[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09D183/00
B05D 5/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90103410.X

[45]授权公告日 1998 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1039343C

[22]申请日 90.7.2 [24]颁证日 98.4.16
[21]申请号 90103410.X
[30]优先权
[32]89.7.7 [33]US[31]376,692
[73]专利权人 斯韦德罗有限公司
地址 美国加利福尼亚州
[72]发明人 艾伦·M·格斯特
马丁·W·普罗伊斯 威廉·路易斯
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建
审查员 44 19

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高度耐磨的可染色涂料

[57]摘要

一种基于硅氧烷/二氧化硅杂化物涂料树脂的可染色耐磨涂料组合物，其中还含有3—20%可增进着色性的化合物，所述化合物选自多羟基化合物和丁基化脲甲醛化合物。这种涂料组合物可同时提供耐磨性和高度可染色性，还可任选地提供紫外线吸收性能。其中所含的四羟基二苯酮是优选的增进着色性的化合物，同时也是紫外线吸收剂。

权　利　要　求　书

1. 固化后可形成透明的可染色耐磨涂层的涂料组合物，其中包括：

(A) 树脂基质，其中包括：

(1) 以 (A) 中总固体含量计为 5－75% (重量) 的 (a) 胶体二氧化硅或 (b) 胶体二氧化硅和胶体金属氧化物的混合物的分散液；

(2) (a) 带环氧官能团的硅烷醇部分缩合物或 (b) 带环氧官能团的硅烷醇与另一硅烷醇的混合物的部分缩合物；

(B) 交联剂；

(C) 固化催化剂，和

(D) 以 (A)，(B)、(C) 和 (D) 中总固体含量计至少 3%但少于 20% (重量) 的增进着色性的化合物，选自四羟基二苯酮，二羟基二苯酮，聚乙二醇，聚丙二醇，聚醚多醇，聚酯多醇，丁基化脲甲醛化合物及其混合物。

2. 权利要求 1 的涂料组合物，其中所述部分缩合物包括环氧基硅烷醇和甲基硅烷醇的混合物。

3. 权利要求 1 的涂料组合物，其中所述增进着色性的化合物 (D) 占总固体含量的至少 5% 直至 15% (重量)。

4. 权利要求 1 的涂料组合物，其中所述组分 (A) (2) (a) 或 (b) 中带环氧官能团的硅烷醇以 (A) 中总固体含量计包括 10－55% (重量) 的式 $R^3Si(OH)_3$ 硅烷醇的部分缩合物，其中 R^3 选自带环氧官能团的化合物及其混合物。

5. 权利要求 4 的涂料组合物，其中所述组分 (A) (2) (b) 中与带环氧官能团的硅烷醇混合的另一硅烷醇以树脂基质 (A) 中总固体含

量计包括0－50%（重量）的选自下列硅烷醇的硅烷醇或硅烷醇混合物的部分缩合物：

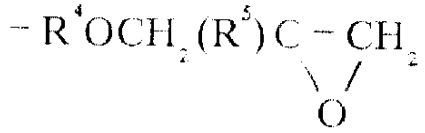
(a) $R^1Si(OH)_3$，其中R^1为甲基，和

(b) $R^2Si(OH)_3$，其中R^2选自乙烯基，烯丙基，苯基，乙基，丙基，3，3，3－三氟丙基，γ－甲基丙烯酰氧基丙基，γ－巯基丙基，γ－氯丙基及其混合基团。

并且在选用(b)时，树脂基质(A)中(b)的量不能超过以树脂基质(A)中总固体含量计的10%（重量）。

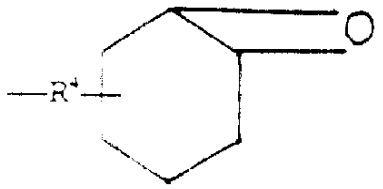
6. 权利要求5的涂料组合物，其中所述式$R^3Si(OH)_3$的硅烷醇的部分缩合物选自：

(a)



其中R^4为1－4碳亚烷基，R^5为氢原子或1－2碳烷基；

(b)



其中R^4定义同上；和

(c) (a)和(b)的混合物。

7. 权利要求6的涂料组合物，其中所述胶体二氧化硅或胶体二氧化硅与胶体金属氧化物的混合物的分散体（组分(A)(1)）占树脂基质(A)中总重量的30－70%（重量），而带环氧官能团的硅烷醇与另一硅烷醇的混合物的部分缩合物（组分(A)(2)(b)）以树脂基质(A)总重量计包括20－40%（重量）的带环氧官能团的硅烷醇并且以树脂基质(A)总重量计包括5－25%（重量）的另一硅烷醇。

8. 权利要求 6 的涂料组合物，其中所述交联剂 (组分 (B)) 存在量足以与 25 - 200% 带环氧官能团的硅烷醇 (组分 (A) (2)) 中存在的环氧基反应。

9. 权利要求 6 的涂料组合物，其中所述固化催化剂存在量以树脂基质 (A)，交联剂 (B)，固化催化剂 (C) 和增进着色性的化合物 (D) 中总固体含量计为 0.05 - 5% (重量)。

10. 权利要求 7 的涂料组合物，其中所述组分 (A) (2) (b) 中与带有环氧官能团的硅烷醇混合的另一硅烷醇包括甲基硅烷醇和 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基硅烷醇的混合物的部分缩合物。

11. 权利要求 7 的涂料组合物，其中所述硅烷醇混合物的部分缩合物 (组分 (A) (2) (b)) 包括甲基硅烷醇与 2 - (3, 4 - 环氧环已基) 乙基硅烷醇或 γ - 缩水甘油氧基丙基硅烷醇的混合物的部分缩合物。

