



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107614607 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201680028686.2

G · 韦伯斯特

(22) 申请日 2016.05.20

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 康艳青 姚开丽

申请公布号 CN 107614607 A

(51) Int.CI.

C08L 33/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.01.19

C09D 4/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 11/101 (2006.01)

62/164,757 2015.05.21 US

C09D 133/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.17

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 106459239 A, 2017.02.22

PCT/US2016/033591 2016.05.20

CN 101395191 A, 2009.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2007009657 A1, 2007.01.11

W02016/187569 EN 2016.11.24

US 5811472 A, 1998.09.22

(73) 专利权人 太阳化学公司

US 2009064894 A1, 2009.03.12

地址 美国新泽西州

审查员 赵佳睿

(72) 发明人 张月梅 P · 肖特兰德

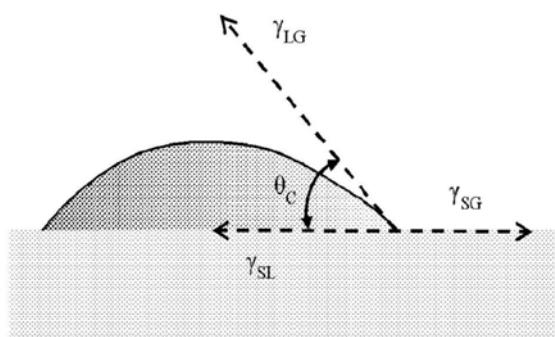
权利要求书4页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

超疏水性的可UV固化涂料

(57) 摘要

本发明描述疏水性的混合型溶剂基并可能固化的组合物，其包括复合摩尔平均官能度大于1的单体和/或低聚物；任选地光引发剂；粒度为1nm到30 μm的疏水性纳米粒子；以及一种或多种溶剂。单体和/或低聚物的反应产物是具有大于1摩尔% 烯系反应性不饱和位点的聚合物。当经过干燥和固化时，组合物的表面是疏水性的。在某些实施例中，组合物是超疏水性的。组合物在于高温下老化之后还维持稳固疏水性。



1. 一种疏水性的混合型溶剂基并可能量固化的涂料或油墨组合物, 其包含:

a) 一种或多种含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物, 所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于1.00的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度, 所述一种或多种单体和/或低聚物以按所述涂料或油墨组合物总重量计10wt%到30wt%的量存在;

b) 粒度在1nm与30微米之间的粒子; 和

c) 一种或多种溶剂, 所述一种或多种溶剂以按所述涂料或油墨组合物总重量计25wt%到85wt%的量存在;

其中, 经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水接触角等于或大于110度; 和/或

所述经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水滚落角小于或等于20度; 并且

其中所述涂料或油墨组合物中的全部单体和/或低聚物各自独立地选自由以下组成的群组: 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、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、和三-(2-羟基乙基)-异氰脲酸酯三丙烯酸酯、二-(三羟甲基丙烷)-四丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯、五丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚酯二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸化烷烃、其甲基丙烯酸酯型式, 以及其组合; 和/或其中所述一种或多种低聚物独立地选自由以下组成的群组: 硅酮丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、乙氧基化丙烯酸酯、不饱和聚酯、聚酰胺丙烯酸酯、聚酰亚胺丙烯酸酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯、其甲基丙烯酸酯型式, 以及其组合, 其中每一低聚物独立地是单官能性、双官能性、三官能性、四官能性或更高官能性的;

其中至少一种溶剂选自由以下组成的群组: 异丙醇, 正丙醇和乙酸正丙酯; 并且

其中粒子与非挥发性有机内容物的重量比率是0.32:1到1:1, 其中所述非挥发性有机内容物是并非粒子或溶剂的任何物质。

2. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物, 其中所述一种或多种单体和/或低聚物是二季戊四醇五丙烯酸酯。

3. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物, 其中所述一种或多种单体和/或低聚物反应以形成具有烯系反应性不饱和位点的聚合物。

4. 根据权利要求3所述的涂料或油墨组合物, 其中所述具有烯系反应性不饱和位点的聚合物具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点。

5. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物, 其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于1.25的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

6. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物, 其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于1.50的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

7. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物, 其中所述一种或多种单体和/或低聚物具

有高于1.75的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

8. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于2.00的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

9. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于2.50的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

10. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于2.75的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

11. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物具有高于3.00的所述涂料或油墨组合物中含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物总体的平均官能度。

12. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物是乙烯系不饱和的。

13. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种单体和/或低聚物是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

14. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述粒子独立地选自由以下组成的群组:铝氧化物、氧化钛、氧化锆、用有机硫醇加以处理的金、经过有机硫醇或硅烷处理的银、硅烷处理的镍、硅烷处理的氧化镍、硅烷处理的氧化铁和其他硅烷处理的合金、聚苯乙烯粒子、聚四氟乙烯粒子、用聚二甲基硅氧烷加以处理的二氧化硅粒子、聚烯烃粒子、聚碳酸酯粒子、聚硅氧烷粒子、硅酮粒子、滑石、粘土、多面体低聚倍半硅氧烷、多面体低聚硅酸盐、聚酯粒子、聚酰胺粒子、聚氨基甲酸酯粒子、乙烯系不饱和聚合物粒子、聚酸酐粒子、纳米纤维、纳米管和纳米线,以及其组合。

15. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述粒子独立地选自由以下组成的群组:氧化铝、(甲基)丙烯酸酯粒子、二氧化硅、聚己内酯、聚(乳酸交酯-共-乙交酯),以及其组合。

16. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述粒子的至少一部分是二氧化硅粒子。

17. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述粒子的至少一部分用一种或多种选自由以下组成的群组的化合物加以处理:聚二甲基硅氧烷、烷基硫醇和氟烷基硫醇。

18. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述粒子的至少一部分用一种或多种聚二甲基硅氧烷加以处理。

19. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,还包含一种或多种着色剂;一种或多种树脂;以及一种或多种添加剂。

20. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,还包含一种或多种着色剂以及一种或多种树脂。

21. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,还包含一种或多种着色剂以及一种或多

种添加剂。

22. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,还包含一种或多种树脂以及一种或多种添加剂。

23. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,还包含一种或多种光引发剂。

24. 根据权利要求23所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种光引发剂以按涂料或油墨组合物总重量计0wt%到10wt%的量存在。

25. 根据权利要求23所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种光引发剂独立地选自由以下组成的群组:苯甲酰基甲酸甲酯;1-羟基环己基-苯基酮;(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯;以及其组合。

26. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述组合物是超疏水性的。

27. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于150度的水接触角和小于或等于10度的水滚落角。

28. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于150度的水接触角和小于或等于8度的水滚落角。

29. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于140度的水接触角和小于或等于20度的水滚落角。

30. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于130度的水接触角和小于或等于20度的水滚落角。

31. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于120度的水接触角和小于或等于20度的水滚落角。

32. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的涂料展现等于或大于110度的水接触角和小于或等于20度的水滚落角。

33. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其中所述经过干燥和固化的组合物在暴露于35°C到85°C的温度中持续两周时段之后维持其疏水性。

34. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其进一步包含着色剂。

35. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其进一步包含一种或多种树脂。

36. 根据权利要求35所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种树脂独立地选自由以下组成的群组:丙烯酸树脂、脲醛树脂、聚酯树脂、醛树脂、环氧树脂、松香酯树脂、硝酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、氯乙烯共聚物、三聚氰胺-甲醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸酯树脂以及其组合。

37. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其进一步包含一种或多种常规树脂和用于非可能量固化的油墨和涂料中的其它材料,所述一种或多种常规树脂和用于非可能量固化的油墨和涂料中的其它材料独立地选自由以下组成的群组:油、滑石、颜料分散剂、胶凝媒剂、软质惰性树脂、聚乙烯基乙基醚、聚(丙烯酸正丁酯)以及其组合。

