

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D175/16

C03C 25/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810167.2

[43] 公开日 2001 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 1314933A

[22] 申请日 1999.7.5 [21] 申请号 99810167.2

[30] 优先权

[32] 1998.7.7 [33] JP [31] 191789/1998

[86] 国际申请 PCT/NL99/00422 1999.7.5

[87] 国际公布 WO00/01781 英 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.27

[71] 申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

共同申请人 捷时雅株式会社

[72] 发明人 高濑英明 小宫全

宇加地孝志

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

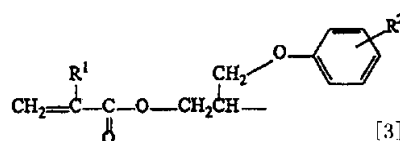
代理人 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 液体可固化树脂组合物

[57] 摘要

含有具有式(3)表示的分子末端的聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的可固化树脂组合物, 式中 R¹ 为氢原子或甲基和 R² 为氢原子或具有一个或多个碳原子的有机基团, 所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯通过使以下物质反应来制备: (A) 具有 0℃ 或更高的熔点的多元醇, (B) 多异氰酸酯, 和 (C) 含羟基的(甲基)丙烯酸酯。所述组合物具有优异的液体稳定性并可通过聚合产生具有优异机械特性的固化产物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 可辐射固化组合物, 包括: 具有至少一个衍生自(甲基)丙烯酸和含有至少 4 个碳原子和至少 85 的分子量的环氧化物的(甲基)丙烯酸酯基团和/或至少一个(甲基)丙烯酸的羟烷基酯(其中所述羟烷基具有至少 4 个碳原子和至少 85 的分子量)的聚氨酯化合物。

2. 根据权利要求 1 的可固化组合物, 其中所述至少一个环氧化物包括下式(1)表示的环氧化物:



10

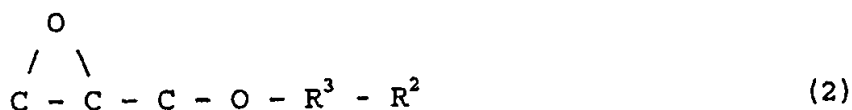
式中

R 代表具有至少 30 的分子量的有机基团。

3. 根据权利要求 2 的可固化组合物, 其中 R 代表含有取代或未取代、饱和或不饱和和/或支化或未支化的烷基、烷氧基、烷氧基烷基、芳基、芳氧基、芳氧基烷基、芳氧基芳基、和/或烷氧基芳基的有机基团。

4. 根据权利要求 2-3 的任何一项的可固化组合物, 其中 R 代表含有取代或未取代、饱和或不饱和和/或支化或未支化的烷氧基芳基和/或烷氧基烷基有机基团。

5. 根据权利要求 1-4 的任何一项的可固化组合物, 其中所述至少一种环氧化物包括下式(2)表示的环氧化物:



式中

R³ 表示含有取代或未取代、饱和或不饱和和/或支化或未支化的烷基和

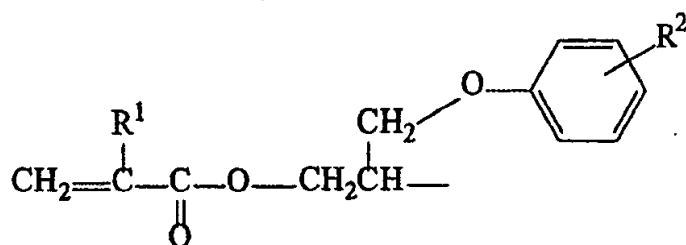
/或芳基的二价原子团；和

R^2 表示氢原子或含有一个或多个碳原子的有机基团。

6. 根据权利要求 5 的可固化组合物，其中 R^2 表示含有芳基的二价原子团。

5 7. 根据权利要求 1-6 的任何一项的可固化组合物，其中所述(甲基)丙烯酸基团由下式(3)表示：

(3)



