



(10) 授权公告号 CN 111433247 B

(45) 授权公告日 2022.11.25

(21) 申请号 201880075615.7

(22) 申请日 2018.11.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111433247 A

(43) 申请公布日 2020.07.17

(30) 优先权数据
17203388.8 2017.11.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/082239 2018.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2019/101865 EN 2019.05.31

(73) 专利权人 湛新比利时股份有限公司
地址 比利时德罗亨博斯

(72) 发明人 E·希班德 S·彼特斯
S·卡佩勒

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张钦

(51) Int.Cl.
C08G 18/62 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103044656 A, 2013.04.17
US 5859136 A, 1999.01.12
JP 2016006161 A, 2016.01.14
CN 103080180 A, 2013.05.01
GB 1252402 A, 1971.11.03
US 3558564 A, 1971.01.26
US 2003018124 A1, 2003.01.23

审查员 刘晓洋

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称
可辐射固化的组合物

(57) 摘要

本发明一般涉及包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物的可辐射固化的组合物领域,制备这些可辐射固化的组合物的方法及其用途。特别地,本发明涉及包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X),其以下物质的反应产物:其为以下物质的反应产物:a)至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),其为以下物质的反应产物:a1)至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1),和a2)至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2),和b)至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯(NCO)基的单加成物(MA),且其通过氨基甲酸酯键与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)相连,且其为以下物质的反应

产物:b1)至少一种多异氰酸酯(MA1),和b2)至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),其中可辐射固化的组合物(X)的NCO基与OH基的当量比为1:0.5-1:10,且丙烯酸酯化后可辐射固化的组合物(X)的玻璃化转变温度(Tg)为至少10℃。

1. 一种水不溶性可辐射固化的组合物(X), 所述组合物包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸化丙烯酸聚合物(AA), 其是以下物质的反应产物:

a) 至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP), 其为以下物质的反应产物:

a1) 至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1), 和

a2) 至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2), 和

b) 至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA), 其通过氨基甲酸酯键与所述包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)相连, 且其为以下物质的反应产物:

b1) 至少一种多异氰酸酯(MA1), 和

b2) 至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),

其中所述可辐射固化的组合物(X)的NCO基与OH基的当量比为1:0.5至1:10, 和在丙烯酸酯化后所述可辐射固化的组合物(X)的玻璃化转变温度为至少10°C, 所述玻璃化转变温度根据标准ASTM E1356-08通过动态扫描量热法测定; 和其中所述可辐射固化的组合物(X)的羟数IOH为20-350mg KOH/g, 所述羟数IOH通过以下方法测定:

步骤1-乙酰化步骤: 在75°C下用乙酰氯将所有的羟基官能团乙酰化;

步骤2-用N-甲基-2-吡咯烷酮的水溶液将过量的乙酰氯水解, 和

步骤3-滴定步骤: 用0.5N的KOH溶液滴定所形成的酸官能团。

2. 根据权利要求1所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述可辐射固化的组合物(X)的重均分子量为5,000-200,000道尔顿, 根据标准DIN 55672-1测定。

3. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)为羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)和/或羟基官能的烯丙基单体(AP12)。

4. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)包含至少一个仲羟基。

5. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)选自烷基链中具有1-12个碳原子的羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯、烯键式不饱和羧酸与另一种带有一个环氧官能团的化合物的反应产物、及其任何混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2)选自苯乙烯衍生物单体(AP21)、(甲基)丙烯酸和巴豆酸与饱和的直链或环状醇的酯单体(AP22)、及其任何混合物。

7. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)的玻璃化转变温度为至少20°C, 所述玻璃化转变温度根据标准ASTM E1356-08通过动态扫描量热法测定。

8. 根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X), 其中所述至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)的羟数IOH为50-500mg KOH/g, 所述羟数IOH通过以下方法测定:

步骤1-乙酰化步骤: 在75°C下用乙酰氯将所有的羟基官能团乙酰化;

步骤2-用N-甲基-2-吡咯烷酮的水溶液将过量的乙酰氯水解,和

步骤3-滴定步骤:用0.5N的KOH溶液滴定所形成的酸官能团。

9.根据权利要求1或2任一项所述的可辐射固化的组合物(X),其中所述至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)为单羟基聚(甲基)丙烯酸酯化合物。

10.根据权利要求1或2所述的可辐射固化的组合物(X),其中包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)的NCO基与OH基的当量比为1:0.5至1:1。

11.一种制备权利要求1-10任一项所述的可辐射固化的组合物(X)的方法,其包括以下步骤:

步骤1:使至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)与至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2)反应以获得至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),

步骤2:通过将所得的至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)与以下物质混合而进行氨基甲酸酯化步骤:

-至少一种多异氰酸酯(MA1)和至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)。

12.一种可辐射固化的组合物(Y),其包含:

-至少一种权利要求1-10任一项的或根据权利要求11所述的方法获得的可辐射固化的组合物(X),和

-至少一种多异氰酸酯化合物(P1),其中所述可辐射固化的组合物(Y)的NCO基与OH基的当量比为0.7:1-1.15:1。

13.权利要求1-10任一项所述的可辐射固化的组合物(X)或权利要求12所述的可辐射固化的组合物(Y)的用途,用于双重固化应用、保形涂层、复合材料、三维应用、厚着色体系,或者作为粘合促进剂。

14.由权利要求1-10任一项所述的可辐射固化的组合物(X)或权利要求12所述的可辐射固化的组合物(Y)制备的涂料、粘合剂、油墨、塑料箔或罩印清漆。

15.一种用权利要求1-10任一项所述的可辐射固化的组合物(X)或权利要求12所述的可辐射固化的组合物(Y)涂覆基材的方法,其包括以下步骤:

步骤1:将所述可辐射固化的组合物(X)或(Y)施涂到基材的至少一个表面上,和

步骤2:通过使涂覆的基材经受辐射和/或热而固化所述可辐射固化的组合物。

可辐射固化的组合物

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸类聚合物的可辐射固化的组合物,制备这些可辐射固化的组合物的方法及其用途。

背景技术

[0002] 丙烯酸类聚合物已用作开发具有特定性能的可辐射固化的聚合物组合物的主要骨架。当需要生产具有良好光学性能、良好粘附性或优异户外耐受性的涂料时,通常优选丙烯酸聚合物。

[0003] 然而,该聚合物不含有烯键式不饱和官能团,因此在辐射固化后不参与交联网络中,从而导致化学和机械耐受性的显著降低以及其他的安全性、健康和环境问题。

[0004] 为了提供最佳性能,更期望将烯键式不饱和官能团直接共价连接到丙烯酸聚合物上。

[0005] (甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物的丙烯酸酯化可通过不同的接枝化学方法来实现,包括例如羧酸与环氧之间、羟基与N-羟甲基之间、酸酐与羟基之间或羧酸与羟基之间的反应。

[0006] 进一步包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物在经常用于制备可后成膜或保形涂层的双重固化体系中可能是有益的。

[0007] 通常,包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物通过将诸如甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的环氧化合物与丙烯酸反应而获得。此反应允许直接将烯键式不饱和官能团共价连接至丙烯酸聚合物上。

[0008] 然而,GMA是一种有害化合物,现在被归类为CMR(致癌的、致突变的、重毒性的)物质。这意味着GMA可能会影响人类健康和环境。此外,由于丙烯酸酯化仅用单(甲基)丙烯酸酯化合物进行,因此不可能制备范围广泛的包含侧挂羟基的不同(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物。必须强调的是,当使用GMA在丙烯酸聚合物主链中引入(甲基)丙烯酸酯基和羟基时,(甲基)丙烯酸酯基的数量与引入的OH基的数量成正比。另外,(甲基)丙烯酸酯基和羟基连接至同一(甲基)丙烯酸酯化合物上,因此这两个基团在所得聚合物中彼此靠近。这可能影响聚合物的反应性,因为羟基和(甲基)丙烯酸酯基空间位阻,因此不能同时反应。因此,也难以根据所需用途来微调所得聚合物的反应性。

[0009] US20130122310公开了一种水性可辐射固化的组合物,其包含至少一种烯键式不饱和聚合物、水分散性(甲基)丙烯酸聚合物和至少一种烯键式不饱和化合物,其可在辐射下自由基聚合且其通过氨基甲酸酯键连接至(甲基)丙烯酸聚合物。然而,这种水性可辐射固化的组合物并不适合所有可辐射固化的应用。

[0010] EP2231796涉及一种涂料组合物,其包含组分A和组分B,组分A包括一种或多种具有一个或多个化学可交联官能团X的丙烯酸聚合物,组分B包括一种或多种具有一个或多个官能团Y的单体或低聚物,官能团Y与官能团X反应形成交联和一个或多个可辐射交联的官能团D。官能团X和Y成对选自羟基和异氰酸酯基、硫醇和异氰酸酯基、环氧基和酸基、环氧基和异氰酸酯基、异氰酸酯基和胺基、或异氰酸酯基和氨基甲酸酯基。然而,此涂料组合物在

固化之前不是无粘性的。

[0011] 因此,现需要开发包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物,其不含GMA且其可由范围广泛的不同羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体制备,以获得适合多种可辐射固化的应用的各种性能。

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的目的是提供包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸类聚合物的可辐射固化的组合物,所述聚合物不含GMA且可根据目标涂料性能进行微调。另外,用于可辐射固化的应用、尤其是双重固化应用的其他所需性能(例如低粘性)不受影响。

[0014] 发明概述

[0015] 为了克服上述技术问题,本发明提供:

[0016] 一种可辐射固化的组合物(X),所述组合物包含至少一种包含侧挂羟基(OH)的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA),其是以下物质的反应产物:

[0017] a.至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),其为以下物质的反应产物:

[0018] a1)至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1),和

[0019] a2)至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2),和

[0020] b.至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯(NCO)基的单加成物(MA),其通过氨基甲酸酯键与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)相连,且其为以下物质的反应产物:

[0021] b1)至少一种多异氰酸酯(MA1),和

[0022] b2)至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),且其中可辐射固化的组合物(X)的NCO基与OH基的当量比为1:0.5-1:10,且在丙烯酸酯化后所述可辐射固化的组合物(X)的玻璃化转变温度(T_g)为至少10℃。根据一个实施方案,玻璃化转变温度(T_g)根据标准ASTM E1356-08通过动态扫描量热法(DSC)测定。

[0023] 实际上,包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)不含GMA。另外,可使用范围广泛的不同的羟基(甲基)丙烯酸酯单体,以将(甲基)丙烯酸酯基引入包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的丙烯酸主链上。因此,可使用羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体与其他单体的多种组合。这允许微调所得的包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的性能。