38. 根据权利要求1所述的涂料或油墨组合物,其进一步包含一种或多种添加剂。

39. 根据权利要求38所述的涂料或油墨组合物,其中所述一种或多种添加剂独立地选自蜡、硅酮、氟碳、氨、消泡剂、稳定剂、分散剂、流变调节剂以及其组合。

40. 一种经过涂布的衬底,其包含经过干燥和固化的根据权利要求1到39中任一项所述的涂料或油墨组合物。

41. 根据权利要求40所述的经过涂布的衬底,其中所述涂料涂覆在等于或大于90%的衬底表面上。

42. 根据权利要求40所述的经过涂布的衬底,其中所述涂料涂覆在小于或等于50%的衬底表面上。

43. 根据权利要求40所述的经过涂布的衬底,其中所述涂料涂覆在小于或等于20%的衬底表面上。

44. 根据权利要求40所述的经过涂布的衬底,其中大于或等于90%的经过涂布的表面在暴露于35℃到85℃的温度中持续两周时段之后维持疏水性。

45. 根据权利要求40所述的经过涂布的衬底,其中大于或等于95%的经过涂布的表面在暴露于35℃到85℃的温度中持续两周时段之后维持疏水性。

46. 一种包含印刷文字或图形的经过涂布的衬底,其中根据权利要求1到39中任一项所述的疏水性涂料涂覆在所述印刷文字或图形,并且所述疏水性涂料经过干燥和固化。

47. 根据权利要求46所述的经过涂布的衬底,其中经过干燥和固化的疏水性涂料呈现为透明的,并且不存在所述印刷文字或图形的透明度和对比度的目测降低。

48. 根据权利要求46所述的经过涂布的衬底,其中所述印刷文字或图形的光泽度水平降低到均匀暗淡或无光饰面,其展现在60度的角度下测量的小于10度的光泽度。

49. 一种提供疏水性经过印刷或涂布的表面的方法,其包含:

a) 将根据权利要求1到39中任一项所述的油墨或涂料组合物涂覆于衬底上;

b) 通过空气干燥、空气流、烘箱或其它热源使所述组合物干燥;和使用光化辐射或任何其它合适的能量源使所述组合物固化;

其中所述经过干燥和固化的涂料无粘性。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中所述经过干燥和固化的涂料具有等于或大于150度的水接触角。

51. 根据权利要求49所述的方法,其中所述经过干燥和固化的涂料具有140度到149.9度的水接触角。

超疏水性的可UV固化涂料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2015年5月21日提交的美国临时申请第62/164,757号的优先权，其特此全文并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明是有关可以涂覆于衬底上以使衬底具有拒水性的疏水性涂料和油墨组合物。本发明大体上涉及疏水性的混合型涂料，其可以通过溶剂蒸发和能量固化的组合来加以干燥和固化。在某些实施例中，疏水性的混合型涂料是超疏水性的(或过疏水性的)。疏水性涂料和油墨适合于其中需要拒水性表面的任何用途。本发明还是有关在衬底上涂覆涂料和油墨组合物以提供疏水性表面的方法。

背景技术

[0004] 超疏水性和拒水性涂料膜或涂料可以用于防止水或其它亲水性液体或冰粘住和污染物体表面。因此，超拒水性涂料膜或涂料可以例如用于窗涂层、汽车挡风玻璃、电线和电力线、用于高电压电力线的绝缘体、房屋外墙、户外家具、空调蒸发器翅片表面、屋顶材料、船只外壳、管道内表面、印刷并转化的包装材料、杂货和废料包、一次性盘子、杯子和器皿、一次性尿布的背层薄片、奶瓶、标签、医疗装置、天线和碟式卫星天线、太阳能面板等。预期超拒水性涂料还将扩展到许多其它不同应用。

[0005] 大多数现有技术涂料是溶剂基或水基的或可UV固化的组合物。涂料通常经由仅一个干燥或固化工艺来加以干燥或固化。参见例如US 8,496,857; US 3,931,428; US 1014/0212592; US 2009/0064894; US 8,513,342; US 8,187,707; US 6,068,911; WO 2012/156173; WO 2012/003004; 以及US 2008/0156224。

[0006] US 7,943,234公开包含具有小于1摩尔%烯系反应性不饱和位点的交联聚合物作为粘合剂的疏水性涂料。含有具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点的聚合物的涂料变得更具亲水性。

[0007] WO 2010/096073公开可以用粘着性背层附接到物体上的柔性超疏水性微结构化膜。US 2014/0309393公开通过将粒子掺合到热聚合物熔体中来制备的疏水性聚合物膜。

[0008] WO 01/92179提供光散射减少的过疏水性衬底。衬底表面通过涂覆包含氟的表面活性“疏水化(phobing)”试剂来加以纹理化。US 2011/0250376公开一种通过用碳纳米管阵列层对衬底表面进行纹理化来使其具有疏水性的方法。碳纳米管阵列使用真空热解来形成。

[0009] US 2006/0286305公开一种包含反应性纳米粒子的疏水性涂料组合物。有必要将反应性基团(例如丙烯酸酯基团)和非极性基团(例如氟基团)两者接枝到纳米粒子上。如果纳米粒子仅接枝有所述基团之一，那么不会获得恰当涂料。WO 2013/042052公开包含其上接枝聚二甲基硅氧烷的粒子的疏水性涂料。

[0010] 尽管存在用材料涂布表面以使所述表面具有超疏水性和超拒水性的现有方法，但

先前方法具有若干缺点。大多数那些涂料包含无机纳米粒子、疏水性粘合剂和溶剂。大多数这些疏水性粘合剂是具有极低乙烯系不饱和基团的聚合性粘合剂或具有非极性主链结构的低丙烯酸酯官能度单体/低聚物。一般认为随着丙烯酸酯官能度增加，疏水性降低。因此，单官能性烷烃、硅酮和氟碳树脂的疏水性比双官能性和多官能性烷烃显著更高，并且其在先前应用中更常用。举例来说，US 7,943,234公开，在这些聚合物树脂之间构建一些交联结构将改进涂料的耐性。然而，其传授有必要使用具有小于约1摩尔%烯系反应性不饱和位点并且分子量为80,000或更高的聚合性粘合剂。因此，仅可以实现有限量的交联点。

[0011] US 7,943,234进一步公开具有至少两个可光活化基团的疏水性交联材料，以使得在UV辐射时，一个基团可以被活化并且附接到衬底表面上。其余潜在基团可以与聚合物粘合剂反应。然而，制造这些可光活化交联材料需要额外步骤，这费时并且增加成本。另外，由于这些聚合物的高分子量和低摩尔%烯系反应性位点，仍不保证大部分聚合粘合剂将交联。这些非交联聚合物粘合剂的相当大部分仍可能受溶剂攻击，并且在高温下也可能变软或可能熔化，并且可能迁移到涂料表面而改变纳米结构化表面形状，从而对涂料的疏水性具有有害作用。

[0012] 因此，需要可以高度交联的涂料组合物以实现更耐用的粘合剂结构和表面形状并且在高温和苛刻溶剂环境条件下显示稳固疏水性。

发明内容

[0013] 本发明提供超疏水性的混合型溶剂基并可能量固化的涂料或油墨组合物。所述组合物包含烯系不饱和单体、任选地光引发剂、有机或无机粒子以及一种或多种溶剂。

[0014] 在一个方面，本发明提供一种疏水性的混合型溶剂基并可能量固化的涂料或油墨组合物，其包含：

[0015] a) 一种或多种烯系不饱和复合摩尔平均官能度高于1.00的含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物；