式中

10 R^1 为氢原子或甲基，和

R^2 表示氢原子或含有一个或多个碳原子的有机基团。

8. 根据权利要求 1-7 的任何一项的可固化组合物，其中所述聚氨酯化合物可通过使以下物质反应制备：

(a) 具有 0℃ 或更高的熔点的多元醇，

15 (b) 多异氰酸酯，和

(c) 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。

9. 人造制品，所述人造制品含有根据权利要求 1-8 的任何一项的固化组合物。

10. 可固化光纤底漆组合物、二道漆组合物、着色二道漆组合物、
20 基体材料组合物或油墨组合物，所述组合物含有根据权利要求 1-8 的任何一项的可固化组合物。

11. 制备根据权利要求 1-8 的任何一项的可固化组合物的方法，包括：通过使

(a) 具有 0℃ 或更高的熔点的多元醇,

(b) 多异氰酸酯, 和

(c) 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,

反应制备所述聚氨酯化合物。

5 12. 权利要求 11 的方法, 其中所述多元醇为聚丁二醇。

说明书

液体可固化树脂组合物

5 本发明的领域

本发明涉及具有优异液体贮存稳定性和能够通过聚合产生固化产物而没有损害机械性能的可固化组合物。具体地讲，本发明的可固化组合物为液体可固化组合物，可被配制用于各种用途，包括如涂料和/或粘结剂。具体地讲，这些可固化组合物提供了相对快的固
10 化速度，这样在如光纤的生产(其中光纤的生产速度要求使用可快速固化的底漆、二道漆(包括例如透明和/或着色的二道漆)、油墨、基体材料和/或捆绑材料(bundling materials))等许多应用中提供了益处。

本发明的背景

15 在光纤的生产过程中，在熔纺玻璃纤维后立即施加树脂涂层以提供保护和增强性能。一种已知结构的树脂涂层包括涂覆在所述光纤的表面的柔韧的树脂形成的第一涂层和在所述第一涂层上的刚性树脂提供的第二涂层的双层涂层结构。在光纤应用领域中已知所谓的光纤带装备有这类树脂涂层。所述光纤带由几根光纤(如四根或八
20 根光纤)制成，通过将这些光纤排列在一个平面内并采用粘结剂固定以产生具有正交区的带结构。用于形成所述第一涂层的树脂组合物称为软涂层；用于形成所述第二涂层的树脂组合物称为硬涂层；用于将几根光纤粘合成为所述光纤带结构的材料称为带基体材料；通常为了识别，将光纤进一步涂覆油墨，所述油墨为含有着色剂(如颜
25 料和/或染料)的可固化树脂，或所述二道漆可为着色二道漆(即含有着色剂)。另外，用于进一步粘合几条光纤带生产多孔光纤带的材料称为捆绑材料。

用作光纤的涂层材料的可固化树脂要求具有以下特征：在室温

下为液态并具有足够低的粘度以很好地进行涂覆；作为液体显示出优异的贮存稳定性和不出现组成分布；由于高的固化速度而提供良好产率；固化后具有足够的强度和优异的柔韧性；在非常宽的温度变化范围内显示出非常小的物理性能改变；具有优异的耐热性和优异的耐水解性；由于长时间下仅有很小的物理性能改变，因此显示出优异的长期可靠性；显示出优异的耐化学品(如酸和碱)性能；仅仅吸收少量的湿气和水；显示出优异的耐光性；显示出高的耐油性；基本上不产生出对光纤具有有害影响的氢气等。

用于涂覆光纤的树脂组合物经过长时间的保存后必须仍保持液态。如果所述树脂组合物通过絮凝(如结晶)等完全或部分固化，必须将所述组合物加热以避免出现任何可涂覆性和光纤性能的问题，由此不利于所述树脂组合物的操作。

本发明的一个目标是提供经过在室温下长时间贮存后显示出优异的液体稳定性而没有发生固化的可固化树脂组合物。

本发明的概述

本发明提供了含有一个衍生自(甲基)丙烯酸和含有至少4个碳原子的环氧化物的(甲基)丙烯酸酯基团的聚氨酯化合物的可固化组合物。

本发明的可固化组合物可被配制用于各种广泛的用途，包括例如涂料和/或粘结剂。具体地讲，这些可固化组合物提供了相对快的固化速度，这样在如光纤的生产(其中光纤的生产速度要求使用可快速固化的底漆、二道漆(包括例如透明和/或着色的二道漆)、油墨、基体材料和/或捆绑材料)的许多应用中提供了益处。

制备本发明的可固化组合物的方法包括通过使以下物质：

- (a) 具有0℃或更高的熔点的多元醇，
- (b) 多异氰酸酯，和
- (c) 衍生自(甲基)丙烯酸和环氧化物的含羟基的(甲基)丙烯酸酯，

反应形成所述聚氨酯化合物的方法，其中所述方法包括(i)使多元醇、多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯一起反应；(ii)使多元醇和多异氰酸酯反应，并将反应产物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应；(iii)使多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应，并将反应产物与多元醇反应；和(iv)使多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应，将反应产物与多元醇反应，并再次将反应产物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应。

