



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1770011 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200510113737.5

CN 1535289 A, 1995.11.28, 全文.

(22) 申请日 2005.10.14

US 4271258 A, 1981.06.02, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 韩超

10/966790 2004.10.15 US

(73) 专利权人 拜尔材料科学有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 H·巴赫 R·B·克莱门斯

L·加勒扎 C·A·加姆比诺

S·A·格蕾西 M·德沃尔查克

R·苏布拉马尼安

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭广迅 邹雪梅

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5470689 A, 1995.11.28, 全文.

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

可辐射固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种可通过波长为 300nm 或更长的辐射固化的组合物, 涉及一种使用这种组合物生产涂布基材的方法以及如此生产的涂布产品。更具体地, 本发明的组合物包括 A) 约 1 到约 99 重量%的不饱和聚合物或低聚物, B) 约 1 到约 99 重量%的不饱和环氧丙烯酸酯, C) 一种或多种光引发剂, 以及任选地, D) 一种或多种溶剂。

1. 一种无水组合物,其不含烯属不饱和单体,并包括
 - A) 10 到 90 重量%的不饱和(甲基)丙烯酸酯聚合物或低聚物,其选自:
 - a) 不饱和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物或低聚物,其具有 1 重量%或更少的异氰酸酯基团含量,并通过使以下组分反应制备:
 - ai) 一种或多种有机多异氰酸酯,和
 - aii) 不饱和(甲基)丙烯酸酯,选自
 - 1) 0 到 100 重量%的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯多元醇,其 OH 数为 30 到 500,并且通过使脂族聚醚二或多元醇与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸反应制备,和
 - 2) 0 到 100 重量%的单、二、三或多羟基 $-C_1-C_{10}-$ 烷基或 $C_6-C_{10}-$ 芳基(甲基)丙烯酸酯,其中组分 aii) 1) 以及 aii) 2) 的重量百分数基于组分 aii) 1) 和 aii) 2) 的总重量并且总计为 100%,
异氰酸酯与羟基的当量比为 0.95 : 1 到 1 : 0.95,
 - b) 不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯多元醇,其 OH 数为 30 到 100,并通过使聚醚二或多元醇与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸反应制备,和
 - c) 它们的混合物,
 - B) 10 到 90 重量%的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯,其基本没有环氧基团并且通过使以下组分反应制备:
 - bi) 一种或多种含有至少一个环氧基团并且数均分子量为 130 到 1000 的有机化合物,
 - bii) 1.3 到 3.0 羧基当量的数均分子量为 98 到 166 的有机二羧酸或酸酐,
 - biii) 1 羟基当量的含羟基反应产物,其以羧基与羟基当量比为 0.6 : 1 到 0.95 : 1 的下列组分制备:
 - 1) (甲基)丙烯酸和
 - 2) 数均分子量为 180 到 1000 并且含有至少两个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元作为醚结构部分的三 - 或四羟基醚醇,
 - 组分 bii) 至 biii) 的反应当量与组分 bi) 的环氧当量的比至少为 1 : 1,
 - C) 0.5 到 6 重量%的一种或多种光引发剂,其中组分 C) 的重量%基于组分 A) 和 B) 的总重量并且其中组分 A) 和 B) 的百分比总计为 100%,和
 - D) 0 到 90 重量%的溶剂或溶剂混合物,其中组分 D) 的重量%基于组分 A) 和 B) 的全部总重量。
2. 权利要求 1 的组合物,包括 25 到 75 重量%的组分 A), 25 到 75 重量%的组分 B), 以及 1 到 4 重量%的组分 C)。
3. 权利要求 1 的组合物,其中组分 aii) 1) 的 OH 数为 100 到 400。
4. 权利要求 3 的组合物,其中组分 aii) 1) 的 OH 数为 200 到 300。
5. 权利要求 1 的组合物,其中异氰酸酯与羟基当量比为 1 : 1。
6. 权利要求 1 的组合物,其中组分 A) b) 的 OH 数为 30 到 70。
7. 权利要求 6 的组合物,其中组分 A) b) 的 OH 数为 35 到 65。
8. 权利要求 1 的组合物,其中使 1.8 到 2.2 羧基当量的有机二羧酸或酸酐组分 bii) 反应。
9. 权利要求 8 的组合物,其中使 1.9 到 2.1 羧基当量的有机二羧酸或酸酐组分 bii) 反

应。

10. 权利要求 1 的组合物,其中组分 bi) 每分子平均含有 1.5 到 6 个环氧基团。
11. 权利要求 10 的组合物,其中组分 bi) 每分子平均含有 1.5 到 2 个环氧基团。
12. 权利要求 1 的组合物,其中组分 biii) 中羧基与羟基当量比为 0.65 : 1 到 0.9 : 1。
13. 一种制备涂布基材的方法,首先将涂料组合物施涂于所述基材上,然后使得到的涂布基材进行辐射,改进在于其中所述组合物是权利要求 1 的组合物,并且其中辐射的波长为 300nm 或更长。
14. 一种通过权利要求 13 的方法制备的涂布基材。

可辐射固化组合物

背景技术

[0001] 在涂料工业中,可 UV 固化涂料是发展最快的部分之一。近年来,UV 技术已经渗透到如光纤,光敏和压敏粘合剂,汽车应用如 UV 固化面漆和可 UV 固化粉末涂料的许多市场领域。这种发展的推动力主要是对涂布和固化过程生产率增长的追求。在汽车维修漆应用中,小修需要迅速并且在室温下进行,UV 技术保证了车身车间中汽车产量的显著增加。维修漆应用的发展在 UV 技术中开辟了新天地。在车身车间中使用 UV 灯所涉及的安全问题以及经济制约很可能会阻碍高强度光源的使用。仅在电磁波谱的 UV-A 区域发射的相对便宜的低强度灯正取代它们的位置,因此对树脂开发人员和配方师提出了新的挑战。

[0002] 可 UV 固化涂料组合物是本领域已知的。美国专利 5,684,081 记载了一种可辐射固化含水分散体,但是关于所用辐射的波长,该参考文献未作记载。使用具有非常低 UV-B 含量并且基本上没有 UV-C 含量的 UV 辐射可固化的组合物也是已知的(参见例如美国专利申请公开 2003/0059555 和美国专利 6,538,044)。' 044 专利中记述的组合物是非水性的并且不是基于聚氨酯化学的芳香漆涂料。' 555 公开记述了用作底漆的溶剂基组合物。其中组合物是非水性的并且需要在暴露于 UV 辐射之后和砂磨涂布部分之前用有机溶剂擦拭涂层。