12. 权利要求 8 的涂料组合物，其中所述交联剂 (组分 (B)) 为多元羧酸。

13. 权利要求 9 的涂料组合物，其中所述催化剂 (C) 为胺，二元酰胺或羧酸碱金属盐。

14. 权利要求 1 - 13 中任何一项的涂料组合物，其中所述增进着色性的化合物为四羟基二苯酮。

15. 权利要求 1 - 13 中任何一项的涂料组合物，其中所述增进着色性的化合物为聚乙二醇。

16. 权利要求 1 - 13 中任何一项的涂料组合物，其中所述增进着色性的化合物占所述组合物的至少 10% (重量)。

17. 权利要求 1 - 13 中任何一项的涂料组合物，其中所述增进着色性的化合物包括四羟基二苯酮，其含量足以吸收至少 90% 波长为 385nm 的紫外入射光。

18. 权利要求 1 - 13 中任何一项的涂料组合物，其中所述增进

着色性的化合物包括四羟基二苯酮，其含量足以在基材上厚度小于10μ的涂层中提供至少2.0的385nm光吸收值。

19. 权利要求1的涂料组合物，其中所述组合物以树脂基质(A)中总固体含量计包括5－75%(重量)的胶体二氧化硅和胶体金属氧化物的混合物并且所述胶体金属氧化物为氧化锑。

20. 权利要求1－13中任何一项的涂料组合物，其中所述交联剂选自(1)多官能羧酸；(2)多官能酸酐；和(3)多官能酰亚胺。

21. 权利要求1－13中任何一项的组合物，其中所述固化催化剂选自(1)乙酰丙酮酸金属盐；(2)二元酰胺；(3)咪唑；(4)胺；(5)有机磺酸及其胺盐；和(6)羧酸碱金属盐。

22. 固体基材的涂层方法，其中将该固体基材的至少一个表面与权利要求1的透明的可染色耐磨涂料组合物接触后固化该组合物而形成透明的可染色耐磨涂层。

说　　明　　书

高度耐磨的可染色涂料

本发明涉及一种用于固体基材的可染色耐磨涂料。所述基材通常至少对某些波长的可见光是透明的，而且或者对紫外辐射至少部分透明，或者紫外幅射对其有不利影响。本发明的固化涂层同时具备耐磨性和优异的着色性。在优选的实施例中，所述固化涂层还可以基本上阻止所有入射的紫外线到达或通过基材，从而保护基材和基材后面的物品免受紫外辐射。

许多固体基质，尤其是澄清透明的塑料材料，已在众多应用领域中用作玻璃的替代物。之所以用作玻璃的代用品，是因为塑料材料具有独特的性能，如重量轻，易于运输，易于成型。

然而，塑料材料并非有缺点。大多数塑料材料都比较软，相当容易被划损，且可能被紫外线降解。为了使塑料材料可以在某些领域应用，通常的作法是用有机涂料或硅氧烷涂料涂覆该塑料材料。这些涂料一般是透明而未着色的，热固化聚氨酯树脂是这类有机涂料的一个例子。因为聚氨酯涂料不太昂贵，因而用它们涂覆塑料材料一般认为是可以接受的，它们可以提高塑料材料的耐磨性，尽管聚氨酯涂层的耐磨性不如某些硅氧烷基涂层的好。

为了向塑料产品制造厂商提供高度耐磨的涂料，已经开发了新的基于硅氧烷的可固化树脂体系。这种树脂体系的一个具体实例可参见US 3986997。这些硅氧烷树脂作为塑料透镜、塑料板和其它塑料制品的涂层，取得了极大的成功。然而这种涂料有两个主要的缺点。即它们在固化之后不能染色，并且对紫外辐射是透明的。

就塑料材料的最终用途而言，经常希望其上所涂的耐磨涂层是可着

色的。例如，这种用途包括太阳镜镜片。因而，非常需要找到一种对已知树脂进行染色的方法，或开发一种新的树脂体系，这种树脂的固化涂层是可着色的同时具有类似于硅氧烷涂层的优异的耐磨性。

已经有些人尝试制备可着色的耐磨涂料，但都不太成功。例如，US 4355135是有关用于透镜的可着色耐磨涂料组合物。将经该涂料组合物涂覆的透镜在染料浴中浸泡5、15和30分钟后，测定通过其透射的光。尽管这些组合物是可着色的，但它们并不能提供在许多应用领域中所需要的染色程度和染色速度。此外，虽然该专利提到了这样的可能性，即原则上可以向耐磨涂料添加紫外线吸收剂，但该专利并没有提到或暗示本发明这类涂料组合物可以获得如此出人预料的改进的着色性，也没有提到或暗示本发明这类涂料组合物可以获得优异的紫外线吸收性。

长期以来已经知道紫外线(UV)对某些透明塑料材料有不利的影响，会使家俱、窗帘、室内装饰品、织锦、图画、其它艺术品以及汽车内部褪色老化。例如，通过窗口射进的阳光中的紫外辐射通常会损害窗帘、室内装饰品和其它室内或汽车内的物品。因为门窗的功用之一就是透光，阻止或削弱所有入射光(包括可见光)的作法通常是不可取的。

为了保护一些精细的艺术品免受紫外线的不利影响，经常将其存放在黑暗或光线较暗的环境中，并且用玻璃或塑料盖片加以保护。这些盖片可以涂有能吸收紫外线的化合物，或将可吸收紫外线的化合物结合在这种盖片中。不幸的是，这些加盖片保护的艺术品的美学价值却受到盖片表面划痕和黑暗环境的影响。

在眼镜工业中，还担心“UV-A”太阳辐射(即从340至400nm)效应，这种效应可引起白内障。已经采取了各种措施使眼镜(包括玻璃和塑料镜片)可以滤除UV-A范围的光线。墨镜使得瞳孔扩张以适应较暗的光线。这使眼睛对所有波长的辐射更加敏感。在眼镜涂层中非常需要存

在对UV-A波段的有效UV屏蔽同时具有高度的耐磨性的着色性，因为这可以对眼睛提供保护，以及提供其它需要的性质。

对于如何同时获得高度紫外线吸收性和耐磨性这一问题的一个可能的解决方法，是将大量紫外线吸收剂掺到耐磨涂料组合物中。不幸的是，由于紫外线吸收化合物与耐磨涂料组合物的相容性不好，会导致丧失粘合性，透明性或耐磨性，这就使得难以在合理的成本下开发出一种即具有高耐磨性又具有优异的紫外吸收性的组合物。