本发明的优选实施方案的详细描述

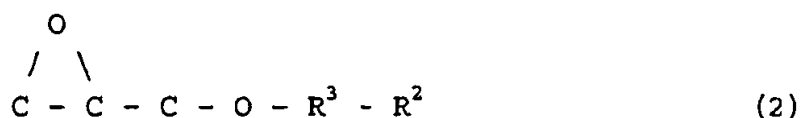
这里使用的(甲基)丙烯酸理解为代表单独的和集中的丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。同样，这里使用的(甲基)丙烯酸酯理解为代表单独的和集中的丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯和它们的混合物。

本发明的可固化树脂包括具有至少一个衍生自(甲基)丙烯酸和含有至少4个碳原子和分子量至少为85的环氧化物的(甲基)丙烯酸酯基团和/或至少一个(甲基)丙烯酸的羟烷基酯(其中羟烷基具有至少4个碳原子和分子量为至少85)的聚氨酯化合物。优选那些聚氨酯化合物含有至少一个(甲基)丙烯酸酯基端基，更优选那些聚氨酯化合物含有至少两个(甲基)丙烯酸酯基端基。可通过任何适合于所述目标的反应技术制备所述衍生自(甲基)丙烯酸和环氧化物的(甲基)丙烯酸酯基团。所述环氧化物包括下式(1)表示的环氧化物：



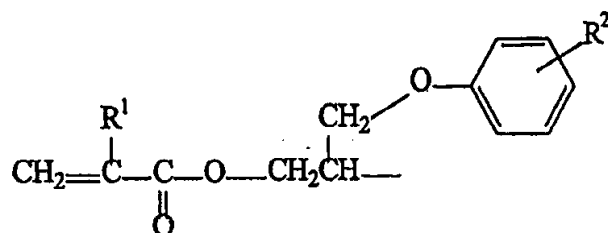
式中R代表具有30或更高的分子量的有机基团。优选R含有至少三个碳原子。优选R表示包括取代或未取代、饱和或不饱和和/或支化或未支化的烷基、烷氧基、烷氧基烷基、芳基、芳氧基、芳氧基烷基、芳氧基芳基、和/或烷氧基芳基的有机基团，最优选烷氧基芳基和/或烷氧基烷基。

优选所述环氧化物包括下式(2)表示的环氧化物:



5 式中 R^3 表示包括取代或未取代、饱和或不饱和和/或支化或未支化的烷基或芳基, 并优选芳基的二价原子团; 和 R^2 表示氢原子或含有一个或多个碳原子的有机基团。

特别优选的聚氨酯化合物包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 如那些具有下式(3)表示的末端基团的(甲基)丙烯酸酯:



10 式中 R^1 为氢原子或甲基, R^2 如以上所述。术语“羟烷基”表明所述羟基可以与异氰酸酯反应, 并且所述(甲基)丙烯酸酯的酯基上的氧与(饱和)的烷基连接; 所述分子的其它部分可含有如芳族基团。

所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯可通过使以下物质:

- 15 (a) 具有 0°C 或更高的熔点的多元醇,
(b) 多异氰酸酯, 和
(c) 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯

反应制备, 其中如上所述(甲基)丙烯酸酯衍生自(甲基)丙烯酸和环氧化物和/或为(甲基)丙烯酸的羟烷基酯。

20 给出通过上述物质反应生产所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的方法的例子为: (i) 使多元醇、多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯一

起反应的方法; (ii) 使多元醇和多异氰酸酯反应, 并将反应产物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应的方法; (iii) 使多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应, 并将反应产物与多元醇反应的方法; 和(iv) 使多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应, 将反应产物与多元醇反应, 并再次将反应产物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应的方法。

给出用作组分(A)的具有 0℃ 或更高的熔点的多元醇的例子为聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚碳酸酯型多元醇、聚己酸内酯型多元醇和其它多元醇。这些多元醇可单独使用或结合两种或多种使用。对于在这些多元醇中的结构单元的聚合方式并没有特别的限定。无规聚合、嵌段聚合或接枝聚合的任何一种均是可接受的。

给出具有 0℃ 或更高的熔点的聚醚型多元醇的例子为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚己二醇、聚庚二醇、聚癸二醇和通过两种或多种离子可聚合环状化合物的开环共聚产生的聚醚型二醇。给出这些离子可聚合环状化合物的例子为环醚, 如环氧乙烷、环氧异丁烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、二氧杂环己烷、三氧杂环己烷、四氧杂环己烷、环己烯化氧、氧化苯乙烯、表氯代醇、异戊二烯单氧化物、乙烯基氧杂环丁烷、乙烯基四氢呋喃、乙烯基环己烯化氧、苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚和苯甲酸缩水甘油酯。两种或多种离子可聚合环状化合物的组合物的具体例子包括用于生产二元共聚物的组合例如四氢呋喃与 2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃与 3-甲基四氢呋喃、四氢呋喃与环氧乙烷; 用于生产三元共聚物的组合例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和环氧乙烷以及四氢呋喃、1-环氧丁烷与环氧乙烷的组合等。这些离子可聚合环状化合物的开环共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。

