(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112272681 B
(45)授权公告日 2023.12.19

(21)申请号 201980039419.9
(22)申请日 2019.07.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112272681 A
(43)申请公布日 2021.01.26
(30)优先权数据
18182358.4 2018.07.09 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/067724 2019.07.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/011600 EN 2020.01.16
(73)专利权人 湛新比利时股份有限公司
地址 比利时德罗亨博斯
(72)发明人 S·卡佩勒 R·珀兹曼
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 张钦
(51)Int.Cl.
C08G 18/62(2006.01)
C08G 18/73(2006.01)
C08G 18/75(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08G 18/81(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/12(2006.01)
C08G 18/24(2006.01)
C08G 18/40(2006.01)
C08G 18/44(2006.01)
C09D 175/14(2006.01)
C09D 175/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 103270065 A,2013.08.28
CN 108026244 A,2018.05.11
US 6332291 B1,2001.12.25
US 6949591 B1,2005.09.27
CN 106103524 A,2016.11.09
CN 102675590 A,2012.09.19

审查员 窦海方

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

可辐射固化的组合物

(57)摘要

本发明提供一种可辐射固化的组合物,其包含羟基值为10-80mg KOH/g的羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A),其是羟基官能的(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)与二异氰酸酯官能的化合物(A3)和任选地不同于化合物(A1)且包含2个羟基的化合物(A2)的反应产物;其中所述化合物(A1)得自以下反应a或b:a.至少一种二环氧官能的化合物(A11a)与包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基和一个羧酸官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物(A11b),或b.包含2个羧酸基的羧酸官能的化合物(A12a)与包含一个缩水甘油基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A12b)。此组合物例如可用于双重固化组合物或用于厚着色体系。

CN 112272681 B

1.一种可辐射和热固化的组合物,其包含:

(I)至少一种羟基值为10-80mg KOH/g的羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A),其是羟基官能的(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)与二异氰酸酯官能的化合物(A3)和任选地不同于化合物(A1)且包含2个羟基的化合物(A2)的反应产物;

其中所述化合物(A1)得自以下反应a或b:

a.至少一种二环氧官能的化合物(A11a)与包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基和一个羧酸官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物(A11b),或

b.包含2个羧酸基的羧酸官能的化合物(A12a)与包含一个缩水甘油基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A12b),

(II)至少一种包含至少一个异氰酸酯基和任选地至少一个(甲基)丙烯酸酯基的异氰酸酯官能的化合物(B),

(III)任选地,至少一种不同于化合物(A)的化合物(C),其中化合物(C)包含至少两个适合与化合物(B)加聚的羟基,且任选地包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基,其中当存在时,化合物(C)的量为小于30wt%,所述wt%是基于化合物(A)和(C)的重量,

(IV)任选地至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物(D),其不含与化合物(A)和(C)中的羟基和化合物(B)中的异氰酸酯基反应的任何化学基团;和

(V)5-70wt%的对异氰酸酯基和双键呈惰性的溶剂,所述wt%是基于化合物(A)、(B)和任选的化合物(C)和(D)的总重量。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中用在可辐射和热固化的组合物中的溶剂是对异氰酸酯基和双键呈惰性的溶剂。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中化合物(A)的数均分子量为1500-20000g/mol,烯键式不饱和基团的量为0.5-3.5毫当量/克固体物质。

4.根据权利要求1或2所述的组合物,其中化合物(A1)包含至少一个脂族或芳族环。

5.根据权利要求1或2所述的组合物,其中化合物(A1)为二环氧化合物(A11a)与化合物(A11b)的反应产物。

6.根据权利要求5所述的组合物,其中化合物(A11a)为脂环族环氧化合物。

7.根据权利要求6所述的组合物,其中化合物(A11a)为氢化的双酚A二缩水甘油基醚。

8.根据权利要求5所述的组合物,其中化合物(A11b)为(甲基)丙烯酸。

9.根据权利要求5所述的组合物,其中相对于化合物(A1)和(A2)的总量,化合物(A1)的量为至少50wt%。

10.根据权利要求5所述的组合物,其中化合物(A)的数均分子量为至少1500g/mol。

11.根据权利要求5所述的组合物,其中化合物(A)的羟基值为15-80mg KOH/g固体物质。

12.权利要求1-11任一项所述的组合物的用途,其用于双重固化应用、保形涂覆、复合材料、三维应用、厚着色体系、热成型、或模塑应用。

13.权利要求1-11任一项所述的组合物的用途,其用于通过模塑或热成型基材来生产成型制品的热成型或模塑工艺中。

14.根据权利要求13所述的用途,其中将基材用权利要求1-11任一项所述的组合物涂覆,经热成型,和随后将热成型的制品暴露于光化辐射。

15.基材,其印刷或涂覆有权利要求1-11任一项所述的组合物。

可辐射固化的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可辐射固化的组合物,其可用于特殊应用,例如双重固化涂料组合物(包括厚着色体系),热成型应用和3D成型制品的固化。