[0003] 美国专利 6,559,225 记述了一种用于漆和涂料的水性聚氨酯分散体。' 225 专利没有记述 UV 固化,并且暗示其中所述分散体可以与可辐射固化粘结剂结合(第 5 栏,17-20 行)。美国专利 6,579,932 记述了一种水性涂料组合物,其是聚氨酯/丙烯酸酯杂化分散体和具有氧化无水基团的聚氨酯树脂的混合物。' 932 专利没有记述 UV 固化。

[0004] 水性可辐射固化分散体也是已知的(参见例如美国专利 5,362,773、6,011,078、6,479,577、6,521,702 和 6,541,536)。

[0005] 非水性可辐射固化组合物也是已知的。W001/74499 记述了一种含有一种或多种化合物的底漆组合物,所述化合物每分子含有两种或多种烯属不饱和可聚合基团。所述化合物是环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯和不饱和聚酯。其中所述组合物也需要大量相对低分子量材料(如丙烯酸乙基己基酯和甲基丙烯酸异冰片基酯)。' 499 公开表明其中所述组合物可以使用 UV-B:UV-A 比率为 1:1 或更少并且基本上没有 UV-C 含量的 UV 灯进行 UV 辐射固化。如以上' 555 公开指明的,该组合物需要在暴露于 UV 辐射之后以及在砂磨涂布部分之前用有机溶剂擦拭涂层。类似组合物记载于已公开的美国专利申请 US2003/0045598 和 US2003/045596,以及美国专利 4,937,173、5,013,631、5,213,875 和 6,509,389 中。

[0006] 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯也记载于美国专利 4,380,604、6,232,360、6,753,394 和 6,790,485 中。最后,可辐射固化环氧丙烯酸酯记载于美国专利 5,726,255、5,756,829、6,359,082 和 Re37,448 中。

[0007] 现已发现可以用波长为至少 300nm 并优选为 320nm 到 450nm 的辐射固化的组合物。

发明内容

[0008] 更具体地,本发明涉及一种可通过波长为 300nm 或更长,优选波长为约 320nm 到约 450nm 的辐射固化的组合物。本发明的组合物不需要溶剂擦拭并且可以在暴露于辐射之后立刻砂磨。此外,本发明的组合物可以在各种不同的基材上用作底漆、密封剂、填料、腻子以及面漆,所述基材如金、木材、软木、塑料、皮革、织物、毛毡、玻璃、纸、矿物或复合基材。

[0009] 本发明的组合物是非水性组合物,其不含烯属不饱和单体,并包括

[0010] A) 约 1 到约 99 重量%,优选约 10 到约 90 重量%,以及最优选约 25 到约 75 重量%的不饱和(甲基)丙烯酸酯聚合物或低聚物,其选自:

[0011] a) 不饱和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物或低聚物,其具有 1 重量%或更少的异氰酸酯基团含量,并通过使以下组分反应制备:

[0012] ai) 一种或多种有机多异氰酸酯,和

[0013] aii) 不饱和(甲基)丙烯酸酯,选自

[0014] 1) 0 到 100 重量%的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯多元醇,其 OH 数为约 30 到约 500(优选为约 100 到约 400 以及最优选为约 200 到约 300),并通过使聚醚二或多元醇与丙烯酸和/或甲基丙烯酸反应制备,和

[0015] 2) 0 到约 100 重量%的单、二、三或多羟基 $-C_1-C_{10}-$ 烷基或 $C_6-C_{10}-$ 芳基(甲基)丙烯酸酯,其中组分 aii) 1) 以及 aii) 2) 的重量百分数基于组分 aii) 1) 和 aii) 2) 的总重量并且总计为 100%,

[0016] 异氰酸酯与羟基的当量比为约 0.95:1 到约 1:0.95(优选为约 1:1),

[0017] b) 不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯多元醇,其 OH 数为约 30 到约 100(优选为约 30 到约 70 以及最优选为约 35 到约 65),并通过使聚醚二或多元醇与丙烯酸和/或甲基丙烯酸反应制备,和

[0018] c) 它们的混合物,

[0019] B) 约 1 到约 99 重量%,优选约 10 到约 90 重量%,以及最优选约 25 到约 75 重量%的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯,其基本没有环氧基团并通过使以下组分反应制备:

[0020] bi) 一种或多种含有至少一个环氧基团并且数均分子量为约 130 到约 1000 的有机化合物,

[0021] bii) 1.3 到 3.0 羧基当量的数均分子量为约 98 到约 166 的有机二羧酸或酸酐,

[0022] biii) 1 羟基当量的含羟基反应产物,其以羧基与羟基当量比为 0.6:1 到 0.95:1 的下列组分制备:

[0023] 1) (甲基)丙烯酸和

[0024] 2) 数均分子量为约 180 到约 1000 并且含有至少两个环氧乙烷和/或环氧丙烷单元作为醚结构部分的三-或四羟基醚醇,

[0025] 组分 bii) 至 biii) 的反应当量与组分 bi) 的环氧当量的比至少为约 1:1,

[0026] C) 约 0.1 到约 10 重量%,优选约 0.5 到约 6 重量%,以及最优选约 1 到约 4 重量%的一种或多种光引发剂,其中组分 C) 的重量%基于组分 A) 和 B) 的总重量,并且其中组分 A) 和 B) 的百分比总计为 100%,和

[0027] D) 0 到约 90 重量%的溶剂或溶剂混合物,其中组分 D) 的重量%基于组分 A) 和 B) 的总混合量。

[0028] 组分 A 是不饱和(甲基)丙烯酸酯聚合物或低聚物,其广泛选自聚氨酯(甲基)

丙烯酸酯、聚醚（甲基）丙烯酸酯和它们的混合物。有用的聚氨酯（甲基）丙烯酸酯记述于美国专利 4,380,604 和 6,753,394, 在此引入其公开内容作为参考。有用的环氧丙烯酸酯记述于美国专利 5,726,255 和 Re 37,448, 在此引入其公开内容作为参考。

[0029] 在此使用的短语“烯属不饱和单体”表示数均分子量小于约 250 的相对低分子量化合物。

[0030] 组分 A)

