	100CF
9,4 天	1											
9,4 天	2	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF	100CF	100CF		100CF	80CF, 20PF
9,4 天	3	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF	100CF	100CF		100CF	60CF, 40PF

[0129]

9,5 天	1									
9,5 天	2	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF		100CF	80CF, 20PF
9,5 天	3	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF		100CF	60CF, 40PF
10	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	

10	2	AF ;1@2 OCF, 80AF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	
10	3	70AF ;1 @50CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	
11	1	100CF	OCF	OCF	100CF	100CF	1@80CF	100CF	OCF	100CF
11	2	100CF	OCF	1@10CF	100CF	100CF	1@40CF, 1@OCF	100CF	OCF	100CF
11	3	100CF	OCF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF	100CF

[0130] [0130] 快刀 (Quick Knife Adhesion) (QKA) 试验

[0131] 在该试验中,当粘合剂回流时,用快刀在粘合剂/底物的界面上刻线。列出作为内聚破坏百分比的结果(在聚氨酯粘合剂内的失效),所需要的结果为 100% CF(内聚破坏)。替代的失效模式是为粘合剂对底物表面粘结的失败的附着破坏。

[0132] 实施例 10

[0133] 使用下述的组分添加顺序:丙烯酸异冰片酯 (GENOMER™ 1121, Rahn); 12.70 克, 二丙烯酸三丙二醇酯 (TRPGDA™, UCB), 6.00 克, 丙烯酸(来自 Acros Organics), 5.34 克, 原硅酸四乙酯 (SILBOND™ pure, SILBOND), 5.00 克, 聚醚改性的聚二甲基硅氧烷 (BYK™UV3510, BYK-Chemie), 0.36 克, 聚合反应抑制剂 (ADDITIVE™01-468, Rahn), 0.50 克, 聚合物分散剂 (SOLSPERSE™ 32000, Avecia), 2.20 克, 及脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物 (CN™985B88, Sartomer), 21.10 克。将组分从 Flack Tek 添加至“Max60 杯”中,然后使用 Hauschild 速混机 (DAC 150FVZ-K) 以 1000 至 1500 转/分钟 (RPM) 速混 4 分钟。再重复该混合过程另外 4 分钟以保证均匀的配方。然后将该均匀的配方倾倒入一个 8 盎司 (237 毫升) 的塑料 NALGENE™ 瓶,然后加入 11.00 克炭黑颜料 (MOGUL™E, Cabot) 和 32.02 克氧化铝 (RCLSDBM, Baikowski-Malakoff)。用一个木制压舌板手动搅拌该液体树脂配方、炭黑和氧化铝,以利用树脂将颜料/填料浸湿。然后将 100 克圆柱形的氧化镁稳定的氧化锆研磨(研磨)介质(直径等于 88 毫米,高等于 8 毫米)添加至 NALGENE™ 瓶中。将包含所有上述提到的组分的 NALGENE™ 瓶放置在调节盘设为 50 的辊磨上,研磨过夜(12 至 20 小时)以破碎任何固体聚集体,并在液体树脂中适当地分散颜料/填料。研磨后,将 20 克球磨的配方添加至 1 盎司 (30ml) 的玻璃瓶中,然后添加 0.4 克 α 羟基酮光引发剂 (IRGACURE™ 184, Ciba)、0.8 克 α 氨基酮光引发剂 (IRGACURE™ 369, Ciba) 和 0.1 克单酰基氧化膦光引发剂 (LUCIRIN™TPO, BASF)。在磁搅拌板上利用搅拌棒混合至少 1 小时以溶解固体光引发剂。然后添加 2 克双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 (SILQUEST™A-1170, GE Silicones)。在搅拌板上混合该混合物约 1.5 小时。得到的组合物在最终的重量百分比中含所列的组分。

[0134] 表 4

[0135]

组分	重量%
丙烯酸异冰片酯	11.33
二丙烯酸三丙二醇酯	5.35
丙烯酸	4.76
原硅酸四乙酯	4.46
聚醚改性的聚二甲基硅氧烷	0.32
聚合反应增进剂 (ADDITIVE™01-468, Rahn)	0.45
聚合物分散剂 (SOLSPERSE™32000, Avecia)	1.96
脂族聚氨酯丙烯酸酯 (CN™985B88, Sartomer)	18.82
炭黑颜料 (MOGUL™E, Cabot)	9.81
氧化铝 (RC LS DBM, Baikowski- Malakoff)	28.56
α 羟基酮光引发剂 (IRGACURE™ 184, Ciba)	1.72
α 氨基酮光引发剂 (IRGACURE™369, Ciba)	3.43

单酰基氧化磷光引发剂 (LUCIRIN™ TPO, BASF)	0.43
双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺	8.58

[0136] 在应用涂料前,用浸有异丙醇的棉花清洗来自 Cat-I Manufacturing(4 英寸(10.2 厘米)×4 英寸(10.2 厘米)×5 毫米厚))的钠钙浮法玻璃(Soda lime float glass)底物以擦去任何表面的污染物。在清洗玻璃底物后,用 10 号绕线式刮漆棒将涂料组合物应用在玻璃底物的“锡边”上,以产生约 10 微米(0.01 毫米)厚的干燥膜涂层。经过 1 分钟的接触时间后,在空气中紫外固化该涂层至少 10 秒钟,使用 600 瓦/英寸(2.54 厘米) Fusion D 灯泡(Fusion UV 系统)在 1.5 英寸(3.8 厘米)的 lamp-to-part 距离下,以 10 英尺(3 米)/分钟的速度通过一次。利用 EIT, Inc. 的 Power Puck 照度计测试具体的辐照度和用量条件。

[0137] 表 5

[0138]

UVA 辐照度 = 3730mW/cm ² , UVA 量 = 3835mJ/cm ²	UVA-320-390nm
UVB 辐照度 = 1136mW/cm ² , UVB 量 = 1161mJ/cm ²	UVB = 280-320nm
UVC 辐照度 = 67mW/cm ² , UVC 量 = 65mJ/cm ²	UVC = 250-260nm
UVV 辐照度 = 2319mW/cm ² , UVV 量 = 2352mJ/cm ²	UVV = 395-445nm

[0139] 在紫外固化后,涂层是硬的并耐刮痕。

[0140] 涂层试验

[0141] 在紫外固化后 24 小时,对涂覆的玻璃样品进行下面的试验:

[0142] 利用显微灰化法来测试广义硬度、维克斯硬度和涂层的模量;根据 ASTM D3363,利用铅笔硬度法来测试铅笔硬度;利用 ASTM D3359 的划格/胶带剥离密着力试验来评估涂层的初始干燥密着力,使用 100℃沸水浸渍评估涂层的耐水性,利用钢丝棉来评估涂层的抗磨损性,以及利用透光率来评估涂层的不透光性。