这些聚醚型多元醇还包括得自以下商标的商品, 例如 PTMG 1000、PTMG 2000(由 Mitsubishi Chemical Corp.生产)、PEG#1000(由 Nippon Oil and Fats Co., Ltd.生产)、PTG650(SN)、PTG1000(SN)、PTG2000(SN)、PTG3000、PTGL1000、PTGL2000(由 Hodogaya Chemical

Co., Ltd 生产)和 PEG400、PEG600、PEG1000、PEG1500、PEG2000、PEG4000、PEG6000(由 Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.生产)。

给出通过多羟基醇和多元酸的反应制备的聚酯型二醇作为所述具有 0℃ 或更高的熔点的聚酯型多元醇的例子。可给出所述多羟基醇的例子为：乙二醇、聚乙二醇、丁二醇、聚丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇和 2-甲基-1,8-辛二醇等。可给出多元酸的例子为：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、己二酸、癸二酸等。

聚酯型多元醇化合物的商品的商标的例子为：MPD/IPA500、MPD/IPA1000、MPD/IPA2000、MPD/TPA500、MPD/TPA1000、MPD/TPA2000、Kurapol A-1010、A-2010、PNA-2000、PNOA-1010 和 PNOA-2010(由 Kuraray Co.,Ltd.生产)等。

可给出作为所述具有 0℃ 或更高的熔点的聚碳酸酯型多元醇的例子为：聚四氢呋喃的聚碳酸酯、聚(己二醇碳酸酯)、聚(壬二醇碳酸酯)和聚(3-甲基-1,5-五亚甲基碳酸酯)等。

所述聚碳酸酯型多元醇的商品包括：DN-980、DN-981(由 Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.生产)、PNOC-2000、PNOC-1000(由 Kuraray Co., Ltd 生产)、PLACCEL CD220、CD210、CD208、CD205(由 Daicel chemical Industries, Ltd 生产)、PC-THF-CD(由 BASF 生产)等。

可给出通过 ϵ -己酸内酯和二醇化合物的反应得到的聚己酸内酯二醇作为所述具有 0℃ 或更高的熔点的聚己酸内酯型多元醇的例子。这里可给出所述二醇化合物的例子为：乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、聚丁二醇、1,2-聚丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-丁二醇等。

这些聚己酸内酯型多元醇的商业可得的产品包括：PLACCEL 240、230、230ST、220、220ST、220NP1、212、210、220N、210N、L230AL、L220AL、L220PL、L220PM 和 L212AL(全部由 Daicel Chemical Industries, Ltd.生产)等。

用作组分(A)的其它多元醇的例子包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚氧乙烯双酚 A 醚、聚氧丙烯双酚 A 醚、聚氧乙烯双酚 F 醚、聚氧丙烯双酚 F 醚等。

5 作为具有 0°C 或更高的熔点的多元醇, 优选那些在分子中具有烯化氧结构, 具体为聚醚型多元醇。具体地讲, 特别优选包括聚丁二醇的多元醇。

通常这些多元醇的聚苯乙烯折合(reduced)的数均分子量为 50 至 15,000, 优选 1,000 至 8,000。

10 给出用作组分(B)的多异氰酸酯例子为: 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二甲撑二异氰酸酯、1,4-苯二甲撑二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、2,2,4-三甲基六
15 亚甲基二异氰酸酯、双(2-异氰酸根合乙基)反式丁烯二酸酯、6-异丙基-1,3-苯基二异氰酸酯、4-二苯基丙烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二甲撑二异氰酸酯、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯和赖氨酸二异氰酸酯等。这些多异氰酸酯化合物可单独使用或两个或多个混合使用。

20 用作组分(C)的含羟基的(甲基)丙烯酸酯的例子除了如上所述衍生自(甲基)丙烯酸和环氧化物的(甲基)丙烯酸酯以及含有烯化氧的(甲基)丙烯酸酯外还包括含有上述式(3)表示的(甲基)丙烯酸酯的羟端基化合物代表的(甲基)丙烯酸酯。

25 测定用于制备所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的多元醇(A)、多异氰酸酯(B)和含羟基的(甲基)丙烯酸酯(C)的比率以便在 1 当量的在所述多元醇中的羟基中使用了 1.1 至 3 当量的包括在所述多异氰酸酯中的异氰酸酯基、0.1 至 1.5 当量的在所述含羟基的(甲基)丙烯酸酯中的羟基。

