

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 4/00
C09D 4/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01822180.7

[43] 公开日 2004 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 1486349A

[22] 申请日 2001.11.21 [21] 申请号 01822180.7
[30] 优先权
 [32] 2000.11.22 [33] EP [31] 00204144.0
 [32] 2000.12.22 [33] EP [31] 00204729.8
 [32] 2001. 1.17 [33] EP [31] 01200174.9
[86] 国际申请 PCT/NL01/00849 2001.11.21
[87] 国际公布 WO02/42383 英 2002.5.30
[85] 进入国家阶段日期 2003.7.21
[71] 申请人 DSM 有限公司
 地址 荷兰海尔伦
[72] 发明人 J·F·G·A·扬森
 A·J·A·A·迪尔斯
 M·多尔舒 B·B·库森斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 郭广迅

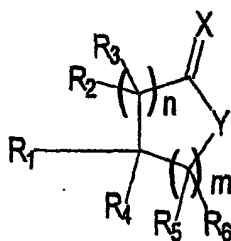
权利要求书 10 页 说明书 46 页

[54] 发明名称 辐射固化组合物
[57] 摘要

本发明涉及包含辐射固化组分的辐射固化组合物，其中所述辐射固化组合物中的至少一种组分含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团。 本发明还涉及具有高介电常数的辐射固化光纤涂料组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

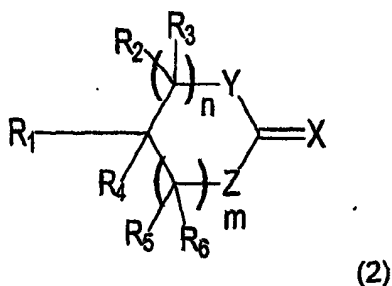
1. 一种包含辐射固化组分的辐射固化组合物，其中至少一种组分含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团，该组分不包括以下化合物：碳酸 2,3-羧酐二氧基丙酯·2-(甲基)丙烯酸酐氧基乙酯、碳酸 3,4-羧酐二氧基丁酯·2-(甲基)丙烯酸酐氧基乙酯、5,6-羧酐二氧基己基·2-(甲基)丙烯酸酐氧基乙基、 β -羟乙基噁唑烷酮的丙烯酸酯以及丙烯酸 2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基-甲酯。
2. 权利要求 1 的辐射固化组合物，其中所述组分包括：
- 10 A 辐射固化低聚物(A)，和
- B 稀释剂(B)。
3. 权利要求 2 的辐射固化组合物，其中所述稀释剂(B)为活性稀释剂(B)。
4. 权利要求 1-3 中任一项的辐射固化组合物，其中所述官能团当
- 15 与丙烯酸酯基体相连时具有大于 4.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩。
5. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物，其中存在的一种或多种组分选自式(1)的内酯(C1)：



(1)

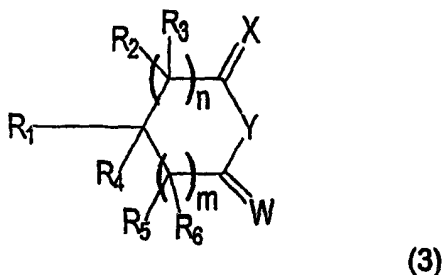
- 20 其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基，其中烷基可为线性、支化或环状的，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；X 为氧或硫原子；Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团；n 为 0-4；m 为 0-4 并且 $n+m = 1-4$ ；或者

选自式(2)的环状碳酸酯(C2):



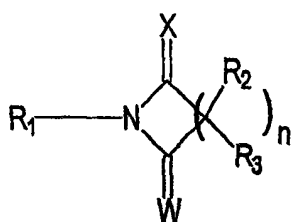
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 为氧或硫原子; Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 0-4; m 为 0-4 并且 $n+m=1-4$, 但是不包括其中 $n=1$ 、 $m=0$ 、 R_2 、 R_3 、 $R_4=H$ 并且 $R_1=CH_2CHCO_2CH_2$ 或 $R_1=CH_2CCH_3CO_2CH_2$ 的化合物; 或者

10 选自式(3)的化合物(C3):



其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 和 W 独立为氧或硫原子; Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 0-4; m 为 0-4 并且 $n+m=1-4$; 或者

选自式(4)的化合物(C4):

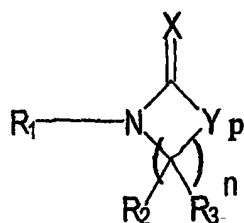


(4)

其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 和 R_3 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子;

5 X 和 W 独立为氧或硫原子; n 为 1-4; 或者

选自式(5)的化合物(C5):



(5)

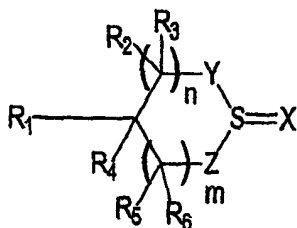
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 和 R_3 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷

10 基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子;

X 为氧或硫原子; Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 1-5; $p=0, 1$; 但是不包括其中 $R_1 = CH_2CHCO_2CH_2CH_2$ 或 $R_1 =$

$CH_2CCH_3CO_2CH_2CH_2$, $n=2, 3$ 并且 $X=Y=$ 氧的化合物; 或者

选自式(6)的化合物(C6):



(6)

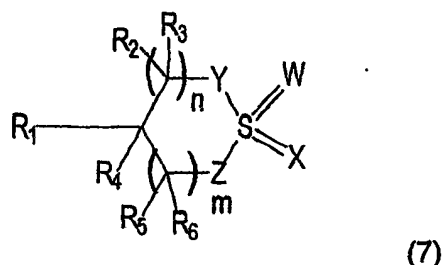
15

其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、

R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、

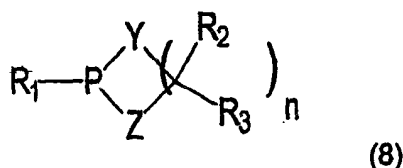
O、S 和 P 的杂原子；X 为氧或硫原子；Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR₇-基团；n 为 0-4；m 为 0-4 并且 n+m = 1-4；或者

选自式(7)的化合物(C7):



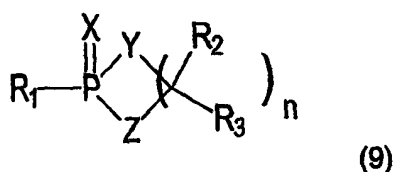
- 5 其中 R₁ = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团；R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基，其中烷基可为线性、支化或环状的，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；W、X、Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR₇-基团，附带条件是 W 和 X 不同时为 NR₇-基团；n 为 1-4；或者

- 10 选自式(8)的化合物(C8):



- 其中 R₁ = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团；R₂、R₃ 和 R₇ 各自独立地为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基，其中烷基可为线性、支化或环状的，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；X 为氧或硫原子；Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR₇-基团；n 为 1-4；或者

选自式(9)的化合物(C9):



- 其中 R₁ = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团；R₂、R₃ 和 R₇ 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基，其

中烷基可为线性、支化或环状的,并且可包括如N、O、S和P的杂原子;X为氧或硫原子;Y为氧或硫原子或NR₇-基团;n为1-4。

6. 权利要求5的辐射固化组合物,其中所述R₁至R₇基团中的至少一个包含辐射固化官能团。

5 7. 权利要求2-6中任一项的辐射固化组合物,其中所述辐射固化低聚物(A)或稀释剂(B)包含NH-或OH-基团。

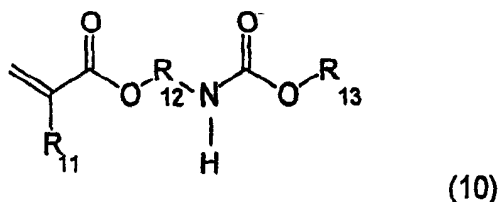
8. 权利要求7的辐射固化组合物,其中所述R₁包含NH-基团。

9. 权利要求1-8中任一项的辐射固化组合物,其中所述含有官能团的组分还含有选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、衣康酸酯、氧杂环戊烷或环氧基团的辐射固化官能团。

10. 权利要求9的辐射固化组合物,其中所述辐射固化官能团为甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯基团。

11. 权利要求1-10中任一项的辐射固化组合物,其中存在辐射固化稀释剂,所述稀释剂为式(10)的化合物:

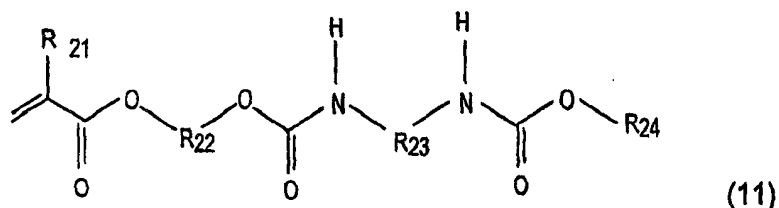
15



其中R₁₁=H或Me, R₁₂=具有1-20个碳原子的有机基团,并且R₁₃为其相应的醇具有>2.5德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的杂环基团。

12. 权利要求1-11中任一项的辐射固化组合物,其中存在辐射固化稀释剂,所述稀释剂为式(11)的化合物:

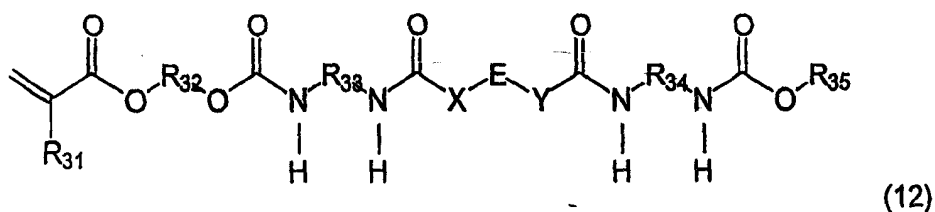
20



其中R₂₁=H或Me, R₂₂=具有1-20个碳原子的有机基团, R₂₃=具有1-20个碳原子的有机基团, 并且R₂₄为其相应的醇具有>2.5德拜的计算

玻耳兹曼平均偶极矩的杂环基团。

13. 权利要求 1-12 中任一项的辐射固化组合物, 其中存在辐射固化稀释剂, 所述稀释剂为式(12)的化合物:



其中 $R_{31}=H$ 或 Me , R_{32} 、 R_{33} 和 R_{34} = 独立为具有 1-20 个碳原子的有机基团, E 为具有 100 至 100000 的分子量的低聚物或聚合物, X 和 Y 独立为氧、硫或 NR_7 -基团, 并且 R_{35} 为其相应的醇具有 >2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的杂环基团。

14. 权利要求 13 的辐射固化组合物, 其中所述 E 具有 500 至 10000 的分子量。

15. 权利要求 1-14 中任一项的辐射固化组合物, 其中所述含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分, 或含其相应醇的计算玻耳兹曼平均偶极矩大于 2.5 德拜的杂环基团的组分的存在量为至少大约 3% 重量, 相对于所述组合物中各组分的总量计算。

16. 权利要求 15 的辐射固化组合物, 其中所述含有官能团的组分或者含有杂环基团的组分的存在量为至少大约 5% 重量, 相对于所述组合物中各组分的总量计算。

17. 一种制备权利要求 5-14 中任一项的辐射固化化合物的方法, 所述方法通过使以下组分一起反应来进行:

(i) 羟基-、巯基-或 NH -官能的(甲基)丙烯酸酯,

(ii) 二-或多官能的异氰酸酯, 和

(iii) 具有 >2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的羟基-、巯基-或 NH -官能的化合物。

18. 一种制备权利要求 5-14 中任一项的辐射固化单体的方法, 所述方法通过使以下组分一起反应来进行:

- (i) 羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,
- (ii) 二-官能的异氰酸酯, 和
- 5 (iii) 具有>2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

19. 一种制备权利要求 5-14 中任一项的辐射固化单体的方法, 所述方法通过使以下组分一起反应来进行:

- (i) 1 当量羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,
- 10 (ii) 2 当量二-官能的异氰酸酯,
- (iii) 1 当量具有 1000 或更低分子量的二胺、二羟基或二巯基官能的化合物, 和
- (iv) 1 当量具有>2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

15 20. 一种制备权利要求 5-14 中任一项的辐射固化低聚物的方法, 所述方法通过使以下组分一起反应来进行:

- (i) 1 当量羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,
- (ii) 2 当量二-官能的异氰酸酯,
- (iii) 1 当量具有大于 1000 分子量的二胺、二羟基或二巯基官能的
- 20 化合物, 和
- (iv) 1 当量具有>2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

21. 一种制备权利要求 5-14 中任一项的辐射固化低聚物的方法, 所述方法通过使以下组分一起反应来进行:

- 25 (i) 羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,
- (ii) 三-或多官能的异氰酸酯,
- (iii) 具有>2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物, 和

(iv)具有 >1.5 的平均羟基或胺官能度的羟基-或胺-官能的低聚物。

22. 权利要求 1-16 的辐射固化组合物的在涂料、粘合剂、油墨中的用途。

23. 含有:

- 5 a 辐射固化低聚物(A), 和
 b 稀释剂(B)

的辐射固化组合物用作玻纤涂料的用途, 其中所述辐射固化组合物包括具有大于 2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分。

24. 权利要求 1-16 中任一项的辐射固化组合物用作玻纤涂料的用途。
10

25. 含有:

- a 辐射固化低聚物(A), 和
 b 稀释剂(B)

15 的辐射固化组合物在立体平版印刷术中的用途, 其中所述辐射固化组合物包括具有大于 2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分。

26. 一种辐射固化的光纤底涂层涂料组合物, 所述涂料组合物包括:

- 20 a 辐射固化低聚物(A),
 b 活性稀释剂(B), 和
 c 任选的光引发剂(D),

其中所述辐射固化底涂层涂料组合物具有大于 6.5 的介电常数。

27. 一种辐射固化的光纤第二道涂层涂料组合物, 所述涂料组合物包括:

- 25 a 辐射固化低聚物(A),
 b 活性稀释剂(B), 和
 c 任选的光引发剂(D),

其中所述辐射固化第二道涂层涂料组合物具有大于 7.0 的介电常数。

28. 一种辐射固化的光纤底涂层或第二道涂层涂料组合物, 所述涂料组合物包括:

- a 辐射固化低聚物(A),
- b 活性稀释剂(B), 和
- 5 c 任选的光引发剂(D),

其中所述组合物在 23℃下的计算体积热膨胀系数 α_{23} 为大约 $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或以下。

29. 一种辐射固化的光纤基材组合物, 所述基材组合物包括:

- a 辐射固化低聚物(A),
- 10 b 活性稀释剂(B), 和
- c 任选的光引发剂(D),

其中所述辐射固化基材组合物具有大于 8.75 的介电常数。

30. 一种用于油墨组合物的辐射固化光纤清漆组合物, 所述清漆组合物包括:

- 15 a 辐射固化低聚物(A),
- b 活性稀释剂(B), 和
- c 任选的光引发剂(D),

其中所述辐射固化清漆组合物具有大于 8.25 的介电常数。

31. 权利要求 26-30 中任一项的辐射固化组合物, 其中所述组合物包括占其各组分总量的至少 3%重量的至少一种选自以下的组分: 含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分, 或含有其相应醇的计算玻耳兹曼平均偶极矩大于 2.5 德拜的杂环基团的组分。

32. 带涂层的光纤, 所述带涂层的光纤包括玻璃光纤、涂布在光纤上的底涂层、涂布在底涂层上的第二道涂层和任选的涂布在第二道涂层上的油墨组合物, 其中所述底涂层涂料、第二道涂层涂料或油墨组合物中的至少一种包括:

- a 辐射固化低聚物(A), 和

b 稀释剂(B)

其中(A)或(B)中的至少一种为具有大于 2.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分。

33. 带涂层的光纤，所述带涂层的光纤包括玻璃光纤、涂布在光
5 纤上的底涂层、涂布在底涂层上的第二道涂层和任选的涂布在第二道
涂层上的油墨组合物，其中所述底涂层涂料、第二道涂层涂料或油墨
组合物中的至少一种为权利要求 1-16 或权利要求 26-31 中任一项的辐
射固化组合物。

34. 光纤带，所述光纤带包括各种平面排列且嵌入基材组合物中
10 的带涂层、并任选带着色涂层的光纤，其中所述带涂层的光纤为权利
要求 32-33 中任一项的光纤。

辐射固化组合物

5 发明领域

本发明涉及包括辐射固化低聚物、辐射固化稀释剂和任选的产生自由基的光引发剂的辐射固化组合物。这种辐射固化组合物为本领域所熟知。

10 相关领域的描述

辐射固化组合物通常用作保护涂层或用作粘合剂。这类组合物的重要特征是固化速率和固化组合物的物理特征，例如铅笔硬度。可通过增加光引发剂的量来提高某种组合物的固化速率。但是，这存在某些缺点。一般光引发剂很昂贵并且这些化合物在固化涂层中产生了可抽提的剩余物。因此，提高光引发剂的量通常是不合要求的。

美国专利 5,047,261 公开了在辐射交联组合物中显示出高反应性的具有环状五元环碳酸酯官能团的单(甲基)丙烯酸酯活性稀释剂。在美国专利 5,047,261 中公开了单一的活性稀释剂，它令人惊奇地具有比其它已知的活性稀释剂高得多的反应性和光敏性，并由此具有更快的聚合速率。

美国专利 5,360,836 公开了具有噁唑烷酮环的单(甲基)丙烯酸酯活性稀释剂。这种活性稀释剂也提高了反应性，具体地说提高了辐射固化组合物的聚合速率。

这些申请公开了具有非常不同和不相关结构的活性稀释剂以及偶然发现的活性稀释剂。这些公开的论述没有能使本领域技术人员发展其它也可提高光交联组合物反应性的活性组分。

发明目的

本发明的目的是找出具有高反应性和光敏性的辐射固化组合物。

本发明的另一个目的是找出具有受控反应性和光敏性的辐射固化组合物。

5

发明概述

上述的一个或多个目的可通过包含辐射固化组分的辐射固化组合物来实现，其中所述辐射固化组合物中的至少一种组分含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团，该组分不包括以下化合物：碳酸 2,3-羧酐二氧基丙酯·2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、碳酸 3,4-羧酐二氧基丁酯·2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、5,6-羧酐二氧基己基·2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、 β -羟乙基噁唑烷酮的丙烯酸酯以及丙烯酸 2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基-甲酯。

表述“与丙烯酸酯基团相连的官能团”包括其中官能团直接与丙烯酸酯基团相连的组分以及其中官能团通过烷基链与丙烯酸酯基团相连的组分。

“含有当与丙烯酸酯基团相连时具有大于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分”还可称为“含有具有高偶极矩的官能团的组分”并且所述组分可包括或不包括辐射固化官能团。当所述组分包括辐射固化官能团时，所述基团可选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基醚、富马酸、马来酸、衣康酸、氧杂环戊烷或环氧基团。

发明的详细描述

本发明人发现的改进可应用于许多辐射固化组合物，但是特别适合光纤技术、可读光盘用的粘合剂和涂料、硬涂层以及立体平版印刷术，因为这些技术领域需要高固化速率和/或高光敏性，和/或高硬度。

本发明人发现了曝光时辐射固化组合物的极性与固化或聚合速率的关系。辐射固化组合物的极性或介电常数增大可导致聚合速率提高。辐射固化组合物的介电值优选通过添加具有高偶极矩的化合物来提高。通过添加这种化合物可使组合物具有大于6的介电常数。
5 按照下面测试部分的说明来测量介电常数。

对于本发明的用于光纤技术的底涂层涂料来说,所述介电常数优选大于6.25。具有这些高介电值的涂料组合物表现出非常快的固化特征,可确保光纤具有优异的机械性能和快速的玻纤涂覆速率,这在该技术中是一个重要的要求。

10 对于本发明的用于光纤技术的第二道涂层来说,所述介电常数优选大于7.0。

对于本发明的用于光纤技术的基体材料来说,所述介电常数优选大于8.75。

15 对于本发明的用作光纤技术的着色涂料或油墨组合物的底层组合物的清漆组合物来说,所述介电常数优选大于8.25。

本发明的辐射固化组合物优选包括低聚物(A)和/或稀释剂(B),其中(A)、(B)或两者都包括了一个或多个具有高偶极矩的官能团。

20 当与丙烯酸酯基团相连时,优选该官能团的偶极矩大于4.0德拜,更优选大于4.5德拜,甚至更优选大于5.0德拜,特别优选大于5.5德拜,并且最优选大于6.0德拜。

优选包括具有高偶极矩的官能团的组分在本发明的辐射固化组合物中的量为至少大约3%重量,更优选至少大约5%重量,甚至更优选至少大约10%重量,特别优选至少大约15%重量,并且最优选至少大约20%重量,相对于组合物中各组分的总量计算。优选所述
25 组分的存在量为大约98%重量或更低,更优选90%重量或更低,特别优选80%重量或更低,并且最优选60%重量或更低,相对于组合物中各组分的总量计算。

优选包括具有高偶极矩的官能团的组分的存在量足以提高至少

3%的双键转化率/秒，更优选至少 5%/秒，甚至更优选至少 10%/秒，特别优选至少 20%/秒，并且最优选至少 50%/秒的固化速率，由 RT FTIR 测定。

5 高偶极矩组分的偶极矩越高，获得具有所需介电常数的涂料组合物需要的量越低。

本发明的辐射固化组合物优选包括具有低于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的单官能团活性稀释剂和具有高于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的单官能团活性稀释剂的混合物，更优选比例为至少 60/40，甚至更优选为至少 50/50，特别优选为至少 40/60，并且
10 最优选为至少 30/80。特别优选的组合物仅包括具有高于 3.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的单官能丙烯酸酯作为单官能团活性稀释剂。

本发明的辐射固化组合物优选包括辐射固化低聚物(A)和稀释剂(B)。优选所述稀释剂(B)为活性稀释剂(B)。

15 具有高偶极矩的官能团一般可通过在基本上相同的方向上将基团的各原子的独立偶极矩定向并固定来形成。例如，可通过将具有空间要求的基团作为取代基或者形成环的结构来固定结构。优选所述官能团具有环状结构。优选所述环状结构包括至少一个非碳原子。更优选所述环结构的至少一个原子，甚至更优选至少两个原子选自
20 O、P、N、S 等。

在本发明范围内的具有高偶极矩的官能团的例子有具有选自下面基团的官能团的组分：五元环磷酸酯、六元环磷酸酯、五元环亚磷酸酯、六元环亚磷酸酯、四元环内酯、五元环内酯、六元环内酯、五元环碳酸酯、六元环碳酸酯、五元环硫酸酯、六元环硫酸酯、五
25 元环亚砷、六元环亚砷、六元环酰胺、五元环氨基甲酸酯、六元环氨基甲酸酯、七元环氨基甲酸酯、五元环脲、六元环脲以及七元环脲。特别优选的是在分子中有氨基甲酸酯基团和五元环磷酸酯、六元环磷酸酯、五元环亚磷酸酯、六元环亚磷酸酯、四元环内酯、五

元环内酯、六元环内酯、五元环碳酸酯、六元环碳酸酯、五元环硫酸酯、六元环硫酸酯、五元环亚砷、六元环亚砷、五元环酰胺、六元环酰胺、七元环酰胺、五元环氨基甲酸酯、六元环氨基甲酸酯、七元环氨基甲酸酯、五元环脲、六元环脲以及七元环脲的基团的组分。

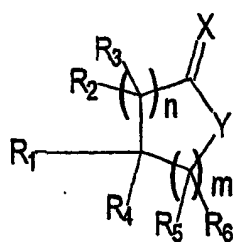
5

此外,非常有活性和优选的组分为在分子中既具有碳酸酯官能团又具有选自下面的官能团的组分:五元环磷酸酯、六元环磷酸酯、五元环亚磷酸酯、六元环亚磷酸酯、四元环内酯、五元环内酯、六元环内酯、五元环碳酸酯、六元环碳酸酯、五元环硫酸酯或亚硫酸酯、六元环硫酸酯或亚硫酸酯、五元环亚硫酸酯、六元环亚硫酸酯、五元环亚砷、六元环亚砷、五元环酰胺、五元环二酰亚胺、六元环酰胺、七元环酰胺、五元环二酰亚胺、六元环二酰亚胺、五元环硫代二酰亚胺、六元环硫代二酰亚胺、五元环氨基甲酸酯、六元环氨基甲酸酯、七元环氨基甲酸酯、五元环脲、六元环脲以及七元环脲基团。

10

15

优选的具有当与丙烯酸酯基团相连时计算玻耳兹曼平均偶极矩为 3.5 德拜或更大的官能团的组分的例子有选自式(1)的内酯(C1):

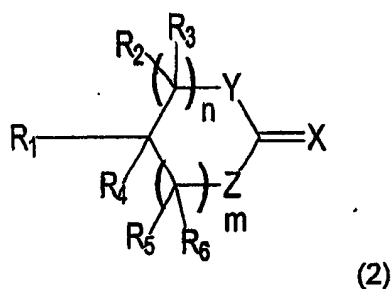


(1)