[0016] b) 粒度在约1nm与30微米之间的粒子；以及

[0017] c) 一种或多种溶剂；

[0018] 其中经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水接触角等于或大于110度。

[0019] 在某些实施例中，经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水滚落角小于10度。

[0020] 在某些实施例中，一种或多种单体和/或低聚物反应以形成具有烯系反应性不饱和位点的聚合物。

[0021] 在某些实施例中，具有烯系反应性不饱和位点的聚合物具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点。

[0022] 在某些实施例中，油墨或涂料组合物进一步包含一种或多种光引发剂。

[0023] 在本发明的一个方面，粒子与非挥发性有机内容物比率是约0.1:1到约4:1。

[0024] 在一个方面，本发明提供一种包含经过干燥和固化的本发明涂料的衬底。

[0025] 在另一个方面，本发明提供一种产生疏水性经过印刷或涂布的表面的方法，其包含：

[0026] a) 将本发明的油墨或涂料组合物涂覆于衬底上；

[0027] b) 通过空气干燥、空气流、烘箱或其它热源使所述组合物干燥；和使用光化辐射或

其它能量源使所述组合物固化；

[0028] 其中所述经过干燥和固化的涂料无粘性；并且其中所述经过干燥和固化的涂料是超疏水性或接近超疏水性的。

附图说明

[0029] 图1.图1是用于测量接触角的杨氏方程(Young's equation)中所用变量的示意性表示。

[0030] 图2.图2是展现水滴在衬底上的滚落角的示意性表示。

具体实施方式

[0031] 本发明大体上涉及疏水性的混合型涂料，其可以通过溶剂蒸发和能量固化(如光化辐射或热固化)的组合来加以固化。在某些实施例中，涂料是超疏水性(过疏水性)或接近超疏水性的。出于本申请的目的术语“超疏水性(super hydrophobic)”和“过疏水性(ultra-hydrophobic)”可互换地使用，并且被定义为极其难以润湿的固化涂料表面。也就是说，水滴在涂料表面上的接触角超过150°，并且水滴的滚落角小于10°。在本发明中还包括展现“接近超疏水性”特性(即，水滴接触角超过110°或120°或130°或140°，至多149.9°；并且水滴滚落角小于20°)的混合型涂料。涂料优选地在高温下维持其疏水性。

[0032] 接触角是常规地通过液体所测量的液体/蒸气介面与固体表面相接的角度。其对固体表面的可润湿性进行量化。杨氏方程可以用于通过分析作用于静止在固体表面上的由气体围绕的流体液滴上的力来对接触角进行量化。图1是展示杨氏方程中每一值的液滴的示意图。

$$[0033] \gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta$$

[0034] 其中

[0035] γ_{SG} 是固体与气体之间的界面张力

[0036] γ_{SL} 是固体与液体的界面张力之间

[0037] γ_{LG} 是液体与气体之间的界面张力

[0038] θ 是接触角

[0039] 滚落角是其上的水滴将从其所滴落的位置滚落到较低点处的表面最低角度(θ_{ro})。超疏水性表面会拒水，具有较低水滚落角，并且使水极其难以保持在表面上。图2是展示从处于滚落角的表面滚落的液滴的示意图。

[0040] 本发明的疏水性涂料和油墨可以用于其中需要疏水性或拒水性表面的任何目的。此类用途包括(但不限于)窗涂层、汽车挡风玻璃、电线和电力线、用于高电压电力线的绝缘体、房屋外墙、户外家具、空调蒸发器翅片表面、屋顶材料、船只外壳、管道内表面、印刷并转化的包装材料、杂货和废料包、一次性盘子、杯子和器皿、一次性尿布的背层薄片、奶瓶、标签、医疗装置、天线和碟式卫星天线、太阳能面板等等。

定义

[0042] 除非另外定义，否则本文中所使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的一般技术人员通常所理解相同的含义。本文中具体提及的所有公开和专利出于所有目的以全文引用的方式并入，所述目的包括描述和公开可能与本发明结合使用的公开中所报告

的化学品、仪器、统计学分析和方法。在本说明书中引用的所有参考文献应视为指示所属领域中的技术水平。不应将本文中的任何内容解释为承认本发明无权先于借助于先前发明的此类公开内容。

[0043] 如本文中所使用,术语“包含 (comprises 和/或 comprising)”指定所陈述的特征、整数、步骤、操作、元件和/或组分的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、组分和/或其群组的存在或添加。此外,就在具体实施方式和/或权利要求书中使用术语“包括 (includes) ”、“具有 (having/has/with) ”、“构成 (composed) ”、“包含 (comprised) ”或其变化形式的程度而言,此类术语打算以类似于术语“包含 (comprising) ”的方式具有包括性。在说明书和权利要求书中,术语“包括”和“包含”是开放性术语并且应被解释为意味着“包括但不限于…”。这些术语涵盖了更具限定性的术语“基本上由…组成”和“由…组成”。术语“包含”、“包括”、“特征在于”和“具有”可以互换使用。

[0044] 在本申请中,除非另外具体陈述,否则单数的使用包括复数。如本文中所使用,除非上下文另外明确指示,否则单数形式“一 (a/an) ”和“所述 (the) ”打算也包括复数形式。术语“一种 (a/an) ”、“一种或多种”以及“至少一种”也可以互换使用。

[0045] 在本申请中,除非另外说明,否则使用“或”意味着“和/或”。

[0046] 如本文中所使用,范围和量可以表达为“约”某个特定的值或范围。“约”打算也包括精确的量。因此,“约5%”意味着“约5%”以及“5%”。“约”意味着对于预期应用或目的在典型实验误差内。

[0047] 如本文中所使用,术语“涂料”、“油墨”、“油墨或涂料”、“油墨或涂料组合物”、“涂料或油墨组合物”以及“组合物”或其任何变化形式可互换使用。

[0048] 如本文中所使用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。除非另外指定,否则当单独使用术语“丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”时,其打算涵盖丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。

[0049] 如本文中所使用,术语“具有烯系反应性不饱和位点的聚合物”是指本发明的一种或多种单体和/或低聚物的反应(聚合)产物。

[0050] 如本文中所使用,术语“非挥发性有机内容物”意味着单体/低聚物、光引发剂以及构成本发明涂料或油墨组合物的任何其它聚合物、添加剂、树脂或着色剂的组合。也就是说,并非粒子或溶剂的任何物质都是“非挥发性有机内容物”。

[0051] 如本文中所使用,术语“溶剂”是指调配物中可以在干燥步骤期间被蒸发的液体组分。此类组分包括挥发性有机材料、水以及其混合物。

[0052] 在本公开通篇中,除非另外指示,否则所有份数和百分比都是以重量计 (按总重量计的wt%或质量%),并且所有温度都是以°C为单位。

[0053] 如本文中所使用,“官能度”是指每摩尔单体和/或低聚物的反应性烯系基团摩尔数。

[0054] 如本文中所使用,“烯系不饱和复合摩尔平均官能度”或“复合摩尔平均官能度”意味着涂料或油墨组合物中单体和/或低聚物总体的平均官能度。短语“烯系不饱和复合摩尔平均官能度”涵盖短语“乙烯系不饱和复合摩尔平均官能度”。

[0055] 超疏水性涂料组合物

[0056] 本发明的超疏水性涂料优选地由以下组成:直径为1nm到30μm的疏水性二氧化硅

类粒子、一种或多种单体和/或低聚物、任选地一种或多种光引发剂以及一种或多种溶剂。单体和/或低聚物的烯系或乙烯系不饱和复合摩尔平均官能度优选地大于1, 或大于1.25, 或大于1.50, 或大于1.75, 或大于2.00, 或大于2.50, 并且最优选地大于或等于3.00。单体和/或低聚物的反应产物是具有大于1摩尔% 烯系反应性不饱和位点(例如乙烯基双键)的聚合物。