[0031] 组分 A) 是不饱和（甲基）丙烯酸酯聚合物或低聚物, 其选自：

[0032] a) 不饱和聚氨酯（甲基）丙烯酸酯聚合物或低聚物, 其具有 1 重量%或更少的异氰酸酯基团含量, 并通过使以下组分反应制备：

[0033] ai) 一种或多种有机多异氰酸酯, 和

[0034] aii) 不饱和（甲基）丙烯酸酯, 选自：

[0035] 1) 0 到 100 重量%的不饱和聚醚（甲基）丙烯酸酯多元醇, 其 OH 数为约 30 到约 500 (优选为约 100 到约 400 以及最优选为约 200 到约 300), 并且通过使聚醚二或多元醇与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸反应制备, 和

[0036] 2) 0 到约 100 重量%的单、二、三或多羟基 $-C_1-C_{10}-$ 烷基或 $C_6-C_{10}-$ 芳基（甲基）丙烯酸酯, 其中组分 aii) 1) 以及 aii) 2) 的重量百分数基于组分 aii) 1) 和 aii) 2) 的总重量并且总计为 100%,

[0037] 异氰酸酯与羟基的当量比为约 0.95 : 1 到约 1 : 0.95,

[0038] b) 不饱和聚醚（甲基）丙烯酸酯多元醇, 其 OH 数为约 30 到约 100 (优选为约 30 到约 70 以及最优选为约 35 到约 65), 并且通过使聚醚二或多元醇与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸反应制备, 和

[0039] c) 它们的混合物。

[0040] 如上所述, 有用的聚氨酯（甲基）丙烯酸酯 (A) a)) 记述于美国专利 4,380,604 和 6,753,394. 这种聚氨酯（甲基）丙烯酸酯通常通过使超过一个多异氰酸酯与含羟基不饱和（甲基）丙烯酸酯反应制备。

[0041] 合适的多异氰酸酯包括具有脂族、环脂族和 / 或芳族键接的异氰酸酯基团并且通常分子量为约 144 到约 1000, 更优选约 168 到约 300 的有机多异氰酸酯。合适的实施例包括亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、3(4)-异氰酸根合甲基-甲基环己基异氰酸酯 (IMCI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (2,2,4 和 / 或 2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯)、同分异构的二(4,4'-异氰酸根合-环己基)甲烷 (H_{12} MDI)、同分异构的二(异氰酸根合甲基)-甲基环己烷、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和 / 或 2,6-亚甲苯基二异氰酸酯 (TDI)、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,4'-和 / 或 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯或它们的具有氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、缩脲二酮、亚氨基二噁二酮结构的衍生物和 / 或它们的混合物以及脂族和芳族二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯的混合物。这种衍生物的生产是已知的并且记述于例如美国专利 3,124,605、3,183,112、3,919,218 和 4,324,879 以及欧洲专利 798299 中。

[0042] 优选使用 HDI、IPDI、TDI、 H_{12} MDI 和 / 或由 HDI、TDI 或 IPDI 三聚得到的含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。特别优选的是 HDI 和 IPDI 以及它们的混合物。

[0043] 在不饱和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯制备中,在异氰酸酯与 OH 当量比为约 0.95 :1 到约 1 :0.95(更优选为约 1 :1)下使多异氰酸酯与 i)OH 数为约 30 到约 300 的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯,ii)单-、二-、三-或多羟基 C_1 到 C_{10} -烷基或 C_6 到 C_{10} -芳基(甲基)丙烯酸酯,或 iii)其混合物反应。得到的不饱和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯具有小于 1 重量%的异氰酸酯基团含量。

[0044] 有用的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯通过使聚醚多元醇(羟基官能度为 2 到 6)与丙烯酸和/或甲基丙烯酸反应制备。合适的聚醚多元醇的类型是聚氨酯领域中已知的并且通常通过使合适的起始分子(如乙二醇、丙二醇、丁醇、甘油、三羟甲基丙烷、己二醇、季戊四醇等)与环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物反应制备。然后使聚醚与丙烯酸和/或甲基丙烯酸反应。当不饱和(甲基)丙烯酸酯用于制备不饱和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯时,对聚醚加以选择,以便生产的(甲基)丙烯酸酯具有所需的 OH 数,并且组分按量反应,以便使得到的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯的 OH 数为约 30 到约 500,优选为约 100 到约 400 以及最优选为约 200 到约 300。在不饱和(甲基)丙烯酸酯用作部分或全部组分 A)的情况下,对聚醚加以选择,以便生产的(甲基)丙烯酸酯具有所需的 OH 数,并且聚醚和丙烯酸(和/或甲基丙烯酸)按量反应,以便使得到的不饱和聚醚(甲基)丙烯酸酯的 OH 数为约 30 到约 100,优选为约 100 到约 400 以及最优选为约 200 到约 300。

[0045] 有用的单-、二-、三-或多羟基 C_1 到 C_{10} -烷基或 C_6 到 C_{10} -芳基(甲基)丙烯酸酯也是聚氨酯领域中已知的。这种材料通过使相对低分子量二醇、三醇和多元醇(如乙二醇、丙二醇、丁醇、甘油、三羟甲基丙烷、己二醇、季戊四醇等)与丙烯酸和/或甲基丙烯酸按量反应制备,以使得到的产品含有一个或多个羟基。具体实例包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟己酯、二丙烯酸三甘油酯、五丙烯酸二季戊四醇酯和其对应的甲基丙烯酸酯。

[0046] 组分 B)

[0047] 组分 B) 是基本上没有环氧基团的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯,并通过使以下组分反应制备

[0048] bi) 一种或多种含有至少一个环氧基团并且数均分子量为约 130 到约 1000 的有机化合物,

[0049] bii) 1.3 到 3.0(优选 1.8 到 2.2 以及最优选 1.9 到 2.1)羧基当量的数均分子量为约 98 到约 166 的有机二羧酸或酸酐,

[0050] biii) 1 羟基当量的含羟基反应产物,其以羧基与羟基当量比为 0.6 :1 到 0.95 :1 的下列组分制备:

[0051] 1) (甲基)丙烯酸和

[0052] 2) 数均分子量为约 180 到约 1000 并且含有至少两个环氧乙烷和/或环氧丙烷单元作为醚结构部分的三-或四羟基醚醇,

[0053] 组分 bii) 至 biii) 的反应当量与组分 bi) 的环氧当量的比至少为约 1 :1。

[0054] 如上所述,有用的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯记述于美国专利 5,726,255、6,359,082 和 RE 37,448 中。