20

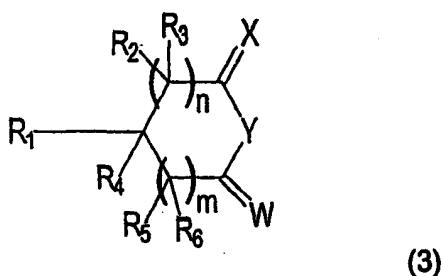
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 为氧或硫原子; Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 0-4; m 为 0-4 并且 $n+m = 1-4$; 优选 $n+m = 2$ 或 3 并且 X、Y 为氧; 或者

选自式(2)的环状碳酸酯(C2):



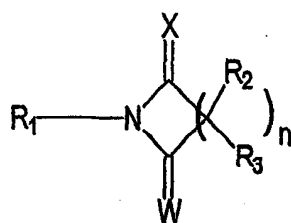
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基，其中烷基可为线性、支化或环状的，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；X 为氧或硫原子；Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR_7 -基团；n 为 0-4；m 为 0-4 并且 $n+m=1-4$ ，但是不包括其中 $n=1$ 、 $m=0$ 、 R_2 、 R_3 、 $R_4=H$ 并且 $R_1=CH_2CHCO_2CH_2$ 或 $R_1=CH_2CCH_3CO_2CH_2$ 的化合物；优选 $n+m=1$ 或 2 并且 $X=Y=Z=$ 氧；或者

选自式(3)的化合物(C3):



其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或具有 6-20 个碳原子的芳基，其中烷基可为线性、支化或环状，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；X 和 W 独立为氧或硫原子；Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团；n 为 0-4；m 为 0-4 并且 $n+m=1-4$ ；优选 $n+m=1$ 或 2 并且 $X=W=$ 氧；或者

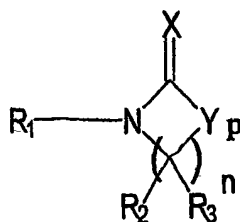
选自式(4)的化合物(C4):



(4)

其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 和 R_3 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 和 W 独立为氧或硫原子; n 为 1-4; 优选 $n=2$ 或 3 并且 $X=W=$ 氧; 或者

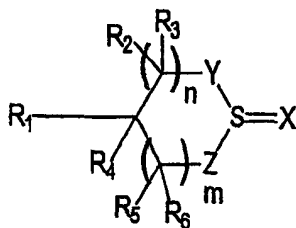
选自式(5)的化合物(C5):



(5)

其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 和 R_3 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 为氧或硫原子; Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 1-5; $p=0, 1$; 但是不包括其中 $R_1 = CH_2CHCO_2CH_2CH_2$ 或 $R_1 = CH_2CCH_3CO_2CH_2CH_2$, $n=2, 3$ 并且 $X=Y=$ 氧的化合物; 优选 $n=2$ 或 3。如果 $p=0$, 那么 X 优选为氧, 如果 $p=1$, 那么 X 和 Y 优选为氧; 或者

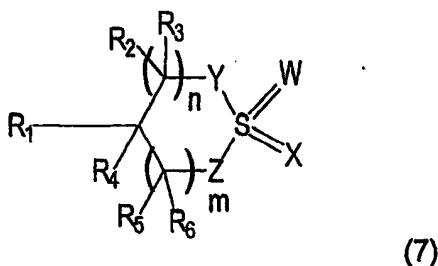
选自式(6)的化合物(C6):



(6)

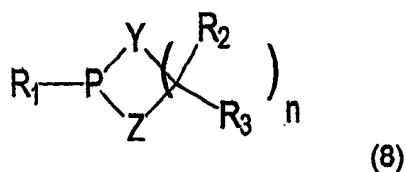
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 为氧或硫原子; Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 0-4; m 为 0-4 并且 $n+m = 1-4$; 优选 $n+m = 1$ 或 2 并且 X、Y 和 Z 为氧; 或者

选自式(7)的化合物(C7):



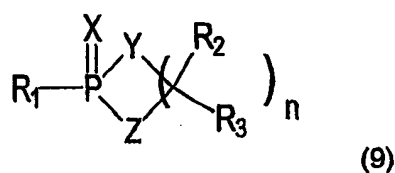
其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; W、X、Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR_7 -基团, 附带条件是 W 和 X 不同时为 NR_7 -基团; n 为 0-4; m 为 0-4 并且 $n+m = 1-4$; 优选 $n+m = 1$ 或 2 并且 W、X、Y 和 Z 为氧; 或者

选自式(8)的化合物(C8):



其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团; R_2 、 R_3 和 R_7 各自独立地为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基, 其中烷基可为线性、支化或环状的, 并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子; X 为氧或硫原子; Y 和 Z 独立为氧或硫原子或 NR_7 -基团; n 为 1-4; 优选 $n = 2$ 或 3 并且 Y 和 Z 为氧; 或者

选自式(9)的化合物(C9):



其中 R_1 = 具有 40 至 20000 的分子量的有机基团； R_2 、 R_3 和 R_7 各自独立为 H、具有 1-20 个碳原子的烷基或者具有 6-20 个碳原子的芳基，其中烷基可为线性、支化或环状的，并且可包括如 N、O、S 和 P 的杂原子；X 为氧或硫原子；Y 为氧或硫原子或 NR_7 -基团；n 为 1-4；
5 优选 n = 2 或 3 并且 X、Y 和 Z 为氧。

优选组分(C6)不是甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯。

优选在(C1)至(C9)各个组分中， R_1 至 R_7 基团中的一个含有辐射固化官能团，更优选 R_1 含有辐射固化官能团，甚至更优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。
10

本发明的辐射固化组合物也可包括具有大于 3.5 德拜，更优选大于 4.0 德拜，甚至更优选大于 4.5 德拜，特别优选大于 5.0 德拜，并且最优选大于 5.5 德拜的计算玻耳兹曼平均偶极矩的非活性稀释剂。组合物中存在的非活性稀释剂与上文给出的高偶极活性稀释剂的量相似。本发明的
15 高偶极非活性稀释剂的例子有碳酸异丙烯酯(D = 5)。优选高偶极非活性稀释剂与高偶极活性稀释剂一起使用。

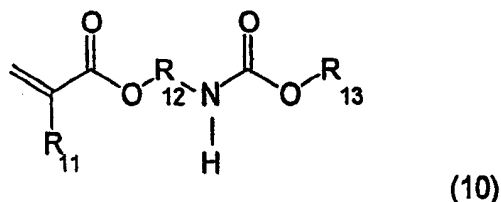
优选的辐射固化组合物包括含有 NH-或 OH-基团的辐射固化低聚物(A)或稀释剂(B)，更优选包括同时含有 NH-或 OH-基团，甚至更优选含有 NH-基团的辐射固化低聚物(A)或稀释剂(B)。这种 N-H 或
20 O-H 基团是非离子型的，因此能够形成氢键或改进的氢键。适合的 N-H 基团的优选例子为酰胺基、硫代酰胺、氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯基团。

在本发明的具有可比高偶极矩的活性稀释剂中，优选具有形成氢键能力的活性稀释剂，例如含有 NH-或 OH-基团的活性稀释剂，
25 因为它们显示出可额外提高辐射固化组合物的聚合速率。

含官能团的组分也优选具有选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙

烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、衣康酸酯、氧杂环戊烷或环氧基团的辐射固化官能团，更优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。

可在辐射固化组合物中存在的优选活性稀释剂的例子为具有式(10)的一种或多种化合物：

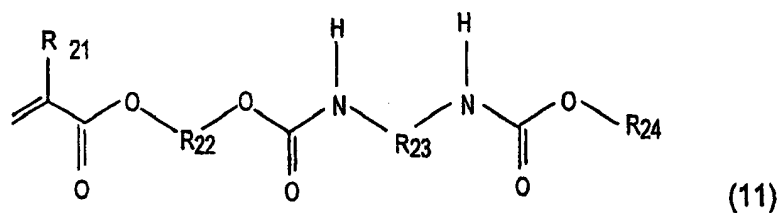


5

其中 $\text{R}_{11}=\text{H}$ 或 Me ， R_{12} =具有 1-20 个碳原子的有机基团，并且 R_{13} 为杂环基团，其相应的醇具有 >2.0 德拜，更优选至少 2.5 德拜，甚至更优选至少 3.0 德拜，并且最优选至少 3.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩。

替换的可在辐射固化组合物中存在的辐射固化稀释剂的作为选择的优选例子为具有式(11)的化合物：

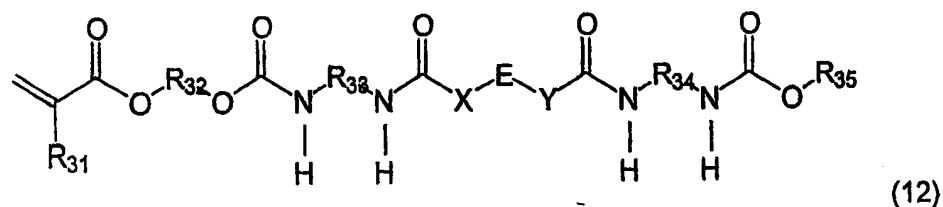
10



其中 $\text{R}_{21}=\text{H}$ 或 Me ， R_{22} =具有 1-20 个碳原子的有机基团， R_{23} =具有 1-20 个碳原子的有机基团，并且 R_{24} 为杂环基团，其相应的醇具有 >2.0 德拜，更优选至少 2.5 德拜，甚至更优选至少 3.0 德拜，并且最优选至少 3.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩。

15

不同的辐射固化组分的优选例子为具有式(12)的组分：



其中 $\text{R}_{31}=\text{H}$ 或 Me ， R_{32} 、 R_{33} 和 R_{34} =独立为具有 1-20 个碳原子的有机基团，E 为具有 100 至 100000 的分子量的低聚物或聚合物，X 和 Y 独立为氧、硫或 NR_7 -基团，并且 R_{35} 为杂环基团，其相应的醇具有

20

>2.0 德拜, 更优选至少 2.5 德拜, 甚至更优选至少 3.0 德拜, 并且最优选至少 3.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩。

更优选式(12)中的 E 为具有 500 至 50000 的分子量, 并且最优选具有 1000 至 10000 的分子量的低聚物。

- 5 优选上述优选的含其相应醇的偶极矩大于 2.5 德拜的杂环基团的组分在本发明辐射固化组合物中的存在量为至少大约 3%重量, 更优选至少大约 5%重量, 甚至更优选至少大约 10%重量, 相对于组合物中各组分的总量计算。所述组分优选存在量为大约 98%重量或更少, 更优选 90%重量或更少, 特别优选 80%重量或更少并且最优选 60%重量或更少, 相对于组合物中各组分的总量计算。优选所述组分存在量足以提高至少 3%的双键转化率/秒, 更优选至少 5%/秒, 甚至更优选至少 10%/秒, 特别优选至少 20%/秒, 并且最优选至少 50%/秒的固化速率, 通过 RT FTIR 测定。
- 10

- 根据本发明的辐射固化组分可通过本领域技术人员熟知的反应来制备。这种反应的例子有通过使以下组分进行反应的方法:
- 15

(i) 羟基-、巯基-或 NH-官能的(甲基)丙烯酸酯, 优选羟基-官能的(甲基)丙烯酸酯,

(ii) 二-或多官能的异氰酸酯, 和

- (iii) 具有>2.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩的羟基-、巯基-或 NH-官能的化合物。
- 20

制备辐射固化活性稀释剂的一个例子是使以下组分反应:

(i) 羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,

(ii) 二-官能的异氰酸酯, 和

(iii) 具有>2.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

- 一个不同的方法是使以下组分反应:
- 25

(i) 1 当量羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,

(ii) 两当量二-官能的异氰酸酯,

(iii) 1 当量具有 1000 或更低分子量的二胺、二羟基或二巯基官

能的化合物, 和

(iv) 1 当量具有>2.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

5 另一个制备本发明的辐射固化低聚物的方法的实施方案是使以下组分反应:

(i) 1 当量羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,

(ii) 两当量二-官能的异氰酸酯,

(iii) 1 当量具有大于 1000 分子量的二胺、二羟基或二巯基官能的化合物, 和

10 (iv) 1 当量具有>2.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物。

一种作为选择的制备本发明的辐射固化低聚物的方法是使以下组分反应:

(i) 羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,

15 (ii) 三-或多官能的异氰酸酯,

(iii) 具有>2.5 德拜的玻耳兹曼平均偶极矩的羟基官能的化合物,

和

(iv) 具有>1.5 的平均羟基或胺官能度的羟基-、胺-、巯基-官能的低聚物。

20 本发明还涉及所述新型组分和组合物在制备涂料、粘合剂、油墨中的用途, 以及用于玻纤涂料和用于立体平版印刷术中的用途。

优选本发明的用于光纤技术的辐射固化底涂层涂料组合物包括辐射固化低聚物(A)、活性稀释剂(B), 任选的光引发剂(D), 所述辐射固化底涂层涂料组合物具有大于 6.25, 更优选大于 6.5, 甚至更优选大于 7.0, 特别优选大于 7.5, 并且最优选大于 8.0 的介电常数。具