[0143] 结果

[0144] 广义硬度 = 258.31N/mm²

[0145] 维克斯硬度 -19.60

[0146] 模量 = 10.02GPa

[0147] 铅笔硬度 ≥ 5H

[0148] 划格/胶带剥离密着力 = 合格

[0149] 100℃沸水浸水 = 6 天后不脱层

[0150] 钢丝棉 = 轻微的刮痕和磨光

[0151] 透过率 = 0.31%

[0152] 实施例 11-15

[0153] 将所列的组分添加至 Max 100 杯中,速混约 5 分钟以保证抑制剂和分散剂完全溶解,然后添加炭黑至 Max 100 杯中。

[0154] 表 6

[0155]

组分	克	重量%
丙烯酸异冰片酯	22.960	16.400
二丙烯酸三丙二醇酯	11.410	8.150
丙烯酸	8.344	5.960

丙烯酸酯化聚硅氧烷 ¹	0.560	0.400
抑制剂 ²	0.700	0.500
分散剂 ³	0.630	0.450
聚氨酯丙烯酸酯 ⁴	40.096	28.640
炭黑 ⁵	6.300	4.500
氧化铝 ⁶	49.000	35.000
总和	140.000	100.000

[0156] 1. TEGO RADTM2100

[0157] 2. 来自 Rahn 的 ADDITIVETM01-468 抑制剂

[0158] 3. 来自 Avecia 的 SOLSPERSETM32000 的分散剂

[0159] 4. 来自 Sartomer 的 CNTM985B88

[0160] 5. 来自 Cabot 的 MOGULTME 炭黑

[0161] 6. RC-LS DBMTM 氧化铝 (未处理)

[0162] 在 Max 60 杯中速混该混合物以保证炭黑充分的分散。速混后,将全部的该配方添加至 8 盎司 (237 毫升) 的塑料 NALGENETM 研磨瓶中,并将下述组分添加至 NALGENETM 瓶中。将该配方球磨 24 小时。

[0163] 对于实施例 11 至 14,将所列的组分添加至上述的基础配方中,如实施例 1 至 9 所述的那样进行混合,除了在添加 TINUVINTM123 后及添加 SILQUESTTMA-1170 前,在搅拌板上混合该混合物约 1 小时。

[0164] 表 7

[0165]

实施例	11	11	12	12	13	13	14	14
组分	克	重量%						
球磨的配方	14.6505	84.20	15	86.21	14.65	84.20	14.48	83.2
光引发剂 17	0.9	5.17						
光引发剂 28			0.9	5.17	0.9	5.17	0.9	5.17
来自 Ciba 的 TINUVIN TM 123							0.17	1.0
粘合增进剂 ⁹	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.6
	0.3495	2.01			0.35		0.35	2.0
总和	17.4	100.00	17.4	100.00	17.4	100.00	17.4	100

[0166] 7. 来自 Ciba Geigy 的 IRGACURETM379 光引发剂

[0167] 8. 来自 Aceto/Lambson 的 SPEEDCURETM3040 光引发剂

[0168] 9. SILQUESTTMA-1170 粘合增进剂

[0169] 10. SILQUESTTMA-Link35 丙基三甲氧基异氰酸根硅烷

[0170] 利用 15 号 DB 棒将涂料应用于玻璃的锡边上,并用 D 灯泡进行紫外固化,1.5 英寸 (3.8 厘米) LPD,10 英尺 / 分钟 (3 米 / 分钟),1 通过。

[0171] 实施例 15

[0172] 对于实施例 15,将下述的组分添加至用于实施例 11-14 的基础配方中,并如所述的那样进行混合。将前 6 种组分添加至 Max 60 杯中,速混约 30 分钟以保证抑制剂和分散剂完全溶解,然后添加炭黑至 Max100 杯中。在 Max 60 杯中速混该混合物以保证炭黑充分的分散。速混后,将该配方添加至 8 盎司 (237 毫升) 的塑料 NALGENETM 研磨瓶中,并将氧化铝添加至 NALGENETM 瓶中。将该配方球磨 24 小时。

[0173] 表 8

[0174]

组分	克	重量%
丙烯酸异冰片酯	13.120	16.400
TPGDA 二丙烯酸三丙二醇酯	6.520	8.150
丙烯酸酯化聚硅氧烷 ¹	0.320	0.400
抑制剂 ²	0.400	0.500
分散剂 ³	0.360	0.450

[0175]

聚氨酯丙烯酸酯 ⁴	22.912	28.640
炭黑 ⁵	3.600	4.500
氧化铝 ⁶	28.000	35.000
总和	80.000	100.00

[0176] 球磨后,再加入下面所列的光引发剂、硅烷和丙烯酸,并像实施例 1-9 中所述进行操作。

[0177] 表 9

[0178]

组分	克	重量%
上面的球磨配方	14.106	81.07
光引发剂 ⁷	0.9	5.17
粘合增进剂 ⁹	1.5	8.62
丙烯酸	0.894	5.14
总和	17.4	100.00

[0179] 利用 15 号 DB 棒将涂料应用于玻璃的锡边上,并用 D 灯泡进行紫外固化,1.5 英寸(3.8 厘米)LPD,10 英尺/分钟(3 米/分钟),1 通过。

[0180] 如实施例 1-9 所述的那样进行快刀密着力和老化试验机试验。结果汇编在表 10 和 11 中。条件 12 是将粘合剂暴露于 90℃的烘箱中 30 天。条件 13 是在 38℃及 100%相对湿度下于烘箱中放置 30 天。

[0181] 表 10

[0182]

条件	实施例	11	14	13	15	16
1	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	1	OCF	1@OCF,	90CF,	1@20CF,	OCF

[0183]

			1@10CF, 90AF	10AF	80AF ; 1@80CF, 20AF	
4	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
13	1			OCF	OCF	
13	2	OCF	OCF	OCF	100CF	OCF
13	3	100CF	100CF	100CF	100CF	OCF

[0184]
[0185]

表 11 1000Hrs WOM

实施 例	粘 合 剂	样品 1 psi (kPa)	样品 2 psi (kPa)	样品 3 psi (kPa)	AVG psi (kPa)	MOF
11	1	544 (3751)	737 (5081)	549 (3785)	610 (4206)	100CF
11	2	700 (4826)	861 (5936)	642 (4426)	734 (3937)	100CF
11	3	581 (4006)	619 (4268)	511 (3523)	571 (5061)	100CF
14	1	533 (3675)	553 (3813)	445 (3068)	510 (3516)	100CF
14	2	611 (4213)	563 (3882)	498 (3434)	557 (3840)	100CF
14	3	540 (3723)	464 (3199)	482 (3323)	495 (3413)	100CF
13	1	638 (4399)	601 (4144)	470 (3241)	569 (3923)	100CF
13	2	551 (3799)	566 (3902)	536 (3696)	551 (3799)	100CF
13	3	602 (4151)	560 (3861)	578 (3985)	580 (3999)	100CF
12	1	459 (3165)	621 (4282)	557 (3840)	546 (3765)	100CF
12	2	632 (4357)	688 (4744)	594 (4095)	638 (4399)	100CF
12	3	529 (3647)	627 (4323)	453 (3123)	536 (3696)	100CF
15	1	466 (3213)	801 (5523)	490 (3378)	586 (4040)	100CF
15	2	563 (3882)	645 (4447)	645 (4447)	618 (4261)	100CF
15	3	531 (3661)	631 (4351)	356 (2455)	506 (3489)	100CF

