



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104629506 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201510085333.3 *C09D 4/06*(2006.01)

(22)申请日 2015.02.15 *C09D 7/61*(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *C09D 7/63*(2018.01)

申请公布号 CN 104629506 A *C08J 7/04*(2006.01)

(43)申请公布日 2015.05.20 *C09C 3/12*(2006.01)

(73)专利权人 广东天安新材料股份有限公司 审查员 鲁慧

地址 528061 广东省佛山市禅城区南庄吉

利工业园新源一路30号

(72)发明人 邓鹏飏 吴启超 丰俊湘 柳美华

董德文 宋岱瀛 陈慧雪 王东勇

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C09D 4/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

电子束固化涂料、电子束固化涂层的制备方法以及应用

(57)摘要

本发明提供一种电子束固化涂料,其包括:无机纳米材料的分散液、无机纳米紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体;其中所述无机纳米材料的分散液选自二氧化硅的分散液与氧化铝的分散液中的一种或两种,所述无机紫外吸收剂的分散液为二氧化钛的分散液或氧化锌的分散液。本申请通过对二氧化硅、氧化铝、二氧化钛与氧化锌分别进行表面改性,使其分别溶于丙烯酸酯单体中,形成了无机材料的分散液,而未发生团聚,且与多官能团单体、丙烯酸酯预聚体亲和性较好,使得到的电子束固化涂料可用于涂层材料,使涂层具有较好的硬度与耐候性。

1. 一种电子束固化涂料,包括:

无机纳米材料的分散液	5~50 重量份;
无机纳米紫外吸收剂的分散液	1~10 重量份;
多官能团单体	10~30 重量份;
丙烯酸酯预聚体	10~80 重量份;

所述无机纳米材料的分散液按照以下步骤制备:

A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值至2~6;

B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米材料的分散液;

所述无机纳米紫外吸收剂的分散液按照以下步骤制备:

A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值至2~6;

B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米紫外吸收剂的分散液;

所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种;

所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌;

所述硅烷偶联剂为含有(甲基)丙烯酸酯基团的硅烷和卤代烷基硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的电子束固化涂料,其特征在于,所述二氧化硅粒径为5~100nm,所述氧化铝的粒径为12~100nm。

3. 根据权利要求1所述的电子束固化涂料,其特征在于,所述无机纳米材料的分散液的含量为10~30重量份。

4. 根据权利要求1所述的电子束固化涂料,其特征在于,所述丙烯酸酯预聚体选自脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、芳香族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、有机硅丙烯酸酯、聚丁二烯丙烯酸酯和聚丙烯酸酯中的一种或多种;所述多官能团单体为多官能团丙烯酸酯。

5. 根据权利要求1所述的电子束固化涂料,其特征在于,所述电子束固化涂料中还包括流平润滑剂、消泡剂、颜料或纳米抗菌剂;所述颜料的含量为0.1~10重量份。

6. 一种电子束固化涂层的制备方法,包括以下步骤:

将5~50重量份的无机纳米材料的分散液、1~10重量份的无机纳米紫外吸收剂的分散液、10~30重量份的多官能团单体、10~80重量份的丙烯酸酯预聚体混合,得到涂料;

将所述涂料涂布于基材上,然后进行电子束固化,得到电子束固化涂层;

所述无机纳米材料的分散液的制备方法,包括以下步骤:

A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值至2~6;

B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米材料的分散液;

所述无机紫外吸收剂的分散液的制备方法,包括以下步骤:

A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值至2~6;

B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米紫外吸收剂的分散液;

所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种;

所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌;

所述硅烷偶联剂为含有(甲基)丙烯酸酯基团的硅烷和卤代烷基硅烷偶联剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述电子束固化的设备为低能电子束设备,所述电子束固化的剂量为5~100kGy,所述电子束固化的速度为100~1000m/min。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述电子束固化涂层的厚度为10~100 μ m。

9. 权利要求1~5任一项所述的电子束固化涂料或权利要求6~8任一项所制备的电子束固化涂层在汽车内饰或装饰板材上的应用。

电子束固化涂料、电子束固化涂层的制备方法以及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及表面涂层技术领域,尤其涉及电子束固化涂料、电子束固化涂层的制备方法以及应用。

背景技术

[0002] 塑料在日常生活中的应用越来越广泛,从家用电器、室内外装饰,到汽车部件,都需要用到塑料。但塑料至少有两个致命的弱点:其一是耐候性不好,在光热的作用下容易分解,降低其使用寿命,有的甚至分解产生有毒的产物和气体;其二是塑料比较软,表面容易划伤。在塑料挤出成型时,虽然可以通过加入光热稳定剂及耐磨剂等来提高某些性能,但另外一些性能必然受到损害,而且本体改性需要的原材料用量大,增加了成本。

[0003] 表面涂层技术不但可以改变塑料的外观,而且使表面的物理化学性能得到改善。通过加入功能性添加剂,可以显著提高塑料的耐化学品、耐候性、耐划伤与抗菌等性能;同时由于表面涂层很薄,功能材料的用量少,对产品成本增加较少。

[0004] 涂层的涂料可以通过热固化或辐射的方法获得。溶剂型和水性涂料,一般是热固化的,但溶剂型体系的固含量较低,大量的溶剂释放到空气中,引起环境污染;水性体系虽然可以提高固含量,但水的比热较大,挥发速度慢,需要提供大量的热能,固化通道一般较长,固化速度慢。辐射方法包括紫外光和电子束照射,辐射方法采用的涂料可以是100%固含量,不含有机溶剂,没有VOC,固化速度快,是新兴的涂料固化方法。由于固化速度快,紫外光固化技术已经得到大规模应用,但与紫外光固化相比,电子束固化具有如下优点:电能的利用率高;固化速度更快;电子束的能量大,足以直接打开丙烯酸酯,产生自由基,引发聚合反应,因此不需要引发剂,提高了涂料的储存稳定性,并降低光引发剂分解产生的副产物带来的颜色和气味;电子束的穿透能力强,能高达几厘米,而紫外光只能透过几十微米的厚度。