25 有这些高介电值的涂料组合物显示了非常快的可确保优异机械性能的固化特征和在该技术中是重要要求的快速的玻纤涂覆速率。

优选辐射固化第二道涂层涂料组合物包括辐射固化低聚物(A)、

活性稀释剂(B), 任选的光引发剂(D), 所述辐射固化第二道涂层涂料组合物具有大于 7.0, 更优选大于 7.25, 甚至更优选大于 7.5, 特别优选大于 8.0, 并且最优选大于 8.5 的介电常数。

5 优选辐射固化基体材料包括辐射固化低聚物(A)、活性稀释剂(B), 任选的光引发剂(D), 所述辐射固化基体材料具有大于 8.75, 更优选大于 9.0, 甚至更优选大于 9.25, 最优选大于 9.5 的介电常数。

优选用于着色涂料或油墨组合物的清漆组合物包括辐射固化低聚物(A)、活性稀释剂(B), 任选的光引发剂(D), 所述清漆组合物具有大于 8.25, 更优选大于 8.5, 甚至更优选大于 8.75, 特别优选大于 10 9.0, 并且最优选大于 9.5 的介电常数。

一种获得具有本发明的介电常数的光纤涂料、基体和油墨组合物的方法是通过取普通的光纤组合物, 并且用具有高偶极矩的单官能活性稀释剂, 优选具有与丙烯酸酯基团相连时偶极矩大于 3.5 德拜的官能团的单丙烯酸酯组分代替其中具有低偶极矩的单官能活性 15 稀释剂。

一种获得具有本发明的介电常数的光纤涂料、基体和油墨组合物的作为选择的方法是通过用含有 NH-基团和含有其相应醇的计算玻耳兹曼平均偶极矩大于 2.5 德拜的官能团的单丙烯酸酯官能的活性 20 稀释剂代替具有低偶极矩的单官能活性稀释剂。

20 优选至少 3%的单官能组分, 更优选至少 5%, 甚至更优选至少 10%, 特别优选至少 20%, 并且最优选至少 30%被高偶极组分代替。特别优选用本发明的高偶极组分来完全代替单官能组分。选择高偶极组分的量, 以获得在高固化速率和其它性能, 如涂料的机械性能之间具有最佳平衡的辐射固化组合物。

25 另一种选择是通过用含其相应醇的计算玻耳兹曼平均偶极矩大于 2.5 德拜的杂环基团的(甲基)丙烯酸聚氨酯低聚物部分代替在普通光纤组合物中存在的(甲基)丙烯酸聚氨酯低聚物。其它选择是通过用至少一种选自高偶极矩非活性稀释剂(优选具有至少 3.5 德拜的偶极

矩)、高偶极矩活性稀释剂(优选具有至少 3.5 德拜的偶极矩)、高偶极矩低聚物或其混合物的组分来配制本发明的光纤涂料、基材或油墨组合物。

5 本发明的底涂层和第二道涂层光纤涂料的反应性和光敏性也可通过调节涂料在 23°C (α_{23}) 的体积热膨胀系数来改进。

涂料在 23°C (α_{23}) 的体积热膨胀系数可通过下式(13)来定义:

$$\alpha_{23} = 1/V(\delta V/\delta T) \quad (13)$$

10 其中 V 代表比容(m^3/kg)或体系密度的倒数, ($\delta V/\delta T$)代表体系的比容的变化与温度的函数关系, 并且 $T = 23^\circ\text{C}$ 。如在测试方法部分中描述的那样, 几个涂料体系的热膨胀系数 α_{23} 可在化学结构信息的基础上, 通过使用商业软件包, MSI 的 module Synthia 来预测。在本发明中, 用这种方法计算 α_{23} 。

15 本发明人现在发现本发明的底涂层和第二道涂层涂料的热膨胀系数 α_{23} 与内聚能密度有关, 内聚能密度的定义为体系中非共价的相互作用的总和, 例如氢键或偶极相互作用。或者, 可以说体积膨胀系数与体系的极性有关。

20 因此, 根据本发明的一个具体实施方案, 底涂层和第二道涂层涂料的膨胀系数 α_{23} 可通过提高内聚能密度(CED)或体系的极性来减少, 优选通过添加组分到具有偶极矩大于 2.5 德拜、更优选大于 3.5 德拜的官能团的组合物中, 特别优选通过添加优选量的本发明的偶极组分来实现。

25 因此, 本发明的另一方面涉及包括辐射固化低聚物(A)、活性稀释剂(B)以及任选的光引发剂(D)的辐射固化底涂层和第二道涂层涂料组合物, 所述组合物具有大约 $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低的计算体积热膨胀系数 α_{23} 。所述底涂层和第二道涂层涂料组合物显示了提高的反应性和光敏性, 因此具有较高的固化速率。

优选底涂层涂料具有大约 $6.70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低, 更优选大约 $6.60 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低, 甚至更优选大约 $6.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低, 并且最优

选大约 $6.30 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低的体积热膨胀系数 α_{23} 。

优选第二道涂层涂料的 α_{23} 为大约 $6.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低，特别优选大约 $6.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低，更优选大约 $6.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低，并且最优选大约 $5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 或更低。

- 5 表 1 中显示了下列第二道涂层涂料 U、V、W 和 Z 的 α_{23} 与速率(固化速率)之间的关系。所述极性按组合物 U 至 Z 的顺序降低。制备的涂料具有完全相同的双键浓度，并且含有相同量的二-或更高官能的物质，因此具有相同的交联密度。通过如测试方法部分描述的 RT FTIR 来测量速率。

10 表 1: 第二道涂层涂料 U-Z 的 α_{23} 与速率(固化速率)之间的关系

涂料组合物	U	V	W	Z
组分	%重量	%重量	%重量	%重量
HEA-IPDI-pTHF1000-IPDI- HEA	50	50	50	50
HEA	32.8	32.8		
HEA-IPDI-5CC	17.2			
SR504		17.2	5.5	
丙烯酸丁酯				31
丙烯酸月桂酯				19
丙烯酸乙氧基乙酯			44.5	
Irgacure 184	1	1	1	1
计算 $\alpha_{23}(\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$	6.42	6.71	7.04	7.35
速率(mol/l sec)	2.99	2.67	2.50	2.29

缩写和商品名: HEA = 丙烯酸 2-羟乙基酯; IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯; pTHF = Mn 为 1000 的聚四氢呋喃; HEA-IPDI-5CC = 实施例 11 的组分; SR504 = 乙氧基化(n=4)丙烯酸壬基酚酯; Irgacure 184 = 光引发剂

- 15 表 1 的结果显示当减少涂料体系的体积膨胀系数(因此提高了极性)时可提高固化速率。

用于得到所需的体积热膨胀系数的合适的涂料组合物优选包括下面的一种或多种组分: 一种或多种选自丙烯酸 1-(2-羟丙基)3-苯氧

基酯、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、N-丁基氨基甲酸乙酯 O
乙基丙烯酸酯(CL1039)、丙烯酸丁内酯、丙烯酰氧基-二甲基-丁内酯
的活性稀释剂；一种具有与丙烯酸酯基团相连时计算玻耳兹曼平均
偶极矩大于 3.5 的官能团的组分；一种包括其相应醇具有大于 2.5 的
5 计算玻耳兹曼平均偶极矩的杂环基团的组分等，或其混合物；一种
或多种选自聚醚型聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯型聚氨酯(甲基)丙烯
酸酯、基于聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的聚醚/聚碳酸酯共聚物、基于聚氨
酯(甲基)丙烯酸酯的聚醚/聚酯共聚物等的低聚物，其中优选基于聚氨
酯(甲基)丙烯酸酯的环氧乙烷/环氧丁烷以及基于聚氨酯(甲基)丙烯酸
10 酯的聚醚/聚碳酸酯共聚物。

本发明的辐射固化组合物优选基本上不含溶剂。这意味着所述
组合物在储存和/或应用时含有少于 5%重量，优选少于 2%重量的在
聚合反应中不会一起反应的有机溶剂。这些溶剂在固化前、固化时
或固化后不得不或将蒸发。在具体的优选实施方案中，非反应性溶
15 剂的量少于 0.5%重量。

辐射固化组合物优选具有大于 90%重量的辐射固化组分。

在另一个优选实施方案中，所述组合物为杂化物，这意味着所
述组合物还包括了阳离子固化组分和光敏阳离子引发剂。

辐射固化组合物由辐射固化低聚物和辐射固化稀释剂组成。每
20 种组分可为单或多官能的，多官能表示 2 或更高官能的。一般辐射
固化组分的官能度为 12 或更低。至少一种组分的官能度优选为 2-4。

在本说明书中使用的术语稀释剂和低聚物分别表示具有较低或
较高粘度和/或分子量的化合物。低聚物一般具有大约 400 或更高，
优选 500 至 100,000，更优选 1000 至 50,000，特别优选 1500 至 20,000，
25 并且最优选 2000 至 10,000 的分子量 Mn。所述低聚物通常具有大约
1.2 或更高的平均官能度，优选大约 1.8-4 的平均官能度。

所述活性稀释剂具有低于低聚物粘度的粘度。倘若使用高粘度
低聚物，所述稀释剂可具有高达大约 700，优选高达大约 600，更优

选高达大约 500 的分子量。

本发明可用于光纤涂料材料，涂料表示底涂层或第二道涂层涂料、油墨、带状基材，封装基体材料、集束材料等。

5 光纤涂料材料可包括作为低聚物的聚氨酯(甲基)丙烯酸低聚物，该低聚物包括(甲基)丙烯酸酯基团、氨基甲酸酯基团和骨架。所述骨架衍生自与二异氰酸酯和丙烯酸羟烷基酯反应的多元醇。

适合的多元醇的例子有聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚碳酸酯型多元醇、酰胺型多元醇、聚己酸内酯型多元醇、丙烯酸类多元醇和其它多元醇。这些多元醇可独立使用或两种或多种结合使用。
10 对这些多元醇中的结构单元的聚合方法没有特别的限制。无规聚合、嵌段聚合或接枝聚合中的任一种都可接受。

给出的聚醚型多元醇的例子有聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙二醇-乙二醇共聚物、聚 1,4-丁二醇、聚 1,6-己二醇、聚 1,7-庚二醇、聚 1,8-癸二醇和通过两种或多种可离子聚合的环状化合物的开环共聚得到的聚醚型二元醇。在本文中，给出的可离子聚合的环状化合物的例子有环醚，例如环氧乙烷、环氧异丁烷(isobutene oxide)、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、四噁烷、环己烯化氧、氧化苯乙烯、表氯醇、异戊二烯一氧化物、乙烯基氧杂己烯化氧、乙烯基四氢呋喃、乙烯基环氧己烷、苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚和缩水甘油基苯甲酸酯。两种或多种可离子聚合的环状化合物的组合的具体例子包括用于制备二元共聚物的组合，如四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃以及四氢呋喃和环氧乙烷的组合；以及用于制备三元共聚物的组合，如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和环氧乙烷的组合，四氢呋喃、丁烯-1-氧化物和环氧乙烷的组合等。这些可离子聚合的环状化合物的开环共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。
20
25

包括在这些聚醚型多元醇中的有商品名如下的商品，例如 PTMG1000、PTMG2000(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)、PEG400、PEG600、PEG1000、PEG1500、PEG2000、PEG4000、PEG6000(由 Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.生产)和 Pluronic(由 BASF 生产)。

通过多元醇和多元酸的反应得到的聚酯型二醇可作为聚酯型多元醇的例子。可给出的多元醇的例子有乙二醇、聚乙二醇、1,4-丁二醇、聚 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等。可给出的多元酸的例子有邻苯二甲酸、二聚酸、间苯二酸、对苯二酸、马来酸、富马酸、己二酸、癸二酸等。

这些聚酯型多元醇化合物为商业上可得的,其商品名有例如 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)。

可给出的聚碳酸酯型多元醇的例子有聚四氢呋喃的聚碳酸酯、聚(己二醇碳酸酯)、聚(壬二醇碳酸酯)、聚(3-甲基-1,5-戊二醇碳酸酯)等。

可给出的这些聚碳酸酯型多元醇的商品的例子有 DN-980、DN-981(由 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.生产)、Priplast 3196、3190、2033(由 Unichema 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 -己内酯和二醇化合物的反应得到的聚己酸内酯作为具有 0°C 或更高的熔点的聚己酸内酯多元醇例子。在本文中,给出的二元醇化合物的例子有乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、聚 1,4-丁二醇、聚 1,2-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。