因此，目前仍需要这样一种涂料组合物，当固化以后，它具有高度的可染性，同时具有优异的耐磨性，而且还任选具有吸收紫外线辐射的能力。

本发明的目的是提供一种涂料组合物，它在固化之后具有耐磨性和改进的着色性，在优选的实施例中，它还具有吸收紫外线的能力。本发明的另一个目的是提供一种制备上述涂料组合物的方法，用本发明的涂料组合物涂覆固体表面的方法，以及提供涂有本发明涂料组合物的基材。本发明的目的也包括提供一种通过将涂有本发明涂料组合物的基材放置在紫外辐射源和某一物体之间而对该物体进行保护的方法，以及通过在基材的至少一面涂上本发明的涂料组合物并将该组合物固化从而保护该基材的方法。

本发明的上述以及其它目的是通过采用一种涂料组合物达到的。该组合物中的树脂基质包括水分散、水－醇分散或醇分散的胶体二氧化硅，或胶体二氧化硅与一种或多种胶体金属氧化物的混合物，以及带有环氧官能团的硅烷醇的部分缩合物（它最好与另一种硅烷醇的部分缩合物相混合），还包含占涂料固体含量3-20%（重量）的可增进着色性的化合物。向其中添加固化催化剂和交联剂，形成本发明高度耐磨的可着色涂料组合物。

所述可增进着色性的化合物选自多羟基化合物和丁基化的脲甲醛化

合物。多羟基化合物包括四羟基二苯酮、二羟基二苯酮、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚多醇和聚酯多醇。一种优选的丁基化脲甲醛化合物是BEETLE 80 (American Cyanamide Company in Wayne , New Jersey, 出售) 。同时也可作为紫外线吸收剂的可增进着色剂的化合物，如四羟基二苯酮，在本发明的涂料组合物中优先采用。令人意外的是，本发明的涂料组合物中可以掺混多达20% (以涂料固体含量为基准) 的可增进着色性的化合物，而不至显著地损害固化涂层的物理性能。该可增进着色性的化合物的优选用量为5-15% (以涂料固体含量为基准) 。当使用如四羟二苯酮之类的紫外线吸收剂时，可单独获得优异的耐磨性和极高的紫外吸收性，或同时获得高度的着色性。

制备本发明涂料组合物的方法包括，将胶体二氧化硅或其与一种或多种胶体金属氧化物的混合物的水、水— 醇或醇分散液，与带有环氧官能基的硅烷醇的部分缩合物(它最好与另一种硅烷醇的部分缩合物相混合) 相混合，向其中添加交联剂和固化催化剂，以及3-20% (重量) 可增进着色性的化合物，如四羟基二苯酮。将上述配好的涂料组合物涂到基材(如玻璃或塑料) 的至少一个表面上，通过暴露于热、光或电子束将其固化，或用其它固化剂对其进行固化。然后可将涂层的基材暴露于常规染色环境对固化涂层进行染色。

本发明包括一种可着色、可固化的耐磨涂料组合物，该组合物也可以提供紫外线保护作用。该组合物包括:

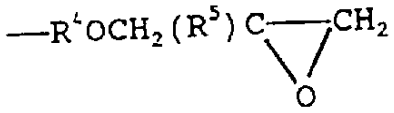
(A) 树脂基体，由下列组分的水— 醇分散液组成:

(1)5-75%(重量) (以(A) 的固体总含量为基准) 胶体二氧化硅或胶体二氧化硅与胶体金属氧化物的混合物;

(2)0-50%(重量) (以(A) 的固体总含量为基准) 一种或多种硅烷醇的部分缩合物，所述硅烷醇选自(a) $R^1Si(OH)_3$ ，其中R^1是甲基，和(b) $R^2Si(OH)_3$ ，其中R^2选自乙烯基、烯丙基、苯基、乙基、丙基、

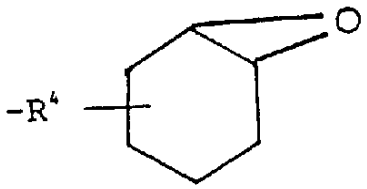
3,3,3-三氟丙基、γ－甲基丙烯酰氧基丙基、γ－巯基丙基和γ－氯丙基，当选用(b)时，以(A)的固体总重量计，(b)在(A)中的量不得超过10%(重量)；

(3)10-55%(重量)(以(A)的固体总含量为基准)式$R^3Si(OH)_3$所示硅烷醇的部分缩合物，其中R^3是选自带有环氧基的化合物和其混合物，最好为(a)：



其中R^4是含1-4个碳原子的亚烷基，R^5是氢原子，或1-2个碳原子的烷基，

或(b)：



其中R^4如前文所述。

(B)、(A)组分的交联剂；

(C)固化催化剂；

(D)3-20%(重量)(以(A)、(B)、(C)和(D)的固体总含量为基准)可增进着色性的化合物，选自多羟基化合物和丁基化的脲甲醛化合物。

上述涂料组合物可以单独使用，也可和其它耐磨涂料组合物混用。然而，本发明涂料组合物在其它耐磨涂料组合物中的稀释程度要加以控制，以便使涂层的着色性不致下降到不希望的水平。