[0055] 本发明使用的环氧(甲基)丙烯酸酯通过使含有环氧基团的有机化合物与 bii) 1.3 到 3.0 羧基当量的分子量为约 98 到约 166 的有机二羧酸或酸酐以及 biii) 1 羟基

当量的含 OH 基团的反应产物反应制备,所述含 OH 基团的反应产物是以 COOH/OH 当量比为 0.6:1 到 0.95:1 的 1) (甲基)丙烯酸和 2) 数均分子量为 180 到 1000 并且含有至少两个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元作为醚结构部分的三 - 或四羟基醚醇制备的。

[0056] 在本发明的上下文中,“具有环氧基团的化合物”表示数均分子量 (M_n) 为约 130 到约 1000 并且每分子含有平均至少一个 (优选 1.5 到 6 个,更优选 1.5 到 2 个) 环氧基团的有机化合物。“环氧当量”表示含有一摩尔环氧基团的环氧化合物的克数。

[0057] 优选的具有环氧基团的化合物是那些环氧当量重量为 100 到 500 的化合物。实例包括多元酚如邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、4,4' - 二羟基二苯基甲烷、2,2-二-(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A)、4,4' - 二羟基二苯基环己烷、4,4' - 二羟基-二苯砜、三-(4-羟苯基)-甲烷以及线型酚醛清漆(即单-或多元酚与醛,特别是甲醛,在酸催化剂存在下的反应产物)的聚缩水甘油醚。双酚 A 的聚缩水甘油醚是优选的。

[0058] 同样合适的是一元醇如正丁醇或 2-乙基己醇的缩水甘油醚;多元醇如丁烷 1,4-二醇、丁烯 1,4-二醇、己烷 1,6-二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇和聚乙二醇的缩水甘油醚;异氰脲酸三缩水甘油酯;多羟基硫醇如二巯基甲基苯的聚缩水甘油基硫醚;一元羧酸,如一种有支链的烷烃羧酸(versatic acid)的缩水甘油酯;以及多价的芳香、脂族和脂环族羧酸的缩水甘油酯,如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯以及六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

[0059] 二羧酸或二羧酸酐(bii)选自含有 4 到 10 个碳原子的饱和或不饱和脂族二羧酸,如富马酸、马来酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、衣康酸和 / 或其对应酸酐;含有 8 到 10 个碳原子的脂环族二羧酸或二羧酸酐,如四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、降冰片烯二羧酸和 / 或其酸酐;以及含有 8 个碳原子的芳族二羧酸或其酸酐,如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和对苯二甲酸。

[0060] 二羧酸酐(bii)选自具有 4 到 9 个碳原子的饱和芳族或不饱和(环)脂族二羧酸酐,如马来酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或降冰片烯二羧酸的酸酐。在计算羧基当量(组分 biii)与羟基当量(组分 bii)的比时,一个羧酸酐基团相当于两个羧基。

[0061] 组分 biii)选自(甲基)丙烯酸与数均分子量(根据端基分析测定)为 180 到 1000 并且含有至少两个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元作为醚结构部分的三 - 或四羟基醚醇的含 OH 基团反应产物。这些反应产物以 COOH/OH 当量比为 0.6:1 到 0.95:1,优选 0.65:1 到 0.90:1 制备。醚醇通过以已知方式将合适的起始分子烷氧化得到。优选的起始分子是对应于醚醇的无醚基团的三 - 或四元醇。实例包括甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇以及它们的混合物。醚醇优选具有 2 到 20,更优选 2 到 15 的烷氧化程度。烷氧化程度表示已经添加到用作起始分子的 1 摩尔醇中的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的摩尔平均数。

[0062] 组分 1) 和 2) 之间的反应根据已知方法发生,例如通过(甲基)丙烯酸与醚醇的共沸酯化。环氧化合物与化合物 bii) 和 biii) 的反应还可以在一步中进行,例如根据 DE-OS 2,429,527 和 DE-A 2,534,012 的方法(分别对应于美国专利号 4,253,198 和 4,081,492,在此将两篇引入作为参考),任选在溶剂存在下进行。合适的溶剂包括惰性溶剂,如乙酸丁

酯、甲苯、环己烷和它们的混合物。如需要,组分 bii) 和 biii) 可以在与含环氧基团化合物反应之前反应(参见美国专利 5,726,255 和美国再公告专利 37,448)。反应通常在基于环氧化合物约 0.01 到 3 重量%的催化剂存在下进行,所述催化剂例如为叔胺、季铵盐、碱金属氢氧化物、有机羧酸的碱金属盐、硫醇、二烷基硫化物、铈或磷化合物和膦。特别优选使用季铵盐,如三乙基苄基氯化铵。反应在 20 到 120°C,优选 40 到 90°C 发生。

[0063] 环氧(甲基)丙烯酸酯可以任选用碱性氮化合物以足量提供高达每环氧当量 0.3NH 当量的量加以改性。改性反应可以在环氧化合物与组分 bii) 和 biii) 反应之前或之后进行。合适的碱性氮化合物包括氨、(环)脂族伯或仲单-或多胺,优选分子量为 31 到 300。伯胺的实例包括单-和二胺,如甲胺、正丁胺、正己胺、2-乙基己胺、环己胺、乙醇胺、苄胺、乙二胺、同分异构的二氨基丁烷、同分异构的二氨基己烷和 1,4-二氨基环己烷。仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基乙醇胺和 N-环己基异丙胺。

[0064] 环氧基团与氮化合物的反应可以任选在如前所述的溶剂存在下进行。反应优选在没有溶剂的情况下进行。反应温度为 20 到 120°C,优选为 40 到 90°C。

[0065] 对起始化合物的量加以选择,以便使反应导致初始存在的环氧基团基本完全转化。

[0066] 为了防止根据本发明的可聚合反应产物进行不希望的过早聚合,建议在制备过程中添加基于包括助剂和添加剂的全部反应混合物为 0.001 到 0.2 重量%的聚合抑制剂或抗氧化剂,如酚和酚衍生物,优选位阻酚。其它合适的稳定剂记述于“Methodender organischen Chemie”(Houben-Weyl),第 4 版,XIV/1 卷,433-452,756 页,Georg Thieme Verlag,Stuttgart,1961,并且包括 2,6-二叔丁基-对甲酚、氢醌单甲基醚和/或吩噻嗪。