[0186] 表 12 2000Hrs WOM
[0187]

实施 例	粘 合 剂	样品 1 Psi (kPa)	样品 1 Psi (kPa)	样品 1 Psi (kPa)	平均值 Psi (kPa)	MOF
14	3	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	对玻璃边 OCF

13	3	268 (1848)	487 (3358)	504 (3475)	420 (2896)	对 e-coat 100CF/ 对玻
----	---	------------	------------	------------	------------	--------------------

[0188]

						璃边 OCF
12	3	533 (3675)	600 (4137)	513 (3537)	549 (3785)	100CF
15	1	530 (3654)	578 (3985)	566 (3902)	558 (3847)	100CF
15	2	563 (3882)	601 (4144)	562 (3875)	575 (3964)	100CF
12	1	647 (4461)	460 (3172)	730 (5033)	612 (4220)	对玻璃边 OCF / 对 e-coat 100CF
13	2	36 (248)	206 (1420)	260 (1793)	167 (1151)	对玻璃边 OCF / 对 e-coat 100CF
11	3	197 (1358)	543 (3743)	694 (4785)	478 (3296)	100CF 样品 2 和 3, 样品 1 对玻璃 OCF / 对 e-coat 100CF
15	3	139 (958)	110 (758)	109 (752)	119 (820)	对玻璃 OCF/ 对 e-coat 100CF
16	2	139 (958)	114 (786)	192 (1324)	148 (1020)	对玻璃 OCF 30% PF/ 对 e-coat 100CF
16	1	407 (2806)	306 (2110)	874 (6026)	529 (3647)	对玻璃 OCF 30% PF/ 对 e-coat 100CF (样品 1 和 2); 100CF 样 品 3
13	1	190 (1310)	197 (1358)	202 (1393)	196 (1351)	80% PF, 20 AF, 样品 1; 20% PF, 80AF, 样品 2; 100AF 样品 3
12	2	103 (710)	78 (538)	96 (662)	92 (634)	100AF
14	2	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	100PF 样品 1; 100PF, 样 品 1 和 2

[0189]

11	1	367 (1841)	293 (2020)	299 (2062)	319 (2199)	100AF
14	1	240 (1655)	122 (841)	120 (827)	161 (1110)	100AF
16	3	109 (752)	71 (490)	97 (669)	92 (634)	100AF
11	2	253 (1744)	257 (1772)	239 (1648)	250 (1724)	100CF 样品 1 和样品 2; 样品 100AF

[0190] 制备下述中间体用于实施例 16 至 38 中。

[0191] 炭黑分散体的制备

[0192] 在制备炭黑分散体之前,在烘箱中于 200 °C 下至少干燥炭黑粉末 (MOGUL™E, Cabot) 2 天以除去任何吸收的水分。制备炭黑分散体 (总共 44 克): 通过首先将 1.32 克季铵盐分散剂 (VARIQUAT™CC-42NS, 来自 Degussa 的二乙基 polyoxy 甲基氯化铵) 添加至 20.68 克丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯单体 (SR 9003, Sartomer), 并在 FlackTekSpeedMixer™ (型号 DAC 150FV-K, FlackTek Inc.) 中, 利用 Max 60 杯以 2,500 转 / 分钟混合 3 分钟。分散剂溶解后, 将 22 克干燥的炭黑粉末添加至上述的溶液中, 再以 2,000 转 / 分钟混合 5 分钟。组分的浓度为: 丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯 SR™9003, Sartomer (47 %); 季铵盐分散剂 VARIQUAT™CC-42NS, Degussa (3 %) 和干燥的炭黑粉末 (MOGUL™E. Cabot) (50 %)。

[0193] 速混后, 将上述溶液转移至一个 125 毫升的 Nalgene 瓶中, 并添加 60 克氧化钨稳定的氧化锆研磨珠 (几何球形, d = 5 毫米), 及在联合罐磨机上以 30 转 / 分钟研磨至少 3 天以破碎任何固体聚集体和将颜料适当地分散在单体中。研磨后, 利用细度计来检测分散的质量以保证细度水平至少为赫格曼细度 ≥ 7 (即所有粒径小于 10 微米)。

[0194] 氧化铝分散体的制备

[0195] 在制备氧化铝分散体之前, 在烘箱中于 200 °C 下至少干燥氧化铝粉末 (RC LS DBM, Baikowski-Malakoff) 2 天以除去任何吸收的水分。制备氧化铝分散体 (总共 64 克): 通过首先将 0.50 克磷酸酯分散剂 (RHODAFAC™RS-610, Rhodia) 添加至 13.58 克丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯单体 (SR™9003, Sartomer), 并在 FlackTek SpeedMixer™ (型号 DAC 150FV-K, FlackTek Inc.) 中, 利用 Max 60 杯以 2,500 转 / 分钟混合 3 分钟。分散剂完全混合后, 将 49.92 克干燥的氧化铝粉末添加至上述的溶液中, 再以 2,500 转 / 分钟混合 5 分钟。组分的浓度为: 丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯 SR™9003, Sartomer (21.22 重量 %); 磷酸酯分散剂 (RHODAFAC™RS-610, Rhodia) (0.78 重量 %) 和氧化铝粉末 (RC LS DBM, 200 °C 干燥的 Baikowski-Malakoff), (78 重量 %)。

[0196] 速混后, 将上述溶液转移至一个 125 毫升的 Nalgene 瓶中, 并添加 60 克氧化钨稳

定的氧化锆研磨珠（几何球形， $d = 5$ 毫米），在联合罐磨机（U. S. Stoneware）上以 30 转 / 分钟研磨至少 3 天以破碎任何固体聚集体和将填料适当地分散在单体中。研磨后，利用细度计来检测分散的质量以保证细度水平至少为赫格曼细度 ≥ 7 （即所有粒径小于 10 微米）。