背景技术

[0002] “双重固化”是指可以通过两种固化机制如辐射和热交联固化的组合物。此类组合物需要暴露于辐射(如UV辐射或其他光化辐射)和加热中,以达到获得所需性能必需的交联程度。因此,一方面,本发明的涂料组合物在暴露于辐射时可为至少部分固化的。在本发明的另一方面,无论是独立于第一方面还是与第一方面互补,本发明的涂料组合物在暴露于热能时可为至少部分热固化的。

[0003] 所述双重固化涂料组合物可用于例如热成型或模内装饰应用。

[0004] 厚着色体系的辐射固化通常具有挑战性,因为由于颜料的光屏蔽作用导致光无法穿透足够深(深度固化)。因此,另一方面,本发明的组合物可有利地用于厚着色体系。

[0005] 3D成型基材的辐射固化在隐藏UV光的所谓的阴影区域也有挑战性。本发明可通过组合辐射和热固化交联机制而提供固化3D基材的解决方案。

[0006] 如在实施例中所显示的,所述组合物还可用于需要优异的抗污性(例如对于家庭污渍)的辐射固化或双重固化的涂料。

[0007] 可辐射固化的组合物通常为包含至少一种烯键式不饱和化合物(即具有可以进行自由基聚合的烯键式不饱和基团(也称为官能基或官能团)的化合物)的组合物。可聚合的烯键式不饱和基团通常选自丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,统称为“(甲基)丙烯酸酯”基。丙烯酸酯基通常优于甲基丙烯酸酯基。自由基聚合通常通过施加光辐射(通常为UV光)经常借助光引发剂的帮助下而获得,因此通常称为“可辐射固化的组合物”。然而,此“可辐射固化的组合物”或者也可以在没有UV辐射的情况下聚合,例如通过过氧化物或电子束的作用。

[0008] 通常,良好的表面性能需要高交联密度的涂层。然而,高交联密度导致热固性行为的最大可能拉伸程度仅为百分之几,使得涂层在形成操作期间有开裂的倾向,这特别是对于热成型应用会成问题。此所需的高交联密度与所需的高拉伸程度之间的冲突可以以不同的方式解决,例如通过在成型前和后分两个步骤进行固化。辐射诱导交联反应特别适合后固化。

[0009] 包含羟基的(甲基)丙烯酸酯化化合物(例如低聚物化合物)对双重固化体系有利。一般而言,此类可通过热或光化辐射固化的化合物可用于涂覆形状复杂的物体的应用。除了光聚合,其还可以依赖与辐射无关的固化机制,例如多异氰酸酯与多元醇的交联反应。另一种由此双重固化涂覆机制获益的应用为厚着色涂料的固化,其中UV光无法穿透涂层足够深。

[0010] US 6,500,876描述一种涂料组合物,其包含:a)含有(甲基)丙烯酰基和游离异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,b)含有(甲基)丙烯酰基和游离羟基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,c)引发自由基聚合的紫外线引发剂和d)任选地,一种或多种与异氰酸酯

反应的化合物。据说此类组合物尤其在未曝光区域具有显著改善的固化。

[0011] US 6,332,291描述一种可通过高能辐射固化的涂料组合物,包含:

[0012] A)具有300-1000的数均分子量,一个或多个可自由基聚合的双键以及至少一个在选自加成反应和缩合反应的反应中具有反应性的其他官能基的低聚或聚合物化合物,

[0013] B)具有300-1000的数均分子量,一个或多个可自由基聚合的双键以及至少一个在选自加成反应和缩合反应的反应中具有反应性的额外官能基的低聚或聚合化合物,其中该额外的反应性官能基与组分A)的其它反应性官能基为互补性或反应性,

[0014] C)至少一种选自具有至少一个对于与组分A)或组分B)中的官能基进行选自加成反应和缩合反应的反应为反应性的官能基的单体、低聚和聚合化合物的化合物,

[0015] D)一种或多种光引发剂,和

[0016] E)任选地,溶剂、水、颜料、增量剂和常规漆添加剂中的至少一种,

[0017] 其中组分A)和组分B)彼此不同并且组分C)不包含可自由基聚合的双键。

[0018] 该涂料组合物可用于生产多层漆涂层,特别是汽车维修用漆涂层。

[0019] US 6,949,591描述一种可热固化和可光化辐射固化的涂料,其包含:(a1)至少一种成分,其包含(a11)至少两个用于以光化辐射交联的官能基,和如果需要(a12)至少一个可与组分(a2)中的互补官能基(a22)进行热交联反应的官能基,和(a2)至少一种组分,其包含(a21)至少两个用于以光化辐射交联的官能基,和(a22)至少一个可与组分(a1)中的互补官能基(a12)进行热交联反应的官能基,以及任选地一种或多种选自以下的成分:(a3)至少一种光引发剂,(a4)至少一种热交联引发剂,(a5)至少一种可热固化和/或可光化辐射固化的反应性稀释剂,(a6)至少一种涂料添加剂,和/或(a7)至少一种可热固化的组分,前提是如果组分(a1)不具有官能基(a12),则涂料材料包含至少一种可热固化的组分(a7)。该涂料材料被用于密封片状模塑料化合物和块状模塑化合物。