[0005] 随着纳米技术的发展,纳米填料得到了广泛应用。由于纳米填料粒径小于100纳米,将纳米填料作为涂料的组分,涂料的透明性不受纳米填料的影响,而涂料的机械性能如耐磨性、耐候性以及化学性能如耐光热和化学品性都得到明显的提高。但是一般纳米材料如二氧化硅、二氧化钛、氧化锌和氧化铝等的表面有大量的羟基,极性大,与有机单体和预聚体的相容性不好,虽然用物理方法如沙磨,球磨等能将纳米填料分散在有机单体和溶剂中,但稳定性都不太好,这是由于纳米颗粒很容易聚集在一起,形成二次颗粒,尺寸比初级纳米粒子大很多,且影响涂层的透明性和光泽。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种电子束固化涂料与电子束固化涂层,本申请的电子束固化涂料用于涂层材料,使涂层具有较好的硬度与耐候性。

[0007] 有鉴于此,本申请提供了一种电子束固化涂料,包括:

- [0008] 无机纳米材料的分散液 5~50 重量份;
无机纳米紫外吸收剂的分散液 1~10 重量份;
多官能团单体 2~30 重量份;
丙烯酸酯预聚体 10~80 重量份;
- [0009] 所述无机纳米材料的分散液按照以下步骤制备:
- [0010] A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的 pH 值;
- [0011] B) 将步骤 A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米材料的分散液;
- [0012] 所述无机紫外吸收剂的分散液按照以下步骤制备:
- [0013] A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的 pH 值;
- [0014] B) 将步骤 A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米紫外吸收剂的分散液;
- [0015] 所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种;
- [0016] 所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌。
- [0017] 优选的,所述硅烷偶联剂为丙烯酸酯基硅烷和卤代烷基硅烷偶联剂。
- [0018] 优选的,所述二氧化硅粒径为 5~100nm,所述氧化铝的粒径为 12~100nm。
- [0019] 优选的,所述无机纳米材料的分散液的含量为 10~30 重量份。
- [0020] 优选的,所述丙烯酸酯预聚体选自脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、芳香族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、有机硅丙烯酸酯、聚丁二烯丙烯酸酯、聚丙烯酸酯丙烯酸酯和丙烯酸酯齐聚物中的一种或多种;所述多官能团单体为多官能团丙烯酸酯。
- [0021] 优选的,所述电子束固化涂料中还包括流平润滑剂、消泡剂、颜料或纳米抗菌剂;所述颜料的含量为 0.1~10 重量份。
- [0022] 本申请还提供了一种电子束固化涂层的制备方法,包括以下步骤:
- [0023] 将 5~50 重量份的无机纳米材料的分散液、1~10 重量份的无机纳米紫外吸收剂的分散液、2~30 重量份的多官能团单体、10~80 重量份的丙烯酸酯预聚体混合,得到涂料;
- [0024] 将所述涂料涂布于基材上,然后进行电子束固化,得到电子束固化涂层;
- [0025] 所述无机纳米材料的分散液的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的 pH 值;
- [0027] B) 将步骤 A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米材料的分散液;
- [0028] 所述无机紫外吸收剂的分散液的制备方法,包括以下步骤:
- [0029] A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的 pH 值;
- [0030] B) 将步骤 A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米紫外吸

收剂的分散液；

[0031] 所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种；

[0032] 所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌。

[0033] 优选的，所述电子束固化的设备为低能电子束设备，所述电子束固化的剂量为5~100kGy，所述电子束固化的速度为100~1000m/min。

[0034] 优选的，所述电子束固化涂层的厚度为10~100 μ m。

[0035] 本申请还提供了一种上述方案所述的电子束固化涂料或上述方案所制备的电子束固化涂层在汽车内饰或装饰板材上的应用。

[0036] 本申请提供了一种电子束固化涂料，其包括无机纳米材料的分散液、无机纳米紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体，其中无机纳米材料的分散液选自二氧化硅的分散液与氧化铝的分散液中的一种或两种，无机纳米紫外吸收剂的分散液选自二氧化钛的分散液或氧化锌的分散液；并且本申请通过对二氧化硅、氧化铝、二氧化钛与氧化锌进行表面改性，使其能够均匀分散于丙烯酸酯中而不发生团聚，有利于提高电子束固化涂料的性能，本申请通过添加无机纳米材料分散液与无机纳米紫外吸收剂分散液，使电子束固化涂料作为涂层具有较好的硬度与耐候性。

具体实施方式

[0037] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0038] 本发明实施例公开了一种电子束固化涂料，包括：

	无机纳米材料的分散液	5~50 重量份；
	无机纳米紫外吸收剂的分散液	1~10 重量份；
[0039]	多官能团单体	2~30 重量份；
	丙烯酸酯预聚体	20~50 重量份；

[0040] 所述无机纳米材料的分散液的制备方法，包括以下步骤：

[0041] A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合，得到混合溶液，调节所述混合溶液的pH值；

[0042] B) 将步骤A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应，得到无机纳米材料的分散液；

[0043] 所述无机紫外吸收剂的分散液的制备方法，包括以下步骤：

[0044] A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合，得到混合溶液，调节所述混合溶液的pH值；

[0045] B) 将步骤A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应，得到无机纳米紫外吸收剂的分散液；

[0046] 所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种；

[0047] 所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌。

[0048] 本申请提供了一种电子束固化涂料，所述电子束固化涂料包括无机纳米材料的分

散液、无机紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体；并使所述无机纳米材料与无机紫外吸收剂分别均匀分散于丙烯酸酯单体中，未发生团聚现象，从而避免了对涂层性能的影响，且使涂层具有较好的耐磨性与耐候性。