本发明还包括一种用上述组合物涂覆固体基材的方法。该方法包括

用本发明的涂料组合物涂覆固体基材，然后通过蒸发溶剂并于50℃或更高温度加热，将该组合物固化。所述涂料组合物也可通过光或电子束辐射进行固化。

本发明的第三方面是关于一种涂有本发明组合物的固体基材。本发明的第四方面是通过用本发明涂料组合物涂覆某一基材而保护某一物品免受紫外线辐射。

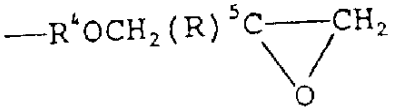
本发明的树脂基质(A) 包含三种组分：(A)(1)是单独的一种胶体二氧化硅，或其与金属氧化物胶体的混合物；(A)(2)是式$R^1Si(OH)_3$ 或$R^2Si(OH)_3$ 所示硅烷醇的部分缩合物，或两者的混合物；(A)(3)是式$R^3Si(OH)_3$ 所示硅烷醇的部分缩合物。在本文中，术语“胶体二氧化硅”是指无定形二氧化硅颗粒的稳定分散液或溶液。这一术语的定义不包括这样的聚硅酸溶液，即其中聚合物分子或颗粒非常小，以至于它们是不稳定的。这种溶液(它们可通过在一般温度下酸化硅酸钠溶液或水解硅酯或其卤化物而得到) 在本发明中也可以使用，但条件是必须增加其尺寸，也就是说通过聚合或凝集使颗粒的平均粒径达到1-150毫微米。本发明优选采用颗粒粒度为5-100 毫微米的商售胶体二氧化硅水分散液。这些二氧化硅分散液是已知的商售分散液，例如以“Ludox ”和“Nalcoag ”为注册商标出售的那些分散液。另外，也可以使用胶体二氧化硅的醇或其它有机分散液。为了获得最佳的稳定性，优选采用颗粒粒度为10-30 毫微米的胶体二氧化硅。此组分的含量一般为树脂基质(A) 固体总含量的5-75%(重量)。

可分散于水／醇溶液与该胶体二氧化硅相混合的金属氧化物胶体包括锑、铈和钛的氧化物。一种适用的胶体锑氧化物是商品名为“Nyacol A1510LP ”的商售产品(可从Nyacol, Inc. in Ashland, Massachusetts 购买)。胶体金属氧化物分散液的作用是改善涂层的硬度，还可以帮助吸收紫外线。其它金属盐的类似胶体分散液预期也适用于本发明，这对

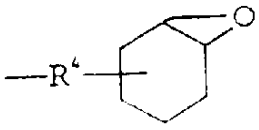
本领域的技术人员是显而易见的。这些胶体分散液的共同特征是其中的分散剂是水可溶性的。

树脂基质最好还包括作为第二组分的式$R^1Si(OH)_3$ 或$R^2Si(OH)_3$ 硅烷醇的部分缩合物，或它们的混合物。当硅烷醇为$R^1Si(OH)_3$ 时，R^1是甲基，当为$R^2Si(OH)_3$ 时，R^2是选自3,3,3-三氟丙基、乙烯基、烯丙基、苯基、乙基、丙基、γ－甲基丙烯酰氧基丙基、γ－巯丙基和γ－氯丙基，但是当所用硅烷醇包括$R^2Si(OH)_3$ 时，其含量以(A) 的固体总含量计不得超过10%（重量）。以(A) 的固体总含量计，此第二组分的含量一般为0-50%（重量）。

树脂基质(A) 的第三组分是式$R^3Si(OH)_3$ 硅烷醇的部分缩合物，其中R^3选自带环氧官能团的化合物及其混合物。优选的环氧官能团化合物包括(a)



和(b)



其中R^4是1-4 个碳原子的亚烷基，R^5是氢或1-2 个碳原子的烷基。应该注意到上述两种基团的共同特征是其中带有环氧官能团。以(A) 的固体总含量计，此组分的用量一般为10-55%（重量）。

本发明中最优选的树脂基质含有30-70%（重量）的(A)(1)，5-25%（重量）的(A)(2)和20-40%（重量）的(A)(3)，以上百分含量均以(A)的固体总含量为准。

本发明所用的胶体二氧化硅和金属氧化物胶体最好是水悬浮液的形

式，本发明的组合物最好是水－醇分散液。因此，制备树脂基质(A) 的过程是在水介质中进行的。因为原料是由酯制备的，所以一般讲醇是溶剂体系的一部分。上述(A)(2)和(A)(3)的部分缩合物是通过$R^1Si(OH)_3$或$R^2Si(OH)_3$ 以及$R^3Si(OH)_3$ 的缩合反应而得到的，而这些硅烷醇则通常由三烷氧基硅烷前体制备，如$R^1Si(OCH_3)_3$ 和$R^2Si(OCH_3)_3$ 。正如在US 4355135中所详细介绍的，最好通过向胶体二氧化硅的水分散液添加相应的三烷氧基硅烷而就地产生$R^1Si(OH)_3$ 、$R^2Si(OH)_3$ 和$R^3Si(OH)_3$。适用的三烷氧基硅烷包括那些含有甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基的烷氧基硅烷，它们在水介质中水解后可释放出相应的醇，从而产生至少一部分存在于树脂基质的醇。在添加烷氧基硅烷之前，可以先向水解介质中添加醇，也可以采用多种醇的混合物。

一旦在水介质中形成硅烷醇，羟基就发生缩合形成硅氧烷键。有些情况下，添加少量酸可以促进水解和缩合反应。上述缩合反应并不能进行完全，仍有大量羟基留在该硅氧烷中。任选地，有时在本发明中可能需要利用其它水可溶或水相容性的溶剂，例如酮，溶纤剂和Dowanols。Dowanols包括二元醇单醚，由The Dow Chemical CO., Midland, Michigan, U.S.A 生产。

最终的树脂基质溶液最好含有10-50%(重量) 固体，即可以是酸性的也可以是碱性的二氧化硅分散液。更优选的是，树脂基质含有10-30%(重量) 固体，这取决于所需的最终组合物的稠度。

树脂基质中各组分的水解和添加次序并不重要，但是将(A)(2)和(A)(3)组分的烷氧基硅烷相混合并于室温添加到二氧化硅的水或水－醇溶液中，可以使得树脂基质溶液具有较有利的性能，从而使得由该树脂制备的固化涂层具有较好的性能。树脂基质(A) 可以在配成后立即使用，也可将其贮存起来。有些情况下，将树脂基质陈化一段时间，可以使固化涂层的性能更优。陈化可于室温进行数天，加热条件下则可缩短