[0057] 在其中单官能性单体和/或低聚物与多官能性单体和/或低聚物掺合的情况下, 优选的是所述单官能性单体和/或低聚物占涂料总重量的最大7%。举例来说, 单官能性单体和/或低聚物将占涂料总重量的小于5%或小于2%或小于1%。在一个实施例中, 涂料将基本上不含单官能性单体和/或低聚物。

[0058] 本发明出乎意料地提供一种组合物和一种涂覆所述组合物、使其干燥和固化的办法, 以得到耐用的超疏水性和超拒水性表面。表面对水显示小于10°或小于8°或小于3°的滚落角。然而, 其仍具有对油墨、粘着剂、涂料等的良好接受性, 并且在衬底与作为粘结层(tie layer)的顶层之间建立良好粘结(bond)。另外, 疏水性在高温下得到良好维持。本发明进一步提供一种将组合物涂覆在衬底表面上的方法和一种使组合物干燥(例如热干燥)并且接着使用光化辐射或任何合适的能量固化形式使其固化的办法, 以发展出耐用的超疏水性和超拒水性特性。

[0059] 在一个方面, 本发明提供一种疏水性的混合型溶剂基并可能量固化的涂料或油墨组合物, 其包含:

[0060] a) 一种或多种烯系不饱和复合摩尔平均官能度高于1.00的含有烯系不饱和反应性基团的单体和/或低聚物;

[0061] b) 粒度在约1nm与30微米之间的粒子; 以及

[0062] c) 一种或多种溶剂;

[0063] 其中经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水接触角等于或大于110度。

[0064] 在某些实施例中, 经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的水滚落角小于10度。

[0065] 在某些实施例中, 涂料或油墨组合物进一步包含一种或多种光引发剂。

[0066] 在某些实施例中, 一种或多种单体和/或低聚物反应以形成具有烯系反应性不饱和位点的聚合物。

[0067] 在某些实施例中, 具有烯系反应性不饱和位点的聚合物具有大于1摩尔% 烯系反应性不饱和位点。

[0068] 在本发明的一个方面, 粒子与非挥发性有机内容物比率是约0.1:1到约4:1。

[0069] 在一个方面, 本发明提供一种包含经过干燥和固化的本发明涂料的衬底。

[0070] 在另一个方面, 本发明提供一种产生疏水性经过印刷或涂布的表面的方法, 其包含:

[0071] a) 将本发明的油墨或涂料组合物涂覆于衬底上;

[0072] b) 通过空气干燥、空气流、烘箱或其它热源使所述组合物干燥; 和使用光化辐射或其它能量源使所述组合物固化;

[0073] 其中所述经过干燥和固化的涂料无粘性; 并且其中所述经过干燥和固化的涂料是超疏水性或接近超疏水性的。

[0074] 在一个实施例中, 本发明组合物包含一种或多种复合摩尔平均官能度大于1的丙

烯酸酯单体和/或低聚物(其可以反应以形成具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点的聚合物);任选地一种或多种光引发剂,如疏水性的光引发剂;一种或多种类型的多孔或无孔颗粒物质,如经过聚二甲基硅氧烷表面处理的疏水性二氧化硅,其粒度为1nm到30μm;以及一种或多种溶剂,如醇。单体和/或低聚物的反应产物是具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点的聚合物。本发明提供一种涂布有本发明涂料组合物的超疏水性和拒水性表面。

[0075] 本文中所提供的涂料可以通过任何涂布、印刷或打样(proofing)方法来涂覆在衬底表面上,并且通过使用空气流或热量(或其它类似方法)是挥发性组分蒸发来加以干燥,并且使用任何能量固化形式(如光化辐射和热固化)来加以固化。可以用于使本发明的油墨和涂料固化的光化辐射形式包括紫外线(ultraviolet;UV)能量(包括UVA和UVB)、具有或不具有光引发剂的电子束(electron beam;EB)、红外(infrared;IR)、发光二极管(light emitting diode;LED)或其组合;其中的任一种都可以单独或与阳离子固化组合使用。可以产生光化辐射的任何能量源都可以用于使油墨或涂料组合物固化。举例来说,能量源包括高强度汞电弧UV灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞蒸气灯、微波供电无电极汞蒸气灯(Fusion灯)、氙灯、碳电弧灯、激光、UV LED、日光以及电子束发射器。无意或有意施加热量(如经由IR辐射或由光化能量源给出的热量)可以与光化辐射结合使用。本发明疏水性涂料的固化步骤也可以通过使用任何其它合适的能量源来进行,如通过向组合物中添加热引发剂(如阻断型过氧化物(blocked peroxide);例如来自沙多玛/阿科玛公司(Sartomer/Arkema)的Luperox®)并施加热量。

[0076] 本文中所提供的本发明涂料可以使用所属领域中已知用于制备涂料的任何技术来加以制备。举例来说,可以向容器中添加组分,并且接着混合或碾磨直到均质为止。这些涂料的组分一般使用高速搅拌器来加以混合以获得最终组合物。

[0077] 本文中所提供的本发明涂料可以涂覆于任何合适的衬底上。衬底包括(但不限于)纸;纸板;塑料,包括柔性膜衬底;玻璃;金属;陶瓷;花岗石;水泥等。衬底的实例包括(但不限于)标签或条带(纸质或塑料)、纸盒(如折叠纸盒)、显示器(如购买显示器的点)、容器(例如玻璃/塑料/金属瓶子)、玻璃表面(如窗/镶嵌玻璃)、盖子(纸质或塑料,例如暗匣盖)、砖片(陶瓷)、手术工具和医学设备(纸质、塑料、玻璃)等。

[0078] 本发明的疏水性涂料可以涂覆于衬底的整个表面上,或可以仅涂覆于衬底的不连续区上。涂料可以印刷为连续图案/形状(例如块状或椭圆形)或印刷为非连续图案以仅覆盖衬底的所选区。在某些实施例中,疏水性涂料可以涂覆为完全或接近完全覆盖,如等于或大于90%的衬底表面。在其它实施例中,涂料可以涂覆为更有限覆盖,如小于或等于约50%的衬底表面。在其它实施例中,涂料可以涂覆为更不连续覆盖,如小于或等于约20%的衬底表面。任选地,涂料可以与下方涂覆的印刷油墨层对齐涂覆(即,涂料可以套印在文字或图形上),而不影响所述文字或图形的可读性。因此,尽管涂料具有高填充剂(粒子)含量,其仍展现良好接触透明度。另外,在某些实施例中,经过印刷的疏水性涂料为经过涂布的衬底(如为经过涂布的标签或纸箱)提供消光作用和更软感觉(软触作用)。

[0079] 对可以用于本发明组合物中的溶剂类型不存在限制。溶剂可以单独使用或以溶剂混合物形式使用。可以使用的广泛溶剂类别包括(但不限于)例如脂肪烃、环状烃、芳香烃、酮、醛、醇、醚和酯、挥发性环状硅氧烷(如八甲基环-四硅氧烷(D4)、十甲基环-五硅氧烷(D5)或十二甲基环-六硅氧烷(D6))、不具有臭氧消耗潜在可能性的低沸点氢氟碳流体(如

来自杜邦公司 (Dupont) 的 Vertrel® 流体)、水、其组合等等。优选的溶剂类别是醇,包括例如异丙醇、正丙醇;乙酸正丙酯等,水;其组合等等。溶剂含量可以变化以改变涂料粘度以有助于不同印刷方法。在某些实施例中,溶剂以按涂料组合物总重量计25wt%到85wt%的量存在。举例来说,溶剂可以按涂料或油墨组合物总重量计26wt%到81wt%;或30wt%到70wt%;或35wt%到65wt%的量存在。