这些聚己酸内酯多元醇的商品包括 PLACCEL 240、230、230ST、

220、220ST、220NP1、212、210、220N、210N、L230AL、L220AL、L220PL、L220PM、L212AL(由 Daicel Chemical Industries, Ltd.生产)、Rauccarb 107(由 Enichem 生产)等。

5 可给出的其它多元醇的例子有乙二醇、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。

在这些其它的多元醇中, 优选那些在分子中具有烯化氧结构的多元醇, 具体地说是聚醚型多元醇。具体地说, 特别优选含聚 1,4-丁二醇的多元醇和环氧丁烷与环氧乙烷的二元醇的共聚物二醇。

10 已减少的源自这些多元醇羟基数的数均分子量通常为 50 至 15,000, 并且优选 1,000 至 8,000。

可给出用作低聚物的多异氰酸酯的例子有 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'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、富马酸双(2-异氰酸根合乙基)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、四甲代苯二甲撑二异氰酸酯、赖氨酸异氰酸酯等。这些聚异氰酸酯化合物可单独使用或两种或多种结合使用。

20 用于低聚物中含羟基的(甲基)丙烯酸酯的例子包括源自(甲基)丙烯酸和环氧化物的(甲基)丙烯酸酯以及包含烯化氧的(甲基)丙烯酸酯, 更具体地指(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯和(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-氧基苯基酯。丙烯酸酯官能团较甲基丙烯酸酯优选。

用于制备聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的多元醇、聚异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯的比例是确定的, 所以 1 当量二元醇中包含的羟基

要使用 1.1 至 3 当量聚异氰酸酯中包含的异氰酸酯基团和 0.1 至 1.5 当量的含羟基的(甲基)丙烯酸酯中包含的羟基。

在这些三组分反应中, 通常使用占反应物总量的 0.01 至 1%重量的聚氨酯化催化剂, 例如环烷酸铜、环烷酸钴、环烷酸锌、二月桂酸二正丁基锡、三乙胺以及三乙二胺-2-甲基三乙胺等。反应是在 10 至 90℃, 优选 30 至 80℃的温度下实施。

用于本发明组合物中的聚氨酯(甲基)丙烯酸的数均分子量优选为 1200 至 20,000, 并且更优选 2,200 至 10,000。如果聚氨酯(甲基)丙烯酸的数均分子量小于 1000, 那么所述树脂组合物易于凝固; 另一方面, 如果数均分子量大于 20,000, 那么所述组合物的粘度变高, 使得难以对其进行处理。

聚氨酯(甲基)丙烯酸的用量占树脂组合物总量的 5 至 90%重量, 并且优选 20 至 80%重量。当将所述组合物用作光纤的涂料材料时, 特别优选 20 至 80%重量的范围以确保优异的可涂布性, 以及固化涂层具有优异的挠性和长期可靠性。本发明的底涂层涂料组合物优选包括 20 至 70%重量的低聚物和 80 至 30%重量的高偶极组分, 更优选 30 至 60%重量的低聚物和 70 至 40%重量的高偶极组分, 特别优选 40 至 50%重量的低聚物和 60 至 50%重量的高偶极组分。本发明的第二道涂层涂料, 所述基材和清漆组合物优选包括 10 至 50%重量的低聚物和 90 至 50%重量的高偶极组分, 更优选 20 至 40%重量的低聚物和 80 至 60%重量的高偶极组分, 特别优选 25 至 30%重量的低聚物和 75 至 70%重量的高偶极组分。

可使用的其它低聚物包括聚酯型(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺(甲基)丙烯酸酯、具有(甲基)丙烯酰氧基的硅氧烷聚合物、由(甲基)丙烯酸反应得到的活性聚合物以及甲基丙烯酸缩水甘油酯和其它可聚合单体的共聚物等。特别优选基于(甲基)丙烯酸酯低聚物的双酚 A, 例如烷氧基化双酚 A 二丙烯酸酯和二缩水甘油基双酚醚 A 二丙烯酸酯。也可使用不同低聚物的组合以获得最佳性能的固

化产品。

适合的活性稀释剂示例如下。

5 可将可聚合的乙烯基单体例如在分子中包含一个可聚合乙烯基的可聚合单官能乙烯基单体和在分子中包含两个或多个可聚合乙烯基的可聚合多官能乙烯基单体加入本发明的液态可固化树脂组合物中。

可给出具体的可聚合单官能乙烯基单体的例子有乙烯基单体，例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑和乙烯基吡啶；含有脂环族结构的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯以及(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、丙烯酸吗啉、(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)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(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、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(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)丙烯酸二甲氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙基酯、(甲基)丙烯 7-氨基-3,7-二甲基辛酸

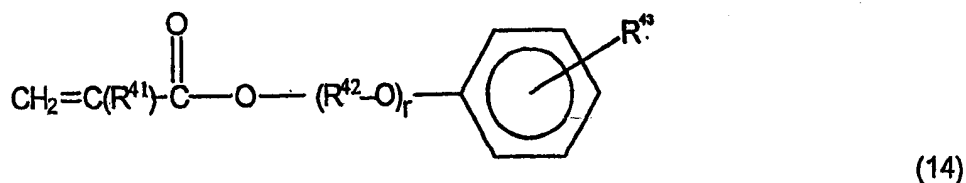
10

15

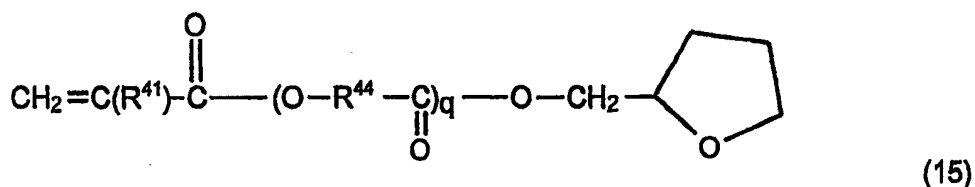
20

25

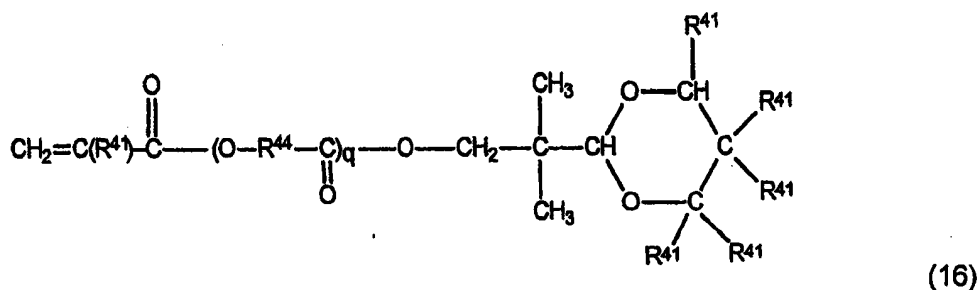
酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、羟丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、十六烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、由下式(14)至(16)表示的(甲基)丙烯酸酯单体,



5 其中 R^{41} 为氢原子或甲基, R^{42} 为具有 2-6, 并且优选 2-4 个碳原子的亚烷基, R^{43} 为氢原子或包括 1-12 个碳原子的有机基团或芳环, 并且 r 为 0 至 12, 并且优选 1 至 8 的整数,



10 其中 R^{41} 的定义如上, R^{44} 为具有 2-8, 并且优选 2-5 个碳原子的亚烷基, 并且 q 为 1 至 8, 并且优选 1 至 4 的整数,



其中 R^{41} 、 R^{44} 和 q 的定义与上述相同。

优选本发明的辐射固化组合物不包括甲基丙烯酸甲酯。

15 可给出可聚合单官能乙烯基单体的商品例子有 Aronix M102、M110、M111、M113、M117(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。

20 给出作为可聚合多官能乙烯基单体的例子有如下的(甲基)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、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、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)异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、双(羟甲基)三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二醇的二(甲基)丙烯酸酯(环氧乙烷或环氧丙烷与双酚 A 的加成化合物)、二醇的二(甲基)丙烯酸酯(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 的二缩水甘油醚的加成得到的环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氧化烯双酚 A 的二(甲基)丙烯酸酯以及三甘醇二乙基醚。

可聚合多官能乙烯基单体的商品的例子包括 Yupimer UV SA 1002、SA 2007(由 Mitsubishi Chemical Corp. 生产)、Viscoat #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700(由 Osaka Organic Chemical Indusry Co., Ltd. 生产)、Light Acrylate 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-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。

这些可聚合乙烯基单体的优选用量为占树脂组合物总量的 1 至 70%重量，并且更优选 15 至 60%重量。如果所述量少于 10%重量，那么组合物的粘度可变得很高以至于损害了可涂布性。所述量超过 70%重量将不仅导致固化收缩率增大，也导致固化产物的硬度不足。

本发明的液态可固化树脂组合物经辐射固化，并且可使用光聚合引发剂。此外，可按需要加入光敏剂或增效剂。给出的光聚合引发剂的例子有 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、茚、蒽醌、三苯胺、咔唑、3-甲基苯乙酮、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、苄基甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-
2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、噻吨酮、二乙基
噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-
5 吗啉代-丙烷-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)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基
氧化膦等。也可使用这些光聚合引发剂的混合物。

光聚合引发剂商品的例子包括 IRGACURE 184、369、651、500、
907、CGI1700、1750、1850、819、CG24-61、Darocur 1116、1173(由
10 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 生产)、Lucirin LR8728(由 BASF 生
产)、Ubercyl P36(由 UCB 生产)等。

给出的光敏剂或增效剂的例子有三乙胺、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。给出的光敏剂的商
15 品的例子有 Ebecryl P102、103、104 和 105(由 UCB 生产)。也可使
用增效剂的混合物。

本文使用的聚合引发剂的量优选为用于树脂组合物的各组分总
量的 0.1 至 10%重量，并且更优选 0.5 至 7%重量。

除了上述组分之外，还可将其它可聚合低聚物或聚合物加入本
20 发明的液态可固化树脂组合物中，添加量范围为不对液态可固化树
脂组合物的性能造成负面影响。

可将胺化合物加到本发明的液态可固化树脂组合物中以防止产
生氢气而导致光纤传输损耗。可给出的可在本文中使用的胺的例子
有二烯丙基胺、二异丙基胺、二乙胺、二乙基己基胺等。

25 除了上述组分之外，可根据需要在本发明的液态可固化树脂组
合物中使用各种添加剂，例如抗氧化剂、UV 吸收剂、光稳定剂、硅
烷偶联剂、涂层表面改良剂、热聚合阻聚剂、流平剂、表面活性剂、
着色剂、防腐剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、填料、防老化剂和润湿

改良剂。抗氧化剂的例子包括 Irganox 1010、1035、1076、1222(由 Ciba Specialty Chemical Co., Ltd.生产)、Antigene P、3C、FR、Sumilizer GA-80(由 Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.生产)等; UV 吸收剂的例子包括 Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213(由 Ciba Specialty Chemical Co., Ltd.生产)、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704(由 Sypro Chemical Co., Ltd.生产)等; 光稳定剂的例子包括 Tinuvin 292、144、622LD(由 Ciba Specialty Chemical Co., Ltd.生产)、Sanol LS770(由 Sankyo Co., Ltd.生产)、Sumisorb TM-061(由 Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.生产)等; 硅烷偶联剂的例子包括氨基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 以及商品例如 SH6062、SH6030(由 Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.生产)和 KBE903、KBE603、KBE403(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.生产); 涂层表面改良剂的例子包括聚硅氧烷添加剂例如二甲基硅氧烷聚醚和商品例如 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)。

本发明的液态可固化树脂组合物的粘度通常为 200 至 20,000mPa.sec, 优选 2,000 至 15,000mPa.sec。

可配制本发明的辐射固化组合物, 使得固化后的组合物具有低至 0.1MPa 和高至 2,000MPa 或更高的模量。一般那些具有较低范围模量, 例如 0.1 至 10MPa, 优选 0.1 至 5MPa, 更优选 0.5 至小于 3Mpa 的组合物适用于光纤的底涂层涂料。更具体地说, 最优选具有小于 1.5 MPa, 优选小于 1.3 MPa 并且更优选小于 1.0 MPa 的平衡模量的底涂层涂料。相反, 适合的用于第二道涂层涂料、油墨和基材的组合物一般具有大于 50 MPa 的模量, 同时, 更具体地说第二道涂层涂料趋于具有大于 100 至最高可达 2,000MPa 的模量, 而基材当用作软性基