[0024] 根据本发明,术语“丙烯酸酯化”是指经由氨基甲酸酯化步骤发生的(甲基)丙烯酸酯基的接枝。这意味着包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)中的至少一个NCO基与至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)的至少一个羟基反应,以形成氨基甲酸酯键。因此,在不使用GMA的情况下,(甲基)丙烯酸酯基共价连接到包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的主链上。

[0025] 所得的可辐射固化的组合物(X)为水不溶的,且包含一定量的游离侧挂羟基,其适合于特定的双重固化应用,如热成型。在固化之前,可辐射固化的组合物(X)还显示令人满意的性能,如在室温下低粘性或优选无粘性,这对于某些特定的双重固化应用(如热成型)是特别适合的。根据一个实施方案,可辐射固化的组合物(X)在室温下固化之前不发粘或无粘性。在固化之后,所得涂层也无粘性。

[0026] 在本发明的上下文中,“发粘”是指当干燥膜的表面与物体接触时在表面上出现可见痕迹。“无粘性”或“触摸干燥”或“干涂层”是指当用手指等物体触摸此表面时在表面上没有可见痕迹。

[0027] 本发明的另一方面为可辐射固化的组合物(Y),其包含:

[0028] -至少一种可辐射固化的组合物(X),和

[0029] -至少一种多异氰酸酯化合物(P1),其中可辐射固化的组合物(Y)的NCO基与OH基之间的比率为0.7:1至1.15:1。

[0030] 本发明的另一方面为一种制备可辐射固化的组合物(X)的方法,其包括以下步骤:

[0031] 步骤1:使至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)与至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2)反应以获得至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),和

[0032] 步骤2:通过将所得的至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)与下述物质混合而进行氨基甲酸酯化步骤:

[0033] -至少一种包含至少一种(甲基)丙烯酸酯基的含NCO基的单加成物(MA),或

[0034] -至少一种多异氰酸酯(MA1)和至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),从而原位形成包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含NCO基的单加成物(MA)。

[0035] 本发明的另一方面为涂覆有可辐射固化的组合物(X)或(Y)的制品。

[0036] 本发明的另一方面为一种涂覆方法,其包括以下步骤:

[0037] 步骤1:将可辐射固化的组合物(X)或(Y)施涂到基材的至少一个表面上;

[0038] 步骤2:通过使涂覆的基材经受辐射和/或热而固化可辐射固化的组合物(X)或(Y)。当辐射和热两者都用于固化时,其可以任何顺序进行。

[0039] 本发明的另一方面为可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)的用途,用于双重固化应用,例如用于制备后成型膜,用于保形涂层,用于复合材料,用于三维(3D)应用,用于光线不能穿透足够深的厚着色体系(深度固化),或者作为粘合促进剂。特别地,可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)可用于各种领域,如汽车、化妆品包装、家具等。

[0040] 优选实施方案的描述

[0041] 本发明提出了一种可辐射固化的组合物(X),所述组合物包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA),其为以下物质的反应产物:

[0042] a) 至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),其为以下反应产物:

[0043] a1) 至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1),和

[0044] a2) 至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2),和

[0045] b) 至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯(NCO)基的单加成物(MA),其通过氨基甲酸酯键与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)相连,且其为以下物质的反应产物:

[0046] b1) 至少一种多异氰酸酯(MA1),和

[0047] b2) 至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),

[0048] 其中所述可辐射固化的组合物(X)的NCO基与OH基的当量比为1:0.5-1:10,且在丙

烯酰化后所述可辐射固化的组合物(X)的T_g为至少10℃。

[0049] 术语“可辐射固化的组合物”表示曝光于辐射下被固化的组合物。

[0050] 术语“OH”是指羟基。此两个术语在全文中可互换使用。

[0051] 术语“NCO”是指异氰酸酯。此两个术语在全文中可互换使用。

[0052] 术语“丙烯酸聚合物”是指由(甲基)丙烯酸酯单体或包括(甲基)丙烯酸酯和乙烯基单体的共聚物的自由基聚合获得的所有聚合物。术语“丙烯酸聚合物”还涵盖“甲基丙烯酸聚合物”。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指涵盖丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物,其为包含至少一个丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)和/或甲基丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$)基的化合物。术语“乙烯基”是指包含至少一个乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-$)基的化合物。

[0053] 术语“(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物”是指包含至少一种(甲基)丙烯酸酯官能团的丙烯酸聚合物,所述官能团能够在曝光于辐射下固化。

[0054] 术语“单加成物”(MA)是指至少一种多异氰酸酯(MA1)与至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基(MA2)的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体的反应产物。单加成物可以原位制备,这意味着在反应器中将制备单加成物(MA)所需的反应物与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)同时混合。

[0055] “烯键式不饱和化合物”是指具有至少一个可进行自由基聚合的烯键式不饱和官能团的化合物。“烯键式不饱和官能团”是指具有一个或多个碳-碳双键的基团,其在辐射和/或(光)引发剂的影响下可进行自由基聚合。可聚合烯键式不饱和官能团通常选自烯丙基、乙烯基和/或(甲基)丙烯酰基,但双键也可以来自不饱和酸、不饱和脂肪酸、丙烯酰胺等。通常优选的是“(甲基)丙烯酰化化合物”,意指具有一个或多个(甲基)丙烯酰基的化合物。在本发明中,术语“(甲基)丙烯酰”应理解为涵盖“丙烯酰^{*}”和“甲基丙烯酰^{*}”化合物或衍生物以及其混合物。通常优选“丙烯^{*}”基。

[0056] 可辐射固化的组合物(X)包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA),基本上由包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)组成,或由包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)组成。

[0057] 可辐射固化的组合物(X)为非水组合物。可辐射固化的组合物(X),特别是包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)不含GMA。可辐射固化的组合物(X)在固化之前在室温下显示出低粘性或优选为无粘性。可辐射固化的组合物(X)为水不溶性的。

[0058] 包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)在丙烯酰化的T_g为至少10℃。玻璃化转变温度(T_g)表示发生玻璃化转变(即从硬态转变为粘性态)的温度范围。聚合物的T_g可为此聚合物粘性的良好指标。可辐射固化的组合物(X)在固化之前显示出低粘性或优选为无粘性。根据一个实施方案,所述可辐射固化的组合物(X)的T_g为至少10℃,优选为至少12℃,更优选为至少15℃,最优选为至少17℃。根据本发明的一个实施方案,所述可辐射固化的组合物(X)的T_g不超过90℃,优选为至多80℃,更优选为至多70℃,最优选为至多50℃。根据一个具体的实施方案,T_g的值的范围为10-90℃,优选为12-60℃,更优选为15-50℃,最优选为17-45℃。

[0059] 在本发明的上下文中,当量比是指获得包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)的NCO基与OH基的比率。这意味着选择包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)和包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯

基的单加成物(MA)的量以提供NCO基与OH基的当量比为1:0.5-1:10,优选为1:1-1:7,更优选为1:1.5-1:4。通常,NCO基与OH基的当量比表示NCO基的物质的量(当量)与OH基的物质的量(当量)的比,标准化为1比NCO基。

[0060] 包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)经由包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)和包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)之间的氨基甲酸酯化步骤获得。氨基甲酸酯化步骤实际上在获得包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的条件下进行。术语“侧挂羟基”是指在包含获得的未与NCO基反应以形成氨基甲酸酯键的侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)中残留的羟基。因此,包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)基本上不含NCO基。因此,可辐射固化的组合物(X)也基本上不含NCO基。根据一个实施方案,所述组合物(X)中NCO基的量为至多0.015meq/g。

[0061] 包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)具有至少一个游离侧挂羟基。优选地,包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)具有几个游离侧挂羟基。侧挂羟基可在可辐射固化的组合物(X)的固化过程中例如与其他含NCO基的化合物(例如多异氰酸酯)或含NCO基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯反应。特别是当可辐射固化的组合物(X)用于双组分(2K)组合物(如可辐射固化的组合物(Y))时更是如此。通常,双组分(2K)组合物在一个容器中含有第一组分,其具有可辐射固化的基团(例如丙烯酸酯双键)和化学可交联的基团(例如羟基)。第二组分含有具有交联基团(例如异氰酸酯基)的相应交联剂,并储存在第二容器中。在即将使用之前,将第一组分和第二组分混合以形成适用混合物。在本发明的上下文中,当将可辐射固化的组合物(X)用于双组分组合物中时,将其与第二组分混合,第二组分为至少一种多异氰酸酯化合物。

[0062] 根据一个实施方案,可辐射固化的组合物(X)的羟数IOH可为20-350mg KOH/g,优选为40-250mg KOH/g,更优选为80-200mg KOH/g。羟数(IOH)以mg KOH/g表示。其通常通过用反应物将羟基官能团衍生化来测定。特别地,其对应于具有与样品相同的羟基数的氢氧化钾的质量mKOH与该样品的质量m之比。所示的所有羟数值均基于干物质。可辐射固化的组合物(X)的羟数IOH可优选为至少20mg KOH/g,更优选为至少40mg KOH/g,最优选为至少80mg KOH/g。根据一个实施方案,可辐射固化的组合物(X)的羟数IOH可优选为至多350mg KOH/g,更优选为至多250mg KOH/g,最优选为至多200mg KOH/g。根据一个实施方案,羟数IOH通过以下方法测定:

[0063] 步骤1-乙酰化步骤:在75°C下用乙酰氯将所有的羟基官能团乙酰化;

[0064] 步骤2-用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的水溶液将过量的乙酰氯水解,和

[0065] 步骤3-滴定步骤:用0.5N的KOH溶液滴定所形成的酸官能团。

[0066] 优选地,可辐射固化的组合物(X)的重均分子量(Mw)可为5000-200000道尔顿,优选为8000-100000道尔顿,更优选为10000-60000道尔顿。根据一个实施方案,包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的重均分子量(Mw)为至多200000道尔顿,更优选为至多100000道尔顿,最优选为至多60000道尔顿。包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的重均分子量(Mw)可为至少5000道尔顿,更优选为至少8000道尔顿,更优选为至少10000道尔顿。根据一个实施方案,重均分子量(Mw)根据标准DIN 55672-1测定。

[0067] 可辐射固化的组合物(X)的烯键式不饱和基团的量为1-6,优选为1.5-5,更优选为

2.5-4meq/g (毫克当量/克固体材料)。

[0068] 使用至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)作为反应物,以制备包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)。根据一个优选的实施方案,至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)可优选包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基或官能团。