[0080] 在某些实施例中,溶剂包含一种或多种挥发性有机溶剂和水的混合物。水可以按涂料或油墨组合物中溶剂的总重量计0wt%到100wt%的量存在。举例来说,水可以按溶剂总重量计5wt%到95wt%;或5wt%到75wt%;或5wt%到50wt%;或5wt%到25wt%;或5wt%到10wt%;或10wt%到80wt%;或10wt%到50wt%;或3wt%到36wt%的量存在。

[0081] 涂料组合物优选地含有一种或多种反应性单体和/或低聚物,其中所述单体和/或低聚物含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团,或其它反应性基团,如乙烯基。单体和/或低聚物的官能度水平可以变化,并且可以选择单官能性或多官能性丙烯酸酯或其组合。多官能性丙烯酸酯可以选自二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、五丙烯酸酯、六丙烯酸酯以及更高官能度。尤其优选的组分是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate; TMPTA)、乙氧基化TMPTA、二季戊四醇六丙烯酸酯(dipentaerythritol hexaacrylate; DPHA);反应性乙烯基化合物,如N-乙烯基己内酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮;或具有疏水性基团的单体。

[0082] 可以用于油墨和涂料组合物中的合适的双官能性单体和/或低聚物包括(但不限于)烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚酯二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、其甲基丙烯酸酯型式、其组合等等。

[0083] 可以用于油墨和涂料组合物中的合适的三官能性单体和/或低聚物包括(但不限于)乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(15)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三丙烯酸甘油酯、丙氧基化(3)三丙烯酸甘油酯、丙氧基化(5.5)三丙烯酸甘油酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三-(2-羟基乙基)-异氰脲酸酯三丙烯酸酯、其甲基丙烯酸酯型式、其组合等等。

[0084] 可以用于油墨和涂料组合物中的合适的四官能性、五官能性和更高官能性单体和/或低聚物包括(但不限于)二-(三羟甲基丙烷)-四丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和六丙烯酸酯以及其混合物、五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、其甲基丙烯酸酯型式、其组合等等。

[0085] 在某些实施例中,示例性反应性单体包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)以及乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate; EOTMPTA)。具有不同官能度水平(即单、双、三、四、五或更高官能度)的示例性低聚物包括硅酮丙烯酸酯、氟碳丙烯酸酯、环氧

丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、乙氧基化丙烯酸酯、聚酰胺丙烯酸酯、聚酰亚胺丙烯酸酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯，以及不同类型的丙烯酸甲酯。

[0086] 应注意，选用于本发明组合物的单体和/或低聚物本身并不需要实际上具有疏水性。疏水性定义为接触角为90°或更高，并且亲水性定义为接触角低于90°。重要特征是最终固化的涂料表面是疏水性的，并且优选地是超疏水性或接近超疏水性的。

[0087] 在某些实施例中，单体和/或低聚物以按涂料组合物总重量计10wt%到30wt%的量存在。举例来说，单体和/或低聚物可以以10wt%到25wt%；或10wt%到20wt%；或12wt%到25wt%；或12wt%到20wt%；或13wt%到25wt%；或13wt%到20wt%；或15wt%到30wt%；或15wt%到25wt%；或15wt%到20wt%的量存在。

[0088] 本发明的可能量固化组合物还可以含有不具有可固化丙烯酸类基团的惰性非可固化树脂。惰性树脂的实例包括：聚(丙烯酸酯)、聚(酯)、聚(氨基甲酸酯)、聚(酰胺)、酮树脂、醛树脂、醇酸树脂、酚-甲醛树脂、松香树脂、烃树脂、醇酸树脂或上述的混合物。惰性树脂可以按涂料或油墨组合物总重量计0wt%到55wt%的量存在。举例来说，惰性树脂可以以1wt%到25wt%；或约2wt%到约15wt%的量存在。

[0089] 在某些实施例中，本申请的涂料可以含有一种或多种光引发剂。可以包括于油墨和涂料组合物中的光引发剂的实例包括(但不限于)安息香醚，如安息香甲基醚、安息香乙基醚和安息香苯基醚；烷基安息香，如甲基安息香、乙基安息香、丙基安息香、丁基安息香和戊基安息香；苯甲基衍生物，如苯甲基-二甲基缩酮；2,4,5-三芳基-咪唑二聚体，如2-(邻-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻-氯苯基)-4,5-二(间-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻-氟苯基)-4,5-苯基-咪唑二聚体、2-(邻-甲氧基苯基)-4,5-二苯基-咪唑二聚体、2-(对甲氧基-苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2,4-二(对甲氧基-苯基)-5-苯基-咪唑二聚体和2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基-咪唑二聚体；吖啶衍生物，如9-苯基吖啶和1,7-双(9,9'-吖啶基)庚烷；N-苯基甘氨酸；二苯甲酮、蒽醌、噻吨酮和其衍生物，包括氯-二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、三甲基-二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲基氨基-二苯甲酮、4,4'-双(二乙基-氨基)-二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、异丙基-噻吨酮、2-氯-噻吨酮和2-乙基-噻吨酮、2-苯甲基-2-(二甲基-氨基)-4'-(N-吗啉基)-丁酰苯和羟基二苯甲酮；苯乙酮衍生物，包括2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮和1-羟基环己基苯乙酮；2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮；4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯硫醚；4-二甲基-氨基-苯甲酸乙酯；2-乙基-对苯二酚；(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(Irgacure® TPO,可购自德国慕尼黑的巴斯夫公司(BASF, Munich, Germany))；(2,4,6-三甲基-苯甲酰基-苯基亚磷酸酸乙酯； α -羟基酮光引发剂，如1-羟基-环己基-苯基酮(例如，可购自巴斯夫公司的Irgacure® 184)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮、2-羟基-2-甲基-1-(4-异丙基-苯基)丙酮、2-羟基-2-甲基-1-(4-十二烷基苯基)丙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮和2-羟基-2-甲基-1-[2-(2-羟基乙氧基)-苯基]-丙酮；(2,6-二甲氧基-苯甲酰基)-2,4,4-三甲基苯基氧化膦(例如，可购自巴斯夫公司的商业掺合物Irgacure® 1800、1850和1700)；2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如，可购自巴斯夫公司的Irgacure® 651)；双酰基氧化膦光引发剂，如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基-氧化膦(例如，来自巴斯夫公司的Irgacure® 819)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-异辛基-氧化

膦和乙氧基(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)苯基氧化膦(来自巴斯夫公司的Irgacure®TP0-L),以及其组合。优选的是实际上疏水性的光引发剂。尤其优选的光引发剂包括例如苯甲酰基甲酸甲酯、1-羟基环己基-苯基酮、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯、其组合等等。

[0090] 在某些实施例中,一种或多种光引发剂以按涂料组合物总重量计0wt%到10wt%的量存在。举例来说,光引发剂可以以1wt%到10wt%;或2wt%到7wt%;或3wt%到5wt%的量存在。

[0091] 光引发剂与单体和/或低聚物的重量比是用于产生本发明疏水性涂料的一个考虑因素。取决于辐射剂量变化、单体和/或低聚物的选择以及涂料厚度,比率将变化以实现最终所需固化转化率、涂层间粘着性、疏水性以及其它特性。一般来说,在较高辐射剂量下固化的涂料将需要较低量的光引发剂。另外,对于一些类型的辐射,如电子束(EB),不需要光引发剂。在某些实施例中,典型光引发剂与单体和/或低聚物的比率是约0.05:1到约2:1;或在约0.1:1到约1:1之间;或在约0.5:1到约1:1之间