陈化时间。

组分(A)(2)(a) 和(b) 的三烷氧基硅烷前体的例子包括下列硅烷:

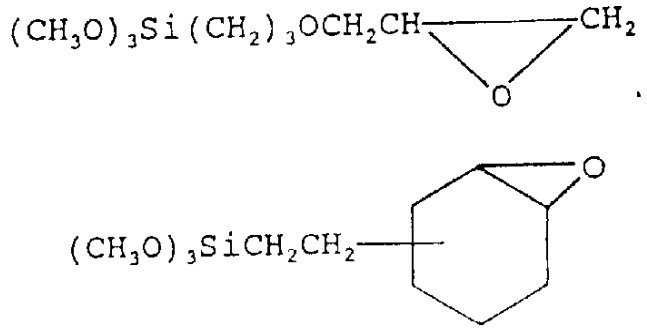
$CH_3Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, $CH_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$,

$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$,

$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ and

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3,$$

组分(A)(3)的三烷氧硅烷前体的例子包括:



配好树脂基质后，将其与组分(B) 、(C) 和(D) 相混合。组分(B) 、(C) 和(D) 加入组分(A) 的次序并不重要。重要的是组分(B) 、(C) 和(D) 应与树脂基质相容，并均匀地分布在组分(A) 中。所得混合物不均匀，或(B) 、(C) 和(D) 与(A) 不相容，会导致涂层固化不均匀，使涂层中含有斑痕或不透明的斑点。

组分(B) (即交联剂) 选自(1) 多官能度羧酸; (2) 多官能度酸酐; (3) 多官能度酰亚胺。本发明中组分(B) 的用量取决于组分(A)(3)的用量，也就是说取决于(A) 中所含的等量的环氧基团。例如，在使用多元酸(B)(1)的情况下，向树脂基质中添加的酸要足以与组分(A) 中所含环氧基团的25-300% 反应。本发明中，(B) 的优选含量是含有足以与

组分(A) 中25-200% 的环氧基团反应的酸、酸酐或酰亚胺。这些量还进一步受组分(B) 在(A) 中溶解度的限制。在组分(B) 完全不溶于(A) 的情况下，固化涂层的外观不够理想，着色性亦不规则。在本发明中，某些组分(B) 在(A) 中溶解性很高，某些在(A) 中微溶。所有这些组分(B) 的可溶和微溶物质均认为属于本发明范围，因为即使采用微溶的(B) 组分仍可以给所述树脂带来有价值的性能。只要这些物质在树脂基质(A) 中是可溶的，只要可以导致产生固化的可着色的硬膜，这些物质就被认为属于本发明范围。一般讲，以(A) 、(B) 和(C) 的重量计，组分(B) 的用量为0.1-15% (重量) 。

组分(B)(1)的例子包括衣康酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、已二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸，以及不饱和二元酸，如富马酸和马来酸。组分(B)(2)的例子包括上述二元酸的环酐，如琥珀酸酐、戊二酸酐，1,2,4-苯三酸酐1,2,4,5-苯四酸酐、邻苯二甲酸酐和马来酸酐。组分(B)(3)的例子包括玻珀酰亚胺、苯邻二甲酰亚胺、戊二酰亚胺和马来酰亚胺。

本发明的第三组分(C) 是固化催化剂。在本发明中，该催化剂可选自(1) 金属乙酰丙酮化物，(2) 二元酰胺，(3) 咪唑，(4) 胺类，(5) 有磺酸及其胺盐，(6) 羧酸的碱金属盐。这些催化剂的例子包括：对第(1) 组而言，铝、锌、铁和钴的乙酰丙酮化物；对第(2) 组而言，双氰胺；对第(3) 组而言，2-甲基咪唑、2-乙基-4- 甲基咪唑；对第(4) 组而言，胺、肼、苄基二甲胺、1,2-二氨基环已烷；对第(5) 组而言，三氟甲磺酸；对第(6) 组而言，乙酸钠。在本发明中，以涂料组合物总固体含量计，0.05-5% (重量) 所述催化剂即可使该组合物固化。更高用量的催化剂似乎不会进一步提高涂层的性能，因此采用不必要的过量催化剂只会造成浪废。

促进着色性的化合物(即组分(D)) 选自多羟基化合物和丁基化的

脲甲醛化合物。所述多羟基化合物包括四羟基二苯酮、二羟基二苯酮、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚多醇和聚酯多醇。优选的多羟基化合物包括商售的“UVINUL D-50 ”和“UVINUL 400”(它们分别是一种四羟基二苯酮和一种二羟基二苯酮，均可由BASF, Inc. in Parsippany, New Jersey购买) 、“Tone 301”(一种聚酯三元醇，可由Union Carbide Corp. in Danbury, Connecticut 购买) ，以及聚乙二醇(最好分子量约为400 ，可由J.T.Baker, Inc. in Phillipsburg, New Jersey 购买) 。优选的丁基化脲甲醛化合物是商售的“BEETLE 80 ”(American Cyanamid in Wayne, New Jersey 出产) 。

优选的增进着色性化合物在本发明的涂料组合物中可以有两种独立的功能。向涂料组合物添加增进着色性化合物(如四羟基二苯酮或聚乙二醇) 的基本目的是提高固化涂层在染色操作中吸收或向基材传输染料的能力，同时不牺牲涂层的优异耐磨性。优选的增进着色性化合物(如四羟基二苯酮) 同时也是紫外线吸收剂。这使得本发明的固化涂层同时具备迅速着色的性能和优异的紫外线吸收性能，而且还保持良好的耐磨性能，当然体系中要有足够的紫外线吸收剂。