[0197] 聚乙烯分散体的制备

[0198] 制备聚乙烯分散体（总共 20 克）：通过将 10 克聚乙烯粉末（S-395N1, Shamrock Technologies）添加至 10 克丙烯酸异冰片酯单体（SRTM506D, Sartomer）中，并在 FlackTek SpeedMixerTM（型号 DAC150FV-K, FlackTek Inc.）中，利用 Max 60 杯以 3,000 转 / 分钟混合 5 分钟。组分的浓度为：丙烯酸异冰片酯（SRTM506D, Sartomer）（50 重量%）和聚乙烯粉末（S-395N1TM, (50 重量%），ShamrockTechnologies）。

[0199] 迈克尔（Michael）加合物粘合增进剂的制备

[0200] 制备迈克尔加合物：通过将 0.03 摩尔双（3-（三甲氧基甲硅烷基）丙基）胺，SILQUESTTMA-1170, GE Silicines；或双（3-（三乙氧基甲硅烷基）丙基）胺，DYNASYLANTM1122, Degussa 添加至玻璃瓶中 0.03 摩尔的丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯单体（SRTM 9003, Sartomer）中，并用涡旋搅拌机混合 1 分钟。在 55℃ 下加热得到的溶液至少 3 天，以完成反应及将氨基硅烷接枝到丙烯酸酯上。利用 C-13NMR 和 GC-MS 来证明结果得到的迈克尔加成产物。利用双（3-（三甲氧基甲硅烷基）丙基）胺制备加合物 1，以及利用双（3-（三乙氧基甲硅烷基）丙基）胺制备加合物 2。

[0201] 实施例 16

[0202] UV FRIT 玻璃料组合物的制备

[0203] 在 FlackTek SpeedMixerTM（型号 DAC 150FV-K, FlackTek Inc.）中，利用 Max 60 杯以 3,000 转 / 分钟混合上述中间体 5 分钟来制备最终的涂料组合物（50 克）。添加剩余的组分，并反复速混直至得到均匀的配方。表 13 中描述了具体的组分和浓度：

[0204] 表 13

[0205]

组分	克	重量%
炭黑分散体	4.0000	8
氧化铝分散体	19.0000	38
乙烯基三甲氧基硅烷 ¹⁰	0.5000	1
PTZ 噻吩嗪抑制剂	0.0500	0.1
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
加合物 ¹	3.7500	7.5
加合物 ²	3.7500	7.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
湿润剂 ¹¹	0.0500	0.1
聚硅氧烷消泡剂 ¹²	0.1500	0.3
氧化膦光抑制剂 ¹³	2.5000	5
二苯甲酮光抑制剂掺和物 ¹⁴	1.5000	3
苯乙烯分散体（IBOA 中 50%） ¹⁵	2.5000	5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙氧基化三丙烯酸甘油酯 ¹⁶	2.5000	5
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯低聚物 ⁴	7.5000	15
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟两次		
丙烯酸	2.2500	4.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		

总和	50.0000	100
----	---------	-----

[0206] 10. 来自 Dow Corning, 名称为 Z-6300。

[0207] 11. 来自 BYK Chemie 的 BYK UV 32510 聚二甲基硅氧烷湿润剂。

[0208] 12. 来自 Lubrizo/Noveon 的 FOAMBLAST™20F 聚硅氧烷消泡剂。

[0209] 13. 来自 Sartomer 的 ESACURE™KT0 46 2,4,6-三甲基苄基-二苯基-氧化膦。

[0210] 14. 来自 Sartomer 的 ESACURE TZT 二苯甲酮。

[0211] 15. 来自 Shamrock 的分散在丙烯酸异冰片酯中的 50% 的 S-395N1™ 聚乙烯蜡。

[0212] 16. 来自 Sartomer 的 SR9020™HP 丙氧基化三丙烯酸甘油酯。

[0213] 在速混所有的组分后, 现在已可以将配方应用于玻璃底物。

[0214] 涂层应用 & 紫外固化

[0215] 在应用涂料前, 用浸有异丙醇的棉花清洗来自 Cat-I Manufacturing(4 英寸(102 毫米)×4 英寸(102 毫米)×5 毫米厚)) 的钠钙浮法玻璃(Soda lime float glass) 底物以擦去任何表面的污染物。在清洗玻璃底物后, 用 10 号绕线式刮漆棒将涂料组合物应用在玻璃底物的“锡边”上, 以产生约 13±2 微米(通过表面光度测定仪来证实最终的涂层厚度) 厚的干燥膜涂层。经过 1 分钟的接触时间后, 在空气中紫外固化该涂层至少 10 秒钟, 使用 600 瓦/英寸(2.54 厘米)Fusion D 灯泡(FusionUV 系统) 在 1.5 英寸(3.81 厘米) 的 lamp-to-part 距离下, 以 10 英尺/分钟(3.05 米)/分钟的速度通过一次。利用 EIT, Inc. 的 Power Puck 照度计测试具体的辐照度和用量条件。如表 5 所示。

[0216] 紫外固化后, 涂层不粘手且耐刮伤。然而, 由于接枝在氨基硅烷上的烷氧基引起的涂料的二次湿固化, 在紫外固化后, 完全的机械性质和粘合性质发展 1 至 2 周。

[0217] 性质试验

[0218] 液体涂料配方 - 作业时间

[0219] 作业时间定义为在暴露于大气条件下, 这些湿敏涂料配方开始起皮前的时间。在此试验中, 将 0.5 毫升液体涂料配方放进一个塑料重盘上, 并定期检测该样品以确定涂料配方开始起皮的时间。一旦配方起皮, 记录下该作业时间及实验室的温度和湿度。

[0220] 液体涂料配方 - 贮存稳定性

[0221] 根据修改版本的 ASTM D4144-94 来测定贮存稳定性。在该试验中, 将装在 30 毫升玻璃瓶中的 10 克液体涂料配方在 55℃ 的烘箱中放置 10 天。10 天后, 检验该液体涂料配方的凝胶化、起皮或颜料和填料凝固的标记。另外, 在加速老化试验后, 涂覆一些涂料配方以检测是否对紫外固化的涂层性质有任何影响。如果在 55℃ 储存 10 天后, 没有凝胶或颜料和填料的硬填充物的痕迹, 则认为液体配方是贮存稳定的。这些涂料配方在室温(25℃) 下预期具有 6 个月的贮存期。

[0222] 涂层外观 - 不透明性

[0223] 为了表征玻璃上涂层的不透明性, 根据 ASTM D1003 和 D1004, 利用浊度计(Haze-Gard Plus, Byk-Gardner) 来测试涂层的百分透光率。所有不透明性数据均以 1 英寸(2.54 厘米) 大小的通道孔的总透光率模式获得。

[0224] 微型硬度试验

[0225] 为了评估玻璃上涂层的硬度, 使用与 WIN-HCU-(FischerTechnology) 结合的 FISCHERScope-H100C(Fischer Technology) 计算机控制的、超低载荷动态微型压痕系统。