[0049] 在所述电子束固化涂料中，所述无机纳米材料的分散液为二氧化硅的分散液与氧化铝的分散液中的一种或两种。本申请所述电子束固化涂料中添加二氧化硅的分散液，使电子束固化涂料作为电子束固化涂层的材料使涂层具有较好的硬度；而添加氧化铝的分散液也使涂层具有较高的硬度；在电子束固化涂料中同时添加二氧化硅的分散液与氧化铝的分散液会使保护涂层具有更好的硬度，且具有较好的耐磨性。二氧化硅与氧化铝的表面有大量的羟基，极性大，与有机单体、预聚体的相容性不好，因此需要将二氧化硅与氧化铝分别分散在有机单体和溶剂中，但是二氧化硅与氧化铝的纳米颗粒很容易聚集在一起，形成二次颗粒，而影响涂层的性质，为了提高电子束固化涂层的性质，本申请提供了一种无机纳米材料的制备方法，所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝中的一种或两种。所述无机纳米材料的制备方法包括以下步骤：

[0050] A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合，得到混合溶液，调节所述混合溶液的pH值；

[0051] B) 将步骤A) 得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应，得到无机纳米材料的分散液；

[0052] 在制备无机纳米材料的过程中，本申请将二氧化硅、氧化铝的表面进行处理，使之能够均匀分散在有机单体中，形成稳定的透明或半透明分散液；因此将二氧化硅或氧化铝的分散液作为电子束固化涂料的组分，使其具有较好的性能。

[0053] 本申请所述无机纳米材料为二氧化硅与氧化铝，首先将所述无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合，得到混合液。所述无机纳米材料的溶液优选为无机纳米原料分散在水中的水溶胶，如硅胶与铝溶胶。纳米二氧化硅粒子由于静电排斥作用很容易分散在水中形成稳定的分散液，目前二氧化硅的水溶胶即硅胶已经作为一种很经济的绿色原料。所述硅胶的尺寸主要有5nm、7nm、12nm、20nm与50nm，pH值优选为2~12。一些商品化的硅胶如下：Ludox (杜邦公司)，NexSil (NYACOL Technologies, Inc.)，CAB-O-SPERSE (CABOT Corporation)，Bindzil和Levasil (AkzoNobel)，AERODISP (EVONIK Industries)，HTSi-11L (南京海泰纳米有限公司)，VK-S系列 (杭州万景新材料有限公司)，但也不限这些。

[0054] 所述铝溶胶可以是氧化铝的分散液，也可以是氧化铝改性的硅胶，如铝溶胶 (山东山大胶体材料有限责任公司)，XZ-1128 (合肥翔正化学科技公司)，A-10 (大连斯诺化学新材料科学技术有限公司)，VK-L30W (杭州万景新材料有限公司)，NanoPhase公司的Al-2255等等。

[0055] 纳米二氧化硅的颗粒小，表面积很大，故表面有大量的羟基，其羟基密度约为 $4.6/\text{nm}^2$ ，硅羟基在pH值2以上就能失去氢离子，产生硅氧负离子，很容易在水中得到稳定的分散液。但在有机溶剂或单体中，由于羟基之间很强的氢键作用，二氧化硅粒子很容易团聚在一起形成大的聚集体，沉淀下来，不能形成稳定的分散液。因此本申请采用硅烷偶联剂来处理二氧化硅表面，减少羟基浓度，降低极性，以增加与有机溶剂和单体的亲和性。

[0056] 但是硅烷偶联剂除了极少数能溶于水外，绝大部分在水中的溶解度很低，故需要加入水溶性溶剂来增加硅烷在硅溶胶水溶液中的溶解度。所述有机溶剂包括低沸点醇类、

醚类与酮类中的一种或多种,其中所述醇类如甲醇、乙醇、异丙醇与丁醇中的一种或多种;醚类如四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚与丙二醇单丁醚中的一种或多种;酮类如丙酮与丁酮中的一种或两种,其它溶剂还包括乙腈与二甲基甲酰胺等。上述有机溶剂的加入量优选为硅胶重量的50%~500%,更优选为50%~300%。

[0057] 硅烷的反应受pH和温度的影响较大,在酸性条件下,容易水解产生硅羟基,而在碱性条件下容易产生缩合反应,在中性条件下,水解和缩合反应都很慢;提高温度有助于水解和缩合反应的进行。因此本申请调节上述混合溶液的pH值,pH值可以用酸如甲酸、乙酸、盐酸与硝酸中的一种或多种或碱如氨水、氢氧化钠与氢氧化钾中的一种或多种来调节,pH值优选为2~6。

[0058] 本申请然后将调节pH后的溶液与丙烯酸酯单体、硅烷偶联剂反应,水解后的硅烷偶联剂与无机纳米颗粒二氧化硅的表面反应,增加了二氧化硅的油溶性,再将其溶于丙烯酸酯单体中,而得到无机纳米材料的分散液。所述反应温度优选为30℃~100℃,更优选为50℃~80℃;反应时间优选为1h~24h,更优选为2h~12h,最优选为2h~6h。

[0059] 本申请所述硅烷偶联剂优选为含有电子束照射可以产生自由基的基团或导致自由基交联的基团,上述基团包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基、氨基、环氧、巯基或卤代烷基,本申请所述硅烷偶联剂优选为含有卤代烷基的硅烷偶联剂。所述硅烷偶联剂与二氧化硅的质量比优选为1:100~10:1,更优选为5:100~5:1,最优选为1:10~1:1。所述硅烷偶联剂的用量与二氧化硅的颗粒大小或比表面积有关,颗粒越小,需要的硅烷偶联剂的量越大,反之亦然。所述丙烯酸酯单体的用量是二氧化硅重量的0.5~10倍,优选为1~8倍,更优选为2~5倍。