以涂料的总固体含量计，添加3-20%(重量) 的增进着色性化合物即达到迅速染色的效果。对于增进着色性能的机理目前尚不十分清楚，但可以取得很好的效果。以涂料总固体含量计，增进着色性化合物的用量最好为5-15%(重量) 。如果增进着色性化合物同时也用于吸收紫外线，那么不论是否进行染色，其用量为10-15%(重量) 时效果最好。

没有任何紫外线吸收剂可以做到在涂料组合物中吸收100%的紫外辐射而不牺牲其它需要的性能，如成本或透明性等。因此，在本发明的实施例中，例如其中采用四羟基二苯酮作为增进着色性物质同时作为紫外吸收剂，四羟基二苯酮足以阻挡所需量的入射紫外线。必须由涂层阻挡的入射紫外线的量当然随所用涂层而变，因此无法确定某一固定紫外

线吸收度或透射百分数为上述“所需量”。然而，就本发明优选实施例而言，在至少高达385nm 的波段内吸收度约为1.0（透射率为10%）是较理想的，更高的吸收度（更低的透射率）更可取。在最优选的实施例中，涂料组合物可以阻挡98% 的入射紫外线。

本文所用术语“紫外线”是波长不大于400nm 的光线。在大多数条件下对大多数基材而言，也可以认为紫外线的波长至少为240nm 。例如，大多数玻璃吸收波长小于260nm 的紫外线。因此如果基材是玻璃，就大多数应用而言，只要求紫外吸收剂在250nm 以上的波段有效。某些基材，如丙烯酸，可透射波长小于约260nm 的紫外线，但自然日光仅含有波长大于约290nm 的紫外线。因此，就大多数目的而言，紫外线可定义为波长介于约290 至400nm 间的光。然而，这个定义并不排除波长小于约290nm 的光。

吸收度也受涂层厚度的影响。本发明的涂层厚度一般小于约10μ 。当然本发明也不排除较厚的涂层。

配制树脂基质并向其中添加组分(B) 、(C) 和(D) 之后，该组合物是储存稳定的，可于室温存放数周。

涂覆基材时，首先按本领域已知的技术净化基材，如果需要的话，用底层涂料预涂，然后将本发明的涂料组合物涂覆到基材上。本发明的一个优点是无论是否采用含有紫外线吸收剂的底涂层都可以获得较高的紫外线吸收度。然而，本发明并不排除采用含有或不含紫外线吸收剂的底涂层。可采用通常的涂覆方法进行涂布，如蘸涂、喷涂、刷涂、旋转涂、辊涂、淋涂和倾涂(cascading) 。蘸涂和其它可同时涂覆基材两个表面的涂覆技术也可使用，如果需要，可将单面涂覆技术在基材的另一面重复使用。这些不同涂覆方法可将涂料以不同的厚度涂覆到基材的至少一面上，从而可在较宽的范围使用这些涂层。一般讲，固化涂层厚度为1-10μ 时，本发明涂料组合物效果最好。上述范围的涂层厚度可获得

最佳的着色性和紫外线吸收性，而不至损害涂层基材的光学透明性，如由龟裂造成的损害。

通常要对涂料组合物和基材进行加热，以促进固化。对大多数基材而言，可采用50-150℃范围的温度，但应掌握固化时间和温度，保证不会软化所选的塑料基材，也不会使其变形。优选的温度是80-130℃。

本发明涂料组合物即可施用于塑料基材也可以施用于玻璃基材。如果是玻璃基材，则可采用较高的固化温度。适用的塑料基材包括聚丙烯酸、聚碳酸酯、CR-39，即聚(二乙二醇双碳酸烯丙酯)、纤维素乙酸酯丁酸酯和丙烯腈－丁二烯－苯乙烯共聚物。其它基材也可使用，例如上面所列物质的共聚物，以及木、纺织品、皮革、纸或金属等基材。

当需要染色涂层时，可将涂有本发明固化涂层的基材表面浸在含有适当染料的加热染料浴中。例如，所述染料可以是BPI Sun Gray或BPI Black，可由Brain Power Incorporated of Miami，Florida 购买。染料溶液是这样配制的，用10份水稀释1 份BPI 染料浓缩物，然后加热到88-100℃，同时不断搅拌该溶液。在浸入该染料浴之前，最好用相容性溶剂清洗基材的涂覆表面，然后浸泡足够的时间，以便吸收或传所需量的染料，接着用蒸馏水洗涤，以除去过量的染料，并将其擦干。染色强度可以通过改变涂层厚度或在染料浴浸泡的时间加以调节。可以用比色计(如Gardner XL-835，它可以测量透射光百分数)测定所得到的染色程度。

本发明涂料组合物的一个突出性质是可以在合理的时间内吸收或向基材传输较大量的染料。例如，在眼镜工业中，在向眼镜镜片提供着色性时，一般使用两种水平的光透射量(“LT”)。50% 的光透射量意味所吸收或传输的染料量足以使仅仅50% 的光可以通过染色的镜片。这种水平的光透射量一般适用于眼镜的装饰性染色。更深程度的染色(如用于墨镜)一般具有约20% 的光透射量，这意味着所吸收或传输的染料

量仅允许20% 的光透过该镜片。一种在眼镜工业中经常用来制备镜片的塑料材料是CR-39 ，这种材料在大约15分钟内即可染色至LT为20% 的程度。因此，涂层透镜在标准条件下于15-30 分钟内可染成LT为20% 的程度就是比较理想的了。

本发明的涂料组合物可用来保护基材后面的物品(如家俱或艺术品) 免受紫外线照射，没有本发明的涂层紫外线会透过基材。本发明的涂料组合物也可用来保护基材本身。某些基材对于气候和／或由可见光或紫外线引起的降解是敏感的。本发明的涂料组合物可以大大减少到达基材的入射紫外线的量。上述敏感的基材包括聚碳酸酯和某些其它塑料材料。

某些基材，尤其是塑料，对于某些波长的可见光特别是紫外线非常敏感，而其它波长的光则对其影响很小或没有影响。在这种情况下，可以选择染料，以便在关键的波长附近达到最高的吸收程度。也就是说本发明的组合物可以加以调整，以满足特殊的需要。