[0092] 本发明的组合物包含一种或多种类别的颗粒物质。粒子的直径为1nm到30μm。举例来说,粒子的直径可以在1nm与25μm之间。合适的粒子包括(但不限于)来源于以下的多孔或无孔粒子:铝氧化物(氧化铝)、氧化钛、氧化锆、金(用有机硫醇加以处理)、银(经过有机硫醇或硅烷处理)、镍、氧化镍、氧化铁和合金(全部用硅烷加以处理);聚苯乙烯粒子、(甲基)丙烯酸酯粒子、PTFE粒子、二氧化硅粒子(用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane; PDMS)、二甲基二氯硅烷(dimethyldichlorosilane; DMDCS)或六甲基二硅氮烷(hexamethyldisilazane; HMDS)加以处理)、聚烯烃粒子、聚碳酸酯粒子、聚硅氧烷粒子、硅酮粒子、滑石、二氧化硅、粘土、多面体低聚倍半硅氧烷、多面体低聚硅酸盐、聚酯粒子、聚酰胺粒子、聚氨基甲酸酯粒子、乙烯系不饱和聚合物粒子、聚酸酐粒子和可生物降解粒子,聚己内酯(PCL)、聚乳酸交酯-共-乙交酯(PLGA)、纳米纤维、纳米管或纳米线,以及其组合。对金属(如金、银以及其他贵金属)和合金的适当处理一般包括使用烷基硫醇,更确切地说,氟烷基硫醇。优选的粒子类别是优选的粒度为1nm到30μm的经过PDMS表面处理的疏水性二氧化硅。

[0093] 组合物的粒子与非挥发性有机内容物的重量比可能影响疏水特性,并且是用于制备本发明油墨和涂料的一个考虑因素。比率将取决于粒子密度而变化,并且所属领域的技术人员将根据所需最终特性来调节粒子与非挥发性有机内容物(重量)的比率(重量比)。一般来说,用低密度粒子制造的涂料将具有较低粒子浓度要求。相反,用较高密度粒子制造的涂料将具有较高粒子浓度要求。举例来说,取决于二氧化硅的孔隙度和性质,二氧化硅粒子可以具有不同密度。在某些实施例中,典型(例如二氧化硅)粒子与非挥发性有机内容物的比率是约0.1:1到约4:1;或在约0.2:1到约3:1之间;或在约0.2:1到约2:1之间;或尤其约0.32:1到约1:1。

[0094] 本发明的涂料还可以含有一种或多种常规树脂类型。合适的树脂包括(但不限于)丙烯酸树脂、脲醛树脂、聚酯树脂、醛树脂、环氧树脂、松香酯树脂、硝酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、氯乙烯共聚物、三聚氰胺-甲醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸酯树脂等,包括脂肪族和芳香族类型。

[0095] 在某些实施例中,一种或多种常规树脂以按组合物总重量计5wt%到55wt%的量

存在。举例来说,一种或多种常规树脂可以以5wt%到40wt%;或10wt%到30wt%;或15wt%到20wt%;或5wt%到10wt%;或5wt%到7wt%的量存在。

[0096] 本发明的涂料可以进一步含有在非可能量固化油墨中所用的一种或多种常规树脂和材料。合适的树脂和其它材料包括(但不限于)油、滑石、颜料分散剂、胶凝媒剂和软质惰性树脂,如聚乙烯基乙基醚、聚(丙烯酸正丁酯)。在某些实施例中,在非可能量固化油墨中所用的一种或多种常规树脂和材料以按组合物总重量计5wt%到55wt%的量存在。举例来说,在非可能量固化油墨中所用的一种或多种常规树脂和材料可以以5wt%到40wt%;或10wt%到30wt%;或15wt%到20wt%;或5wt%到10wt%;或5wt%到7wt%的量存在。

[0097] 本发明的涂料还可以含有一种或多种添加剂,包括(但不限于)蜡、硅酮、氟碳、氨、消泡剂、稳定剂、分散剂、流变调节剂等等。在某些实施例中,一种或多种添加剂以按组合物总重量计0.5wt%到5wt%的量存在。举例来说一种或多种添加剂可以以1wt%到4wt%;或1wt%到3wt%;或1wt%到2wt%的量存在。

[0098] 本发明的涂料和油墨可以进一步包括着色剂。着色剂可以是可以用于印刷油墨和涂料的任何颜料。着色剂可以是有机或无机的,并且可以是染料或颜料。典型着色剂包括(但不限于)无机颜料,如颜料白6(二氧化钛)、颜料黑7(碳黑)、颜料黑11(黑色氧化铁)、颜料红101(红色氧化铁)以及颜料黄42(黄色氧化铁),和有机颜料,如颜料黄1、颜料黄3、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄17、颜料黄37、颜料黄63、颜料黄65、颜料黄73、颜料黄74、颜料黄75、颜料黄83、颜料黄97、颜料黄98、颜料黄106、颜料黄114、颜料黄121、颜料26、黄126、颜料黄136、颜料黄174、颜料黄176、颜料黄188、颜料橙5、颜料橙13、颜料橙16、颜料橙34、颜料红2、颜料红9、颜料红14、颜料红17、颜料红22、颜料红23、颜料红37、颜料红38、颜料红41、颜料红42、颜料红112、颜料红146、颜料红170、颜料红196、颜料红210、颜料红238、颜料蓝15、颜料蓝15:1、颜料蓝15:2、颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料绿7、颜料绿36、颜料紫23等等。染料包括(但不限于)偶氮染料、蒽醌染料、氧杂蒽染料、吖嗪染料、其组合等。

[0099] 在某些实施例中,着色剂以按组合物总重量计约0.5wt%到约20wt%的量存在。举例来说,着色剂可以以0.5wt%到15wt%;或1wt%到20wt%;或3wt%到15wt%;或2wt%到10wt%的量存在。

[0100] 本发明的经过干燥和固化的涂料组合物具有拒水性。这意味着大于90%或大于95%或大于99%或大于99.5%的经过涂布的表面区域拒水。本发明的经过干燥和固化的涂料组合物在于高温老化下之后维持其疏水性。举例来说,可以将涂料暴露于约35℃到约85℃或40℃到75℃或50℃到65℃的温度中持续长期时间段,如一周、两周或更多周。举例来说,可以将涂料在62℃烘箱中加热持续两周的时段。涂布有本发明的经过干燥和固化的涂料或油墨组合物的大部分区域在于高温下老化之后仍维持疏水性。举例来说,在加热老化之后,经过涂布的区域中仍拒水的部分大于90%;或大于95%;或大于99%;或大于99.5%。

[0101] 本发明的油墨和涂料组合物可以使用各种印刷技术来加以涂覆。印刷和涂布方法包括(但不限于)浸涂、滚涂、棒涂、弹性凸版印刷、凹版印刷、平版印刷、喷墨印刷等。

[0102] 实例

[0103] 以下实例(包括实验和所实现的结果)仅出于说明性目的而提供,并且不应解释为限制所要求的主题。

[0104] 测试方法

[0105] 涂料组合物的制备

[0106] 涂料组合物通过使用伞形叶片混合器将粒子(例如二氧化硅粒子)与单体和/或低聚物、光引发剂、溶剂以及其它添加剂的液体混合物混合来加以制备。继续混合直到所有干粒子润湿并且均一地分布为止。