[0060] 可参与交联反应的硅烷偶联剂含有(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基基团、氨基基团与环氧基团。

[0061] 含(甲基)丙烯酸酯基团的硅烷可以用结构式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^2\text{SiR}^3_m(\text{OR}^4)_{3-m}$ 表示,其中m为0~2, R^1 为H或 CH_3 , R^2 为含有1~5个碳链的烷基, R^3 和 R^4 为含有1~3个碳链的烷烃, R^3 和 R^4 可以相同也可以不同。所述含有(甲基)丙烯酸酯基团的硅烷优选为 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷与 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0062] 含丙烯酰胺基团的硅烷可以用结构式 $\text{CH}_2=\text{CR}^5-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6\text{SiR}^7_n(\text{OR}^8)_{3-n}$ 表示,其中n为0~2, R^5 为H或 CH_3 , R^6 为含有1~5个碳链的烷基, R^7 和 R^8 为含有1~3个碳链的烷烃, R^7 和 R^8 可以相同也可以不同。这类硅烷优选为(甲基)丙烯酰胺丙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基三异丙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基甲基二甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基甲基二乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基二甲基甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺丙基二甲基乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺(2-甲基)丙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺(2-甲基)乙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺(2-甲基)丙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺(2-甲基)乙基三乙氧基硅烷、N-[2-(甲基)丙烯酰胺乙基]胺丙基三甲氧基硅烷、N-[2-(甲基)丙烯酰胺乙基]胺丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺丙基三

乙酰氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺乙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺乙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰胺甲基三甲氧基硅烷与(甲基)丙烯酰胺甲基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0063] 含由乙烯基的硅烷优选为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三特丁氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二乙烯基四甲基二硅氧烷与四乙烯基四甲基环四聚硅氧烷中的一种或多种。

[0064] 含环氧基团的硅烷优选为3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三异丙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基二甲基甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基二甲基一氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷与2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0065] 含氨基的硅烷优选为γ-氨丙基三甲氧基硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷、γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-氨丙基二甲基甲氧基硅烷、γ-氨丙基二甲基乙氧基硅烷、N-甲基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-γ-氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯胺丙基三甲氧基硅烷、N-苯胺丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷与N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0066] 在电子束作用下容易产生自由基的硅烷可以用结构式 $\text{XR}^9\text{SiR}^{11}_p(\text{OR}^{12})_{3-p}$ 表示,其中p为0~2, R^9 为含有1~5个碳链的烷基, R^{11} 和 R^{12} 为含有1~3个碳链的烷烃,它们可以相同也可以不同,X为Cl、Br、I或SH等。这类硅烷优选为3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯丙基二甲基甲氧基硅烷、3-巯丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氯丙基二甲基甲氧基硅烷、3-氯丙基二甲基乙氧基硅烷、3-溴丙基三甲氧基硅烷、3-溴丙基三乙氧基硅烷、3-溴丙基甲基二甲氧基硅烷、3-溴丙基甲基二乙氧基硅烷、3-溴丙基二甲基甲氧基硅烷、3-溴丙基二甲基乙氧基硅烷、3-碘丙基三甲氧基硅烷、3-碘丙基三乙氧基硅烷、3-碘丙基甲基二甲氧基硅烷、3-碘丙基甲基二乙氧基硅烷、3-碘丙基二甲基甲氧基硅烷与3-碘丙基二甲基乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0067] 本申请优选采用含有卤素的硅烷偶联剂改性二氧化硅,其能在较低电子束辐射能量下产生自由基使涂层迅速固化。

[0068] 本申请所述丙烯酸酯单体可以为单官能团单体、可以为双官能团单体,也可以为多官能团单体,本申请不作特别的限制。所述单官能团单体优选为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸-2-甲氧基乙基酯、丙烯酸-2-丁氧基乙基酯、2-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、2-二异丙氨基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯磷酸酯、乙氧基乙氧乙基丙烯酸酯、四氢呋喃甲醇丙烯酸酯、苯氧乙基丙烯酸酯、己二醇甲氧基单丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇甲氧基单丙烯酸酯、聚乙二醇甲氧基单丙烯酸酯(各种不同的分子量)、2,3-环氧丙基丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯与1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基丙烯酸酯中的一

种或多种。

[0069] 所述双官能团丙烯酸酯单体优选为1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(各种不同的分子量)、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙氧基新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基新戊二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、二丙烯酸酯与邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯中的一种或多种。

[0070] 所述多官能团丙烯酸酯单体优选为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、二缩三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯、三-2-羟乙基异氰脲酸酯三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯与双季戊四醇单羟基五丙烯酸酯中的一种或多种。

[0071] 上述单体的甲基丙烯酸酯化合物同样适用。

[0072] 本发明同样提供了所述氧化铝的分散液的制备方法,其制备过程以及采用的原料与二氧化硅相同,此处不再进行赘述。

[0073] 本申请同时还提供了紫外吸收剂的分散液,即二氧化钛的分散液与氧化锌的分散液的制备方法。本申请将纳米二氧化钛或氧化锌分别分散在有机单体中,形成稳定的透明或半透明分散液。纳米二氧化钛与氧化锌是很好的可见光透明的无机紫外吸收剂,但是它们具有光催化性能,容易分解有机物。本申请采用硅烷偶联剂将二氧化钛与氧化锌处理后,一方面增加了它们与单体的相容性,另一方面可以在纳米二氧化钛和氧化锌的颗粒表面涂一层无机二氧化硅层,降低其光催化性能。