[0067] 组分 C

[0068] 组分 C) 即光引发剂基本上可以是任何光引发剂。各种光引发剂可以用于本发明的辐射固化组合物中。常用的光引发剂是当暴露于辐射能时产生自由基的类型。合适的光引发剂包括例如芳族酮化合物,例如二苯甲酮、烷基二苯甲酮、米蚩酮、蒽酮和卤代二苯甲酮。另外的合适化合物包括例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯酰甲酸酯、蒽醌及其衍生物、苯偶酰缩酮以及羟基烷基苯基酮。示例性的另外的合适光引发剂包括 2,2-二乙氧基乙苯;2-或 3-或 4-溴乙苯;3-或 4-烯丙基-乙苯;2-萘乙酮;苯甲酰;苯偶姻;烷基苯偶姻醚;二苯甲酮;苯醌;1-氯蒽醌;对二乙苯基;9,10-二溴蒽;9,10-二氯蒽;4,4'-二氯二苯甲酮;噻吨酮;异丙基噻吨酮;甲基噻吨酮; α,α,α -三氯-对叔丁基乙苯;4-甲氧基二苯甲酮;3-氯-8-壬基噻吨酮;3-碘-7-甲氧基噻吨酮;吡啶;4-氯-4'-苯基二苯甲酮;氟代烯;氟代酮;1,4-萘基苯基酮;1,3-戊二酮;2,2-二仲丁氧基乙苯;二甲氧基苯基乙苯;苯丙酮;异丙基噻吨酮;氯噻吨酮;噻吨酮;马来酰亚胺及其衍生物;以及它们的混合物。存在几种可从 Ciba 购得的合适的光引发剂,包括 Irgacure 184(1-羟基-环己基-苯基-酮)、Irgacure 819(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦)、Irgacure 1850(二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦和 1-羟基-环己基-苯基-酮的 50/50 混合物)、Irgacure 1700(二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的 25/75 混合物)、Irgacure 907(2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉-1-丙酮)、Darocur MBF(苯酰甲酸甲酯)、Irgacure 2020 光引发剂共混物(20 重量%的苯基双(2,3,6-三甲基苯甲酰

基) 氧化膦和 80 重量%的 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 以及 Darocur 4265(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮的 50/50 混合物)。上述名单仅仅是示例性的,并不表示排除了任何合适的光引发剂。本领域普通技术人员熟知光引发剂有效使用的浓度并且通常该浓度不超过可辐射固化涂料组合物的约 10 重量%。

[0069] 光化学领域的普通技术人员熟知光活化剂可以与上述光引发剂组合使用,并且当使用这种组合时,有时获得协同效应。光活化剂在本领域是公知的,无须另外描述就可以知道其是何化合物以及其有效的浓度。但是,作为合适的光活化剂的示例性化合物可以包括甲胺、三丁胺、甲基二乙醇胺、2-氨基乙基乙醇胺、烯丙胺、环己胺、环戊二烯基胺、二苯胺、二甲苯胺、三甲苯胺、三苯胺,正环己基亚乙基亚胺、哌啶、N-甲基哌啶、2,2-二甲基-1,3-二(3-N-吗啉基)-丙酰氧基丙烷以及它们的混合物。

[0070] 固化也可以在产生自由基的化合物,如(氢)过氧化物存在下,任选在促进剂存在下,以及阳离子化地在诸如苯基钨金属盐的过酸存在下进行。

[0071] 组分 D

[0072] 本发明的组合物还可以以 0 到约 90 重量%的量含有一种或多种溶剂,其中重量%基于组分 A) 和 B) 的全部混合量。溶剂必须对任何其它组分呈惰性。有用的溶剂包括 C₅-C₈ 脂族和脂环族化合物、氟代和 / 或氯代烃、脂族酯、脂族醚和酮以及已知的芳烃溶剂。有用溶剂的具体实例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、己烷、庚烷、环己烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、异丙醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚以及溶剂石脑油。有或者没有溶剂的配方也可以加入到气溶胶容器中。

[0073] 其它添加剂

[0074] 如本领域已知的并且基于用于涂料的应用,可以使用另外的添加剂。这些添加剂包括分散剂、流动助剂、增稠剂、消泡剂、脱气剂、颜料、填料、平光剂以及润湿剂。另外,当待涂布制品的形状是涂布部分不能暴露于辐射的形状时,可以添加通过羧基、羟基、氨基或水汽交联的材料。这些材料包括碳化二亚胺、氮丙啶、多价阳离子、三聚氰胺 / 甲醛、环氧化物以及异氰酸酯。当使用时,这类交联剂应该以基于组分 A) 和 B) 总重量的 0.1 到 35 重量%的量使用。

[0075] 施涂和固化

[0076] 通常,组分 A) 和 B) 首先彼此混合,然后向其中添加组分 C) 和任何其它添加剂。本发明的组合物可以通过喷涂、辊压、刮涂、浇铸、刷涂、浸涂、刮腻子刀或刮板施涂到非常多样化的基材上。然后可以通过在常规烘箱中,在约 20 到约 110°C,优选约 35 到约 60°C 的温度下,通过约 1 到约 10 分钟,优选约 4 到 8 分钟的时间将存在的任何溶剂闪蒸除去。也可以使用如红外线或微波的辐射源将溶剂闪蒸除去。

[0077] 一旦溶剂已被烘焙掉,就对涂布的基材进行紫外辐射,辐射的波长为至少 300nm,优选辐射的波长为约 320 到约 450nm。表面和辐射源之间的距离取决于光源的强度,通常应为不超过四英尺。涂布基材进行辐射的持续时间取决于辐射的强度和波长、到辐射源的距离、配方中溶剂的含量、固化环境的温度和湿度,但通常应小于 15 分钟并且可以短到 0.1 秒。