在这三种组分的反应中，通常使用 0.01 至 1%(重量，以反应物的总重量计算)的聚氨酯化催化剂，如环烷酸铜、环烷酸钴、环烷酸锌、二月桂酸二正丁基锡、三乙胺和三亚乙基二胺-2-甲基三亚乙基胺。在 10 至 90℃、优选 30 至 80℃ 的温度下进行所述反应。

5 由此制备得到的聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯具有上式(1)所示的分子末端。可给出作为式(1)中的 R^2 显示的有机基团的例子为烷基(如甲基和乙基)和烷氧基(如甲氧基和乙氧基)等。特别优选氢原子作为 R^2 。

10 优选在本发明的组合物中使用的聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的数均分子量为 100 至 20,000，更优选 500 至 15,000。如果所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的数均分子量小于 100，所述树脂组合物易于固化；相反，如果所述数均分子量大于 20,000，所述组合物的粘度将变大，使得难于处理所述组合物。

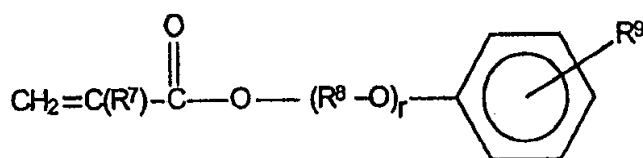
15 所述聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯的使用量占所述树脂组合物的总重量的 10 至 90% 并优选 20 至 80%。当使用所述组合物作为光纤的涂层材料，特别优选其使用量为 20 至 80%(重量)以确保优异的涂覆性以及固化涂层的优异的柔韧性和长期的可靠性。

20 本发明的液体可固化树脂组合物可加入可聚合的乙烯基单体，如在分子上含有一个可聚合乙烯基的可聚合的单官能乙烯基单体和在分子上含有两个或多个可聚合乙烯基的可聚合的多官能乙烯基单体。

25 给出这些可聚合单官能乙烯基单体的具体的例子为乙烯基单体，如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶；含有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯和(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 4-丁基环己酯、丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙

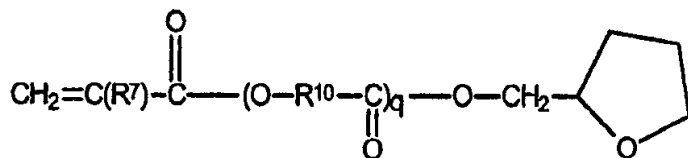
酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸异十八酯、四氢化糠基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸酯二乙氨基乙酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、羟丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、十六基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚，以下(4)至(6)式所显示的丙烯酸酯单体，

(4)



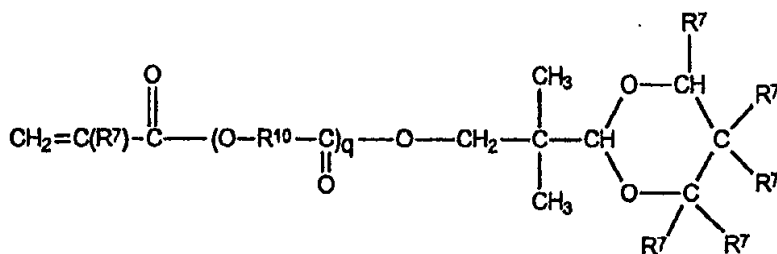
式中 R^7 为氢原子或甲基， R^8 为具有 2-6 个碳原子、优选 2-4 个碳原子的亚烷基， R^9 为氢原子或含 1-12 个碳原子的有机基团或芳环，和 r 为 0 至 12，并优选 1 至 8 的整数，

(5)



式中 R^7 如上所定义, R^{10} 为具有 2-8 个碳原子、优选 2-5 个碳原子的亚烷基, 和 q 为 1 至 8、并优选 1 至 4 的整数,

(6)



5

式中 R^7 、 R^{10} 和 q 如上所定义。

10

给出这些可聚合的单官能乙烯基单体的商品的例子为 Aronix M-102、M-110、M-111、M-113、M-117(由 Toagosei Co., Ltd. 生产)、LA、IBXA、Viscoat#190、#192、#2000(由 Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. 生产)、Light Acrylate EC-A、PO-A、NP-4EA、NP-8EA、M-600A、HOA-MPL(由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 生产)、KAYARAD TC110S、R629、R644(由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产)等。

15

给出所述可聚合多官能乙烯基单体的例子为以下丙烯酸酯化合物: 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三氧乙基(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、双(羟甲基)三环癸基二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸的二醇酯(所述二醇为环氧乙烷或环氧丙烷与双