[0074] 按照本发明,所述无机紫外吸收剂二氧化钛与氧化锌的分散液,原料是二氧化钛与氧化锌的溶液,可以是二氧化钛与氧化锌在有机溶剂如醇类中的溶液,也可以是水性的,本申请优选为二氧化钛的水溶液与氧化锌的水溶液。本申请所述二氧化钛的分散液与氧化锌的分散液的制备过程与无机纳米材料的分散液的制备方法相同,此处不再进行赘述。

[0075] 本申请在所述无机纳米材料的分散液与所述无机紫外吸收剂的分散液制备完成后,将其作为了电子束固化涂料的组分。

[0076] 本申请提供的电子束固化涂料中包括无机纳米材料的分散液、无机紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体;上述组分中无机纳米材料与无机紫外吸收剂与多官能团单体、丙烯酸酯预聚体的混溶性不好,因此需要先通过硅烷偶联剂改性来增加它们之间的亲和性。无机纳米材料与无机紫外吸收剂本身成膜性不好或不能完全成膜,因此需要采用多官能团单体与丙烯酸酯预聚体作为成膜的基体材料,因此本申请所述电子束固化涂料中的组分是相辅相成,协同作用的。

[0077] 无机纳米材料二氧化硅作为电子束固化涂料可以增加涂层的硬度,但需要的量很大,若添加少量的氧化铝,则在提高硬度的同时,能显著提高涂层的耐磨性。但二氧化硅和氧化铝并不能提高涂层的耐候性,少量二氧化钛或氧化锌的加入,能选择性地吸收和过滤掉太阳光中的对涂层有害的紫外光,增加涂层的耐候性。但二氧化钛和氧化锌单独使用并不能提高涂层的硬度和耐磨性。因此本申请所述无机纳米材料选自二氧化硅与氧化铝中的

一种或两种,所述无机紫外吸收剂选自二氧化钛或氧化锌中,以使电子束固化涂料形成的涂层具有较好的硬度与耐候性。作为优选方案,本申请优选在二氧化硅、氧化铝、二氧化钛与氧化锌中选择三种无机材料作为电子束固化涂料的组分。在实施例中,电子束固化涂料性能最好的情况是:电子束固化涂料中包括二氧化硅的分散液、氧化铝的分散液以及二氧化钛的分散液与氧化锌的分散液中的一种,使涂层同时具有较好的硬度、耐磨性与耐候性。

[0078] 丙烯酸酯预聚体在整个涂层中作用很重要,选择适当的预聚体可以提高涂层的韧性,耐磨性和耐候性。所述丙烯酸酯预聚体含有多个(甲基)丙烯酸酯官能团,主要包括脂肪和芳香族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、有机硅丙烯酸酯、聚丁二烯丙烯酸酯、聚丙烯酸酯丙烯酸酯和丙烯酸酯齐聚物中的一种或多种;脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯丙烯酸酯是优选的,因为其不含芳香基团,有比较好的耐候性。所述丙烯酸酯预聚体最好含有三个以上的官能团,以增加固化后的交联密度。其中脂肪族聚氨酯丙烯酸酯包括Cytec公司的EBECRYL如264,4866,8210,8301,8402,8411等;Sartomer公司的CN9006NS,CN9010NS,CN9013NS,CN9110NS,CN970A60NS,CN971A80NS,CN975NS,CN989NS等;Dymax Oligomers&Coatings公司的BR-144,BR-302,BR-582E8,BR-582H15,BRC-443,BRC-841,BRC-843,BRC-970BT,BRC-990等,长青公司的6103,6130B-80,6134B-80,6145-100,6150-100,6158B-80,6170,6195-100,6196-100,6197,5105A,DR-U011,DR-U012,DR-U024,DR-U052,DR-U053,DR-U095,DR-U110,DR-U129,DR-U591等等。

[0079] 丙烯酸酯预聚体有不同的分子量和粘度,在组成配方时不能使整体粘度太大以影响涂布。所述丙烯酸酯预聚体的分子量优选为1000~10000,更优选为1000~5000,最优选为1000~3000。所述丙烯酸酯预聚体的含量优选为10重量份~80重量份,更优选为10重量份~60重量份,最优选为20重量份~50重量份。

[0080] 本申请所述多官能团单体优选为上述多官能团丙烯酸酯中的一种或多种,所述多官能团单体的含量为2~30重量份,优选为5~20重量份。本申请所述电子束固化涂料中还包括其它助剂如流平剂、消泡剂和颜料等可加入配方中以改善在涂布过程中产生的问题如增加对表面的润湿性能,降低气泡的产生,增加装饰性等。流平润湿剂包括BYK公司的BYK-UV 3500,BYK-UV 3535,BYK-377,EVONIK INDUSTRIES的 **TEGO®**RAD 2010, **TEGO®** RAD 2011, **TEGO®** RAD2100, **TEGO®** RAD 2250, **TEGO®** RAD 2300, **TEGO®** RAD 2500, **TEGO®** RAD 2600, **TEGO®** RAD 2700, **TEGO®** Wet 270,Dow Corning公司的Dow Corning 28,57,67,730,930,8211,XIAMETER OFX系列。所述消泡剂包括BYK公司的BYK-067A,BYK-088,BYK-1790,BYK-1791,BYK-A 535,EVONIK INDUSTRIES的 **TEGO®** Airex 900, **TEGO®** Airex 920, **TEGO®** Airex 950, **TEGO®** Airex 962, **TEGO®** Airex 990,广州斯诺柯化学有限公司的Silok 4010,4012,4020,4050,4070,4500,4920等,Dow Corning公司的54,710,810,910,1500等等。

[0081] 电子束固化涂料中可以添加颜料来改变涂层颜色,从而增加其装饰性能,而不影响其固化性能,所述颜料优选为0.1重量份~10重量份,更优选为0.2重量份~5重量份,最优选为1重量份~3重量份。所述颜料包括炭黑、钴蓝、氧化铁红、氧化铁黄、镍钛黄以及有机颜料等。