[0078] 固化涂料以其砂磨性闻名。

[0079] 如上所述,使用波长为至少 300nm 以及优选为约 320 到约 450nm 的辐射源可将组合物固化. 辐射可以由任何合适的光源提供,如具有或具有减少的红外线发射的 UV 灯或配备有过滤器以消除红外线发射的 UV 灯或以所述波长发射辐射的所谓 LEDs(发光装置)。特别有用的商购装置包括:Panacol UV H-254 灯(购自 Panacol-Elosol GmbH)–一种 250W 的无臭氧的掺杂铁的金属卤化物灯,光谱波长为 320 到 450nm;Panacol UVF-450(320nm 到 450nm,取决于使用的黑色、蓝色或透明过滤器);Honle UVA HAND 250 CUL(购自 Honle UV AmericaInc)–发射最大强度 UVA 范围为约 320 到 390nm;PMP250 瓦金属卤化物灯(购自 Pro Motor Car Products Inc);Cure-Tek UVA-400(购自 H & S Autoshot),其具有 400 瓦金属卤化物灯泡并且该灯组件可以配备不同的过滤器,如蓝色、浅蓝或透明过滤器以控制/消除来自灯光源的红外辐射);Con-Trol-Cure Scarab-250 UV-A 车间灯系统(购自 UV Process Supply Inc–具有 250W 掺铁的金属卤化物灯,光谱输出波长为 320 到 450nm);Con-Trol-Cure-UV LED Cure-All 415(购自 UV Process Supply Inc.–光谱波长为 415nm,具有 2.5 到 7.95W 的工作瓦数范围);Con-Trol-Cure-UV LED Cure-All 390(购自 UV ProcessSupply Inc.–光谱波长为 390nm,具有 2.76 到 9.28W 的工作瓦数范围);UV H253UV 灯(购自 UV Light Technologies–该元件含有 250W 掺铁的金属卤化物灯,该灯配备有黑色玻璃过滤器,产生 300 和 400nm 之间的光谱波长);Radion RX10 模量固化使用购自 PhoseonTechnology 的固态高强度 UV 光源;低强度微波 UV System ModelQUANT-18/36(购自 Quantum Technologies–UV 强度范围:3–30mW/cm²;UV 光谱范围:330–390nm);WorkLED(购自 InretechTechnologies,使用 400nm 的 LED 阵列);具有 20×LED 适配器的 Flashlight MC(购自 Inretech Technologies,使用 400nm 的 LEDs);以及辐射输出高于 380nm 的 Phillips TL03 灯。

[0080] 下列实施例用于举例说明本发明,而非限制其范围. 除非另有说明,所有百分数和份数按重量计。

[0081] 在实例中,使用下列材料:

[0082] TiO₂: TiO₂R-960,购自 DuPont

[0083] Tronox-A: 未处理的锐钛矿颜料,购自 Kerr-McGee Pigments GmbH & Co.

[0084] Epon828: 基于双酚 A 和环氧氯丙烷的芳族环氧树脂,环氧当量重量为 190,购自 Resolution Performance Products

[0085] Desmodur N3600: 低粘度六亚甲基二异氰酸酯三聚物,购自 Bayer MaterialScience LLC

[0086] Barytes1: Sparmite No.1Barytes–增量颜料硫酸钡,购自 Elementis Pigments, Inc.

[0087] CC: 碳酸钙, Vicron15-15,购自 Whittaker, Clark & Daniels, Inc.

[0088] T399: 滑石 399,购自 Whittaker, Clark & Daniels, Inc.

[0089] B318: 以 Bayferrox 318M 供应的氧化铁颜料,购自 Bayer Chemical Corporation

[0090] CD9052: 三官能酸酯粘合促进剂,购自 Sartomer Inc.

[0091] IRG2020 : 光引发剂共混物 {20 重量%的苯基二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 氧化膦 (I819) 和 80 重量%的 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮 (D1173)}, 购自 Ciba Specialty Chemicals

[0092] IRG819 : Irgacure819 光引发剂, { 苯基二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 氧化膦 }, 购自 Ciba Specialty Chemicals

[0093] 不饱和丙烯酸酯聚合物 A1 :

[0094] 步骤 1 : 在环己烷中将 86 份羟基数为 250 的聚醚多元醇 (乙氧基化 12 次的三羟甲基丙烷)、18.7 份丙烯酸、1.5 份对甲苯磺酸、0.3 份对甲氧基苯酚和 0.02 份 2,5- 二叔丁基氢醌溶解形成 70% 溶液, 并伴随搅拌和通过空气加热到回流温度. 在强烈回流下保持混合物直到固体的酸值达到小于 5mg KOH/g. 混合物冷却到 50℃ 之后, 施加真空, 将环己烷与形成的水一起蒸出. 形成的不饱和聚醚丙烯酸酯多元醇 (OH 数为约 70) 用于下一个阶段以形成聚氨酯丙烯酸酯.

[0095] 步骤 2 : 将 70 份使用步骤 1 制备的不饱和聚醚丙烯酸酯多元醇、10.5 份丙烯酸羟乙酯、20 份异氰脲酮二异氰酸酯以及 0.01 份二月桂酸二丁锡和 0.01 份对甲氧基苯酚 (聚合抑制剂) 混合在一起. 在 80℃ 搅拌反应混合物, 使用红外光谱监测 NCO 基团. 当异氰酸酯基完全消耗时, 得到的不饱和聚氨酯丙烯酸酯树脂在 23℃ 下测量的粘度为约 7,000mPa.s 并且 C = C 含量为 2.7mol/kg.

[0096] 不饱和丙烯酸酯聚合物 A2 : 在 1.5 份对甲苯磺酸、0.3 份对甲氧基苯酚和 0.02 份 2,5- 二叔丁基氢醌在环己烷的 70% 溶液存在下, 使 1 摩尔羟基数为 550 的聚醚多元醇 (乙氧基化 4 次的三羟甲基丙烷) 与 2.6 摩尔丙烯酸反应, 并伴随搅拌和通过空气加热到回流温度. 在强烈回流下保持混合物约 4 小时直到固体的酸值达到小于 5mg KOH/g. 混合物冷却到 50℃ 之后, 施加真空, 将环己烷与形成的水一起蒸出. 得到的聚醚丙烯酸酯多元醇的羟基数为 50.

[0097] 不饱和丙烯酸酯聚合物 A3 : 将 90.4 份羟基数为 50 的不饱和聚醚丙烯酸酯多元醇、9.6 份异氰脲酮二异氰酸酯与 0.01 份二月桂酸二丁锡和 0.01 份对甲氧基苯酚 (聚合抑制剂) 混合在一起. 在 80℃ 搅拌反应混合物, 使用红外光谱监测 NCO 基团. 当异氰酸酯基完全消耗时, 得到的不饱和聚氨酯丙烯酸酯树脂在 23℃ 下测量的粘度为约 800mPa.s 并且 C = C 含量为 5.3mol/kg.