材时趋于具有大约 50MPa 至大约 200MPa 的模量, 并且当用作硬性基材时具有 200MPa 至大约 1500MPa 的模量。可配制本发明的辐射固化组合物, 使得固化后的组合物具有-70℃至 130℃的 Tg。由 DMA 曲线在伸长率为 2.5%时的最大 tan-delta 来确定 Tg。

- 5 这些材料的伸长率和拉伸强度也可根据具体用途的设计标准优化。对于由配制用作光纤底涂层涂料的辐射固化组合物形成的固化涂层来说, 断裂伸长率一般大于 80%, 更优选断裂伸长率至少为 110%, 更优选至少为 150%, 但是一般不大于 400%。对于配制用作第二道涂层涂料、油墨和基材的涂料来说, 断裂伸长率一般在 10%
10 和 100%之间, 并且优选大于 30%。

- 由动态力学分析(DMA)确定的最大 tan-delta 确定的玻璃化转变温度(Tg)可根据具体应用进行优化。对于配制用作底涂层涂料的组合物来说, 所述玻璃化转变温度可为 10℃低至-70℃或更低, 更优选低于 0℃, 对于配制用作第二道涂层涂料、油墨和基材的组合物来说,
15 所述玻璃化转变温度可为 10℃至 120℃或更高, 更优选高于 30℃。

本发明的组合物优选具有 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低(为可达到的最高模量的 95%)的固化速率。对于第二道涂层涂料、油墨和基材来说, 固化速率优选为大约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低(为可达到的最高模量的 95%), 并且更优选为大约 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低, 甚至更优选为大约 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低。

- 20 可通过聚合本发明的树脂组合物得到的固化产物为特别适合用作光纤、光纤带等的涂料, 包括底涂层涂料、第二道涂层涂料、着色的第二道涂层涂料、油墨、基材和集束材料。

- 本发明也涉及带涂层的光纤和光纤带, 其中带涂层的光纤包括玻璃光纤、涂布在光纤上的底涂层、涂布在底涂层上的第二道涂层
25 和任选的涂布在第二道涂层上的油墨组合物, 其中底涂层涂料、第二道涂层涂料或油墨组合物中的至少一种包括

- a 辐射固化低聚物(A)
- b 稀释剂(B)

其中(A)或(B)中的至少一种为具有大于 2.5 德拜计算玻耳兹曼平均偶极矩的官能团的组分, 光纤带包括各种平面排列且嵌入基材组合物中的带涂层、并任选带着色涂层的光纤。

本发明的组合物可很好地用作 DVD 粘合剂或 CD/DVD 盘的漆。

5 对于粘合剂涂层来说, 在 25℃ 的密度为大约 1.02g/ml。当固化后的材料具有该密度时, 所述粘合剂组合物优选在 25℃ 具有大约 100 至大约 30,000mPas 的粘度。伸长率优选为至少 2%或更多。固化后的收缩率应 $\leq 7\%$ 。粘合强度优选为大约 4 至大约 5 的等级。剪切强度优选为大约 10lbs 至大约 50lbs。优选固化的粘合剂的结合暴露在
10 大约 85%的相对湿度和 85℃下至少 96 小时是稳定的。

 将所述形成辐射固化粘合剂组合物的各种化合物结合以形成优选具有触变性的混合物, 并且涂布在例如形成 DVD 的两片聚碳酸酯基材中的每片的一个表面上, 其中所述表面上已经涂布了铝、金或其它用音频、视频或其它信息编码的层并且优选用 UV 固化漆保护。
15 通过丝网印刷或本领域熟知的其它适当方法将所述粘合剂涂布到基材上。然后将基材上的粘合剂用优选为大约 0.2-1.0J/cm², 例如约 0.4 J/cm² 的紫外辐射固化。可使用来自 Fusion Curing Systems, Rockville, Maryland 的配有“H”灯泡或“D”灯泡的熔融灯或其等同物在大气气氛中实现辐射固化。固化的涂有粘合剂的基材相互叠加, 所述粘
20 合剂将基材层结合在一起, 由此形成了具有可在 DVD 播放器上读出音频或视频信息编码的一层或优选两层基材层的单一 DVD。可以各种组合形式由本发明结合的基材层包括塑料、金属和陶瓷。优选可将粘合剂组合物通过丝网印刷涂布到光盘层上。

 例如, 在美国专利号 4,861,637、4,906,675、5,360,652、5,663,211、
25 5,227,213 和 5,213,947 中讨论了光盘粘合剂的生产 and 有用的性能。

 在发明的一个实施方案中, 与上述玻璃光纤涂料一样, 所述组合物可包括至少一种辐射固化(甲基)丙烯酸酯低聚物、至少一种辐射固化活性稀释剂、至少一种光引发剂。在另一个实施方案中, 所述

组合物还包括至少一种环氧化合物,任选的至少一种二醇和任选的添加剂。组合物的阳离子组分与辐射固化组分的重量比可为大约 99:1 至大约 20:80,优选大约 80:20 至低至大约 40:60,并且更优选大约 60:40 至大约 50:50。在每种情况中,添加剂的量使得总重量值为 100%。

5 可调整所述组合物以最大程度提高固化后材料的粘合力,降低粘度,缩短固化速率等。例如,可加入不同有效浓度的辐射聚合单体和任选的硅烷化合物以分别提高粘度和粘附力。通过变换组分的比例,可促进其它所需的性能,例如高的光透明度、硬度、耐化学性能和耐磨性。

10 如果使用杂化组合物,所述组合物包括至少一种阳离子固化环氧树脂,优选存在量为大约 10%重量至大约 99%重量。适合的环氧树脂包括双酚 A、环脂族环氧化物、双酚 F 及其混合物。优选的环氧树脂包括混合的环脂族环氧化物、己二酸双-(3,4-环氧环己基)酯、双酚 A 环氧化物、双酚 F 环氧化物。已知双酚 A 环氧化物可给出良好的固化表面。用双酚 F 环氧化物进行固化可达到优异的性能并因此是最优选的。

15 所述组合物优选包括可为低分子量化合物(例如 Mw 小于 500)并含 2-6 个羟基,优选 2-3 个羟基的多元醇。醇和多元醇可作为链转移剂并且作为环氧化物的共固化剂,改进阳离子制剂的固化速率。适合的多元醇包括 ϵ -己内酯三醇交联剂,它在 55℃ 的粘度为 2250cP 至 2700cP。其它适合的多元醇的例子包括乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等。多元醇的量(如果存在)优选为 1 至 70%重量,优选 2-50%重量并且最优选 3-20%重量。优选低分子量多元醇并且特别优选具有 1-8 个碳原子的二醇,因为这些有助于获得低粘度。最优选乙二醇。

25 通常在立体平版印刷术或 3D-模型中使用杂化组合物。阳离子固化组分一般具有 120 至 10,000,优选 150 至 5,000,更优选 180 至 2,000 的分子量。

这种化合物的例子包括环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、氧杂环戊烷化合物、环状缩醛化合物、环状内酯化合物、硫杂丙环化合物、硫杂丁环(thiethane)化合物、乙烯基醚化合物、由环氧化物与至少一种内酯化合物反应获得的螺环原酸酯化合物、烯键式不饱和化合物、环醚化合物、环状硫醚化合物、乙烯基化合物和/或类似物。

优选的阳离子可聚合有机化合物包括缩水甘油醚化合物，包括二-、三-和多缩水甘油醚化合物；和脂环族醚化合物，包括那些含有羧酸残基的，例如烷基羧酸残基、烷基环烷基羧酸残基和二烷基二羧酸残基的化合物。可给出的可使用的适合的环氧化合物包括例如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 S 二缩水甘油醚、溴化双酚 A 二缩水甘油醚、溴化双酚 F 二缩水甘油醚、溴化双酚 S 二缩水甘油醚、环氧酚醛树脂、氢化双酚 A 二缩水甘油醚、氢化双酚 F 二缩水甘油醚、氢化双酚 S 二缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基-3,4'-环氧环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺环-3,4-环氧)环己烷-1,4-二氧杂环己烷、己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯、乙烯基环己烯化氧、4-乙烯基环氧环己烷、己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、3,4-环氧-6-甲基环己基-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯、亚甲基双(3,4-环氧环己烷)、二环戊二烯二环氧化物、二(3,4-环氧环己基甲基)乙二醇醚、亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、环氧六氢二辛基邻苯二甲酸酯、环氧六氢-二-乙基己基邻苯二甲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、由一个或多个烯化氧加成到脂族多元醇如乙二醇、丙二醇和甘油上得到的聚醚型多元醇的多缩水甘油醚、脂族长链二元酸的二缩水甘油酯、脂族高级醇的一缩水甘油醚、酚、甲酚、丁基酚或者由烯化氧加成至这些化合物上得到的聚醚型醇的一缩水甘油醚、高级脂肪酸的缩水甘油酯、环氧大豆油、环氧丁基硬脂酸、环氧辛基硬脂酸酯、环氧化亚麻仁油、环氧化聚丁二烯等。

可使用的其它阳离子可聚合有机化合物的例子包括氧杂环丁烷化合物, 例如氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷、3,3-二氯甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷和双(3-乙基-3-甲氧基)丁烷; 氧杂环戊烷, 如四氢呋喃和 2,3-二甲基四氢呋喃; 环状缩醛例如
5 三氧杂环己烷、1,3-二氧戊环和 1,3,6-三噁烷环辛烷; 环内酯, 例如 β -羟丙基内酯和 ϵ -己内酯; 硫杂丙环, 例如硫杂环丙烷、1,2-硫化丙烯和硫代表氯醇; 硫杂丁环, 例如 3,3-二甲基硫杂丁环; 乙烯基醚, 例如乙二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚; 由环氧化物和内酯反应得到的螺环原酸酯; 烯键式不饱和化
10 合物, 例如乙烯基环己烷、异丁烯和聚丁二烯; 上述化合物的衍生物等。

在这些阳离子可聚合有机化合物中, 优选双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、氢化双酚 A 二缩水甘油醚、氢化双酚 F 二缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、双(3,4-环
15 氧环己基甲基)己二酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚。

可给出的更优选的阳离子可聚合有机化合物的例子有在分子中
20 具有两个或多个脂环族环氧基的环氧化合物, 例如 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯和己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯。

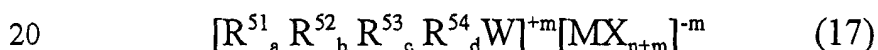
可给出的适合使用的阳离子可聚合有机化合物的商品的例子有 UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(由 Union Carbide Corp.生产)、Celoxide 2021、Celoxide 2021P、
25 Celoxide 2081、Celoxide 2083、Celoxide 2085、Celoxide 2000、Celoxide 3000、Glycidole、AOEX 24、Cyclomer A200、Cyclomer M100、Epolead GT-300、Epolead GT-301、Epolead GT-302、Epolead GT-400、Epolead 401、Epolead 403(由 Daicel Chemical Industries, Ltd.生产)、Epicoat

828、Epicoat 812、Epicoat1031、Epicoat 872、Epicoat CT508(由 Yuka-Shell Epoxy K.K.生产)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750(由 Asahi Denka Kogyo Co.,Ltd.生产)、Rapi-Cure DVE-3、CHVE、PEPC(由 ISP 生产)、VECTOMER 2010、2020、4010、4020(由 AlliedSignal 生产)等。

在本发明的光固化树脂组合物中使用的阳离子固化组分的比例一般为 20-85%重量,优选 30-80%重量,并且更优选 40-75%重量,相对于全部组合物计算。如果所述比例太小,由树脂组合物形成的三维交联物体不能显示出足够的尺寸精确度并且会导致随时间推移而产生的形变。另一方面,如果所述比例太大,所述树脂组合物将显示出较差的光固化性能,这会导致无法进行二次加工。

如用于 DVD 粘合剂或 3D 模型的杂化树脂组合物优选包括阳离子光引发剂。

本发明的光固化树脂组合物的阳离子光聚合引发剂释放出可通过暴露在能量射线如辐射下引发阳离子聚合的物质。在本文中,能量射线如辐射包括可见光、紫外线、红外线、X-射线、 α -射线、 β -射线、 γ -射线等。可给出的用作组分(B)的优选化合物的例子有式(17)表示的鎇盐:



其中阳离子为鎇离子;W 表示 S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl 或 $-N \equiv N$; R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 和 R^{54} 独立表示有机基团;a、b、c 和 d 独立表示 0-3 的整数,条件是(a+b+c+d)的和等于 W 的化合价;M 为金属或非金属,构成了卤化物配合物 $[MX_{n+m}]^{-m}$ 的中心原子,例如 M 表示 B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co;X 表示卤素原子,例如 F、Cl 和 Br;m 表示卤化物配合物离子的正电荷;并且 n 表示 M 的化合价。这种鎇盐通过辐射产生路易斯酸。