[0069] 在本发明中,“水不溶性化合物”是指在一种或多种外乳化剂存在下不自分散、不自乳化、在水中不形成分散体或乳液的化合物。更特别地,化合物(AP)为不自分散、不自乳化且水不可稀释的化合物。在本发明中,“自分散(性)化合物”是指一种化合物,当与水混合时,无需借助其他乳化剂即可形成分散在水中的小颗粒的稳定的两相体系。在本发明中,“自乳化(性)化合物”是指一种化合物,当与水混合时,无需借助其他乳化剂即可形成分散在水中的小液滴的稳定的两相体系。在本文中,“稳定”是指在60°C下1天后,优选甚至在2天或更长时间后,通常4天或更长时间,最优选甚至在10天后,基本上没有聚结(液滴)或絮凝(颗粒)导致多相体系的相分离、分层或沉降。在本发明中,“水可稀释化合物”是指在无外乳化剂存在下,当化合物与水在较宽浓度范围内(例如,水占水和化合物总质量的5-75wt%)混合时,允许形成均匀的单相混合物的化合物。

[0070] 包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)尤其通过以下物质的反应获得:

[0071] -a1) 至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1),和

[0072] -a2) 至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2)。

[0073] 羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)具有至少一个羟基。羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)可包含伯羟基或/和仲羟基。优选地,羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)具有至少一个仲羟基。根据一个实施方案,羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)可为单羟基官能基化合物,这意味着其仅包含一个羟基。

[0074] 根据一个实施方案,羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)的烯键式不饱和官能团选自烯丙基、乙烯基、(甲基)丙烯酰胺和/或(甲基)丙烯酰基及其任何混合物。优选仅包含一个烯键式不饱和官能团的化合物。

[0075] 根据一个优选的实施方案,羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)为羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指涵盖丙烯酸酯和甲基丙烯酰化合物,其为包含至少一个丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)基和/或甲基丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)基的化合物。优选仅包含一个(甲基)丙烯酸酯官能团的化合物。

[0076] 优选的是在烷基链中具有1-12个碳原子的羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯。同样合适的是在聚烷氧基化链中具有2-300个碳原子,更通常在聚烷氧基化链中具有2-60个碳原子的聚烷氧基化(甲基)丙烯酸酯。其实例为多元醇的(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基链可为直链或支链。多元醇是指具有至少2个羟基的醇。优选的是具有1-12,优选1-6,最优选1-4个碳原子的直链或支链烷基链的多元醇,和/或含有2-300个碳原子,更尤其2-60个碳原子的直链或支链聚烷氧基化部分的多元醇。羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯的合适实例包括羟乙基(甲基)丙烯酸酯、羟丙基(甲基)丙烯酸酯、羟丁基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟戊酯、(甲基)丙烯酸羟己酯、(甲基)丙烯酸羟庚酯、(甲基)丙烯酸羟辛酯、(甲基)丙烯酸羟壬

酯、(甲基)丙烯酸羟癸酯、(甲基)丙烯酸羟基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基十四烷基酯、单丙烯酸甘油酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯以及聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯和聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯的嵌段共聚物。当羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)包括至少一种选自聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯以及聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯和聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯的嵌段共聚物的单体时,与包含侧挂羟基的水不溶性烯键式不饱和聚合物(AP)的总重量相比,此至少一种单体的量不应超过5wt%。因此,包含侧挂羟基的水不溶性烯键式不饱和聚合物(AP)的水不溶性将不受影响。

[0077] 优选的是羟丙基(甲基)丙烯酸酯,尤其是甲基丙烯酸羟丙酯。

[0078] 那些羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)中的任何一种都可与内酯进一步反应,在开环反应中将内酯添加到这些羟基中。合适内酯的实例为 γ -丁内酯、 δ -戊内酯,尤其是 ϵ -己内酯。乙交酯和丙交酯可用于相同目的。

[0079] 羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)的其他实例为由脂族、环脂族或芳族羧酸与另一种带有一个环氧官能团和一个烯键式不饱和官能团的化合物反应获得的化合物。其他优选的化合物为由烯键式不饱和羧酸与另一种带有一个环氧官能团的化合物反应获得的化合物。特别合适的是 C_9 - C_{11} 叔碳酸(例如**Cardura**®E10P)的缩水甘油酯与(甲基)丙烯酸酯的反应。 C_9 - C_{11} 叔碳酸(例如**Cardura**®E10P)与(甲基)丙烯酸酯的反应尤其可在(甲基)丙烯酸酯共聚反应之前、同时或之后发生。

[0080] 可以使用羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)的上述实例的任何混合物。

[0081] 优选地,羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)可选自烷基链中具有1-12个碳原子的羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯、烯键式不饱和羧酸与带有一个环氧官能团的另一种化合物的反应产物、及其任何混合物。

[0082] 根据一个实施方案,羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)选自羟丙基(甲基)丙烯酸酯、 C_9 - C_{11} 叔碳酸(例如**Cardura**®E10P)的缩水甘油酯与(甲基)丙烯酸酯的反应产物、及其任何混合物。

[0083] 羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)可为羟基官能的烯丙基单体(AP12)。合适的羟基官能的烯丙基单体(AP12)为烯丙醇类,其包括但不限于烯丙醇、甲基烯丙醇、2-乙基-2-丙烯-1-醇、三羟甲基丙烷单烯丙基醚和乙氧基化或丙氧基化衍生物和/或其混合物。优选地,羟基官能的烯丙基单体(AP12)为烯丙醇。羟基官能的烯丙基单体(AP12)可以原样使用或与其他羟基官能的烯键式不饱和化合物组合使用。

[0084] 可以使用羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(AP11)和羟基官能的烯丙基单体(AP12)的任何混合物。

[0085] 相对于包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)的总重量,羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)的量可为15-95wt%,优选为30-90wt%,更优选为50-85wt%,最优选为60-80wt%。

[0086] 烯键式不饱和单体(AP2)包含至少一个烯键式不饱和官能团。

[0087] 烯键式不饱和单体(AP2)与羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)不同。根据一个实施方案,烯键式不饱和单体(AP2)不包含任何羟基。

[0088] 烯键式不饱和单体(AP2)可例如选自苯乙烯衍生物单体(AP21),单体(AP22)(其为

(甲基)丙烯酸和巴豆酸与饱和直链或环状醇的酯)、官能化单体 (AP23)、酸性单体 (AP24) 及其任何混合物。

[0089] 苯乙烯衍生物单体 (AP21) 的实例可选自苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、二乙基苯乙烯、邻甲基-异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、氟苯乙烯、碘苯乙烯、溴苯乙烯、2,4-氰基苯乙烯、羟基苯乙烯、硝基苯乙烯、苯基苯乙烯及其任何混合物。

[0090] 单体 (AP22) (其为(甲基)丙烯酸和巴豆酸与饱和的直链或环状醇的酯) 优选具有在烷基或环状基团上含有1-20、更优选1-14个碳的饱和的直链或环状醇。实例包括但不限于(甲基)丙烯酸烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯和异冰片基(甲基)丙烯酸酯。单体 (AP22) 也可选自杂环(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸四氢糠酯, 及其任何混合物。

[0091] 官能化单体 (AP23) 包括(甲基)丙烯酰胺, 乙酸乙烯酯, (甲基)丙烯腈, N-乙烯基甲酰胺, N-乙烯基吡咯烷酮, N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺, N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, 以及除可聚合基团(例如乙烯基、(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰基)之外还含有酮基(例如双丙酮(甲基)丙烯酰胺)、乙酰乙酰氧基(例如(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯)或脲基(也称为2-氧代-1-咪唑烷基, 例如N-(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)-乙烯脲, 也称为(甲基)丙烯酸2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙基酯、(甲基)丙烯酸脲基酯)的单体, 及其任何混合物。

[0092] 也可以使用酸性单体 (AP24)。然而, 这些酸性单体必须以不使包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物 (AP) 溶于水的量添加。根据一个实施方案, 相对于包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物 (AP) 的总重量, 酸性单体 (AP24) 的量不应超过5wt%, 优选不应超过3wt%, 更优选不应超过2wt%。

[0093] 酸性单体 (AP24) 包含至少一个酸基或当与水接触时能够形成酸基的基团和至少一个烯键式不饱和基团。“能够形成酸基的基团”是指当在合适的条件下与水接触时能够导致形成酸基的任何基团, 例如酸酐和酯。当与水接触时能够导致形成酸基的酯通常为活化的酯, 例如 $-C(=O)-O-R$, 其中R为吸电子的活化基团, 例如N-羟基琥珀酰亚胺等。此类基团可通过技术人员已知的常规方法转化成酸基。合适的单体 (AP24) 包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、亚甲基丙二酸、柠康酸及其酸酐、4-甲基丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、(甲基)丙烯酸N-羟基琥珀酰亚胺酯、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸酰胺基磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基膦酸及其混合物。单体 (AP24) 优选为(甲基)丙烯酸、巴豆酸或其混合物, 更优选为(甲基)丙烯酸、最优选为丙烯酸。

[0094] 根据一个实施方案, 至少一种烯键式不饱和单体 (AP2) 选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸及其任何混合物。

[0095] 相对于包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物 (AP) 的总重量, 烯键式不饱和单体 (AP2) 的量可优选为5-85wt%, 更优选为10-70wt%, 最优选为20-50wt%。

[0096] 根据一个特定的实施方案, 至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体 (AP1) 和/或至

少一种烯键式不饱和单体 (AP2) 包含至少一个 (甲基) 丙烯酸酯官能团。

[0097] 本发明中使用的包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的重均分子量 (M_w) 优选为2000-100000道尔顿, 优选为5000-50000道尔顿, 更优选为8000-40000道尔顿, 最优选为10000-30000道尔顿。优选地, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的 M_w 为至少2500道尔顿, 通常为至少5000道尔顿, 优选为至少8000道尔顿, 更优选为至少10000道尔顿。优选地, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的 M_w 为至多100000道尔顿, 优选为至多50000道尔顿, 更优选为至多40000道尔顿, 最优选为至多30000道尔顿。

[0098] 本发明中使用的包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的玻璃化转变温度 (T_g) 为至少20℃, 优选为至少30℃, 更优选为至少40℃, 最优选为至少50℃。本发明中使用的包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的玻璃化转变温度 (T_g) 为至多90℃, 优选为至多80℃, 更优选为至多75℃和最优选为至多70℃。根据一个实施方案, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的玻璃化转变温度 (T_g) 为20-90℃, 优选为30-80℃, 更优选为40-75℃, 最优选为50-70℃。根据一个实施方案, 玻璃化转变温度 (T_g) 根据标准ASTM E1356-08通过动态扫描量热法 (DSC) 测定。