[0082] 本申请提供了一种电子束固化涂料,其包括无机纳米材料的分散液、无机纳米紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体,其中无机纳米材料的分散液选自二氧化硅的分散液与氧化铝的分散液中的一种或两种,无机纳米紫外吸收剂的分散液选自二氧化钛的分散液或氧化锌的分散液;并且本申请通过对二氧化硅、氧化铝、二氧化钛与氧化锌进行表面改性,使其能够均匀分散于丙烯酸酯中而不发生团聚,而有利于提高电子束固化涂料的性能。本申请通过添加无机纳米材料分散液与无机纳米紫外吸收剂分散液,使电子束固化涂料作为涂层具有较好的硬度与耐候性。

[0083] 本申请还提供了一种保护涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0084] 将5~50重量份的无机纳米材料的分散液、1~10重量份的无机纳米紫外吸收剂的分散液、5~20重量份的多官能团单体、10~80重量份的丙烯酸酯预聚体混合,得到涂料;

[0085] 将所述涂料涂布于基材上,然后进行电子束固化,得到电子束固化涂层;

[0086] 所述无机纳米材料的分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0087] A) 将无机纳米材料的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值;

[0088] B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米材料的分散液;

[0089] 所述无机紫外吸收剂的分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0090] A) 将无机纳米紫外吸收剂的溶液与有机溶剂混合,得到混合溶液,调节所述混合溶液的pH值;

[0091] B) 将步骤A)得到的溶液、丙烯酸酯单体与硅烷偶联剂反应,得到无机纳米紫外吸收剂的分散液;

[0092] 所述无机纳米材料为二氧化硅或氧化铝;

[0093] 所述无机纳米紫外吸收剂为二氧化钛或氧化锌。

[0094] 本申请还提供了所述保护涂层的制备方法,在制备保护涂层的过程中,本申请先将无机纳米材料的分散液、无机纳米紫外吸收剂的分散液、多官能团单体与丙烯酸酯预聚体进行混合,得到涂料,再将所述涂料涂布于基层上,然后进行电子束固化,得到电子束固化涂层。

[0095] 在上述制备涂层的过程中,所述无机纳米材料的分散液与无机紫外吸收剂的分散液的制备过程如上所述,此处不再进行赘述。

[0096] 上述涂布的方法为本领域技术人员熟知的,如刷涂、滚涂、喷涂和帘涂等,本申请不作特别的限制。所述涂料经电子束照射而得固化膜。电子束固化所选用的设备为能够发出高能、中能或低能电子束,优选为低能电子束,加速电压优选为50~250KV。照射室用脱性气体如氮气或氩气保护,使氧气的浓度小于500mg/L,最好是低于300mg/L。固化的剂量优选为5~100kGy,更优选为10~80kGy,最优选为10~50kGy;固化速度优选为100~1000米/分钟,最优选为300~1000米/分钟,最优选为500~1000米/分钟。

[0097] 所得电子束固化膜的厚度优选为1 μ m~2mm,最好从10 μ m~1mm,最佳从10 μ m~100 μ m。

[0098] 本发明还提供了所述电子束固化涂层在汽车内饰或装饰板材上的应用。

[0099] 所述装饰板材可以为塑料,所述塑料可以是纯的高分子材料,也可以是与无机填

料共混的,可以是薄膜,也可以是板材。这些塑料材料包括聚烯烃、聚苯乙烯、发泡聚苯乙烯、耐冲击性聚苯乙烯、聚丙烯晴、丙烯晴-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酯、聚酰胺(尼龙6、尼龙66等)、聚氯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲醛、聚醚醚酮、聚醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、醋酸纤维素、淀粉、甲壳素、明胶、聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、聚己内酯、聚(DL-丙交酯-共-乙醇酸交酯)、聚碳酸亚丙酯、聚碳酸环己烯酯等。本发明优选为聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、丙烯晴-丁二烯-苯乙烯共聚物等常用的塑料以及聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、聚己内酯、聚(DL-丙交酯-共-乙醇酸交酯)、聚碳酸亚丙酯、聚碳酸环己烯酯等可生物降解的塑料。

[0100] 本申请检测电子束固化涂层的性能,固化后涂层的硬度、耐磨性和耐候性等可用标准方法检测。漆膜的硬度测量可参照标准ASTM D3363-74,将带有涂层的面板置于固定的水平面上,铅笔与图层成45°,以5~10厘米/秒的速度向前推10毫米,以肉眼观察样品表面是否被刮伤。依铅笔硬度的顺序,由硬到软逐步测试,直到笔尖完全不会刮伤涂布面为止。铅笔硬度专用测试笔可从1H到9H,数值越大表示硬度越高。

[0101] 漆膜与底板的亲和性可参照国标GB/T 9286-1998漆膜划格试验评级方法。用切割刀具在准备好的规定试板上纵横垂直交叉切割6条平行切割线(间距由涂层厚度和底材硬度确定,从1到3毫米不等),用透明胶带黏贴涂层切断处,均匀撕出胶带,用4倍放大镜检查切割表面,0级表示附着力最佳,切割边缘完全平滑,无一格脱落;1级在切口交叉处有少许涂层脱落,但交叉切割面积受影响不能大于5%;超过2级,达不到要求。

[0102] 耐磨性根据ASTM4060标准用泰伯磨损机测定。测试样品直径为10厘米,砂轮型号为Calibrase cs-10,载荷重量为1公斤,磨损周期为2000。记录磨损前后测试样品的重量,失重以毫克表示。

[0103] 耐候性是用加速老化试验箱QUV来进行的。QUV测试仪的UVA-340灯管可提供最佳太阳光模拟光谱,临界短波长范围从365纳米到太阳光截止波长的295纳米。在340nm的最大辐照强度为0.68W/cm²,测试温度为50度,条件是8小时光照,然后4小时冷凝。全套测试持续1920小时(80天)。测试后样品表面颜色的改变用CIE L*a*b*色空间表示,L*值表示颜色的明度、a*值表示颜色的绿红值、b*值表示颜色的蓝黄值,色差用公式