可给出的上式(17)中的阴离子 $[MX_{n+m}]^m$ 的具体例子有四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷酸根(PF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、六氟锑酸根($SbCl_6^-$)、四(五氟苯基)硼酸根等。

此外,也可使用具有由式 $[MX_n(OH)]$ 表示的阴离子的鎓盐和具有其它阴离子如高氯酸离子(ClO_4^-)、三氟甲烷磺酸离子($CF_3SO_3^-$)、氟磺酸离子(FSO_3^-)、甲苯磺酸离子、三硝基苯磺酸阴离子、三硝基甲苯磺酸阴离子的鎓盐。

在这些鎓盐中,更优选芳族鎓盐。这种芳族鎓盐的例子包括:如在日本专利申请公开号 151996/1975 和 158680/1975 中公开的芳族卤素鎓盐、如在日本专利申请公开号 151997/1975、30899/1977、55420/1981 和 125105/1980 中公开的 VIA 族芳族鎓盐;如在日本专利申请公开号 158698/1975 中公开的 VA 族芳族鎓盐;如在日本专利申请公开号 8428/1981、149402/1981 和 192429/1982 中公开的氧化硫盐(oxosulfoxonium);如在日本专利申请公开号 17040/1974 中公开的芳族重氮盐;如在美国专利号 4,139,655 中公开的硫代吡喃鎓盐等。此外,还可给出铁/丙二烯配合物引发剂、铝配合物/光解硅化合物引发剂等作为例子。

可给出的阳离子光聚合引发剂商品的例子有 UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(由 Union Carbide Corp.生产)、Adekaoptomer SP-150、SP-151、SP-170、SP-171(由 Asahi Denka Kogyo Co.,Ltd.生产)、Irgacure 261(由 Ciba Specialty Chemicals Co.,Ltd.生产)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(由 Nippon Soda Co.,Ltd.生产)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(由 Sartomer Co.,Ltd.生产)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(由 Midori Chemical Co.,Ltd.生产)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T(由 Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产)等。考虑到所得的树脂组合物具有更高的光固化敏感性,特别优选 UVI-6970、UVI-6974、Adekaoptomer SP-170、SP-171、CD-1012 和 MPI-103。

这些阳离子光聚合引发剂可单独使用或者两种或多种结合使用。

在本发明的光固化树脂组合物中使用的阳离子引发剂的比例一般为 0.1-10%重量, 优选 0.2-5%重量, 并且更优选 0.3-3%重量, 相对于全部组合物计算。

在杂化组合物中更优选的化合物为具有两个或多个羟基, 优选三个或多个羟基的多元醇。

具有两个或多个羟基的多元醇为用于提高树脂组合物光固化能力的组分。所述多元醇有助于使三维交联物体不随时间发生形变(即是形状稳定性), 并且不随时间改变其机械性能(即是物理性能稳定性)。优选所述多元醇具有两个或多个, 优选 2-6 个羟基。如果使用有多于 6 个羟基的多元醇, 那么所得的三维交联物体的伸长率和韧性趋于变小。

优选的例子包括在一个分子中具有三个或多个, 并且优选 3 至 6 个羟基的聚醚多元醇。使用在一个分子中有少于两个羟基的聚醚多元醇(聚醚二醇)可导致树脂组合物的光固化能力不足并且降低机械性能, 具体地说, 所得的三维交联物体的弹性模量较低。另一方面, 如果使用在分子中有多于六个羟基的聚醚多元醇, 那么所得的三维交联物体将会产生伸长率不足, 并且耐湿性降低。

可给出的多元醇的例子有通过采用环醚化合物(例如环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧丁烷和四氢呋喃)改性具有多于三个羟基的多元醇(例如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨醇、蔗糖和乙二胺)得到的聚醚多元醇。具体的例子包括 EO-改性的三羟甲基丙烷、PO-改性的三羟甲基丙烷、四氢呋喃-改性的三羟甲基丙烷、EO-改性的甘油、PO-改性的甘油、四氢呋喃-改性的甘油、EO-改性的季戊四醇、PO-改性的季戊四醇、四氢呋喃-改性的季戊四醇、EO-改性的山梨醇、PO-改性的山梨醇、EO-改性的蔗糖、PO-改性的蔗糖、EO-改性的蔗糖、EO-改性的乙二胺等。其中, 优选 EO-改性的三羟甲基丙

烷、PO-改性的三羟甲基丙烷、PO-改性的甘油、PO-改性的山梨醇。

5 聚醚多元醇的分子量优选为 100-2,000, 并且更优选为 160-1,000。如果聚醚多元醇的分子量太小, 那么由树脂组合物形成的三维交联物体的形状稳定性和物理稳定性将不充足。另一方面, 如果聚醚多元醇的分子量太大, 那么树脂组合物增大的粘度会使由光成型形成的三维交联物体的弹性模量较低。

10 可给出的聚醚型多元醇的商品的例子有 Sunnix TP-400、GP-600、GP-1000、SP-750、GP-250、GP-400、GP-600(由 Sanyo Chemical Industries,Ltd.生产)、TMP-3 Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(由 Nippon Nyukazai Co.,Ltd.生产)、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(由 Asahi Denka Kogyo Co.,Ltd.生产)等。

这些聚醚型多元醇可单独使用或者两种或多种结合使用。

15 在本发明的光固化树脂组合物中使用的多元醇的比例, 一般为 5-35%重量, 优选 7-30%重量, 并且更优选 10-25%重量, 相对于全部组合物计算。

计算方法和试验方法的描述

玻耳兹曼平均偶极矩的计算

20 按照下面的方法计算玻耳兹曼平均偶极矩。首先, 对于所考虑的丙烯酸酯来说, 由考虑了所有可能的键旋转而得到一套起始结构。这可由 Discover 95 程序来实施(使用分子模拟软件得到计算机结果, 用 Discover®程序进行力场计算, 使用 CVFF 力场, 用 MOPAC6.0 程序进行半-经验式计算)。

25 对于依赖于键类型(例如两个 sp^3 碳之间的键)的扭转角来说, 所考虑的角为那些与两种可能的邻位交叉构象和反式构象相应的角。因此, 产生的构型的数目与键的数目和它们的类型均有关。例如, 三个 sp^3 键合到一个原子上, 具有 $3^5 = 243$ 个构型。因此, 对某些丙烯酸酯来说, 分子构型的总数有好几千种。

然后, 用 MOPAC6.0 将所有这些构象在 AM1 水平最小化, 同时将最大梯度的收敛性判别标准(GNORM)设为 0.05。随后将所得的结构按能量分类, 并且仅保留生成热比综合最小结构的生成热小 3kal/mole 的独特构象。结构是否独特可通过比较它们的生成热和它们的偶极矩(方法如下)来确定。首先, 如果各个结构的生成热最多相差 0.01kal/mole, 那么可认为它们是相同的。然而, 如果基于这个能量标准被认为是相同的结构的偶极矩相差大于 0.2 德拜, 那么就应认为它们是独特的。

当决定了独特的结构之后, 便可根据给出的式(18)来评估玻耳兹曼加权偶极矩:

$$\langle D \rangle = \sum_j D_j \frac{e^{-\Delta H_j / RT}}{\sum_j e^{-\Delta H_j / RT}} = \sum_j D_j p_j \quad (18)$$

其中 D_j 为构象 j 的偶极矩, ΔH_j 为构象 j 的生成热与综合最小构象的生成热的差, T 为绝对温度并且 R 为玻耳兹曼常数, p_j 为在温度 T 时分子处于构象 j 的概率。 T 设定为 298.15K。对 j 求和遍及所有独特的结构。给结构分类, 仅保留独特的结构并且用 FORTRAN 程序计算 $\langle D \rangle$ 。

考虑用玻耳兹曼加权偶极矩代替综合最小结构的偶极矩的优点是前者考虑了在温度 T 时易取得几个构象的事实。显然, 当易取得的构象的偶极矩明显不同时, 则 $\langle D \rangle$ 的值明显与综合最小结构的偶极矩不同。因此玻耳兹曼加权偶极矩提供了更多对体系的实际描述。

RT FTIR 测量

将在镀金铝板上的 10 微米厚的活性组合物层在处于氮气气氛的 RT-FTIR 装置固化(Bruker IFS 55, 装配了 transflection cell 和 UV 光源, 即装有 200W 汞灯的 Oriel 系统, 对该装置的详尽描述可参见: A.A. Dias, H.Hartwig, J.F.G.A. Jansen conference proceedings PRA Radcure coating and inks; curing and performance 1998 年 6 月第 15 页)。

通过这种技术测定在 21℃ 固化期间消耗的丙烯酸酯键并且根据上文引用的参考文献来计算丙烯酸酯转化率的最大速率(单位为 mol/秒)。

介电常数的测定

- 5 根据 ASTM D150, 使用 Novocontrol Alpha 分析仪测定介电常数, 其中分析仪使用间隙为 4.86mm 并且直径为 20.7mm 的液体测量池。在 23℃ 进行测量。给出在 10KHz 下的介电常数。

计算体积热膨胀系数的方法

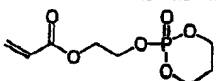
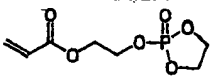
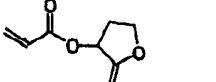
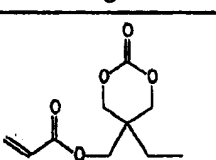
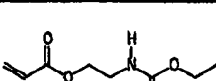
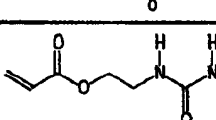
- 10 可使用商业软件包: MSI(Molecular Simulations Inc, San Diego, CA) 的 Synthia 程序块与 MSI 的 Builder 程序块结合, 在化学结构信息的基础上预测几个涂料体系的热膨胀系数 α_{23} 。Synthia 8.0 版和标准 Builder 程序块可在 Insight II(4.0.0P)绘图平台下使用。在基于 Unix 操作系统的 Silicon Graphics O2 工作站上实施计算。Builder 程序块用于
- 15 化学单体物质的构造中, 这可作用 Synthia 程序块的输入。这个 Synthia 程序块是基于由 J.Bicerano 发展的一套方法, 在他的专论中有详细解释(J.Bicerano, *Prediction of polymer properties*, Marcel Dekker Inc., New York, 1993)。这个方法利用了组成信息, 也就是化学单体的结构来预测聚合物的性能。具体地说, 使用了基于图论的连通性指数。发展
- 20 这个方法用于预测线性无定形均聚物和线性交替和无规无定形共聚物的性能, 在这些性能中包括热膨胀系数。术语线性指非交联体系。根据本发明的底涂层涂料可被作为线性共聚物, 因为它们的热膨胀系数依赖于内聚能密度, 因此最显著地依赖于极性而不是依赖于涂层的网络性能。对于网络体系或其线性类似物来说, 极性是相同的。
- 25 因此, 这个线性类似物, 线性统计共聚物是构建在涂料的化学配方的基础上。软件程序可计算出在 23℃ 下的热膨胀系数(α_{23})。

实验部分

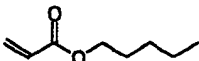
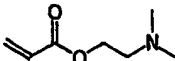
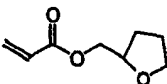
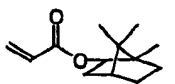
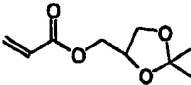
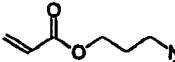
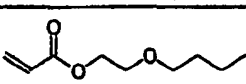
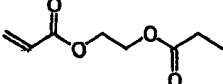
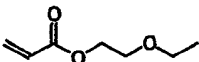
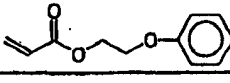
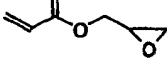
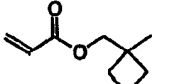
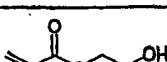
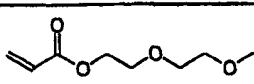
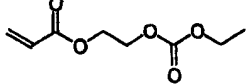
实施例 1-6 和对照实验 A-O

计算连接在丙烯酸酯基团上的官能团的玻耳兹曼平均偶极矩。
 实施例 1-6 显示了在本发明范围内的连接在丙烯酸酯基团上的官能团。
 对照实验 A-O 显示了本领域熟知的丙烯酸酯，它们显示出低的玻耳兹曼平均偶极矩并且不属于本发明的范围。

测定了实施例 1-6 和对照实验的单体的固化速率；将 1%(重量)的 Irgacure 184 溶解在单体中的并且用 RT-FTIR 监测固化。实施例 5 的 RT-FTIR 测量是在 50℃ 下实施，因为实施例 5 的单体在室温下为固体。