[0099] 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的羟数 (IOH) 为至少50mg KOH/g, 优选为至少75mg KOH/g, 更优选为至少150mg KOH/g, 更优选为至少200mg KOH/g。包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的羟数 (IOH) 为至多500mg KOH/g, 优选为至多400mg KOH/g, 更优选为至多350mg KOH/g, 最优选为至多300mg KOH/g。根据一个实施方案, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的羟数为50-500mg KOH/g, 优选为75-400mg KOH/g, 更优选为150-350mg KOH/g, 最优选为200-300mg KOH/g。根据一个实施方案, 羟数IOH通过以下方法测定:

[0100] 步骤1-乙酰化步骤: 在75℃下用乙酰氯将所有的羟基官能团乙酰化;

[0101] 步骤2-用N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的水溶液将过量的乙酰氯水解, 和

[0102] 步骤3-滴定步骤: 用0.5N的KOH溶液滴定所形成的酸官能团。

[0103] 基于可辐射固化的组合物 (X) 的总重量, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的量可以为20-85wt%。优选地, 基于可辐射固化的组合物 (X) 的总重量, 此量为至少30wt%, 更优选为至少40wt%。根据一个实施方案, 基于可辐射固化的组合物 (X) 的总重量, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的量至多为80wt%, 更优选为至多60wt%。基于可辐射固化的组合物 (X) 的总重量, 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 的量可以为30-80wt%, 更优选为40-60wt%。

[0104] 包含侧挂羟基的水不溶性 (甲基) 丙烯酸聚合物 (AP) 为共聚物, 且可以为无规、交替或嵌段共聚物。优选为无规共聚物。

[0105] 共聚通过自由基共聚进行。这可通过常规方法以本领域技术人员已知的方式进行, 特别是使用热自由基引发剂通过自由基聚合进行。合适的热自由基引发剂的实例包括过氧化物, 例如过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化叔戊基-2-乙基己酸酯、过苯甲酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过氧化二叔戊酯、偶氮化合物, 例如偶氮-双-异丁腈。引发剂可以例如以起始单体的0.01-5.0wt%, 优选1.0-5.0wt%的量使用。

[0106] 为了实现对分子量及其分布的良好控制, 也可在反应过程中任选地加入链转移

剂,优选硫醇类型(例如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、异辛基硫醇、正辛基硫醇、3-巯基丙酸正丁酯)或卤化碳类型(例如四溴化碳、溴代三氯甲烷)。链转移剂的使用量通常为用于共聚合的单体的至多5wt%。

[0107] 共聚合通常在60-180℃的温度,优选在惰性气体气氛下进行。聚合可在大气压下或在压力下进行。

[0108] 共聚通常进行直至单体的转化率达到至少96%,根据DIN EN ISO 3251通过反应产物固体含量进行定量。

[0109] 通过氨基甲酸酯键与包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸聚合物(AP)连接的包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)为以下物质的反应产物:

[0110] -b1)至少一种多异氰酸酯(MA1),和

[0111] -b2)至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)。

[0112] 特别地,多异氰酸酯(MA1)的至少一个NCO基与羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)的至少一个羟基反应以形成氨基甲酸酯键。在多异氰酸酯(MA1)与羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)反应之后,至少一个NCO基必须保持游离,优选约一个NCO基可为游离的。这意味着包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)包含至少一个游离NCO基,优选约一个游离NCO基。实际上,需要此剩余的未反应NCO基以使所得的包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)反应。因此,相对于羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),多异氰酸酯(MA1)的当量过量。

[0113] 包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)可以在其与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)反应之前在单独的步骤中制备。或者,当将多异氰酸酯(MA1)和羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)与含有侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)混合时,也可以同时形成包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)。在这种情况下,将包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)、多异氰酸酯(MA1)和羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)混合在一起。因此,包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)原位制备,并与包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)反应以形成包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)。

[0114] 根据本发明,至少一种多异氰酸酯(MA1)用于制备包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)。“多异氰酸酯”(MA1)是指包含至少两个且通常至多六个异氰酸酯基的有机化合物。多异氰酸酯化合物通常包含不超过六个异氰酸酯基,优选不超过三个异氰酸酯基。多异氰酸酯(MA1)最优选为二异氰酸酯。多异氰酸酯(MA1)通常选自脂族、环脂族、芳族和/或杂环多异氰酸酯或其组合。多异氰酸酯(MA1)可能含有脲基甲酸酯基、缩二脲和/或异氰脲酸酯基。

[0115] 可使用的芳族多异氰酸酯的实例为1,4-二异氰酸根合苯(BDI)、2,4-二异氰酸根合甲苯(甲苯二异氰酸酯(TDI))、1,1'-亚甲基双[4-异氰酸根合苯](MDI)、二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、甲苯胺二异氰酸酯(TODI)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)和对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)。可以在本发明的上下文中使用的多异氰酸酯的其他实例为三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯、二苯基

甲烷4,4'-二异氰酸酯、与二苯基甲烷2,4-二异氰酸酯的工业混合物以及上述二异氰酸酯的更高同系物,甲苯2,4-二异氰酸酯及其与甲苯2,6-二异氰酸酯的工业混合物和3-异丙烯基-a,a'-二甲基苄基异氰酸酯(TMI)的共聚产物。脂族和环脂族多异氰酸酯的实例为己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)、4,4-二异氰酸酯二环己基甲烷(H12MDI)、1,3,3-三甲基-5-异氰酸基-1-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)。含有两个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯为例如上述二异氰酸酯的衍生物,如1,6-二异氰酸根合己烷缩二脲和异氰脲酸酯。

[0116] 在本发明的上下文中,优选脂族和/或环脂族多异氰酸酯,更优选二异氰酸酯。特别优选的是脂族或环脂族二异氰酸酯,更特别是环脂族二异氰酸酯。尤其优选的是1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)和/或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0117] 用于本发明的至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)可以优选为单羟基聚(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为单羟基聚丙烯酸酯化合物。可以使用几种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)的混合物。

[0118] 可使用的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)包括例如脂族和/或芳香族多元醇与(甲基)丙烯酸的酯化产物,其残留平均羟基官能度为约1。优选(甲基)丙烯酸与三、四、五和/或六羟基多元醇的部分酯化产物。也可以使用此类多元醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物,或此类多元醇与内酯的反应产物,在开环反应中将内酯添加到这些多元醇中。合适内酯的实例为 γ -丁内酯、 δ -戊内酯和尤其 ϵ -己内酯。乙交酯和丙交酯可用于相同目的。这些改性或未改性的多元醇用丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物部分酯化,直至达到所需的羟基官能度。本领域技术人员确实知道,多元醇的(甲基)丙烯酸酯化反应得到(甲基)丙烯酸酯组分的混合物,并且表征混合物的简单且合适的方法是通过使用适当的方法(例如滴定法)测定其羟数(mg KOH/g)。

[0119] 合适的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)为例如包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的化合物,例如甘油二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和其(聚)乙氧基化和/或(聚)丙氧基化等效物。特别优选的是聚丙烯酰化季戊四醇,例如季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯,和/或聚丙烯酰化二季戊四醇,例如二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯及其任何混合物。

[0120] 其他合适的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)为在烷基中具有1-20个碳原子的羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯。该类别中的优选分子为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯及其任何混合物。

[0121] 根据一个实施方案,羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)选自季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯及其任何混合物。

[0122] 包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)的NCO基与OH基的当量比可为1:0.50-1:0.90,优选为1:0.55-1:0.80,更优选为1:0.60-1:0.75。

[0123] 根据一个实施方案,包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)为季戊四醇三丙烯酸酯与IPDI的反应产物。

[0124] 基于可辐射固化的组合物(X)的总重量,包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)的量可为15-80wt%。基于可辐射固化的组合物(X)的总重量,该量优选为至少20wt%,更优选为至少40wt%。根据一个实施方案,基于可辐射固化的组合物

(X)的总重量,包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)的量为至多70wt%,更优选为至多60wt%。基于可辐射固化的组合物(X)的总重量,包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)的量可为20-70wt%,更优选为40-60wt%。

[0125] 可辐射固化的组合物(X)可包含至少一种溶剂或溶剂混合物。这些溶剂用作加工助剂以在加工过程中降低可辐射固化的组合物(X)的粘度。此外,其不含有能够与异氰酸酯反应的化学官能团。

[0126] 合适的溶剂体系包括酮、乙酸酯、芳烃、脂族溶剂及其任何混合物。合适的溶剂的实例为乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙氧基丙酯、乙酸甲氧基丙酯、乙酸丙氧基甲酯、甲苯、二甲苯、己烷、丙二醇甲醚乙酸酯及其任何混合物。可以使用几种溶剂的混合物。根据一个优选的实施方案,溶剂为乙酸丁酯和/或丙二醇甲醚乙酸酯。

[0127] 基于可辐射固化的组合物(X)的总重量,可辐射固化的组合物(X)中溶剂的量为20-80wt%,更优选为30-70wt%,最优选为40-60wt%。

[0128] 可辐射固化的组合物(X)还可包含至少一种催化剂。特别地,催化剂可用于促进异氰酸酯基和羟基之间的氨基甲酸酯化反应。例如,当将多异氰酸酯(MA1)与羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2)反应时,或当将包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)与包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物(MA)反应时,可以使用催化剂。当将可辐射固化的组合物(X)与至少一种多异氰酸酯化合物(P1)反应用于双重固化应用时,也可使用催化剂。

[0129] 催化剂可为来自锡、铋、锌等的金属盐。优选的催化剂为二月桂酸二丁基锡和新癸酸铋。胺催化剂也可以单独使用或与上述金属催化剂结合使用。合适的胺催化剂包括例如1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷(DABCO)。基于可辐射固化的组合物(X)的总重量,催化剂的使用量可为例如0.005-0.5%(50-5000ppm)。