[0107] 涂料组合物的印刷

[0108] 使用K control涂布机将涂料印刷在非电晕处理、非化学处理的白色聚苯乙烯膜上,Leneta NWK非密封纸质测试图表上以及商业印刷的膜和纸质衬底上。选择不同尺寸的杆以印刷成不同涂料厚度,以实现不同衬底表面的良好覆盖。除了一个例外,全部校样(proof)都在空气中干燥2分钟直到大部分溶剂蒸发为止,并且接着通过每线性英寸400瓦Hg UV灯以每分钟100英尺的速度加以固化。例外(实例6)是比其它实例慢的固化,并且因此要求每分钟50英尺的速度以实现恰当固化。

[0109] 静态水接触角测试

[0110] 接触角使用Fibro DAT 1100动态吸收和接触角测试仪(Fibro Systems AB,瑞典)根据ASTM D-5725程序B(对于与水的接触角高于约100度的材料)来加以测量。将 $4\mu\text{l}$ 水滴涂覆于涂料表面上,并且测量接触角。等于或大于110度的水接触角被视为可接受的。

[0111] 水滚落角测试

[0112] 将经过涂布的印刷品表面胶合到TMI摩擦系数测试仪(型号32-25)的充分水平床的倾斜面上。将一滴 $15 \pm 2\mu\text{l}$ 的水涂覆于经过涂布的印刷品表面上。测试以 0° 开始。逐渐增加倾斜面的角度,直到水滴开始滚动为止。将水滴开始滚动的角度记录为水滚落角。小于或等于10度的水滚落角被视为可接受的。

[0113] 高温下的老化测试

[0114] 将经过干燥和固化的印刷品缠绕在铝箔中,并且放置到 62°C 通气烘箱中持续两周。在两周结束时,对经过涂布的印刷品表面再次测量水接触角和水滚落角。认为可接受的结果是印刷区域中拒水的部分在烘箱老化之后 $>90\%$ 。优选地,印刷区域中仍拒水的部分 $>95\%$,或 $>99\%$,或 $>99.5\%$ 。

[0115] 光泽度测试

[0116] 用毕克-加特纳公司(BYK-Gardner)微型多角度光泽仪(Micro-TRI-Gloss meter)以60度的角度测量涂覆于各种衬底上的经过干燥和固化的涂料的光泽度。

[0117] 出乎意料地发现,在相同二氧化硅:非挥发性有机内容物重量比下,与组合物摩尔平均官能度为1或更小的那些单体或低聚物相比,当单体和/或低聚物组分的复合摩尔平均官能度大于1,优选地为2或更高(并且其中所述单体和/或低聚物的反应产物是具有大于1摩尔%烯系反应性不饱和位点的聚合物)时,经过固化的涂料表面具有较高水接触角和较低滚落角。这与在所属领域中先前相信的情况相当不同,先前认为,随着丙烯酸酯官能度增加,疏水性降低,并且因此单官能性烯烃比双官能性和多官能性烯烃更具疏水性。尽管一些具有显著疏水性主链结构的单官能性单体(例如烷烃、氟碳或硅酮)也可以得到疏水性表面,但疏水性更不稳固,因而需要较高的二氧化硅与非挥发性有机内容物比率以实现相同的疏水性水平。二氧化硅量增加使得经过涂布的表面呈粉末状,其中涂层间粘着性较小,并且对油墨、粘着剂和其它材料的接受性较小。

[0118] 使用具有3或更高官能度的单体制备实例1到5。这些涂料展示可接受的水接触角

和水滚落角。使用双官能性单体来制备实例6。虽然固化比实例1到5慢,但当降低UV固化速度以允许恰当UV固化时,实例6展现可接受的水接触角和水滚落角。使用单官能性单体来制备比较实例7,并且拒水性较差。如比较实例8中所示,为了获得与实例1到6类似的疏水性,当使用单官能性单体时,有必要增加二氧化硅比率。然而,尽管具有可接受的初始疏水性,但在高温下老化之后,实例8印刷品一些区域的疏水性降低,并且一些区域展示水滚落角增加。

[0119] 实例1到6: 使用多官能性单体/低聚物制备的疏水性涂料

[0120] 如下表1到6中所示,使用双官能性、三官能性或更高官能性单体/低聚物来制备疏水性涂料。

[0121] 表1:实例1涂料组合物

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	10.5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司 (Evonik)) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0123] 使用K杆1号、2号和3号将实例1的涂料印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现,对于所有印刷品,水滚落角小于5度并且水接触角高于150度。在高温下的老化测试之后,在印刷品所有区域中,水滚落角维持小于8度,并且水接触角维持150度或更高。

[0124] 表2:实例2涂料组合物

材料	类型	Wt%
乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (EO-TMPTA)	单体	10.5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0126] 使用K杆1号、2号和3号将实例2涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现,对于所有印刷品,水滚落角小于5度并且水接触角高于150度。在两周烘箱老化之后,对于所有三个印刷品,涂料维持其疏水性(即,水滚落角小于5度,并且水接触角高于150度)。

[0127] 表3:实例3涂料组合物

[0128]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	10.5
1-羟基环己基-苯基酮	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0129] 使用K杆1号、2号和3号将实例3涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现,对于所有印刷品,水滚落角小于5度并且水接触角高于150度。在两周烘箱老化之后,对于所有三个印刷品,涂料维持其疏水性(即,水滚落角小于5度,并且水接触角高于150度)。

[0130] 表4:实例4涂料组合物

[0131]

材料	类型	Wt%
季戊四醇四丙烯酸酯	单体	10.5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0132] 使用K杆1号、2号和3号将实例4涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现,对于所有印刷品,水滚落角小于5度并且水接触角高于150度。在两周烘箱老化之后,对于所有三个印刷品,涂料维持其疏水性(即,水滚落角小于5度,并且水接触角高于150度)。

[0133] 表5:实例5涂料组合物

[0134]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	5.5
二季戊四醇五/六丙烯酸酯	单体	5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0135] 使用K杆1号、2号和3号将实例5涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现,对于所有印刷品,水滚落角小于5度并且水接触角高于150度。在两周烘箱老化之后,对于所有三个印刷品,涂料维持其疏水性(即,水滚落角小于5度,并且水接触角高于150度)。

[0136] 表6:实例6涂料组合物

[0137]

材料	类型	Wt%
1,6-己二醇二丙烯酸酯(hexanediol diacrylate; HDODA)	单体	10.5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0138] 使用K杆1号将实例6涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现水滚落角小于5度，并且水接触角大于150度。

[0139] 实例7和8: 使用单官能性单体/低聚物制备的疏水性涂料

[0140] 制备仅使用单官能性单体的比较实例7和8。配方展示于下表7和8中。

[0141] 表7: 比较实例7涂料组合物

[0142]

材料	类型	Wt%
丙烯酸十七烷酯(单官能性)	单体	10.5
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	5.6
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3.2
异丙醇	溶剂	72.6
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	8.1
总计		100.0

[0143] 使用K杆1号将比较实例7涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过固化的印刷品展现初始水滚落角为约10度。然而，在烘箱老化之后，80%的印刷区域不再具有拒水性，其水滚落角大于10度，这被视为不可接受的结果。

[0144] 表8: 比较实例8涂料组合物

[0145]

材料	类型	Wt%
丙烯酸十七烷酯(单官能性)	单体	7.4
苯甲酰基甲酸甲酯	光引发剂	3.7
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	2.2
异丙醇	溶剂	66.5

[0146]

材料	类型	Wt%
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	20.2
总计		100.0

[0147] 使用K杆1号将比较实例8涂料组合物印刷在白色聚苯乙烯膜上。经过干燥和固化的印刷品展现初始水滚落角小于7度，并且水接触角高于150度。然而，在烘箱老化之后，20%的印刷区域展现水滚落角大于8度，指示疏水性降低。

[0148] 实例9. 所制备的含有硅酮和蜡添加剂的疏水性涂料

[0149] 根据表9中的配方制备进一步含有硅酮和蜡添加剂的疏水性涂料。

[0150] 表9. 实例9涂料组合物

[0151]