在该试验中,用 5mN(速度 = 5mN/20sec) 的力将具有方底 (square base) 和 136 度对角的直金刚石棱锥的维克硬度压头压进涂层的表面里。然后保持最大载荷 20 秒 (蠕变步骤), 接下来卸去载荷 (速度 = 5mN/20sec)。20 秒的最终蠕变步骤完成了该试验周期。通过计算硬度计压头的形状和作用力的侵入深度,可以获得广义硬度测试 HU。

[0226] 划格法附着力

[0227] 根据 ASTM D3359 来测试紫外固化的涂层对玻璃的附着力 (划格法附着力)。对于此试验,用切刀刃划涂覆的样品,切割涂层以形成划格模式 (通常 10×10 , 线间距离为 2 毫米)。然后将两面涂层的纸带用于划好的面积上,压下去,然后沿垂直于涂覆表面的方向将其快速撕去。然后检查涂层和纸带,看是否有涂层被纸带从底物上除去。如果有大于 5% 的涂层被除去,那么涂层的附着力试验失败。具体的附着力试验的 ASTM 等级列在表 14 中。

[0228] 表 14 :用于附着力的 ASTM D3359 类型

[0229]

ASTM D3359 等级	除去的涂层百分量
---------------	----------

[0230]

5B	0% (完美的粘合剂)
4B	< 5%
3B	5-15%
2B	15-35%
1B	35-65%
0B	> 65%

[0231] 根据 ASTM 等级体系,4B 和 5B 的附着力等级是所需要的。

[0232] 沸水附着力

[0233] 为了评估紫外固化涂层在玻璃上的附着力,将涂层板浸在沸水中 (紫外固化后 24 小时),使用设为 100°C 的水浴 (Fisher Scientific, Isotemp210)。每 24 小时检查涂层板的任何附着破坏的痕迹 (即涂层脱离、冒泡、起泡、裂纹等)。将浸泡 6 天后并未出现附着破坏的涂层板从水浴中移开。干燥 24 小时后,根据 ASTM D3359 来测试涂层板的划格附着力。

[0234] 对粘合剂的附着力

[0235] 利用 QKA 试验来评估 Dow 的 BETASEAL™ 玻璃粘结粘合剂对紫外固化涂层的附着力。测试三种不同的粘合剂配方: BETASEAL™15625 粘合剂、BETASEAL™15685 粘合剂和 BETASEAL™15845 粘合剂。在 UV 固化后的第 7 天将 BETASEAL™ 应用于涂层。应用粘合剂后,在 QKA 试验前,使粘合剂在 $\sim 70\%$ 和 40-50% 相对湿度 (RH) 下固化 6 天。

[0236] 耐磨损试验

[0237] 根据 ASTM D1044, 利用配有 1000 克总磨损载荷的 CS-10F 磨轮的 Taber Abraser (5150 型, Taber Industries, Inc.), 在应用于长宽各 4 英寸 (102 毫米) 及 5 毫米厚的玻璃上的涂层上进行所有的磨损试验。在该试验中,磨轮围绕涂层的表面以圆圈的模式作特定数的旋转 (周), 因此形成了圆形轨道, 其中涂层被磨损 (刮伤)。为了本试验的目的,将涂层的样品泰式 (Taber) 磨耗 500 或 1000 圈。透光率的百分比变化作为评估涂层抗磨损性的标准,并根据 ASTM D1003, 利用浊度计测定涂层未磨损地方与磨损地方的透光率差值来确定涂层的抗磨损性。对于玻璃上的不透明涂层, Taber 磨耗后透光率的百分比变化应低于 1%。

[0238] 耐化学性

[0239] 根据 ASTM C724, 在紫外固化的涂层上测试耐化学性, 其中将化学药品放置在涂层板上 15 分钟, 并用表面皿盖住以防止蒸发。15 分钟后, 用去离子水洗掉化学药品, 并检查涂层。使用 1 级 (对涂层没影响) 至 7 级 (涂层被完全除掉) 来评估涂层。如果等级小于或等于 4, 涂层合格。使用下述的化合物: 煤油、乙醇、4% 的乙酸水溶液, 5% 的氢氧化钠水溶液和 5% 的氯化钠水溶液。

[0240] 实施例 17-20

[0241] 该实施例表明, 使用两种迈克尔加合物粘合增进剂导致持久长期对无底漆玻璃的湿附着力。使用表 15 所列的材料制备该配方并混合。

[0242] 表 15

[0243] 将下述组分添加进 Max 60 杯中

[0244]

组分	克	重量%
炭黑分散体	5.6000	8
氧化铝分散体	26.6000	38
乙烯基三甲氧基硅烷 ¹⁰	0.7000	1
PTZ 噻吩嗪抑制剂	0.0700	0.1
光引发剂 ¹³	3.5000	5
光引发剂 ¹⁴	2.1000	3
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
聚硅氧烷消泡剂 ¹²	0.2100	0.3
湿润剂 ¹¹	0.0700	0.1
聚乙烯蜡分散体 (50 重量%) ¹⁵	3.5000	5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙氧基化三丙烯酸甘油酯 ¹⁶	3.5000	5
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 ⁴	10.5000	15
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟两次		
总和	56.3500	80.5

[0245] 表 15 (续)

[0246] 将上述配方分进独立的 Max 20 容器中, 并与如下所列的其它组分混合:

[0247]

实施例	17	18	19	20
组分	克	克	克	克
上述的速混配方	8.05	8.05	8.05	8.05
加合物	0.75	0.75	-	-
加合物	0.75	0.75	-	-
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟				
丙烯酸	0.45	-	0.45	-
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟				
总和	10.00	9.55	8.05	8.05

[0248] 结果汇编在表 16 中。

[0249] 表 16

[0250]

结果	17	18	19	20
在 66F/58% RH 时的作业 时间	18 分钟	> 5 小时	> 5 小时	> 5 小时
55°C 下保质期	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天
透光率 (%)	0.09	0.18	0.04	0.05
划格法附着力 (初始)	5B	1B	2B	0B
划格法附着力 (24 小时后)	5B	3B	3B	0B
沸水附着力	合格, 6 天, 4B	不合格, 8 小 时	不合格, 6 小 时	不合格, 1 小 时以内
广义硬度 (初 始)	84.46	27.73	172.35	109.51
广义硬度 (7 天后)	209.9	99.8	194.7	116.0

[0251] 上述数据表明含两种粘合增进剂的涂层具有优异的干附着力和湿附着力。当使用两种粘合增进剂时,数据表明沸水附着力的显著改善。而且,在紫外固化后 7 天,具有两种粘合增进剂的涂层还显示了改善 的硬度。

[0252] 实施例 21 至 26

[0253] 这些实施例表明,降低丙烯酸或迈克尔加合物的浓度后可以显著延长作业时间,而不会显著影响附着力或其它性质。在表 17 中说明了配方及其制备。

[0254] 将下述组分添加至 Max 60 杯中：

[0255]