[0130] 任选地,可辐射固化的组合物(X)可包含(甲基)丙烯酸酯化单体(C1)或低聚物(C2)。优选在室温下为液体的那些。合适化合物的一些实例在下文给出。

[0131] 可辐射固化的组合物还可含有较低分子量的(甲基)丙烯酸酯化单体(C1),例如(甲基)丙烯酸、丙烯酸β-羧乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸辛/癸酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、壬基酚乙氧化单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸新癸酸缩水甘油酯(新癸酸缩水甘油酯的(甲基)丙烯酸酯,也称为**Cardura®E-10P**)、(甲基)丙烯酸苯基缩水甘油醚及其乙氧基化或/和丙氧基化衍生物,得自用(甲基)丙烯酸酯化脂族缩水甘油醚(特别是烷基链包含6-24个碳原子、更优选8-18个碳原子的那些)和/或饱和及不饱和羧酸的缩水甘油酯(特别是长链烷基羧酸的缩水甘油酯)的(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,3(4),8(9)-双-(羟甲基)-三环-[5.2.1.02'6]癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二或三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化和/或丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、异山梨醇二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、双酚A二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、二-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/

或丙氧基化衍生物、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETIA) 及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、二季戊四醇五/六丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物。

[0132] 可用于本发明的 (甲基) 丙烯酸酯低聚物 (C2) 的实例包括氨基 (甲基) 丙烯酸酯低聚物、聚酯 (甲基) 丙烯酸酯、(聚) 氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯和环氧 (甲基) 丙烯酸酯。再优选丙烯酸酯形式。低聚物的分子量优选为 500-5000 道尔顿。低聚物通常每分子包含至少 2 个官能团。

[0133] 聚酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物是众所周知的。这些 (甲基) 丙烯酸酯化聚酯可通过使含羟基的聚酯主链与 (甲基) 丙烯酸反应, 或者通过使含羧基的聚酯主链与羟基官能的 (甲基) 丙烯酸烷基酯例如丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-或 3-羟丙酯等反应, 或与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯反应而获得。聚酯主链可以常规方式通过使至少一种多羟基醇 (例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、三羟甲基丙烷、双酚 A、季戊四醇等) 或/和其乙氧基化物和/或丙氧基化物与至少一种多元羧酸或其酸酐 (例如己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸等) 缩聚而获得。通过使用用于聚酯合成的不饱和化合物, 例如富马酸、马来酸、衣康酸等, 可获得在聚合物链上同时带有 (甲基) 丙烯酸和烯键式不饱和基团的聚酯。另外, 聚内酯和/或聚丙交酯可用作聚酯主链。例如, 聚 (ϵ -己内酯)、聚丙交酯和/或聚 (丙交酯、己内酯) 可通过任选地在一种或多种多羟基醇存在下使 ϵ -己内酯和/或丙交酯开环聚合而获得。优选的是可商购自 Allnex 的以 **EBECRYL® 450**, **EBECRYL® 452**, **EBECRYL® 657**, **EBECRYL® 837**, **EBECRYL® 895**, **EBECRYL® 810**, **EBECRYL® 830**, **EBECRYL® 854** 和 **EBECRYL® 870** 出售的聚酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物。

[0134] 聚醚 (甲基) 丙烯酸酯低聚物可通过将羟基官能的聚醚用 (甲基) 丙烯酸酯化来制备。羟基官能的聚醚可通过将环状醚例如四氢呋喃、环氧乙烷和/或环氧丙烷开环均聚或共聚而获得, 或者可通过将多羟基醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷反应来制备。

[0135] 聚碳酸酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物是已知的。其可通过将羟基官能的聚碳酸酯用 (甲基) 丙烯酸酯化来制备。

[0136] 氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物可通过将二异氰酸酯和/或多异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯与羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯反应来制备。可以仅使用如上所述的羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯, 但是为了扩链, 也可以添加单羟基或多羟基醇, 例如上述用于合成含羟基的聚酯、聚醚或聚碳酸酯的那些。最优选的是可商购自 Allnex 的以 **EBECRYL® 220**, **EBECRYL® 2220**, **EBECRYL® 1290**, **EBECRYL® 1290N**, **EBECRYL® 1291**, **EBECRYL® 220**, **EBECRYL® 270**, **EBECRYL® 264**, **EBECRYL® 294/25HD**, **EBECRYL® 8254**, **EBECRYL® 4680**, **EBECRYL® 4513**, **EBECRYL® 8465**, **EBECRYL® 4654**, **EBECRYL® 4666**, **EBECRYL® 4738**, **EBECRYL® 4740**, **EBECRYL® 4883**, **EBECRYL® 5129**, **EBECRYL® 8210**, **EBECRYL® 8602**, **EBECRYL® 8415**, **EBECRYL® 225** 出售的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0137] 环氧 (甲基) 丙烯酸酯低聚物是指环氧化物的 (甲基) 丙烯酸酯, 所述环氧化物优选多环氧化物, 即包含至少一个、优选至少两个环氧官能团的化合物。环氧 (甲基) 丙烯酸酯低聚物通常由 (甲基) 丙烯酸与环氧化物的反应获得。环氧化物通常选自环氧化烯烃、饱和或

不饱和羧酸的缩水甘油酯、芳族或脂族醇或多元醇的缩水甘油醚,以及选自环脂族多环氧化物。优选的环氧化物为芳族和脂族二醇的二缩水甘油醚和环脂族二环氧化物,例如双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、聚(环氧乙烷-环氧丙烷)的二缩水甘油醚、聚环氧丙烷的二缩水甘油醚、己二醇的二缩水甘油醚、丁二醇的二缩水甘油醚。特别优选的是双酚A的二缩水甘油醚。也可以使用环氧化天然油或环氧化苯酚-甲醛共聚物。天然油的实例包括大豆油、亚麻子油、紫苏油、鱼油、脱水蓖麻油、桐油、椰子油、玉米油、棉籽油、橄榄油、棕榈油、棕榈仁油、花生油、向日葵油、红花油、蓖麻油。合适的环氧丙烯酸酯的实例包括 **EBECRYL® 600**, **EBECRYL® 860**, **EBECRYL® 3420**, **EBECRYL® 608**, **EBECRYL® 3608**, **EBECRYL® 3702**, **EBECRYL® 3701**, **EBECRYL® 3700**, 其均得自Allnex。

[0138] 任选地,可将氨基(甲基)丙烯酸酯原样添加到本发明的组合物中。合适的氨基(甲基)丙烯酸酯的实例包括 **EBECRYL® 7100**, **EBECRYL® 80**, **EBECRYL® 81**, **EBECRYL® 83**, **EBECRYL® 85**, **EBECRYL® LE0 10551**, **EBECRYL® LE0 10552** & **EBECRYL® LE0 10553**, 其均得自Allnex。

[0139] 可辐射固化的组合物(X)还可包含至少一种自由基抑制剂。在氨基甲酸酯化步骤中使用的合适自由基抑制剂的实例包括对苯二酚(HQ)、甲基对苯二酚(THQ)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、二叔丁基对苯二酚(DTBHQ)、对苯二酚单甲醚(MEHQ)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)等。合适抑制剂的其他实例包括磷,例如三苯基磷(TPP)和三壬基苯基亚磷酸酯(TNPP)、吩噻嗪(PTZ)、三苯基锑(TPS)及其任何混合物。所用抑制剂的总量通常为可辐射固化的组合物(X)的0-1wt%,优选为0.01-0.5wt%,最优选为0.01-0.1wt%。

[0140] 可辐射固化的组合物(X)还可包含至少一种能够在UV光下引发可辐射固化的聚合物组合物聚合的光化学引发剂。光化学引发剂(也称为光引发剂)为可通过吸收光(通常为紫外光)而产生自由基的化合物。

[0141] 基于本发明的可辐射固化的组合物(X)的总重量,光引发剂在可辐射固化的组合物(X)中的量优选为0.1-10wt%,更优选为0.5-5wt%。本发明的可辐射固化的组合物(X)还可包含0-5wt%的一种或多种本领域公知的光敏剂。或者,组合物可在无引发剂存在下,特别是通过电子束固化。合适光引发剂的实例可为 α -羟基酮、 α -氨基酮、苄基二甲基缩酮、酰基磷、二苯甲酮衍生物、噻吨酮及其混合物,更优选选自 α -羟基酮、二苯甲酮、酰基磷和其任何混合物。

[0142] 本发明的组合物还可包含惰性或功能性树脂、颜料、着色剂、填料和/或适合于改善配制的组合物在基材上的应用的其他添加剂,包括但不限于润湿剂、抗氧化剂、流动改性剂、增滑剂、阻燃剂、紫外防护剂、粘合促进剂、流变改性剂、流平剂、湿润剂、滑爽添加剂、稳定剂、消泡剂、烷氧基硅烷、水及其混合物。相对于辐射固化性组合物X的总重量,本发明的可辐射固化的组合物(X)中的颜料、着色剂、惰性树脂、填料和/或其他添加剂的总量通常不超过60wt%,优选不超过40wt%。

[0143] 可辐射固化的组合物(X)可任选地包含至少一种颜料和/或至少一种消光剂。

[0144] 所述至少一种颜料可为无机颜料,且选自氧化钛、氧化锌、氧化锑、碳酸钙、热解法二氧化硅、氧化铝及其任何混合物。根据一个实施方案,所述至少一种颜料可为有机颜料,且可选自酸和碱染料颜料、重氮颜料、单偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、金属效果颜料

及其任何混合物。

[0145] 至少一种消光剂可优选为无机消光剂,尤其无机氧化物消光剂。优选的消光剂选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 及其混合物。氧化物可为多种形式,包括胶凝、沉淀、气相、胶体等。无机氧化物还可包括天然矿物、经加工/活化的矿物、蒙脱石、绿坡缕石、膨润土、硅藻土、石英砂、石灰石、高岭土、球形粘土、滑石、叶蜡石、珍珠岩、硅酸钠、硅酸钠铝、硅酸镁、硅酸铝镁、二氧化硅水凝胶、硅胶、气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、透析二氧化硅、氧化铝沸石、分子筛、硅藻土、反相二氧化硅、漂白粘土及其混合物。

[0146] 包含至少一种包含侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)优选通过包括以下步骤的方法制备:

[0147] 步骤1:使至少一种羟基官能的烯键式不饱和单体(AP1)与至少一种不同于(AP1)的烯键式不饱和单体(AP2)反应以获得至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP),

[0148] 步骤2:通过将所得的至少一种包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)与以下物质混合而进行氨基甲酸酯化步骤:

[0149] -至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含NCO基的单加成物(MA),或

[0150] -至少一种多异氰酸酯(MA1)和至少一种羟基官能的(甲基)丙烯酸酯单体(MA2),从而原位形成包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基的含NCO基的单加成物(MA)。

[0151] 本发明的另一方面为可辐射固化的组合物(Y),其包含:

[0152] -至少一种如上所述的可辐射固化的组合物(X),和

[0153] -至少一种多异氰酸酯化合物(P1),其中可辐射固化的组合物(Y)的NCO基与OH基的当量比为0.7:1-1.15:1。

[0154] 所述至少一种多异氰酸酯化合物(P1)涉及具有游离异氰酸酯基的化合物。具有游离异氰酸酯基的多异氰酸酯例如具有脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族结合的游离异氰酸酯基的任何有机多异氰酸酯。此种多异氰酸酯为技术人员已知的且在文献中有描述。

[0155] 多异氰酸酯优选为平均NCO官能度为1.5-5、优选2-4的那些。

[0156] 所谓的“油漆(涂料)多异氰酸酯”也是合适的,例如基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)和/或双(异氰酸根合环己基)甲烷和此类含有缩二脲、脲基甲酸酯、氨基甲酸酯和/或异氰脲酸酯基的这些二异氰酸酯的已知衍生物的那些,其中在其制备后优选通过蒸馏从其除去过量的起始二异氰酸酯以使残留量小于0.5wt%。也可使用三异氰酸酯,例如壬烷三异氰酸酯。

[0157] 空间位阻多异氰酸酯也是合适的。其实例为1,1,6,6-四甲基-六亚甲基二异氰酸酯、1,5-二丁基-五甲基二异氰酸酯,对-或间-四甲基二甲苯基二异氰酸酯和相应的氢化同系物。

[0158] 原则上,二异氰酸酯可以常规方式反应,例如通过三聚或通过与水或多元醇(如三羟甲基丙烷或甘油)反应生成较高官能度的化合物。

[0159] 除了或代替上述作为多异氰酸酯化合物(P1)的多异氰酸酯,可使用异氰酸酯改性的树脂,例如NCO官能的丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯和/或环氧树脂。合适的异氰酸酯改性的树脂还包括具有游离异氰酸酯基和具有能够自由基聚合的烯炔双键的树脂。其实例包括基于还包含一个或多个异氰酸酯基的聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯、聚酯氨基甲酸酯和/或

环氧树脂的常规(甲基)丙烯酸酯基官能的低聚物和/或聚合物。特别地,多异氰酸酯化合物(P1)可为含NCO基的聚氨酯,例如**EBECRYL®** 4150, **EBECRYL®** 4250, **EBECRYL®** 4396, **EBECRYL®** 4397, **EBECRYL®** 4510, **EBECRYL®** 4765 and **EBECRYL®** 4141,其均商购自Allnex。

[0160] 至少一种多异氰酸酯化合物(P1)可包括低聚多异氰酸酯,包括但不限于二聚物,例如1,6-亚己基二异氰酸酯的脲二酮,三聚物,例如1,6-二异氰酸己烷的缩二脲和异氰脲酸酯(**Desmodur®** N 3300,商购自Covestro)和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯,以及聚合低聚物。也可使用改性的多异氰酸酯,包括但不限于碳二酰亚胺和脲二酮及其混合物。优选的多异氰酸酯的实例为含有缩二脲、异氰脲酸酯和/或亚氨基恶二嗪二酮结构的那些。特别地,多异氰酸酯化合物(P1)可为基于1,6-二异氰酸根合己烷和/或异佛尔酮二异氰酸酯的脂族、脂族/环脂族和/或环脂族单型或混合三聚体。

[0161] 所述至少一种多异氰酸酯化合物(P1)可以单独使用或混合使用。这些用于涂料工业,其在文献中有详尽的描述,也可作为商用产品提供。

[0162] 根据一个优选的实施方案,所述至少一种多异氰酸酯化合物(P1)选自1,6-二异氰酸己烷的缩二脲和异氰脲酸酯(**Desmodur®** N 3300,商购自Covestro)、**EBECRYL®** 4397(商购自Allnex)及其任何混合物。

[0163] 可辐射固化的组合物(Y)的NCO基与OH基的当量比优选为0.7:1-1.15:1,更优选为0.95:1-1.05:1。在本文中,当量比是指当将两种组分反应以获得可辐射固化的组合物时,至少一种多异氰酸酯化合物(P1)的NCO基和至少一种可辐射固化的组合物(X)的OH基。

[0164] 可辐射固化的组合物(Y)可根据以下制备方法制备:

[0165] -将至少一种如上所述的可辐射固化的组合物(X)和至少一种多异氰酸酯化合物(P1)反应,其中选择两种组分的量以使所得的可辐射固化的组合物(Y)中的NCO基与OH基的当量比为0.7:1-1.15:1。

[0166] 根据一个实施方案,可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)为双重固化组合物。“双重固化”是指可通过两种固化机理(如辐射和热交联)固化的组合物。此类组合物需要曝光于辐射(如UV辐射)和热,以达到实现预期性能所需的交联度。因此,一方面,本发明的涂料组合物在曝光于辐射时可为至少部分固化的。在本发明的另一方面,本发明的涂料组合物在曝光于热能时可为至少部分热固化的。

[0167] 可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)为能量固化的,且通常在光引发剂存在下通过辐射固化,通常通过紫外辐射固化。其也可通过电子束辐照固化,从而允许使用不含光引发剂的组合物。辐射固化优选地通过曝光于高能辐射,即UV辐射或日光,例如波长172-750nm的光,或通过高能电子轰击(电子束70-300keV)来完成。可使用各种类型的光化辐射,例如紫外(UV)辐射、伽马辐射和电子束。辐射固化的优选方式为紫外辐射。根据一个实施方案,UV辐射为UV-A、UV-B、UV-C和/或UV-V辐射。

[0168] 适用于光或紫外光的辐射源的实例包括高压汞蒸气灯,汞蒸气可能已经通过掺杂其他元素(例如镓或铁)而被改性。也可以使用激光、脉冲灯(称为UV手电筒灯)、卤素灯或准分子灯、高压或低压汞灯、水银灯、冷阴极管、氙气灯、黑灯、UV低能紫外光源(LED),UV激光器和闪光灯。

[0169] 灯可以固定安装,以使得待照射材料借助机械设备移动通过辐射源,或者灯可以移动,在固化过程中用于照射的材料不改变其位置。在UV固化的情况下,通常足以交联的辐射剂量为 $0.1-2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0170] 在适当的情况下,辐照也可以在没有氧气存在下进行,例如在惰性气体气氛或氧气减少的气氛下。合适的惰性气体优选为氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体。辐照也可对覆盖有可透过辐射的介质的涂层进行。其实例为例如聚合物膜、玻璃或液体。

[0171] 本发明的可辐射固化的组合物(X)和(Y)允许在任何种类的基材上获得具有令人满意的性能的涂层。特别地,可辐射固化的组合物(X)和(Y)在固化之前显示出低粘性,且优选为无粘性。本发明的可辐射固化的组合物(X)和(Y)可通过常规技术施涂到很多基材的任一种上,例如通过喷涂、辊涂、刮涂、流延、喷涂、刷涂、浸渍、浸涂、印刷或其他转移方式。优选地,本发明的可辐射固化的组合物(X)和(Y)可通过喷涂或辊涂施加。合适的基材例如为木材、陶瓷、复合材料、金属,包括特别用于金属丝、线圈、罐或容器涂层的金属、以及塑料,尤其ABS、ABS/PC、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PC、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM和UP(根据DIN 7728T1的缩写)、纸张、皮革、纺织品、毛毡、玻璃、混凝土、无机粘结基材,例如木水泥板和石棉水泥板、电子组件或矿物基材。也可以对由所述材料中的不同材料组成的基材或已涂覆的基材进行涂漆。另一种可能性是将可辐射固化的组合物(X)或(Y)仅暂时地施涂到基材上,然后部分地或完全地固化它们并再次使其脱离,以便例如制造片、膜或箔,特别是塑料箔。可辐射固化的组合物(X)或(Y)可用于车辆的涂料中,特别是汽车车身或附加部件的涂料中,优选以透明涂料的形式。

[0172] 本发明的另一方面为可辐射固化的组合物(X)的用途或可辐射固化的组合物(Y)的用途,用于双重固化应用,例如用于制备后成型膜。

[0173] 可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)也可用于保形涂层或作为粘合促进剂。

[0174] 本发明的另一方面为由可辐射固化的组合物(X)或由可辐射固化的组合物(Y)制备的涂料、粘合剂、油墨、塑料箔或罩印清漆。

[0175] 本发明涉及涂覆有可辐射固化的组合物(X)或(Y)的制品。

[0176] 根据需要,可辐射固化的组合物(X)或(Y)可为单组分(1-K)或双组分(2-K)体系。

[0177] 本发明还涉及一种固化可辐射固化的组合物(X)的方法,其包括以下步骤:

[0178] 步骤1:闪蒸出任选添加的溶剂,优选在室温下或在高温下,优选最高 80°C 。任选地也借助于加热的气体(例如空气)流。升温可通过诸如红外或近红外辐射器之类的已知方法或通过以其他方式加热的烘箱来实现,和

[0179] 步骤2:用辐射源,例如紫外(UV)辐射、 γ 辐射或电子束,进行辐射固化。

[0180] 可辐射固化的组合物(Y)的固化方法根据以下步骤进行:

[0181] 步骤1:闪蒸出任选添加的溶剂,优选在室温下或在高温下,优选最高 80°C 。任选地也借助于加热的气体(例如空气)流。升温可通过诸如红外或近红外辐射器之类的已知方法或通过以其他方式加热的烘箱来实现,

[0182] 步骤2:用例如辐射源,如紫外(UV)辐射、 γ 辐射或电子束,进行辐射固化,和

[0183] 步骤3:通过使含NCO的组分与异氰酸酯反应性化合物交联来进行热固化。

[0184] 这可在高温(有利的低于150℃)下进行。温度可通过诸如红外或近红外辐射器之类的已知方法或通过以其他方式加热的烘箱来升高。当后固化完成后,可进行冷却阶段,然后使涂覆的制品经受进一步处理。步骤2和3可按任何顺序进行。

[0185] 可辐射固化的组合物(Y)通常包装在两个单独的容器中。最终用户必须在使用前以特定比例混合该两部分,使用常规混合设备,且最优选采用适当的措施以尽可能降低辐射源。一旦两部分混合,则异氰酸酯基开始与羟基反应,导致缓慢、连续且不可逆反应。可辐射固化的组合物可使用的时间定义为“适用期”。特定的可辐射固化的组合物的适用期通常根据经验确定。一旦备用配制剂的初始粘度增加一倍,通常就达到了适用期的终点。最终用户也可根据需要使用双头喷枪来方便处理,在此情况下,配制剂的适用期延长,且双组分在喷涂后混合。