本发明的涂料可在许多不同的领域中用来保护基材或保护那些由基材保护的物品。通过直接涂覆基材，或先涂覆一种薄膜然后再将该膜施放到基材上，来保护眼镜镜片、门窗、汽车或建筑物内部，都属于使用本发明的应用方法。为了提高本发明涂料的可用性，可向其中添加其它添加剂。例如，表面活性剂、抗氧剂等。

如前所述，本发明的涂料组合物是基于二氧化硅的，因为其中含有各种可水解的硅烷和胶体二氧化硅缩合物。本领域的技术人员可以意识到胶体二氧化硅的相对重量百分比可与其余的组分按比变化。二氧化硅含量可通过改变各组分的相对量而加以调整。这种二氧化硅含量的调节反过来将影响固化涂层的物理性质。例如，耐磨性与二氧化硅百分含量有正比的关系，但与△%H则有相反的关系。△%H是涂层制品耐磨性的定量度量(按照Taber 耐磨试验，ASTM NO.D 1044) 。这就是说，随着二

氧化硅含量增加，该涂层的△%H值将下降。不难看出低△%H表明涂层具有改善的耐磨性。一般讲，具有可接受耐磨性的涂层△%H （即500 个循环之后）应小于约15% 。

为了更充分和清楚地介绍本发明，使本领域技术人员可以更好地理解如何实施本发明，特给出下列实例。这些实例是用来说明本发明，并不对本发明构成任何限制。其中所有份数或百分比除非另有说明均以重量计。

染色方法

染色试验

采用商售染料BPI Sun Gray和BPI Black （可由Brain Power , Inc., Miami, Fla., USA 购买）对透镜进行染色。具体做法是于88℃或96℃将透镜浸泡在染料浴中，最长可达30分钟。在实例的数据表中，标明了浸泡透镜的时间及经所述时间的浸泡后测得的各项性能。光透射百分数越低，则在所选时间内涂层吸收或向透镜传输的染料量越多。根据透过透镜的透射光百分数表示的染色程度是利用Gardner XL-835分光计（Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, MD., USA , 出产）测定的，以透射百分数表示。分光计还用来测定涂层的黄度和雾度，结果亦列于表中。一般讲，雾度小于1%时，裸眼是看不到的，雾度大于1.5%通常是不允许的，因为此时涂层透镜的光学清晰度会受到影响。

Taber 耐磨性试验

按照Taber Abrasion Resistance Test, ASTM No. D 1044测定耐磨性。经过100 和500 个CF-10 磨擦轮循环后，泰伯磨耗机使雾度增加。记录雾度的百分变化量（△%H）。

涂层粘合性试验

按照Crosshatch Adhesion Test, ASTM No. D 3359测定固化涂层对于基材的粘合性。这包括在涂覆表面上刻划十字交叉图案（网格），贴

上3M 600胶带，然后迅速将该胶带撕开。如果撕开胶带三次均未带走任何粘合物，则认为合格，粘合性记为100%。

例1

为了展示本发明涂料组合物所具有的意想不到的改进的染色性，制备了两种对比物以供比较。第一种是由CR-39（一种透明的聚碳酸酯）制备的未涂覆的透镜坯料，第二种是经SILVUE 339涂覆的CR-39 透镜坯料。SILVUE 339是一种商售涂料组合物（SDC Coatings,Inc.in Garden Grove,California出产），它是按照US 4355135的技术制备的；它是一种填有二氧化硅的硅氧烷涂料，以甲基二甲氧基硅烷和δ－缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷。涂有SILVUE 339的CR-39 透镜于77℃在烘箱中固化16小时，然后冷却至室温，测量此时的固化涂层厚度。在将其在88℃ BPI Sun Grey染料浴（1 10稀释）中浸泡15分钟，并在浸泡前和浸泡后分别测定上述两种透镜的光透射百分率、黄度指数和雾度百分数。通过测量经15分钟染料浴浸泡后光透射率（L.T.）的变化来确定涂层的染色能力。表1 给出的数据表明未涂覆的CR-39（试样1(a)）比涂有SILVUE 339的CR-39 透镜（试样1(b)）具有更强的减少光透射的能力。

例2

为了证明本发明涂料组合物改进的着色性，分别用下列涂料组合物涂覆CR-39 透镜坯料，所述组合物是将SILVUE 339分别与5%（试样2(a)）、10%（试样2(b)）和15%（试样2(c)）的UVINUL D-50 混合而成。其它试样是通过将SILVUE 339与10% UVINUL 400（试样2(d)）、10% TONE 301（试样2(e)）和10% BEETLE 80（试样2(f)）混合而制成的。上述所有百分数均以总固体重量为基准。按照例1 的方法于染料浴中浸泡15分钟，在此之前和之后分别测定涂层厚度（μ）、光透射百分率、黄度指数和雾度百分数。表Ⅰ中的数据表明，含有增进着色性化合物的涂料组合物的着色性远优于涂覆的对比样品（试样1(b)）。

表 I

试样	涂层厚度	初始 光透射率	初始 黄度指数	初始 雾度	15分钟 光透射率	15分钟 黄度指数	15分钟 雾度
1(a)	-	92.8	0.4	0.2	12.2	14.7	0.0
1(b)	3.2	93.3	0.6	0.2	47.6	12.9	0.3
2(a)	3.4	93.4	1.0	0.0	32.3	15.0	0.1
2(b)	3.3	93.0	1.6	0.2	26.8	14.5	0.1
2(c)	3.3	93.3	1.6	0.1	12.7	7.1	0.0
2(d)	3.4	93.4	0.8	0.2	28.6	18.4	0.1
2(e)	2.9	93.4	0.7	0.0	12.8	14.7	0.0
2(f)	2.8	93.8	0.8	0.6	16.6	14.7	0.4