组分	克	重量%
炭黑分散体	6.2410	7.9
氧化铝分散体	29.8620	37.8
乙烯基三甲氧基硅烷	0.7900	1
PTZ 噻吩噻抑制剂	0.0790	0.11
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
光引发剂 ¹³	3.9500	5
光引发剂 ¹⁴	2.3700	3
聚乙烯蜡分散体 ¹⁵	3.9500	5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
湿润剂 ¹¹	0.1580	0.2
消泡剂 ¹²	0.3950	0.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙氧基化三丙烯酸甘油酯 ¹⁶	3.9500	5
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 ⁴	11.8500	15
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟 -2 次		
总和	63.5950	80.5

[0256] 表 17 (续)

[0257] 将上述配方分进独立的 Max 20 容器中,并与如下所列的其它组分混合：

[0258]

实施例	21	22	23	24	25	26
组分	克	克	克	克	克	克
上述的速混配方	8.05	8.05	8.05	8.05	8.05	8.05
加合物	0.75	0.70	0.65	0.75	0.70	0.65
加合物	0.75	0.70	0.65	0.75	0.70	0.65

[0259] [0259]

以 3,000 转 / 分钟 速混 5 分钟						
丙烯酸	0.45	0.45	0.45	0.35	0.35	0.35
以 3,000 转 / 分钟 速混 5 分钟						
总和	10.00	9.90	9.80	9.90	9.80	9.70

[0260] 结果汇编在表 18 中。

[0261] 表 18

[0262]

实施例	21	22	23	24	25	26
丙烯酸浓度	4.5%	4.5%	4.5%	3.5%	3.5%	3.5%
加合物的组合 浓度	15%	14%	13%	15%	14%	13%
在 66F/44% RH 时的作业时间	20 分钟	20 分钟	30 分钟	25 分钟	26 分钟	45 分钟
在 55℃时的保 质期	合格,10 天	合格,10 天	合格,10 天	合格,10 天	合格,10 天	合格,10 天
透光率 (%)	0.08	0.15	0.14	0.07	0.06	0.01
划格法附着力 (初始)	5B	5B	5B	5B	5B	5B
沸水附着力	合格,6 天,4B	合格,6 天,4B	合格,6 天,4B	合格,6 天,4B	合格,6 天,4B	合格,6 天,4B
广义硬度 (24 小时后)	144.68	164.75	144.92	127.41	123.33	105.13

[0263] 在干燥情况下试验,所有这些涂料都通过了 BETASEAL™ 粘合剂的 QKA100% CF 附着力。

[0264] 实施例 27-33

[0265] 这些试验表明,通过增加六乙氧基迈克尔加合物 (加合物 II) 的量,可以增加作业时间,且不负面影响附着力。

[0266] 制备实施例 21-26 中所述的基本配方,并将其放在 Max20 杯中。将变化比例的加

合物 I 和 II 添加至配方中,并进行前述的试验。加合物 I 具有所有的甲氧基硅烷基团,加合物 II 具有所有的乙氧基硅烷基团。表 19 给出了配方的加合物的量。表 20 给出了试验结果。

[0267] 表 19

[0268]

实施例	27	28	29	30
组分	克	克	克	克
上述的速混配方	8.05	8.05	8.05	8.05
加合物 ¹	1.50	0.75	0.60	0.45
加合物 ²	—	0.75	0.90	1.05
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟				
丙烯酸	0.45	0.45	0.45	0.45
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟				
总和	10.00	10.00	10.00	10.00

[0269] 表 19(续)

[0270]

实施例	31	32	33
组分	克	克	克
上述速混的配方	8.05	8.05	8.05
加合物 ¹	0.30	0.15	—
加合物 ²	1.20	1.35	1.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟			
丙烯酸	0.45	0.45	0.45
以 3000 转 / 分钟速混 5 分钟			
总和	10.00	10.00	10.00

[0271] 表 20

[0272]

实施例	27	28	29	30	31	32	33
为乙氧基 的烷氧基 的百分量	0%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
在 73 / 36% RH 时的 作业时间	6 分钟	18 分钟	24 分钟	28 分钟	32 分钟	38 分钟	53 分钟
在 55℃ 时的保质 期	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天

[0273] [0273]

透光率 (%)	0.12	0.09	0.11	0.11	0.17	0.05	0.06
划格法附着力 (初 始)	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B
沸水附着力	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B
广义硬度 (24 小时 后)	162.27	123.61	119.76	136.35	132.44	115.84	121.89

[0274] 实施例 34:

[0275] 紫外固化表 21 中所述制备的一系列涂料, 设好时间后, 做硬度试验。结果汇编在表 22 中。

[0276] 表 21

[0277] 将下述组分添加至 Max 60 杯中

[0278]

组分	克	重量%
炭黑分散体	3.2000	8
氧化铝分散体	15.1600	37.9
乙烯基三甲氧基硅烷 ¹⁰	0.4000	1
PTZ 噻吩嗪抑制剂	0.0400	0.1
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		

加合物 ²	6.0000	15
湿润剂 ¹⁷	0.0400	0.1
消泡剂 ¹²	0.1600	0.4
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
光引发剂 ¹³	2.0000	5
光引发剂 ¹⁴	1.2000	3
聚乙烯蜡分散体 ¹⁵	2.0000	5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙氧基化三丙烯酸甘油酯 ¹⁶	2.0000	5
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 ⁴	6.0000	15
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟 - 两次		
丙烯酸	1.8000	4.5

[0279]

以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
总和	40.000	100

[0280] 17. 来自 Tego Chemie (Degussa) 的 Tego Rad™2200 湿润剂。

[0281] 表 22

[0282]

紫外固化后的时间 (天)	广义硬度 (N/mm ²)
0	75.81
1	151.31
2	188.97
5	215.18
7	221.91

[0283] 在紫外固化后,将涂层板置于大气湿度下 7 天后,硬度变化近三倍 (在暴露期间,典型的试验条件是 ~ 65_ 和 55% 的相对湿度)。

[0284] 实施例 35

[0285] 将表 13 中所述的配方涂覆在玻璃上,并如上描述使用。在紫外固化 14 天后,测试涂层的耐化学性。结果汇编在表 23 中。也测试涂层的抗磨损性,结果汇编在表 24 中。还对涂层进行加速老化试验。结果汇编在表 25 中。

[0286] 表 23

[0287]

化学成分	级别
煤油	合格,1 级,无影响
乙醇	合格,2 级,非常轻的光泽变化
4% 的乙酸水溶液	合格,2 级,非常轻的光泽变化
5% 的氯化钠水溶液	合格,1 级,无影响
5% 的氢氧化钠水溶液	合格,4 级,显著的颜色变化