实施例	结构	偶极 AM1 (德拜)	速率(mol/l sec)
1		3.87	17.9
2		4.12	17.9
3		4.54	17.55
4		6.5	33
5		7.38	38 (50°C)
6		4.62	25.2

对照实验：给出纯单体的计算玻耳兹曼平均偶极矩(3.5 德拜和更低)和速率。

对照实验	结构	偶极 AM1 (德拜)	速率(mol/l sec)
A		1.8	2.2
B		2.01	1.04
C		2.05	5.3
D		2.08	5.83
E		2.17	7
F		2.20	0.88
G		2.24	2.1
H		2.40	3.95
I		2.42	2.67
J		2.49	4.12
K		2.59	4.11
L		2.65	8.2
M		2.93	14
N		2.95	2.7
O		3.30	4.79

这些结果清楚地表明一般可获得的低偶极矩的单体不会显示非常高的聚合速率。使用较高偶极(实施例 1-6)的单体可获得高得多的聚合速率。

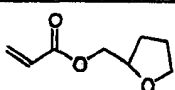
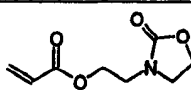
此外, 对比实施例 3 和实施例 6 显示两种具有可比高偶极矩的单体。实施例 6 的单体的聚合速率甚至高过实施例 3 的单体的聚合速率。这个差别可归因于实施例 6 的单体形成氢键的能力, 它额外提高了聚合速率。

5

实施例 7

将 1% 的 Irgacure 184 溶解在噁唑烷酮丙烯酸酯(一种 $D = 5.3$ 的高计算偶极矩的单体)和丙烯酸四氢糠酯(一种 $D = 2.05$ 的低计算偶极矩的单体)的混合物中。在一系列实验中改变两种单体的比例, 由此改变了两种单体混合物的计算偶极矩和组合物的介电常数。在 RT-FTIR 的辅助下测定聚合速率。在下表中显示了结果。

10

混合物(%)		偶极(德拜)	速率(mol/l sec)
			
100	0	2.05	5.3
90	10	2.35	5.79
80	20	2.66	7.46
70	30	2.97	9.75
60	40	3.28	12.52
30	70	4.27	17.23
20	80	4.61	20.63
10	90	4.95	22.72
0	100	5.3	27.29

实施例 7 清楚地表明当使用增加用量的具有高偶极矩的单体时, 对提高聚合速率具有令人惊奇的作用。

15

实施例 8

实施例 8 显示了使用(碳酸异丙烯酯, 具有高计算偶极矩 $D=5$)的非活性稀释剂对聚合速率的作用。

20

将 1% 的 Irgacure 184 溶解在碳酸异丙烯酯($D = 5$)和丙烯酸四氢糠基酯(一种 $D = 2.05$ 的低计算偶极矩的单体)的混合物中。用使用了在两片 NaCl 盐片之间的透射装置的 RT-FTIR 测定速率。因为这个装

置上的改变使得光强减少，导致丙烯酸四氢糠基酯的最大聚合速率较低。所述结果显示在下表中。

碳酸异丙烯酯的量(重量百分比)	偶极(德拜)	速率(mol/l sec)
0	2.05	3.17
10	2.48	3.62
20	2.86	4.26
30	3.21	4.77

5 这个实施例表明加入具有高偶极矩的非活性化合物也可增大聚合速率。

实施例 9-18 和对照实验 P-R

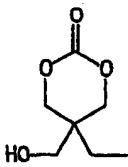
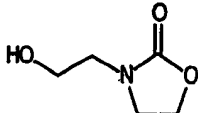
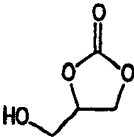
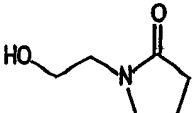
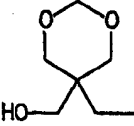
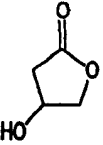
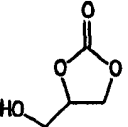
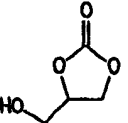
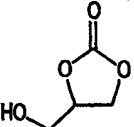
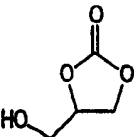
制备了许多具有高计算偶极矩官能团的聚氨酯丙烯酸酯。

这些化合物的合成如下：

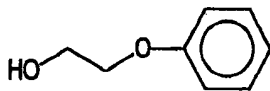
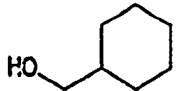
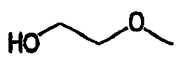
10 在搅拌下，将 1 当量羟基官能的丙烯酸酯加入 1 当量含有 0.05% 二月桂酸二丁基锡的二异氰酸酯的混合物中，同时将干燥空气以一定的速率鼓泡经过混合物，使得温度不会上升超过 35℃。

15 在加完羟基官能的丙烯酸酯之后，当温度升至 80℃之后，立即加入 1 当量含羟基和具有高偶极矩官能团的化合物，并且在该温度下再保持 2 小时。

当记录了 RT-FTIR 曲线之后，将这些样品与丙烯酸羟乙基酯(HEA)(50%重量)和 1%的 Irgacure 184 混合。在下表中显示了结果：

实施例	丙烯酸酯	二异氰酸酯	醇	醇的偶极距 (德拜)	速率 (mol/l sec)
9	HEA	IPDI		5.64	29
10	HEA	IPDI		4.75	30
11	HEA	IPDI		4.18	37
12	HEA	IPDI		4.07	32
13	HEA	IPDI		3.17	30
14	HEA	IPDI		3.13	31
15	HPA	IPDI		4.18	34
16	HBA	IPDI		4.18	27
17	HEA	TDI		4.18	35
18	HEA	HDI		4.18	30

对照实验

对照实验	丙烯酸酯	二异氰酸酯	醇	醇的偶极距(德拜)	速率 (mol/l sec)
P	HEA	IPDI		1.65	19
Q	HEA	IPDI		1.69	20
R	HEA	IPDI		1.96	17

缩写：HEA = 丙烯酸羟乙基酯，HPA = 丙烯酸 2-羟丙基酯，HBA = 丙烯酸 4-羟丁基酯，IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯，TDI = 甲苯二异氰酸酯，HDI=己二异氰酸酯

这些实施例和对照实验清楚地表明来自偶极矩>2.5 的醇的(甲基)丙烯酸酯官能的聚氨酯与用偶极矩小于 2 的醇官能的聚氨酯相比，前者具有较高的聚合速率。

实施例 19-22 和对照实验 S

制备了许多包括辐射固化低聚物(A)和至少一种活性稀释剂(B)的辐射固化光纤涂料组合物。所述涂料组合物可用作底涂层涂料组合物，并且最终用作第二道涂层涂料组合物。

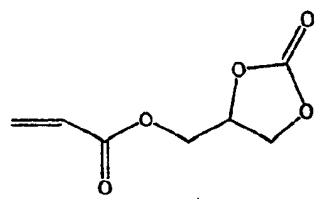
可根据 US-5,219,896 的实施例 II 的低聚物 1 的合成方法来合成低聚物。所述低聚物为基于聚氨酯丙烯酸酯的脂族聚醚-聚碳酸酯。

如下表中所示，所述低聚物与其它组分混合以形成辐射固化光纤涂料组合物。测量介电常数并且记录 RT-FTIR 曲线：

%重量	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	对照实验 S
低聚物	52	52	52	52	52
SR504	32	32	32	32	32
IDA					11.5
实施例 11 的单体(醇 的 D = 4.18)	11.5				
实施例 3 的单体(D = 4.54)		11.5			
实施例 4 的单体(D = 6.5)			11.5		
五元环状碳酸酯丙 烯酸酯				11.5	
Lucirin TPO	3	3	3	3	3
Irganox 1035	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sliane A189	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Sliane Z6040	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Tinuvin 292	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
10kHz 时的介电常 数	7.22	8.13	8.64	9.15	6.12
速率(mol/l sec)	3.53	3.88	4.17	4.40	2.67

缩写和商品名:

SR504=乙氧基化(n=4)壬基酚丙烯酸酯, IDA = 异癸基丙烯酸酯,
 Lucirin TPO=2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(BASF), Irganox
 1035=硫代二亚乙基双-(3,5-叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯(抗氧化
 剂), A-189=1-丙硫醇, 3-(三甲氧基甲硅烷基)粘合促进剂, Z6040 =
 硅烷粘合促进剂, Tinuvin 292 = UV 吸收剂, 五元环状碳酸酯丙烯酸
 酯 = 式(19)的 2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基-甲基丙烯酸酯:



(19)

这些实施例和对照实验清楚地显示当增大底涂层涂料组合物的介电常数时可提高最大聚合速率。

5 实施例 23 和对照实验 T(第二道涂层涂料组合物)

低聚物 T 为基于 Mw 等于 1000 的聚氨酯丙烯酸酯的低聚物的芳族聚醚，衍生自丙烯酸 2-羟乙基酯、甲苯二异氰酸酯和聚醚二醇。

	对照实验 第二道涂层涂料组合物
组分	%重量
低聚物 T	34.17
乙氧基化(n=3)双酚 A 二丙烯酸酯	56
乙氧基化(n=4)壬基酚丙烯酸酯	6.09
光引发剂	
Lucerin TPO	1.07
Irgacure 184	2.14
Irganox 1035	0.53
性能	
在 23℃和 10kHz 下的介电常数	6.94

10 实施例 23 为与对照实验 T 相当的第二道涂层涂料组合物，其中用 6.09%重量的实施例 4 的单体(具有偶极矩 $D = 6.5$ 德拜)代替了 6.09%重量乙氧基化(n=4)壬基酚丙烯酸酯。实施例 23 的第二道涂层涂料在 23℃和 10kHz 下的介电常数为 7.78。

实施例 24 和对照实验 U(基材组合物)

15 对照实验 U 的基材组合物包括 40%重量的低聚物 U，该低聚物为基于聚氨酯丙烯酸酯低聚物的芳族聚醚，衍生自丙烯酸 2-羟乙基

酯、甲苯二异氰酸酯和具有 Mn 为 1000 的聚 1,4-丁二醇, 30%重量的乙氧基化(n=3)双酚 A 二丙烯酸酯、8%重量的己二醇二丙烯酸酯和 10%重量的丙烯酸异冰片酯。所述组合物在 23℃和 10kHz 下的介电常数为 8.68。

- 5 实施例 24 是类似于对照实验 U 的基材组合物, 但是其中丙烯酸异冰片酯被 10%重量的实施例 4 的单体(具有偶极矩 $D = 6.5$ 德拜)代替。实施例 24 的基材组合物在 23℃和 10kHz 下的介电常数为 9.37。

实施例 25 和对照实验 V(透明油墨组合物)

- 10 对照实验 V 的清漆组合物包括 21%重量的低聚物 V, 该低聚物为 Ebecryl 264(85%的脂族聚氨酯三丙烯酸酯低聚物/15%的己二醇二丙烯酸酯单体共混物, 理论 Mw 值 = 2000)、32%重量的乙氧基化(n=3)双酚 A 二丙烯酸酯、16%重量的五赤癸醇四丙烯酸酯和 7%重量的丙烯酸异冰片酯。所述组合物在 23℃和 10kHz 下的介电常数为 8.19。

- 15 实施例 25 是类似于对照实验 U 的清漆组合物, 但是其中丙烯酸异冰片酯被 7%重量的实施例 4 的单体(具有偶极矩 $D = 6.5$ 德拜)代替。实施例 25 的基体组合物在 23℃和 10kHz 下的介电常数为 9.11。

实施例 26

- 20 用 50%重量的基于聚氨酯丙烯酸酯低聚物(所述低聚物衍生自丙烯酸 2-羟乙基酯、异佛尔酮二异氰酸酯和具有 Mn 为 1000 的聚四氢呋喃)的脂族聚醚、32.8%重量的丙烯酸 2-羟乙基酯、17.2%重量的 HEA-IPDI-5CC 加合物(如上表 1 的涂料 U 所述)和 1%重量的 Irgacure184 配制第二道涂层涂料组合物。

- 25 计算 α_{23} 为 $6.42 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, 聚合速率为 2.99mol/l sec 。

实施例 27

用 50%重量的基于聚氨酯丙烯酸酯低聚物(所述低聚物衍生自丙烯酸 2-羟乙基酯、异佛尔酮二异氰酸酯和具有 Mn 为 1000 的聚四氢

呋喃)的脂族聚醚、32.8%重量的丙烯酸 2-羟乙基酯、17.2%重量的乙氧基化(n=4)的壬基酚丙烯酸酯和 1%重量的 Irgacure184 配制第二道涂层涂料组合物。

计算 α_{23} 为 $6.71 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。聚合速率为 2.67mol/l sec 。