20

酚 A 的加成化合物)、二(甲基)丙烯酸的二醇酯(所述二醇为环氧乙烷或环氧丙烷与氢化双酚 A 的加成化合物)、通过(甲基)丙烯酸酯与双酚 A 的二缩水甘油醚、聚氧化烯双酚 A 的二丙烯酸酯和三甘醇二乙烯基醚的加成反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯。

5 所述可聚合多官能乙烯基单体的商业可得的产品的例子包括
Yupimer UV SA1002、SA2007(由 Mitsubishi Chemical Corp. 生产)、
Viscoat #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700(由 Osaka
Organic Chemical Industry Co., Ltd. 生产)、Light Acrylate 4EG-A、
9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-
10 6A(由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 生产)、KAYARAD R-604、DPCA-
20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(由 Nippon Kayaku Co., Ltd.
生产)、Aronix M-208、M-210、M-215、M-220、M-240、M-305、M-309、
M-315、M-325(由 Toagosei Co., Ltd. 生产)等。

15 所述可聚合乙烯基单体的使用量占所述树脂组合物总重量的 10
至 70%、优选 15 至 60%。如果所述量少于 10%(重量), 所述组合物的
粘度太高而对涂覆性产生有害影响。如果所述量超过 70%(重量)则
不但增加了固化收缩率, 而且所得固化产物具有不足够的韧性。

20 本发明的液体可固化树脂组合物可通过加热或辐射固化。这里的
辐射包括红外辐射、可见光辐射、紫外光辐射、X-射线辐射、电
子束、 α -射线、 β -射线、 γ -射线等。

当将本发明的液体可固化树脂组合物固化时可使用聚合引发
剂。可使用热聚合引发剂或光聚合引发剂作为所述聚合引发剂。

25 当本发明的液体可固化树脂是通过热固化时, 通常使用过氧化
物或偶氮化物作为热聚合引发剂。具体的例子包括过氧化苯甲酰、
叔丁基氧化苯甲酰、偶氮双异丁基腈等。

当本发明的液体可固化树脂是通过光固化时, 使用光聚合引发
剂。另外需要时加入光敏剂。给出光聚合引发剂的例子为 1-羟基环
己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、咕吨酮、茚酮、苯甲醛、

芴、葱醌、三苯胺、吡啶、3-甲基乙酰苯、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲
 氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻
 乙醚、苄基二甲酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-羟基
 -2-甲基-1-苯基丙-1-酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-
 5 氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉-丙-1-酮、2,4,6-三甲基
 苯甲酰二苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基苯基氧
 化膦等。

可给出商业可得的光聚合引发剂的商品的例子为：IRGACURE
 184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、
 10 Darocur 1116、1173(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.生产)、Lucirin
 LR8728(由 BASF 生产)、Ubecryl P36(由 UCB 生产)等。

给出光敏剂的例子为三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇
 胺、4-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸
 乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯等。给出作为商业可得的光敏剂的产
 15 品的例子为 Ubecryl P102、103、104 和 105(由 UCB 生产)。

当同时使用热和辐射固化本发明的液体可固化树脂组合物时，
 可混合使用前述热聚合引发剂和光聚合引发剂。这里所述聚合引发
 剂的使用量为所述树脂组合物各组分总重量的 0.1 至 10%，优选 0.5
 至 7%。

20 除了上述组分，如果需要可在本发明的液体可固化树脂组合物
 中加入不对本发明的组合物的性质有害影响的量的其它可固化低聚
 物或聚合物。

这些可固化的低聚物或聚合物包括聚酯-(甲基)丙烯酸酯、环氧
 树脂-(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺-(甲基)丙烯酸酯、具有(甲基)丙烯酰氧
 25 基的硅氧烷聚合物、通过(甲基)丙烯酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯和其
 它可聚合单体的共聚物的反应得到的反应性聚合物等。

在本发明的组合物中可加入胺以抑制引起光纤传输损耗的氢气的
 产生。可给出二烯丙基胺、二异丙胺、二乙胺、二乙基己基胺作

为这类胺化合物。

除了上述描述的组分，如果需要可往本发明的液体可固化树脂组合物加入其它添加剂，包括抗氧剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂、涂层表面改进剂、热聚合引发剂、流平剂、表面活性剂、着色剂、防腐剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、填料、防老化剂、润湿改进剂等。抗氧剂的例子为 Irganox 1010、1035、1076、1222(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 生产)、Antigen P、3C、FR、Sumilizer GA-80(由 Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. 生产)等。作为紫外光吸收剂的例子为 Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 生产)、Seesorb102、103、110、501、202、712、704(由 Sypro Chemical Co., Ltd 生产)等。光稳定剂的例子包括 Tinuvin292、144、622LD(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 生产)、Sanol LS770(由 Sankyo Co., Ltd 生产)、Sumisorb TM-061(由 Sumitomo Chemical Industries 生产)等；硅烷偶联剂的例子为 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及商业可得的商业商品如 SH6062、SH6030(由 Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. 生产)、KBE903、KBE603、KBE403(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 生产)等。涂层表面改性剂的例子包括硅氧烷添加剂如二甲基硅氧烷聚醚和商业可得的产品如 DC-57、DC-190(由 Dow Corning 生产)、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190(由 Toray-Dow-Corning Silicone Co., Ltd 生产)、KF351、KF352、KF353、KF354(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 生产)和 L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90(由 Nippon Unicar Co., Ltd. 生产)。