[0098] 不饱和丙烯酸酯聚合物 A4 : 将 62.1 份 Desmodur N3600、22.8 份丙烯酸羟乙酯、11 份丙烯酸羟丙酯、4.1 份 2- 乙基 -1,3- 己二醇与 0.05 份二月桂酸二丁锡和 0.1 份对甲氧基苯酚 (聚合抑制剂) 以及 25 份乙酸丁酯混合在一起. 在 80℃ 搅拌反应混合物, 使用红外光谱监测 NCO 基团. 当异氰酸酯基完全消耗时, 得到的不饱和聚氨酯丙烯酸酯树脂在 23℃ 下测量的粘度为约 6800cPs.

[0099] 不饱和环氧丙烯酸酯 B : 将 74 份不饱和丙烯酸酯聚合物 A2、7.1 份马来酸酐、16.6 份环氧当量重量为 190 的 Epon 828、2.5 份二乙醇胺与 0.5% 的三乙基苄基氯化铵 (环氧酸催化剂) 和 0.01 份对甲氧基苯酚 (聚合抑制剂) 混合在一起. 伴随搅拌和通过空气将混合物加热至 80℃. 将混合物保持在该温度直到固体的酸值达到 <5mg KOH/g. 形成的 100% 固体不饱和环氧丙烯酸酯树脂在 23℃ 测量的粘度为约 8,000mPa.s 并且 C = C 含量为 5mol/

kg.

[0100] 实施例 1：

[0101] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A1、50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 和 7.8 重量份 IRG819 彼此充分混合。然后在持续搅拌下将 3.4 重量份 TiO₂、41.1 重量份 CC、59 重量份增量颜料 T399、0.58 重量份的 B318M 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的无溶剂配方放置过夜以脱气。然后使用刮板或涂料刮板或使用刮腻子刀将配方以 3 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0102] 面板在低强度 UV-A 光源 (Cure-Tek UVA-400, 来自 H & S Autoshot) 下, 以 10 英寸距离固化 2 分钟, 得到干膜厚度为 1.6 到 2.0 密耳的不发粘表面。该配方对冷轧钢具有优异的粘合性, 其根据划格法附着力试验 (ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests) 测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨, 并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0103] 实施例 2：

[0104] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A1、50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 和 7.8 重量份 IRG819 彼此充分混合。然后在持续搅拌将 3.4 重量份 TiO₂、41.1 重量份 CC、59 重量份增量颜料 T399、0.58 重量份的 B318M、30 重量份粘合促进剂 CD9052 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的无溶剂配方 (颜料 / 粘结剂比 = 0.8) 放置过夜以脱气。然后使用刮板或涂料刮板或使用刮腻子刀将配方以 3 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0105] 面板在低强度 UV-A 光源 (Panacol UV H-254 灯 -250W 无臭氧掺杂铁的金属卤化物灯, 光谱波长为 320-450nm) 下, 以 3 英寸距离固化 2 分钟, 得到干膜厚度为 1.6 到 2.0 密耳的不发粘表面。将相同配方类似地施涂于面板上并以 10 英寸距离暴露于低强度 UV-A 光源 (Cure-Tek UVA-400, 来自 H & S Autoshot) 2 分钟, 得到不发粘表面。该配方对冷轧钢具有优异的粘合性, 其根据划格法附着力试验 (ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests) 测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨, 并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0106] 实施例 3：

[0107] 将实施例 2 中使用的相同配方以同样方式施涂于冷轧钢基材。然后使用 Con-Trol-Cure-UV LED Cure-All 415 装置或 Con-Trol-Cure-UV LED Cure-All™100 阵列 (光谱波长为 390nm), 将湿涂层以 1/4 英寸距离暴露于来自 LED 光源的辐射。得到具有良好耐溶剂性的不发粘表面。细节示于表 1。底漆对冷轧钢具有优异的粘合性, 其根据划格法附着力试验 (ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests) 测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨, 并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0108] 表 1: LED 辐射固化着色底漆

[0109]

测试结果	实施例 1 的配方	MEK 双摩擦
辐射源	时间 \ 距离	
415C-T-C	1 秒 \ 1/4 英寸	>100
C-T-C390 阵列	2 分钟 \ 6 英寸	1

测试结果	实施例 1 的配方	MEK 双摩擦
"	2 分钟 \5 英寸	17
"	2 分钟 \4 英寸	>100

[0110] 实施例 4：

[0111] 使用 60 份乙酸丁酯作为溶剂稀释实施例 2 中使用的相同配方。然后用 Binks Model#2001 空气型虹吸枪（空气压力 38-40psi）通过喷雾将配方以 4 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。喷雾的面板在室温下风干 4 分钟，然后在低强度 UV-A 光源（Panacol UV H-254 灯 -250W 无臭氧掺杂铁的金属卤化物灯，光谱波长为 320-450nm）下，以 3 英寸距离固化 2 分钟，得到干膜厚度为 1.2 到 1.5 密耳的不发粘表面。喷雾的面板也可以在低强度 UV-A 光源（Cure-Tek UVA-400，来自 H & S Autoshot）下，以 10 英寸距离暴露 2 分钟，得到 1.2 到 1.5 密耳的干膜厚度。该配方对冷轧钢具有优异的粘合性，其根据划格法附着力试验（ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests）测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨，并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0112] 将喷雾的面板在 50℃ 常规热空气烘箱中预焙 8 分钟，然后使用 Con-Trol-Cure-UV LED Cure-A11 415 装置以 1/4 英寸距离暴露于来自 LED 光源的辐射。在小于一分钟得到具有良好耐溶剂性的不发粘表面。底漆对冷轧钢具有优异的粘合性，其根据划格法附着力试验（ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests）测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨，并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0113] 实施例 5：