[0288] 表 22 表明只有氢氧化钠溶液对涂层有明显的影响。然而,涂料对氢氧化钠溶液仍具有合格级别。

[0289] 表 24

[0290]

泰伯 (Taber) 磨损周期	透光率 (%)	透光率变化 (%)
0	0.06	N/A

[0291] [0291]

500	0.07	0.01
-----	------	------

1,000	0.12	0.06
-------	------	------

[0292] 表 23 表明,涂层具有优异的抗磨损性,甚至经过 1000 次 Taber 圈后,在磨损处的透光率的变化只有 0.06% (远低于小于 1% 的试验规格)。涂层还具有对 #000 钢棉优异的耐刮伤性(当用钢棉来擦涂层的表面时,只能观察到最小的刮痕)。

[0293] 表 25

[0294]

贮存期和温度	作业时间 (min)	作业时间的试验条件	X-Hatch 附着力	沸水附着力
0(立即检测)	18 分钟	64F, 48% RH	5B	合格 6 天
0(重复)	19.5 分钟	63F, 63% RH	5B	合格 6 天
5 小时, 25℃	23 分钟	64F, 48% RH	5B	合格 6 天
1 天, 25℃	26 分钟	63F, 57% RH	5B	合格 6 天
1 天, 55℃	> 60 分钟	63F, 57% RH	5B	合格 6 天
1 天, 35℃ (重复)	> 60 分钟	63F, 59% RH	5B	合格 6 天
2 天, 55℃	> 60 分钟	63F, 57% RH	5B	合格 6 天
2 天, 55℃ (重复)	> 60 分钟	63F, 65% RH	4B	合格 6 天
3 天, 55℃	> 60 分钟	63F, 56% RH	初始 3B/8 小时 后 5B	合格 6 天
4 天, 55℃	> 60 分钟	66F, 48% RH	5B	合格 6 天
10 天, 55℃	> 60 分钟	65F, 53% RH	4B	合格 6 天

[0295] 表 25 表明,老化的配方仍显示了优异的干附着力和湿附着力。而且,在 55℃ 老化液体涂料配方显著改善了作业时间,而不影响附着力。在干燥条件下测试,以及在沸水中浸泡 24 小时后,所有这些涂料都通过了 BETASEAL™ 粘合剂的 100% CF 附着力。

[0296] 实施例 36-42:不同颜色的涂料

[0297] 为了表明通过添加颜料分散体,可以将这些涂料制成除黑色之外的其它颜色。这些彩色涂料可以用作汽车涂料或非汽车应用,例如用于玻璃上的装饰涂层。

[0298] 可以使用来自 Penn Color 的下述颜料分散体来制备本发明的色素涂料。每种颜料分散在丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯。如表 26 中所述制备配方。

[0299] 表 26

[0300]

产品名称	颜料	颜料浓度
9S727 蓝色分散体	P. Blue 15:3(酞菁蓝)	30 重量%
9R232 红色分散体	P. Red 149 茈红 (perylene red)	12 重量%
9G607 绿色分散体	P. Green 7(酞菁绿)	30 重量%
9Y311 黄色分散体	P. Yellow 128(偶氮黄)	24 重量%
9W892 白色分散体	P. White 6(二氧化钛)	75 重量%
9B989 黑色分散体	P. Black 7(炭黑)	45 重量%
炭黑分散体(在 9003 中 50% CC-42NS)	P. Black 7(MOGUL™E 炭黑)	55 重量%

[0301] 表 26(续)

[0302] 将下述组分添加至 Max 60 杯中。

[0303]

组分	克	重量%
氧化铝分散体(在 9003 中 78% Rhod RS-610)	27.9720	37.8
Z-76300 乙烯基三甲氧基硅烷水分清除剂	0.7400	1
PTZ 噻吩嗪抑制剂	0.0740	0.1
以 3,000 转/分钟速混 5 分钟		
加合物 ¹	5.5500	7.5
加合物 ²	5.5500	7.5

以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
光引发剂 ¹³	3.7000	5
光引发剂 ¹⁴	3.2200	3
聚乙烯蜡分散体 ¹⁵	3.7000	5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
湿润剂	0.1480	0.2
聚硅氧烷消泡剂	0.3700	0.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙氧基化三丙烯酸甘油酯 ¹⁶	3.7000	5
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 ⁴	11.1000	15

[0304]

以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟 - 两次		
总和	64.8240	87.6

[0305]

表 26(续)

[0306] 将上述组分添加至独立的 Max20 容器中,并添加下面的组分:

[0307]

组分	克	重量%
上述的速混配方	8.76	87.6
表 25 中的颜料分散体	0.79	7.9
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
丙烯酸	0.45	4.5
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
总和	10.00	100.00

[0308] 表 27

[0309]

实施例	36	37	38	39	40	41	42
结果 / 颜色	蓝色	红色	绿色	黄色	白色	PENN 黑色	DOW 黑色
在 70 / 46% RH 时的作业时间	22 分钟	28 分钟	20 分钟	23 分钟	16 分钟	16 分钟	17 分钟
在 55℃时的保质期	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天	合格, 10 天
透光率 (%)	18.3	32.2	34.3	64.2	33.7	0.13	0.12
划格 (cross-hatch) 附着力 (初始)	5B	5B	5B	4B	5B	4B	5B
沸水附着力	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B	合格, 6 天, 4B
广义硬度 (24 小时后)	150.67	160.37	147.15	153.27	173.90	113.20	151.84

[0310] 结果表明,使用多种其它颜色可以制备涂料,而不明显影响液体配方的贮存稳定性或固化涂料的附着力。而且,在干燥条件下测试,所有这些涂料都 100% 通过了对 BETASEAL™ 粘合剂的 CF 附着力。

[0311] 实施例 37-38

[0312] 如下所述制备高分子量的烷氧基硅烷官能化的加合物。该加合物是指加合物 III。

[0313] 通过添加 222 克 DYNASILAN™Damo 氨基丙基三甲氧基硅烷和 269 克 (环氧当量与胺当量的比为 14 : 1) SILQUEST™A-187 环氧丙基三甲氧基硅烷,并在 60℃ 下混合 5 小时制备高分子量加合物。测试得到的反应产物中间体 A 的胺和环氧当量。目标胺当量重为 240-250。添加 50.04 克丙烯酸异冰片酯至 28.03 克中间体 A,调节温度至 40-45℃。在搅拌下慢慢添加 21.93 克中间体 B。混合该混合物 15 分钟。通过接触 (TMDI),及 91.31 克三甲基六亚乙基二异氰酸酯和 58.41 克 DYNASILONTMMTMO,58.41 克巯基丙基三甲氧基硅烷,并在 50℃ 下混合,制备中间体 B。在 0.705 克甲苯中添加 0.105 克二月桂酸二丁基锡。混合物在 85℃ 放热 60 分钟。使反应进行直至异氰酸酯含量为 15.6-16%。