材料	类型	Wt%
烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	低聚物	13
氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧基-苯基-乙酸 2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯	光引发剂	4
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚磷酸乙酯	光引发剂	3
硅酮添加剂	硅酮	1
含巴西棕榈蜡（11.5%）的丁基乙二醇	蜡	1
异丙醇	溶剂	71
Aerosil R202（赢创公司）经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	7
总计		100.0

[0152] 使用Meyer 3号杆将实例9涂料组合物印刷在非密封Leneta NWK图表纸上。经过固化的印刷品展现初始水滚落角小于1度。

[0153] 实例10.所制备的含有硅酮和蜡添加剂以及水作为共溶剂的疏水性涂料

[0154] 根据表10中的配方制备含有硅酮和蜡添加剂并且进一步含有水作为共溶剂的疏水性涂料组合物。

[0155] 表10.实例涂料组合物

[0156]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	12
烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	低聚物	1
氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧基-苯基-乙酸 2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯	光引发剂	4
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚磷酸乙酯	光引发剂	3
硅酮添加剂	硅酮	1
含巴西棕榈蜡（11.5%）的丁基乙二醇	蜡	1

[0157]

材料	类型	Wt%
异丙醇	溶剂	35.5
水	溶剂	35.5
Aerosil R202（赢创公司）经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	7
总计		100.0

[0158] 使用Meyer 3号杆将实例10涂料组合物印刷在非密封Leneta NWK图表纸上。经过干燥和固化的印刷品展现初始水滚落角小于1度。

[0159] 实例11.用经过HMDS处理的二氧化硅粒子制备的疏水性涂料

[0160] 制备含有经过HMDS处理的二氧化硅粒子代替经过PDMS处理的二氧化硅粒子的疏水性涂料组合物。配方展示于下表11中。

[0161] 表11.实例11涂料组合物

[0162]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	12
烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	低聚物	1
氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧基-苯基-乙酸 2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯	光引发剂	4
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	3
硅酮添加剂	硅酮	1
含巴西棕榈蜡 (11.5%) 的丁基乙二醇	蜡	1
异丙醇	溶剂	71
Aerosil R812 (赢创公司) 经过 HMDS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	7
总计		100.0

[0163] 使用Meyer 3号杆将实例11涂料组合物印刷在非密封Leneta NWK图表纸上。经过干燥固化的印刷品展现初始水滚落角为25度，并且被视为不具拒水性并且是不可接受结果的实例。这些结果表明，对于产生超疏水性涂料，经过HMDS处理的二氧化硅粒子不如经过PDMS处理的二氧化硅粒子有效。

[0164] 实例12. 所制备的含有更高单体百分比的疏水性涂料

[0165] 根据表12中所示的配方制备实例12涂料。单体以20wt%的量包括在内。

[0166] 表12. 实例12涂料组合物

[0167]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	20
烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	低聚物	4
氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧基-苯基-乙酸 2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯	光引发剂	6

[0168]

材料	类型	Wt%
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚膦酸乙酯	光引发剂	5
硅酮添加剂	硅酮	2
含巴西棕榈蜡 (11.5%) 的丁基乙二醇	蜡	4
异丙醇	溶剂	50
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	9
总计		100.0

[0169] 使用Meyer 3号杆将实例12涂料印刷在非密封Leneta NWK图表纸上。经过干燥和固化的印刷品展现初始水滚落角小于4度。

[0170] 实例13. 使用替代性溶剂来制备的疏水性涂料

[0171] 根据表13中所示的配方制备实例13涂料。使用乙酸丁酯代替异丙醇作为溶剂。

[0172] 表13. 实例13涂料组合物

[0173]

材料	类型	Wt%
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	单体	12
烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	低聚物	1
氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氨基-苯基-乙酸 2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯	光引发剂	4
(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-亚磷酸乙酯	光引发剂	3
硅酮添加剂	硅酮	1
含巴西棕榈蜡 (11.5%) 的丁基乙二醇	蜡	1
乙酸丁酯	溶剂	71
Aerosil R202 (赢创公司) 经过 PDMS 处理的烟雾状二氧化硅	干粒子	7
总计		100.0

[0174] 使用Meyer 3号杆将实例13涂料组合物印刷在非密封Leneta NWK图表纸上。经过干燥固化的印刷品展现初始水滚落角小于1度。

[0175] 实例14.涂覆在印刷图形上方的疏水性涂料

[0176] 也使用Meyer 3号杆将在实例9-12中所制备的涂料涂覆在涂覆于纸质和金属化纸质衬底上的商业印刷的溶剂基和水基油墨上方。经过干燥和固化的印刷品展现初始水滚落角小于1度，并且另外呈现为透明的，而无印刷图形的透明度和对比度的目测降低。印刷图形的光泽度水平降低到均匀暗淡或无光饰面，其展现在60度的角度下测量的小于10度的光泽度。

[0177] 在此实例中所用的未经涂布的衬底的接触角低于90度，并且水滚落角一般大于20度。涂覆在未经涂布的衬底上的水滴展现“粘”住表面的倾向，并且常常要求物理力(摇晃)以开始移动。接触角在未经涂布的衬底(尤其纸)上可以是时间依赖性的，这是因为向所述衬底中的水吸收/渗透。如在此实例中未经涂布的纸质标签的情况下所见，如果涂覆大量水，那么此类水渗透可能引起显著衬底变形，如卷曲或起皱。通过涂布衬底并产生具有低滚落角和高接触角的表面，此实例的疏水性涂料保护纸质标签免于发生那些变形。

[0178] 实例展示，可以使用复合摩尔平均官能度高于1.00的多官能性烯系反应性单体和/或低聚物来制备超疏水性涂料。涂料组合物是混合型溶剂基并且可能量固化的。

[0179] 已经详细地描述本发明，包括其优选实施例。然而，应了解，所属领域的技术人员在考量本发明之后，可以对本发明作出修改和/或改进，这些修改和/或改进在本发明的范围和精神内。

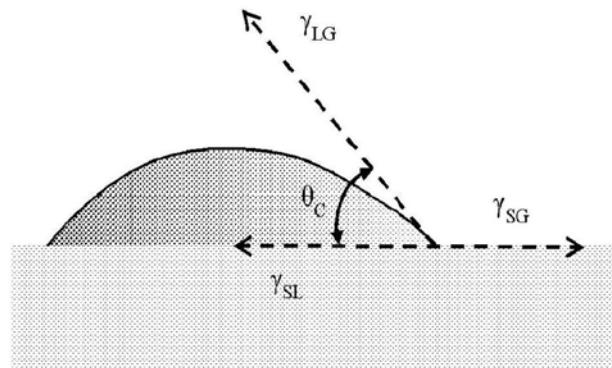


图1

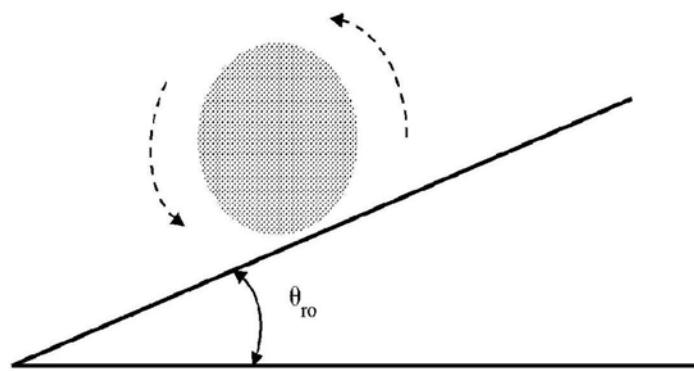


图2