[0114] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A1 和 50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 彼此混合，并且在持续搅拌下，将 5 重量份 T-TiO₂、25 重量份增量颜料 T399、132 重量份 Barytes#1、1.0 重量份 B318M、10 重量份粘合促进剂 CD9052 缓慢地加入到树脂混合物中。单独将 4.4 重量份 IRG819 溶于 58.45 重量份乙酸丁酯中，并添加到分散体混合物中进行充分搅拌。将制备的该溶剂基配方（颜料 / 粘结剂比 = 1.5）放置过夜以脱气。然后用 Binks Model#2001 空气型虹吸枪（空气压力 38-40psi），通过喷雾将配方以 3 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0115] 配方在低强度 UV-A 光源（Panacol UV H-254 灯 -250W 无臭氧掺杂铁的金属卤化物灯，辐射波长为 320-450nm）下，以 3 英寸距离固化 2 分钟，得到干膜厚度为 1.0 到 1.2 密耳的不发粘表面。其对冷轧钢具有优异的粘合性，其根据划格法附着力试验（ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests）测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨，并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0116] 实施例 6：

[0117] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A1 和 50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 彼此充分混合。在持续搅拌下将 6 重量份 IRG819 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的配方放置过夜以脱气。然后用 Binks Model#2001 空气型虹吸枪（空气压力 38-40psi），通过喷雾将该透明配方以 2 密耳的湿膜厚度施涂于木质基材上。

[0118] 在低强度 Panacol UVA 400 灯下，以 10 英寸距离将涂层固化 8 分钟，得到具有高摆测硬度的涂层（干膜厚度为 0.9 到 1.2 密耳）。其对木质基材具有优异的粘合性，根据划格法附着力试验（ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests）测

量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨,并且顶部在正好固化之后紧接着被涂布。其具有良好的耐溶剂性和优异的抗粘着性。

[0119] 抗粘着性测试如下进行:该测试在固化涂层 1 小时之后进行。将 1"×1" 正方形粗棉布放置于涂层表面。然后通过在其上放置重物,对粗棉布施加 2 磅/每平方英寸的力。施重 24 小时之后移去粗棉布,观察涂层表面的任何缺陷/变化。

[0120] 实施例 7:

[0121] 将 50 重量份不饱和丙烯酸醇聚合物 A1 和 50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 彼此充分混合。在持续搅拌下,将 30 重量份粘合促进剂 CD9052 和 7.8 重量份 IRG819 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的配方放置过夜以脱气。然后用 Binks Model#2001 空气型虹吸枪(空气压力 38-40psi),通过喷雾将该透明配方以 2 密耳的湿膜厚度施涂于木质基材上。

[0122] 在低强度 Panacol UV H-254 灯下,以 10 英寸距离将涂层固化 8 分钟,得到具有高摆测硬度的涂层(干膜厚度为 0.9 到 1.2 密耳)。其对木质基材具有优异的粘合性,根据划格法附着力试验(ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests)测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨,并且顶部在正好固化之后紧接着被涂布。其具有良好的耐溶剂性和优异的抗粘着性。

[0123] 实施例 8:

[0124] 将实施例 7 中使用的相同配方以实施例 7 中记述的同样方式施涂于冷轧钢基材上,随后使用 Con-Trol-Cure-UV LED Cure-A11™415 装置,以 1/4 英寸距离将其暴露于来自 LED 光源的辐射。曝光时间的细节示于表 2。在每种情况下得到的不粘表面具有良好的耐溶剂性。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨,并且基底在正好固化之后底涂层被涂布。

[0125] 表 2:LED 辐射固化透明密封剂

[0126]

测试结果	实施例 1 的配方	MEK 双摩擦
辐射源	时间 \ 距离	
415C-T-C	1 秒 \ 1/4 英寸	37
"	3 秒 \ 1/4 英寸	80
"	4 秒 \ 1/4 英寸	100
"	5 秒 \ 1/4 英寸	100

[0127] 实施例 9:

[0128] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A2、50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 和 7.8 重量份 IRG819 彼此充分混合。然后在持续搅拌下将 3.4 重量份 TiO₂、41.1 重量份 CC、59 重量份增量颜料 T399、0.58 重量份的 B318M 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的无溶剂配方放置过夜以脱气。然后使用刮板或涂料刮板或使用刮腻子刀将配方以 6 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0129] 配方在低强度 UV-A 光源(H & S Autoshot UVA 400 灯(辐射波长为 320-450nm))下,以 3 英寸距离固化 2 分钟,得到干膜厚度为 1.6 到 2.0 密耳的不发粘表面。其对冷轧钢具有优异的粘合性,其根据划格法附着力试验(ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests)测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨,并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0130] 实施例 10：

[0131] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A3、50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 和 7.8 重量份 IRG819 彼此充分混合。然后在持续搅拌下将 3.4 重量份 TiO_2 、41.1 重量份 CC、59 重量份增量颜料 T399、0.58 重量份的 B318M 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的无溶剂配方放置过夜以脱气。然后使用刮板或涂料刮板或使用刮刀将配方以 3 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0132] 配方在低强度 UV-A 光源 (H & S Autoshot UVA 400 灯 (光谱波长为 320-450nm)) 下, 以 3 英寸距离固化 2 分钟, 得到干膜厚度为 1.6 到 2.0 密耳的不发粘表面。其对冷轧钢具有优异的粘合性, 其根据划格法附着力试验 (ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests) 测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨, 并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0133] 实施例 11：

[0134] 将 50 重量份不饱和丙烯酸酯聚合物 A4、50 重量份不饱和环氧丙烯酸酯 B 和 7.8 重量份 IRG819 彼此充分混合。然后在持续搅拌下将 3.4 重量份 TiO_2 、41.1 重量份 CC、59 重量份增量颜料 T399、0.58 重量份的 B318M 缓慢地加入到树脂混合物中。将制备的无溶剂配方放置过夜以脱气。然后使用刮板或涂料刮板或使用刮腻子刀将配方以 3 密耳的湿膜厚度施涂于冷轧钢基材上。

[0135] 配方在低强度 UV-A 光源 (H & S Autoshot UVA 400 灯 (光谱波长为 320-450nm)) 下, 以 3 英寸距离固化 2 分钟, 得到干膜厚度为 1.6 到 2.0 密耳的不发粘表面。其对冷轧钢具有优异的粘合性, 其根据划格法附着力试验 (ASTM D3359-95 和 General Motors GM 9071P Tape Adhesion Tests) 测量。涂层可以用 #320 粒度砂纸砂磨, 并且基底在正好固化之后紧接着被涂布。其显示优异的遮盖力。

[0136] 虽然已为了说明的目的在前面详细描述了本发明, 但是应理解的是, 此类细节仅仅为了该目的, 而且在不脱离由权利要求限制的本发明的精神和范围的前提下可由本领域普通技术人员作各种变化。