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

来表示。

[0104] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的电子束固化涂料与涂层的制备方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0105] Nexsil 12是一种含二氧化硅在水中的分散液,浓度为30%,颗粒为12纳米,pH值为9.3,其由Nyacol Nano Technologies, Inc.生产。

[0106] NanoArc® A1-2255是20纳米的氧化铝在水中的分散液,浓度为30%,由Nanophase Technologies生产。

[0107] VK-T32是杭州万景新材料有限公司生产的锐钛型二氧化钛在水中的分散液,浓度为20%,颗粒为10纳米。

[0108] NanoBYK-3840是Altana公司生产的氧化锌在水中的分散液,氧化锌含量为40%,颗粒大小为20纳米。

[0109] 有机硅烷 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷与3-氯

丙基三乙氧基硅烷都是从Gelest获得的。

[0110] 多官能团单体季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 与1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 是从Sartomer获得的。

[0111] 丙烯酸酯预聚体DR-U011,6150-100和6195-100脂肪族聚氨酯丙烯酸酯是从台湾长兴材料工业股份有限公司购买的。

[0112] 聚氯乙烯和聚丙烯板材由佛山市天安塑料有限公司生产。

[0113] 实施例1

[0114] 100g Nexsil 12(含二氧化硅30%,12纳米)加入100g乙醇,pH值用盐酸调到3~4,然后加入60g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h;溶剂乙醇和水采用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化硅在PETA的粘稠的透明分散液。

[0115] 实施例2

[0116] 200g Nexsil 12(含二氧化硅30%,12纳米)加入200g乙醇,pH值用盐酸调到3~4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和15g乙氧基三乙氧基硅烷;混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化硅在PETA的粘稠的透明分散液。

[0117] 实施例3

[0118] 200g Nexsil 12(含二氧化硅30%,12纳米)加入200g乙醇,pH值用盐酸调到3-4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和15g 3-氯丙基三乙氧基硅烷,混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化硅在PETA的粘稠的透明分散液。

[0119] 实施例4

[0120] 200克Al-2255(含氧化铝30%,20纳米)加入400克乙醇,然后加入120克季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15克 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和15克3-氯丙基三乙氧基硅烷。混合溶液加热到60度并保温搅拌6小时。溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60度。得到氧化铝在PETA的粘稠的透明分散液。

[0121] 实施例5

[0122] 300g VK-T32(含锐钛型二氧化钛20%,10纳米)加入600g乙醇,pH值用盐酸调到3-4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和15g 3-氯丙基三乙氧基硅烷,混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化钛在PETA的粘稠的半透明分散液。

[0123] 实施例6

[0124] 150g NanoBYK-3840(含氧化锌40%,20纳米)加入150g水和600g乙醇,pH值用盐酸调到3-4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入15g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和15g 3-氯丙基三乙氧基硅烷,混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到氧化锌在PETA的粘稠的半透明分散液。

[0125] 实施例7

[0126] 200g Nexsil 12(含二氧化硅30%,12纳米)加入200g乙醇,pH值用盐酸调到3~4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入7.5g γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和22.5g 3-氯丙基三乙氧基硅烷;混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化硅在PETA的粘稠的透明分散液。

[0127] 实施例8

[0128] 200g Nexsil 12(含二氧化硅30%,12纳米)加入200g乙醇,pH值用盐酸调到3~4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入30g 3-氯丙基三乙氧基硅烷;混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化硅在PETA的粘稠的透明分散液。

[0129] 实施例9

[0130] 200克A1-2255(含氧化铝30%,20纳米)加入400克乙醇,然后加入120克季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入30克3-氯丙基三乙氧基硅烷。混合溶液加热到60度并保温搅拌6小时。溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60度。得到氧化铝在PETA的粘稠的透明分散液。

[0131] 实施例10

[0132] 300g VK-T32(含锐钛型二氧化钛20%,10纳米)加入600g乙醇,pH值用盐酸调到3-4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入30g 3-氯丙基三乙氧基硅烷,混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到二氧化钛在PETA的粘稠的半透明分散液。

[0133] 实施例11

[0134] 150g NanoBYK-3840(含氧化锌40%,20纳米)加入150g水和600g乙醇,pH值用盐酸调到3-4,然后加入120g季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),最后加入30g 3-氯丙基三乙氧基硅烷,混合溶液加热到60℃并保温搅拌6h,溶剂乙醇和水用旋转蒸发仪在真空下脱去,温度不超过60℃,得到氧化锌在PETA的粘稠的半透明分散液。

[0135] 实施例12

[0136] 本实施例按表一的配方,将聚氨酯丙烯酸酯预聚体溶解在1,6-己二醇二丙烯酸酯中,然后加入适量的二氧化硅的单体分散液,最后加入适量的流平剂 **TEGO®** RAD 2500和消泡剂 **TEGO®** Airex 900,流平剂和消泡剂的总量为1%,所得的涂料用滚涂方法涂布在未处理的聚氯乙烯或经电晕处理的聚丙烯板材上形成约10微米的涂层,涂层在氮气保护下的电子束辐照室中固化,辐照电压为150KV,辐照剂量为40K Gy。涂层与板材的附着力为0到1级。二氧化硅的加入不影响涂层的透明性,但能显著提高涂层的硬度。

[0137] 表1二氧化硅分散液对硬度影响的数据表

[0138]