[0186] 可添加溶剂以促进喷涂。经常添加催化剂以加快OH-NCO交联。

[0187] 辐射固化和热固化可以依次或同时进行。在一个优选的实施方案中,本发明的可辐射固化的组合物将进行第一阶段固化,然后是第二阶段固化。辐射固化或热固化都可能首先发生。在一个实施方案中,首先将本发明的可辐射固化的组合物进行辐射(如UV辐射),然后进行第二阶段固化,其中将先前经辐射(如UV辐射)固化的可辐射固化的组合物进行热固化(通常用于3D部件)。在另一个实施方案中,两段固化工艺通过强制干燥(循环空气或IR)使NCO-OH基反应来实现,以防止溶剂混入并确保在辐射(优选紫外线)无法达到的阴影区域进行固化。工件的最终表面性能取决于下游聚合,该聚合通过辐射源(如UV光)在几秒钟内完成,并允许立即进行工件的后续加工(涂膜的热成型和高压成型)。

[0188] 溶剂闪蒸和部分热固化通常在60-80℃(循环空气或IR)下强制干燥7-10分钟后进行。调理步骤(其通常包括完成OH/NCO交联)通过使涂料组合物在室温下反应一周完成。但是,为了达到与在室温下固化一周相同的固化效果,可以在60℃下加热两天以获得加速的调理。

[0189] 第二阶段不必紧接第一阶段,且可在施涂一个或多个随后施涂的涂层之后进行。例如,将一种或多种另外的涂料组合物施涂到本发明的辐射固化涂层上,然后将一种或多种另外施涂的涂层与本发明的辐射固化涂层一起同时热固化落入本发明的范围内。这些步骤可以任何顺序进行。

[0190] 本发明还涉及一种用可辐射固化的组合物(X)或可辐射固化的组合物(Y)涂覆基材的方法,其包括以下步骤:

[0191] 步骤1:将可辐射固化的组合物(X)或(Y)施涂到基材的至少一个表面上,和

[0192] 步骤2:通过将涂覆的基材经受辐射和/或热来固化可辐射固化的涂料组合物(X)或(Y)。当同时使用辐射和热进行固化时,固化步骤可以任何顺序或同时进行。

[0193] 前面提到的所有实施方案可以单独实施或可以在合理范围内组合。

[0194] 现在以下实施例中更详细地描述本发明,这些实施例决不旨在限制本发明或其应用。

[0195] 实验数据

[0196] 材料列表:

[0197] -ABS:丙烯腈丁二烯苯乙烯,Magnum 3616,Dow

[0198] -PC:聚碳酸酯,Lexan 9030,Sabic。

- [0199] -ABS/PC:Bayblend T65,Bayer
- [0200] -HPMA:甲基丙烯酸羟丙酯,单体,Evonik。
- [0201] -MMA:甲基丙烯酸甲酯,单体,Evonik。
- [0202] -Sty:苯乙烯,单体,Brenntag。
- [0203] -BuA:丙烯酸丁酯,单体,BASF。
- [0204] -BuMA:甲基丙烯酸丁酯,单体,Evonik。
- [0205] -AA:丙烯酸,单体,BASF。
- [0206] -EA:丙烯酸乙酯,单体,Arkema。
- [0207] -**Cardura**®E10P:叔碳酸10的缩水甘油酯,单体,Hexion。
- [0208] -TAPEH:过氧化-2-乙基己酸叔戊酯,引发剂,Arkema。
- [0209] -BAC:乙酸丁酯,溶剂,Celanese。
- [0210] -IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯,Evonik。
- [0211] -PETIA:季戊四醇三丙烯酸酯,Allnex。
- [0212] -BHT:丁基化羟基甲苯,稳定剂,Innochem。
- [0213] -Valikat Bi2010:新癸酸铋,催化剂,Umicore。
- [0214] -**Additol**®CPK:1-羟基环己基苯基酮,光引发剂,Allnex。
- [0215] -**Desmodur**®N 3300:脂族多异氰酸酯(HDI三聚体),Covestro。
- [0216] -DBTL:二月桂酸二丁基锡,催化剂,Vesta Intracon。
- [0217] -**Modaflow**®9200:丙烯酸流动改进剂,不添加硅氧烷,Allnex。
- [0218] -**Neorad**®A20:丙烯酸化丙烯酸于50%BAC中,购自DSM。
- [0219] 根据以下标准进行测定。
- [0220] 羟数(10H,以mg KOH/g为单位)使用以下方法测定。该“OH数”方法涵盖了通过电位滴定法对羟基进行自动定量的工序。羟数定义为中和由一克树脂制备的完全乙酰化衍生物的水解产物所需的氢氧化钾的毫克数。步骤1-乙酰化步骤:在75℃下用乙酸氯将所有的羟基官能团乙酰化。步骤2-水解步骤:用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的水溶液将过量的乙酰氯水解。步骤3-滴定步骤:用0.5N的KOH溶液滴定所形成的酸官能团。
- [0221] 异氰酸酯含量(I NCO,以meq/g为单位)可根据测试方法ASTME200-72,用盐酸(0.1N)于2-丙醇中反滴定N-甲基吡咯烷酮中的残留二丁胺(0.5N)。
- [0222] 固体含量通过重量分析法测定,包括将溶液在125℃下干燥2小时。
- [0223] 树脂粘度根据DIN EN ISO 3219,251/s,23℃,用锥板式流变仪MCR100(Paar-Physica)以固定的剪切速率测定。
- [0224] 重均分子量(Mw)通过常规凝胶渗透色谱法(GPC),使用来自Polymer Laboratories的聚苯乙烯标准EasyCal(分子量范围:200-400000g/mol)测定。将样品溶解(1.0%w/w)在含有0.5%甲苯作为流速标记的四氢呋喃(THF)中。分析通过配备3个PLGel Mixed-D LS聚苯乙烯二乙烯基苯GPC柱(300x 7.5mm x 5μm)的液相色谱法(Merck-Hitachi L7100)进行。样品的组分根据溶液中的分子大小通过GPC色谱柱进行分离,并通过折射率检测器进行检测。数据由Polymer Laboratories Cirrus GPC软件收集和处理。结果中给出的平均分子量和微分分子量分布是根据现有技术中(DIN 55672-1)已知的公式计算的。
- [0225] 玻璃化转变温度(Tg)根据ASTM E1356-08,通过动态扫描量热法(DSC)以10℃/min

的加热梯度测定。

[0226] 实施例1:制备包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)

[0227] 用于制备化合物APa-APd的试剂的类型和用量总结于表1中。

[0228] 将乙酸丁酯(初始进料)装入2000ml三颈圆形玻璃反应器。反应器用氮气吹扫并加热至120℃。将表1中所述的单体混合物和引发剂(TAPEH)于乙酸丁酯的溶液在剧烈搅拌下在140℃下在4小时内连续进料到反应混合物中。为了实现单体的完全转化,通过额外添加引发剂,在反应温度下进行一小时的单体追踪步骤。然后将反应温度在125℃下再保持2小时以分解大部分未反应的热引发剂。

[0229] 表1

[0230]

	APa	APb	APc	APd
HPMA	378	378	346.56	420
Sty	90		90	
BuA	120			
BuMA		222		180
Cardura EP 10			60	
AA			25.44	
EA			78	
TAPEH平行	18	18	18	18
TAPEH单体追踪	3	3	3	3
乙酸丁酯初始进料	180	120	180	120
乙酸丁酯平行	24	24	24	24
乙酸丁酯单体追踪	12	12	12	12
乙酸丁酯后稀释	42	444	384	444
粘度25℃ (mPas)	979	5313	2307	13570
固体含量(wt%)	48.5	50.02	53.3	51.3
丙烯酰化前Tg(℃)	49	60	45	63
IOH(mg/g KOH) - 理论	236	236	240	261
丙烯酰化前Mw	18000	17800	14000	15000

[0231] 实施例2:制备包含包括侧挂羟基的(甲基)丙烯酰化丙烯酸聚合物(AA)的可辐射固化的组合物(X)

[0232] 用于制备组合物X1-X5的试剂的类型和用量总结于表2中。

[0233] 在空气吹扫下将异佛尔酮二异氰酸酯与新癸酸铋、丁基化羟基甲苯和乙酸丁酯一起装入1000L反应器中。将反应器加热至60℃。在2小时内逐滴添加PETIA,在不超过65℃的温度下进行反应直至达到特定的异氰酸酯基含量。然后将稀释的丙烯酸中间体AP与另外的新癸酸铋、丁基化羟基甲苯和乙酸丁酯一起加入反应混合物中,并加热至85℃。在85℃下进行熟化,导致特定异氰酸酯基含量不超过0.015meq/g。

[0234] 表2

[0235]

	X1	X2	X3	X4	X5
IPDI	53.06	53.06	40	40	30
PETIA	173.5	173.45	122.04	122.04	87.61
BHT	0.57	0.57	0.32	0.36	0.24
新癸酸铋	0.28	0.28	0.16	0.18	0.12
乙酸丁酯	84.94	84.94	48.61	54.01	32.28
包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)	APa	APb	APc	APd	APd
(AP)量	431.17	679.26	304.02	383.52	229.25
乙酸丁酯	367.72	119.63	120.78	185.47	79.06
新癸酸铋	0.28	0.28	0.16	0.18	0.12
化学计量(NCO/OH)-工作片	1:0.75	1:0.75	1:0.7	1:0.7	1:0.67
NCO/OH (摩尔)	0.32	0.32	0.52	0.41	0.52
%单加成物	40	40	50	45	50

[0236]

粘度25℃ (mPas)	214	657	665	2800	1316
IOH (mg/g KOH) - 理论	127	127	100	128	110
固体含量 (wt%)	46.7	49.7	52.3	51.2	52.7
老化 (80℃下10天)	好	好	好	好	好

[0237]

丙烯酰化后Tg (°C)	17	22	25	22	22
丙烯酰化后Mw	14600	13200	34200	42580	27580

[0238] 量以克为单位

[0239] 实施例3: 包含包括羟基的丙烯酸聚合物的对比组合物

[0240] 组合物Comp1和Comp2中包含的两种包含羟基的丙烯酸聚合物均未丙烯酰化。实际上, 没有形成包含至少一个能够接枝在包含侧挂羟基的水不溶性烯键式不饱和聚合物的主链中的甲基丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯基的含异氰酸酯基的单加成物。