在 25℃ 下本发明的液体可固化树脂组合物通常具有 200 至 20,000 厘泊、优选 2,000 至 15,000 厘泊的粘度。。

应配制本发明的可辐射固化组合物使得所述组合物经过固化后具有低至 0.1MPa 和高至 2,000MPa 或更高的拉伸模量。那些在较低范围，如 0.1 至 10MPa、优选 0.1 至 5MPa、更优选 0.5 至小于 3MPa

的模量的组合物特别适合于作用光纤的内层底漆。相反, 适合用作外层第一道漆、油墨和基体材料的组合物一般具有高于 50MPa 的模量, 更优选外层第一道漆具有高于 100 至至多为 1,000MPa 的模量和基体材料具体具有大约 50MPa 至大约 500MPa 的模量。

- 5 依照具体用途的设计标准可对这些材料的伸长率和拉伸强度进行优化。对于配制用作光纤上的内层第一道漆的辐射固化组合物形成的固化涂层, 其断裂伸长率一般高于 80%, 更优选所述断裂伸长率至少为 110%、更优选至少 150%, 但一般不高于 400%。对于配制用作外层第一道漆、油墨和基体材料的涂层, 所述断裂伸长率一般在 10%至 100%之间, 优选高于 20%。

- 10 通过动态力学分析(DMA)检测的 $\tan\delta$ 峰值确定的玻璃化转变温度(T_g)可根据具体的应用进行优化。对于配制用作内层第一道漆的组合物, 所述玻璃化转变温度为 10°C 下至 -70°C 或更低, 更优选低于 -10°C ; 对于配制用作外层第一道漆、油墨和基体材料的组合物, 所述
- 15 玻璃化转变温度为 10°C 至 120°C 或更高, 更优选高于 30°C 。

 优选本发明的组合物具有 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低的固化速度(在最大可达模量的 95%)。优选内层、外层第一道漆、油墨或基体材料的固化速度为大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低(在最大可达模量的 95%), 更优选大约 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低, 甚至更优选大约 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低。

- 20 通过本发明的树脂组合物的聚合得到的固化产物特别适合于作为光纤、光纤带等的涂层材料(包括底漆、二道漆、着色的二道漆、油墨、基体材料和捆绑材料)使用。

实施例

- 25 通过实施例对本发明进行更详细地解释, 所述实施例无意对本发明作出限定。

合成实施例 1

聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-1)的合成

往装备有搅拌器的反应容器中装入 12.5%(重量)的甲苯二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 15.9%(重量)的含羟基丙烯酸酯(在式(2)中的 R¹ 和 R² 均为氢原子的化合物), 并同时
5 同时进行搅拌而保持温度在 30℃ 或更低。滴加后, 在 30℃ 下使所述混合物反应 1 小时。加入 71.5%(重量)的具有 2,000 数均分子量的聚丁二醇, 并在 50 至 70℃ 下使所述混合物再反应 2 小时。当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙
10 烯酸酯标记为 UA-1。

合成实施例 2

聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-2)的合成

往装备有搅拌器的反应容器中装入 9.2%(重量)的甲苯二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 11.7%(重量)的含羟基丙烯酸酯(在式(2)中的 R¹ 和 R² 均为氢原子的化合物)并同时
15 搅拌使温度保持在 30℃ 或更低。滴加后, 在 30℃ 下使所述混合物反应 1 小时。加入 79.0%(重量)的具有 3,000 数均分子量的聚丁二醇, 并在 50 至 70℃ 下使所述混合物再反应 2 小时。当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙烯酸酯
20 标记为 UA-2。

25 对照合成实施例 1

对照聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-3)的合成

往装备有搅拌器的反应容器中装入 13.5%(重量)的甲苯二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁

基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 9.0%(重量)的丙烯酸 2-羟乙酯并同时搅拌使温度保持在 30℃或更低。滴加后, 在 30℃下使所述混合物反应 1 小时。加入 77.4%(重量)的具有 2,000 数均分子量的聚丁二醇, 并在 50 至 70℃下使所述混合物再反应 2 小时。当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙烯酸酯标记为 UA-3。