组别	二氧化硅 实施例 1/g	HDDA/g	预聚体/g	预聚体	铅笔硬度
1-1	0	50	50	DR-U011	1H
1-2	10	40	50	DR-U011	2H
1-3	20	30	50	DR-U011	2H
1-4	30	20	50	DR-U011	3H
1-5	0	50	50	6150-100	2H
1-6	10	40	50	6150-100	3H
1-7	20	30	50	6150-100	4H
1-8	30	20	50	6150-100	4H
1-9	0	50	50	6195-100	3H
1-10	10	40	50	6195-100	4H
1-11	20	30	50	6195-100	5H
1-12	30	20	50	6195-100	6H

[0139] 实施例13

[0140] 本实施例按表二的配方,将聚氨酯丙烯酸酯预聚体6195-100溶解在1,6-己二醇二丙烯酸酯中,然后加入适量的二氧化硅的单体分散液,最后加入适量的流平剂 **TEGO®** RAD 2500和消泡剂 **TEGO®** Airex900,流平剂和消泡剂的总量为1%,所得的涂料用滚涂方法涂布在未处理的聚氯乙烯或经电晕处理的聚丙烯板材上形成约10微米的涂层,涂层在氮气保护下的电子束辐照室中固化,辐照电压为150KV,辐照剂量为涂层达到5H时需要的最小剂量,涂层与板材的附着力为0到1级。

[0141] 表2二氧化硅表面处理用硅烷对电子束剂量的影响

[0142]

组别	二氧化硅	二氧化硅分散液/g	HDDA/g	预聚体/g	剂量 (K Gy)	铅笔硬度
2-1	实施例 1	30	30	40	40	5H
2-2	实施例 2	30	30	40	50	5H
2-3	实施例 3	30	30	40	25	5H
2-4	实施例 7	30	30	40	25	4H
2-5	实施例 8	30	30	40	25	3H

[0143] 实施例14

[0144] 本实施例按表3的配方,将聚氨酯丙烯酸酯预聚体6195-100溶解在1,6-己二醇二丙烯酸酯中,然后加入实施例3的二氧化硅的单体分散液和实施例4的氧化铝,最后加入适量的流平剂 **TEGO®** RAD 2500和消泡剂 **TEGO®** Airex 900,流平剂和消泡剂的总量为1%,所得的涂料用滚涂方法涂布在未处理的聚氯乙烯或经电晕处理的聚丙烯板材上形成约10微米的涂层,涂层在氮气保护下的电子束辐照室中固化,辐照电压为150KV,辐照剂量为25K Gy,涂层与板材的附着力为0到1级。

[0145] 表3氧化铝对涂层硬度影响的数据表

[0146]

举 例	二氧化硅分散 液/g	氧化铝分散液/g	HDDA/g	预聚体 /g	铅笔硬 度	耐磨性 /mg
3-1	30	0	30	40	5H	21
3-2	30	2	28	40	6H	8
3-3	30	5	25	40	7H	4
3-4	30	10	20	40	7H	3

[0147] 实施例15

[0148] 本实施例系列按表4的配方,将聚氨酯丙烯酸酯预聚体6195-100溶解在1,6-己二醇二丙烯酸酯中,然后加入实施例8合成的二氧化硅的单体分散液,实施例9合成的氧化铝和实施例10或11的二氧化钛或氧化锌的分散液,最后加入适量的流平剂 **TEGO®** RAD 2500和消泡剂 **TEGO®** Airex 900,流平剂和消泡剂的总量为1%,所得的涂料用滚涂方法涂布在未处理的聚氯乙烯或经电晕处理的聚丙烯板材上形成约10微米的涂层,涂层在氮气保护下的电子束辐照室中固化,辐照电压为150KV,辐照剂量为25K Gy,涂层与板材的附着力为0到1级,二氧化钛或氧化锌的加入并不影响辐照剂量。

[0149] 表4透明耐磨电子束固化涂层及其耐候性数据表

[0150]

举 例	二氧化 硅分散 液/g	氧化铝 分散液 /g	二氧化 钛分散 液/g	氧化锌 分散液 /g	HDDA/g	预聚 体 /g	铅笔 硬度	耐 磨 性 /mg	耐 候 性 /ΔE
4-1	30	5	0		25	40	7H	4	9
4-2	30	5	5		20	40	7H	3	5
4-3	30	5	10		15	40	8H	2.5	2
4-5	30	5		5	20	40	7H	3.5	5
4-6	30	5		10	15	40	8H	3	2
PVC								122	30
PP								70	15

[0151] 实施例16

[0152] 按表5的配方,将聚氨酯丙烯酸酯预聚体6195-100溶解在1,6-己二醇二丙烯酸酯中,然后加入实施例8合成的二氧化硅的单体分散液或实施例9合成的氧化铝的单体分散液,实施例10合成的二氧化钛或实施例11的氧化锌的分散液,最后加入适量的流平剂 **TEGO®** RAD 2500和消泡剂 **TEGO®** Airex 900,流平剂和消泡剂的总量为1%,所得的涂料用滚涂方法涂布在未处理的聚氯乙烯或经电晕处理的聚丙烯板材上形成约20微米的涂层,涂层在氮气保护下的电子束辐照室中固化,辐照电压为150KV,辐照剂量为25K Gy,涂层与板材的附着力为0到1级,二氧化钛或氧化锌的加入并不影响辐照剂量。

[0153] 表5透明耐磨电子束固化涂层及其耐候性数据表

[0154]

举 例	二氧化 硅分散 液/g	氧化铝 分散液 /g	二氧化 钛分散 液/g	氧化锌 分散液 /g	HDDA/g	预聚 体 /g	铅笔 硬度	耐 磨 性 /mg	耐 候 性 /ΔE
5-1	15	0	5	0	20	60	8H	4	8
5-2	0	15	0	5	20	60	7H	3	6
5-3	40	0	0	5	5	50	8H	3.5	7
5-4	0	40	10	0	20	30	7H	3.8	5
5-5	50	0	0	5	10	35	8H	3	4

[0155] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0156] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。