[0314] 在所述的涂料配方中,使用结果得到的加合物,并如表 29 中所述制备该加合物。

[0315] 利用 #10 和 #8 绕线式刮漆棒将涂料应用于玻璃的“锡边”上,以得到厚 13 微米的干燥纤维涂层。利用氙灯对涂层以 10 英尺 / 分钟重复进行 10 秒钟紫外线固化。在不同暴露条件之间如所述应用粘合剂,且在之后测试该粘合剂。结果汇编在表 29 中。

[0316] 表 28

[0317] 附着力数据

[0318]

实施例	37	38
1. 硬度		
0 天开放	600	600
4 天开放	1400	1200
2. 划格法		
0 天开放	3B	3B
4 天开放	4B	4B
3. 附着力		

[0319]

A. 室温		
粘合剂 1	100CF	100CF
粘合剂 2	100CF	100CF
粘合剂 3	100CF	100CF
B. 在 38/100 下 14 天		
粘合剂 1	100CF	100CF
粘合剂 2	100CF	100CF
粘合剂 3	100CF	0CF
C. 巴布剂 (cataplasma)		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
暴露		
D. 90℃水浴		
1 天		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
2 天		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
3 天		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
4 天		

1	100CF	95CF, 5PF
2	100CF	100CF
3	100CF	95CF, 5PF

[0320]

5 天		
1	50CF, 50PF	30CF, 70PF
2	100CF	50CF, 50AF
3		100PF
E. 80°C /100% RH		
7 天		
1	100CF	30CF, 70PF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF

[0321] 对样品进行巴布试验步骤,将其置于 70°C 的热水浴中 7 天。将样品包裹在棉素中并密封在聚乙烯包中。接下来,将样品在 -20°C 的冷冻器中放置 16 小时。之后将样品在室温下放置 2 小时。重复此周期多次,之后将样品从包中取出进行 QKA 试验。

[0322] 试验的涂层显示了 181 的广义硬度、14 的维克硬度、4.82 的模量 (6Pa)、875 微米的最大压痕和 0.22% 的百分透光率。

[0323] 表 29

[0324]

实施例	37	38
	克	克
炭黑分散体	2.73	2.73
氧化铝分散体	13.20	13.20
乙烯基三甲氧基硅烷 ¹⁰	0.35	0.35
PTZ 噻吩嗪	0.04	0.04
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
加合物 I	2.63	0.00
加合物 II	2.63	5.00
加合物 III	2.00	4.00
以 3,000 转 / 分钟速混 5 分钟		
湿润剂	0.175	0.175
聚硅氧烷消泡剂	0.175	0.175
光引发剂 ¹³	1.75	1.75
光引发剂 ¹⁴	1.05	1.05

[0325]

丙烯酸异冰片酯	1.00	1.00
脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 ⁴	7.00	7.00
丙烯酸	1.575	1.575
总和	36.29	

[0326] 18. 来自 Lubrizol 的 FOAMBLAST™30F 硅烷消泡剂。

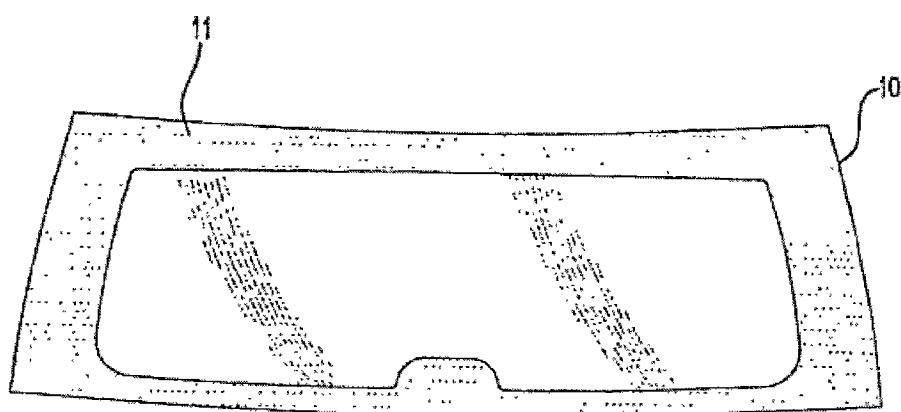


图 1

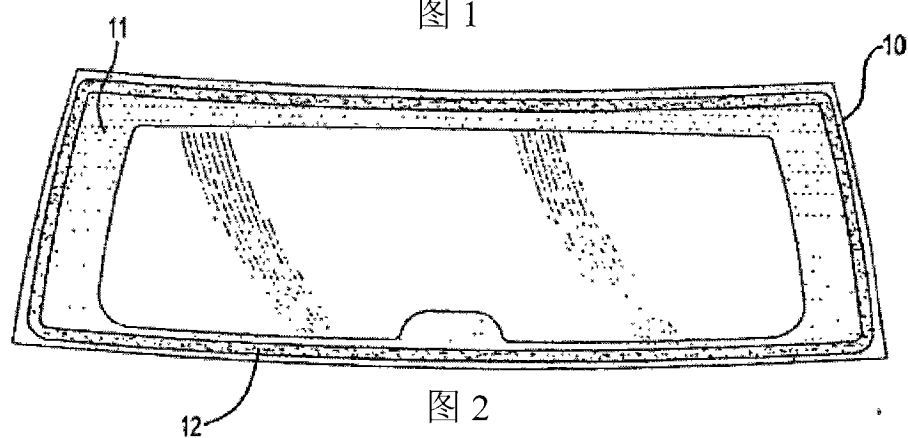


图 2

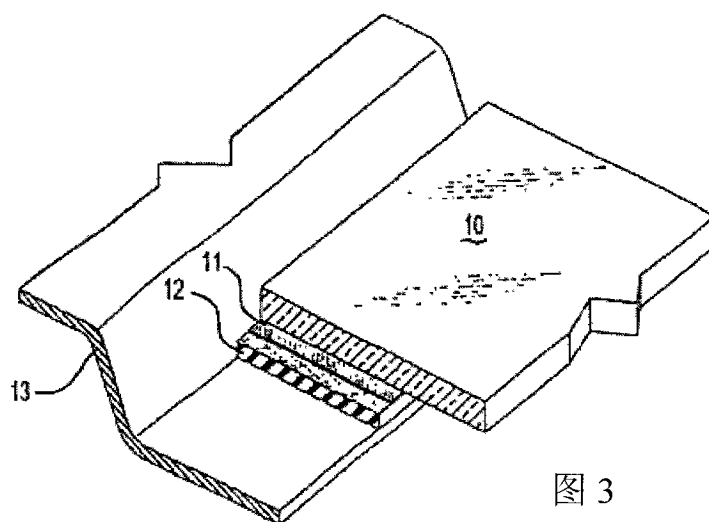


图 3