对照合成实施例 2

对照聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-4)的合成

往装备有搅拌器的反应容器中装入 13.3%(重量)的甲苯二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 10.0%(重量)的丙烯酸 2-羟乙酯并同时搅拌将温度保持在 30℃或更低。滴加后, 在 30℃下使所述混合物反应 1 小时。加入 76.6%(重量)的具有 2,000 数均分子量的聚丁二醇, 并在 50 至 70℃下使所述混合物再反应 2 小时。当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙烯酸酯标记为 UA-4。

对照合成实施例 3

对照聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-5)的合成

往装备有搅拌器的反应容器中装入 9.7%(重量)的甲苯二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 6.5%(重量)的丙烯酸 2-羟乙酯并同时搅拌而保持温度在 30℃或更低。滴加后, 在 30℃下使所述混合物反应 1 小时。加入 83.7%(重量)的具有 3,000 数均分子量的聚丁二醇, 并在 50 至 70℃下使所述混合物再反应 2 小时。当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙烯酸酯标记为 UA-5。

对照合成实施例 4

对照聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯(UA-6)的合成

5 往装备有搅拌器的反应容器中装入 44.5%(重量)的异佛尔酮二异氰酸酯、0.08%(重量)的二月桂酸二正丁基锡和 0.02%(重量)的 2,6-二叔丁基-对甲苯酚。将所述混合物冷却至 5 至 10℃。滴加入 34.1%(重量)的丙烯酸 2-羟乙酯并同时搅拌而保持温度在 30℃或更低。经过滴加后, 在 30℃下使所述混合物反应 1 小时。加入 21.3%(重量)的具有 400 数均分子量的聚烯化氧双酚 A 醚(Uniol DA400, 由 Nippon Oil and Fats Co., Ltd.生产), 并在 50 至 70℃下使所述混合物再反应 4 小时。
10 当残余的异氰酸酯的含量为 0.1%(重量)或更少时终止所述反应。所得的聚氨酯-丙烯酸酯标记为 UA-6。

实施例 1-3, 对照实施例 1-4

15 将表 1 列出的组分装入装备有搅拌器的反应容器中。在保持 50 至 70℃的温度下搅拌所述混合物 3 小时得到具有在表 1 中显示的配方的液体可固化树脂组合物。

测试实施例

20 将在上述实施例中制备的液体可固化树脂组合物固化制备测试样品。根据以下方法评价所述测试样品, 结果显示于表 1 中。

1. 液体稳定性的评价

25 将 10g 的液体可固化树脂组合物加入 20mL 的管瓶中, 在 10℃下放置一段预定的时间以评价其液体稳定性。将少量的所述树脂液体放在载玻片上使用偏光显微镜观察在液体中是否出现结晶。观察到结晶之前的时间段在表 1 中列出。

2. 固化产物的机械性能的评价(弹性模量的测量)

5 使用绕线棒涂膜器将所述液体可固化树脂组合物施加在玻璃平板上产生具有 200 μ m 厚度的涂层。在空气气氛下以 500mJ/cm² 的剂量进行紫外光辐射。将所述固化薄膜从玻璃板上剥下并在 23℃ 的室温和 50% 的相对湿度下老化 12 小时，由此得到测试样品。

按照 JIS K7113，在 23℃ 下以 1mm/min 的剥离速度(peeling rate)测量所述测试样品的杨氏模量。所述杨氏模量由在 2.5% 的形变的拉伸应力计算。

10 本发明的优选的组合物包括其中所述液体稳定性大于 10 小时，优选大于 15 小时并更优选大于 100 小时的那些组合物。

2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉丙-1-酮	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
液体稳定性(在 10°C 下放置时产生结晶的时间段)	120H 或 更长	15H	120H 或 更长	5H	7H	5H	5H
固化产物的机械特性(杨氏模量: kg/mm ²)	32	4.0	95	30	27	3.0	89

本发明的液体可固化树脂组合物具有优异的液体稳定性并可通过聚合产生具有优异机械特性的固化产物。所述液体可固化树脂组合物可用作光纤的涂层材料、粘合剂等。所述组合物特别适合用作需要长期稳定性的光纤的涂层材料。

5 如在权利要求 1 中的本发明的组合物的优选的实施方案如下：

1) 根据权利要求 1 的液体可固化树脂组合物，其中所述组分(A)含有聚四甘醇。

2) 根据权利要求 1 的液体可固化树脂组合物，所述组合物含有 20 至 80%(重量)的聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯。

10 3) 根据权利要求 1 的液体可固化树脂组合物，所述组合物含有 15 至 60%(重量)的可聚合乙烯基单体。