例3

为了展示本发明涂料组合物吸收紫外线的效果，将SILVUE 339分别与(a) 10%、(b) 15%和(c) 20%（以涂料的固体含量为基准）的UVINUL D-50相混合制成本发明涂料组合物。将这些样品涂覆到玻璃基材上，然后于204℃固化三分钟，结果示于表II。

测定385nm紫外线吸收性能。吸收值与该涂层的紫外线透射率呈指数关系，所以吸收值为1.0时意味着仅有10%波长为385nm的紫外线透过该涂层，而吸收值为2时，意味着仅透射1%的紫外线。上述三种试样均获得优异的紫外线吸收性能。

在表II的备注栏中给出固化涂层外观的观测结果。固化后试样3(a)和3(b)是透明的，例3中所有3个试样都带有非常淡的黄色，这是由于紫外线吸收剂在可见的紫色光波段有少许吸收。试样3(c)有班痕，这表明添加20%（重量）D-50时出现了不可接受的相分离。试样3(a)和3(b)的涂层厚度（μ）表明，即使涂层较厚，本发明涂料组合物在染色之前仍然是透明的。

表 II

试样	385nm处的吸收	涂层厚度（μ）	备注
3(a)	1.47	6.3	微黄，透明
3(b)	2.56	7.5	微黄，透明
3(c)	2.9	8.3	微黄，有班痕

例4

按照本发明采用Lexan LS2-111聚碳酸酯基材（可由General Electric Company in Schenectady New York购买）制备了其它试样。涂覆前将基材浸入SP-6862（可由SDC Coatings Inc.购买）底涂料中进行蘸涂，风干5分钟，然后于121℃加热25分钟。其后用本发明涂料组合物对上述底涂过的基材的两面进行淋涂。所述组合物中含SILVUE

399 与下列增进着色性化合物的混合物:

4(a) 5% UVINUL D-50,

4(b) 5% UVINUL D-50,

4(c) 10% UVINUL D-50,

4(d) 5% TONE 301 ,

4(e) 5% TONE 301 ,

4(f) 5%聚乙二醇(分子量400 , 购自J.T.Baker) ,

4(g) 5%聚乙二醇(分子量400 , 购自J.B.Baker) ,

4(h) 5% BEETLE 80,

4(i) 无

4(j) 无

试样4(i)和4(j)用未改性的SILVUE 339涂覆上述底涂过的基材未添加任何增进着色性化合物, 此两试样用来做对比。涂覆之后, 上述试样均于 127℃固化4 小时。

测定固化后基材上的涂层厚度, 并测定耐磨性和涂层粘合性。将基材在加热到约96℃的BPI Black 染料浴(1:10稀释) 中浸泡5 、15和30分钟后测定其光透射百分率的变化, 以此确定涂层的着色性。得到下列结果:

表 III

	4(a)	4(b)	4(c)	4(d)	4(e)
涂层厚度μ					
染色试样	-	3.04	2.99	-	2.58
Taber试样	5.6	3.80	3.96	5.10	3.66
Taber 耐磨试验△%H					
100 循环	0.7	1.1	1.4	1.6	1.2
500 循环	5.2	6.8	7.8	6.6	7.0
初始交叉粘合性%	100	100	100	100	100
初始光透射率%	86.5	90.4	90.1	86.6	90.9
黄度指数	4.4	3.2	3.9	0.7	0.5
雾度%	0.5	0.4	0.4	1.4	0.4
染色 (96℃BPI Black)					
初始光透射率%	86.8	90.8	90.4	86.6	91.1
浸泡5 分钟时光透射率%	77.8	77.2	61.4	63.2	68.4
浸泡15分钟时光透射率%	69.0	61.3	42.0	60.5	56.2
浸泡30分钟时光透射率%	57.2	52.4	37.3	56.5	51.7
经30分钟染色的交叉粘合性%	100	100	100	100	100

表 III(续)

	4(f)	4(g)	4(h)	4(i)	4(j)
涂层厚度μ					
染色试样	-	2.91	-	-	2.91
Taber试样	5.11	3.72	4.68	4.88	3.41
Taber 耐磨试验△%H					
100 循环	0.7	1.4	0.7	1.4	1.3
500 循环	4.2	7.4	3.6	6.2	7.6
初始交叉粘合性%	100	100	100	100	100
初始光透射率%	86.9	90.9	87.0	86.5	90.9
黄度指数	0.8	0.5	1.0	0.8	0.3
雾度%	0.5	0.3	0.4	1.2	0.3
染色 (96℃BPI Black)					
初始光透射率%	87.1	91.1	87.2	86.6	91.1
浸泡5 分钟时光透射率%	65.1	62.0	74.6	73.9	83.1
浸泡15分钟时光透射率%	51.8	50.6	63.2	67.5	73.3
浸泡30分钟时光透射率%	45.8	47.4	53.6	65.3	65.9
经30分钟染色的交叉粘合性%	100	100	100	100	100

数据表明所有试样都具有优异的耐磨性。试样4(b)、4(c)、4(e)、4(g)和4(j)是采用相同的技术在第二批测试的，虽然这些数据与第一批测试的相应试样的数据略有不同，但这种差别是在试验误差范围内的。与对比试样4(i)和4(j)相比，经30分钟染色后所有试样的光透射均大大减少。尤其含有10% UVINUL D-50 的试样4(c)经5 分钟和15分钟染色表现出意想不到改进效果。试样4(c)经30分钟染色后将光透射减至37.3%，而试样4(f)和4(g)(它们各自含5%聚乙二醇) 经30分钟染色后分别将光透射减至45.8% 和47.4% 。相比之下试样4(i)和4(j)分别为65.3% 和65.9% 。这两种试样均不含增进着色性的化合物。

根据以上公开的技术，本发明还可以做出其它的变更和改进。例如，可以在本发明的组合物中添加其它改性剂和添加剂。然而，应该理解上述改进和变更均可在本发明的具体实施例中进行，都属于由权利要求书限定的本发明范围。