[0241] 用于制备组合物Comp1和Comp2的组分类型和用量总结于表3中。

[0242] 表3

[0243]

	Comp1	Comp2
PETIA	173.5	173.5
包含侧挂羟基的水不溶性(甲基)丙烯酸聚合物(AP)	APb	APd
(AP)量	431.7	679.3
粘度 25℃ (mPas)	1840	396
IOH (mg/g KOH)	155	155
固体含量 (wt%)	60.0	55.0

[0244] 量以克为单位。

[0245] 实施例4: 组合物X1-X5及对比组合物Comp1和Comp2的性能评估

[0246] 纯树脂评价

[0247] 如表4所述将组合物X1-X5和Comp1-Comp2与光引发剂混合(组合物X'1-X'5和Comp'1-Comp'2)。另外,还制备并评估了包含**Neorad®**A20的组合物Comp0。耐溶剂性、粘性、溶剂蒸发后的膜粘附以及所得涂层的黄变根据以下方法测定。

[0248] 耐溶剂性(在PC上丙酮双向摩擦):在白色非吸收性纸上施涂25 μ m的膜,并在60℃的烘箱中蒸发溶剂10分钟。然后使用120W/cm²Hg灯在UV光下以10m/min的固化速度固化涂层。耐溶剂性用丙酮来回擦拭(ADR)评估,方法是将被丙酮浸透的棉布压在涂覆的表面上并使其前后移动;一次来回擦拭等于在涂覆的表面上前后擦拭一次。报告的次数是穿透涂层所需的来回擦拭次数。高耐溶剂性(超过100次丙酮来回擦拭)是必要的,以确保涂层和基材免受任何家用或工业产品泄漏的影响。

[0249] 溶剂蒸发后和固化前的粘性和膜粘附:在白色非吸收性纸上施涂25 μ m的膜。在60℃的烘箱中蒸发溶剂10分钟,粘性通过用手指压膜表面的上部进行评估。结果以1-5级记录:0=湿/1=非常粘/2=发粘/3=轻微发粘/4=无尘-指纹/5=不粘手。当表面无可见痕迹时,5级表示不粘手的膜。4或5级令人满意。另外,膜粘性在将两个膜接触并彼此分离之后评估。结果以0-3级记录:0=非常强粘附/1=强粘附/2=轻微粘附/3=没有粘附。2-3或3级令人满意。

[0250] 黄变:在Lenetta纸上施涂25 μ m的膜,固化并曝光在UV光下数次。在短暂UV曝光(以10m/min,2次)和较长UV曝光(以10m/min,5次)后,立即用Supercolor仪器测定黄变(δ b)。 δ b值越高,UV曝光的涂层黄变越多。

[0251] 表4

	Comp 0	X' 1	Comp' 1	X' 2	Comp' 2	X' 3	X' 4	X' 5
[0252] 组合物	Neorad®A20	X1	Comp1	X2	Comp2	X3	X4	X5
量, 克	100	100	100	100	100	100	100	100
Addtol® CPK	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

[0253] 耐溶剂性

[0254] 30m/min	>100	80	40	>100	60	>100	>100	>100
40m/min	>100	40-45	30	35-40	15	>100	>100	>100
50m/min	75-80	-	-	-	-	>100	>100	>100

[0255] 不粘/指纹	5	5	2	5	3	4	5	5
膜粘附	3	2-3	0	3	1	2-3	2-3	2-3

[0256] 黄变2x10m/min	8.1	6.9	6.8	6.6	-	7.4	6.8	7.1
黄变5x10m/min	8.9	7.4	7.3	7.1	-	7.9	7.3	7.7

[0257] 与包含非丙烯酸酯化合物的对比组合物Comp'1和Comp'2相比,根据本发明的组合物X'1-X'5改善粘性和粘附水平。与包含非丙烯酸酯化合物的对比组合物Comp'1和Comp'2相比,本发明的组合物X'1-X'5改善耐溶剂性和反应性。特别地,与包含**Neorad®**A 20(GMA路线)的组合物Comp0相比,本发明的组合物X'3、X'4和X'5表现出相似的性能(粘性、耐溶剂性、反应性)水平。与**Neorad®**A 20相比,本发明的涂料组合物X'1-X'5表现出更低的黄变。

[0258] 实施例5:制备可辐射固化的组合物(Y)-2K组合物

[0259] 本发明的可辐射固化的组合物Y1-Y3和对比可辐射固化的组合物Comp3使用表5中给出的化合物的用量和类型制备。

[0260] 表5

[0261]

	组分	Comp3	Y1	Y2	Y3
量(克)		Neorad®A20	X3	X4	X5
组分 I		80.0	76.5	78.1	75.9
	乙酸丁酯	5.0	4.75	17.5	6.5
	Modaf flow® 9200	0.7	0.7	0.7	0.7
	Additol® CPK	3.0	3.0	3.0	3.0
组分 II	Desmodur®N3300/BAC (90/10)	24.09	16.05	20.55	17.67
组分 III	DBTL/BAC (1/100)	2	2	2	2
NC0/OH(摩尔)		1.05	1.05	1.05	1.05

[0262] 实施例6:可辐射固化的组合物Y1-Y3和Comp3的性能评估

[0263] 用可辐射固化的组合物Y1-Y3和Comp3制备膜。使用棒涂布机在基材上施涂25μm厚的涂层。然后使用120W/cm² Hg灯在UV光下以10m/min的固化速度将涂层固化两次。然后在60℃的烘箱中进行2天膜调理。使用的基材为PC、ABS、ABS/PC。获得的所有膜在烘箱前后和UV固化后均表现出良好的透明外观、无缺陷。

[0264] 可辐射固化的组合物Y1-Y3和Comp3的性能根据以下方法进行评估:

[0265] -薄膜外观(透明度):涂层的透明度根据不同方面评估。对结果进行目测评级,并以1-5级记录:5=完全透明;4=非常轻微模糊;3=轻微模糊;2=模糊;1=不透明。高值(5)提供给涂覆的物体的最佳外观和功能。

[0266] -耐刮擦性(PC上钢丝绒):通过用钢丝绒刮擦涂层来回擦拭5次进行试验。对结果进行目测评级,并以1-5级记录:5=无划痕,4=非常轻的划痕,3=中等划痕,2=强烈划痕,1=非常强烈划痕。高值(5)给涂覆的物体提供防止任何劣化的最佳保护。

[0267] -粘附性(划格胶带):根据ISO 2409,使用划格法评估ABS、PC和ABS/PC上的粘附性。使用小刀在涂层中划5道约1cm长且间隔约1mm的切口,然后沿横向再划5道类似切口。使用牢固地压在划格的涂层上并迅速移除的胶带(**Scotch®**)测定粘附性;由于粘附性损失造成的涂层划格表面积的损伤以0-5级表示,5=最好。高粘附性是必要的,以确保涂层和基材之间的牢固永久结合。

[0268] -磨损(Tabor雾度):根据ASTM D1044用Tabor雾度评估涂层的耐磨性。测定PC上的初始涂层雾度。然后将试样放置在磨损测试仪上。将500克的负载放在砂轮CS-10F的顶部,并使其旋转指定的转数。进行最终的雾度测定,并将其与初始值进行比较。根据试验方法D1003,通过磨损和未磨损试样之间雾度百分比的差异,对磨损损伤进行视觉判断和数值量化。雾度差百分数越小,涂层的耐磨性越强。

[0269] -耐水解性:涂层的耐水解性根据VW TL 226评估。在90℃,95%相对湿度下,将施涂在塑料基材上的涂层放入湿度箱中72h。湿度测试后,评估涂层的视觉损伤、光泽和划格法粘附性。当涂层没有损伤且在测试前和后达到相同水平的光泽和粘附性时,测试通过。

[0270] -耐护手霜和防晒霜性:涂层的耐护手霜和防晒霜性根据VW PV 3964评估。将防晒

霜和护手霜施涂在绷带上并放在涂层上。将样本放置在80℃的通风烘箱中24小时,除去绷带,并用纸巾擦去残留的霜乳。在评估之前,将样本在室温下放置至少4小时。测试后评估涂层的视觉损伤、光泽、划格法粘附性和划痕(Erichsen笔10N)。当涂层没有损伤且在测试前和后达到相同水平的光泽和粘附性时,测试通过。

[0271] -光泽度测定:在整个本发明中以及在此,光泽度测定均根据DIN EN ISO 2813用BYK Gardner micro TRI-gloss 20-60-85光泽度仪进行。

[0272] -Erichsen笔(划痕/粘附性):在10N负载下使用尖端为0.75mm的Erichsen笔318。如果没有记录到涂层破裂,则测试通过。但是,允许缩进。

[0273] 关于可辐射固化的组合物Y1-Y3和Comp3的性能评估的结果总结于表6中。

[0274] 表6

	组分	Comp3	Y1	Y2	Y3
塑料上的粘附性					
黑 ABS	膜外观	好	好	好	好
	光泽度 20/60°	93/96	86/92	82/90	82/90
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5
黑 ABS/PC	膜外观	好	好	好	好
	光泽度 20/60°	92/97	87/92	85/91	85/92
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5
PC 片 250	膜外观	好	好	好	好
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5
磨损					
耐刮擦性(钢丝绒 5 次来回擦拭)		3	3	3	3
[0275] 磨损(Tabor 雾度)	100 个周期	8.7	9.3	8.4	8.2
	200 个周期	11.9	11.8	11.0	10.8
	300 个周期	14.4	14.5	13.0	12.9
耐水解性					
黑 ABS/PC	光泽度 20/60°	92/96	87/92	86/91	87/92
	粘附性(划格胶带)	3	5	5	5
耐护手霜性					
黑 ABS	光泽度 20/60°	94/97	88/92	81/90	82/91
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5
	Erichsen 笔 10N	好	好	好	好
耐防晒霜性					
黑 ABS	光泽度 20/60°	93/97	84/92	82/91	84/91
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5
	Erichsen 笔 10N	好	好	好	好

[0276] 本发明的组合物Y1-Y3对不同的塑料基材具有优异的粘附性。根据本发明的涂料组合物Y1-Y3允许获得最佳性能特性(光泽/磨损)的理想平衡,且特别是具有与包含Neorad A20 (GMA路线)的组合物Comp3相似的水平。本发明的涂料组合物Y1-Y3通过了通常用于汽车内部的所有具有挑战性的耐化学性测试,即,耐水解性、耐护手霜性和耐防晒剂性。