[0020] 现仍希望提供可形成满足至少一项以下需求的固化涂层的组合物:1)通过常规方法简单地施加到膜或膜复合材料上,2)通过加聚机制进行热固化,其产生可使用合适的工具进行后形成的防粘涂层膜,3)在所形成的涂层膜上通过辐射将表面涂层进行最终固化,所获得的涂层的性能与通过常规表面涂覆已形成物件获得的相当。

[0021] 在第一方面,本发明提供一种可辐射固化的组合物,其包含羟基值为10-80mg KOH/g的羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A),其是羟基官能的(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)与二异氰酸酯官能的化合物(A3)和任选地不同于化合物(A1)且包含2个羟基的化合物(A2)的反应产物;

[0022] 其中所述化合物(A1)得自以下反应a或b:

[0023] a.至少一种二环氧官能的化合物(A11a)与包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基和一个羧酸官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物(A11b),或

[0024] b.包含2个羧酸基的羧酸官能的化合物(A12a)与包含一个缩水甘油基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A12b)。

[0025] 此可辐射固化的组合物可用于获得优异的抗污涂层。

[0026] 本发明进一步提供一种可辐射和热固化的组合物,其包含:

[0027] (I)至少一种如上定义的羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A),

[0028] (II)至少一种异氰酸酯官能的化合物(B),其包含至少一个异氰酸酯基和任选地

至少一个(甲基)丙烯酸酯基,

[0029] (III)任选地至少一种不同于化合物(A)的化合物(C),其中化合物(C)包含至少两个适合与化合物(B)进行加聚的羟基,且任选地包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基,

[0030] (IV)任选地至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物(D),其基本上不含与化合物种(A)和(C)中的羟基和化合物(B)中的异氰酸酯基反应的任何化学基团。

[0031] 如上所定义的特定羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯具有有利的特征,且可提供下文所述的所需性能。

[0032] 此可辐射和热固化的组合物可提供显示结合包括以下有利特征的涂料组合物:

[0033] -可形成显示良好的抗粘连性和高伸长率(特征为拉伸程度为至少100%),且在热固化步骤之后及后续辐射固化之后不形成裂痕的固化组合物,例如涂层,和/或

[0034] -固化的组合物对聚合物基材的高粘附性,且有优良的耐化学、耐水解和耐磨性。

[0035] 这些特征对于制备可双重固化的油墨,热成型应用和其中这些性能结合有用的其他应用的涂料是有用且必要的。

[0036] 本发明的可辐射和热固化的组合物可提供用于涂覆一起满足以下需要的可后成型膜的表面涂覆体系:

[0037] 1)通过常规方法简单施加至膜或膜复合物,

[0038] 2)通过加聚机制进行的热固化,其生成可使用合适的工具进行后形成的抗粘连涂膜,以及

[0039] 3)在形成的涂膜上通过辐射将表面涂层进行最终固化,所获得的涂层的牢固性能与通过常规表面涂覆已形成物件获得的那些相当。

[0040] 本发明还延及到本文定义的可固化到组合物用于双重固化应用、保形涂层、复合材料、三维(3D)应用、厚着色体系、热成型、可双重固化的油墨、可热成型的油墨和/或模塑应用的用途。

[0041] 本发明的可辐射固化的组合物可用于通过将基材、膜或箔模塑或热成型而制造成形制品的热成型或模塑工序中。例如,用本文定义的固化组合物涂覆基材、膜或箔,将其热成型,然后将热成型的制品暴露于光化辐射。

[0042] 本发明还延及到用本文定义的可固化的组合物印刷或涂覆的基材、膜或箔。

[0043] 本发明还提供一种涂覆的后成形膜,其由基材膜和至少一种由本文定义的表面涂料组合物形成的涂层组成。本发明进一步提供一种将该表面涂料组合物固化和进行后成形的组合方法。本发明的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)通过羟基官能的二环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)和任选的二羟基官能的化合物(A2)与二异氰酸酯基官能的化合物(A3)反应而形成。

[0044] 用于制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的化合物(A3)中的异氰酸酯基与化合物(A1)和任选的化合物(A2)中的羟基的当量比优选为1:1.1至1:2,更优选1:1.15至1:1.5,甚至更优选1:1.2至1:1.4。通常,异氰酸酯基与羟基的当量比表示将异氰酸酯基标准化为1时异氰酸酯基的物质当量与羟基的物质当量的比率。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)优选基本上不含异氰酸酯基,其表示氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)中的异氰酸酯基的量为至多0.015meq/g。

[0045] 本发明的包含游离羟基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)优选具有至少一个游离

羟基。

[0046] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)中的羟基可在可辐射固化的组合物固化过程中例如与另外的含异氰酸酯基的化合物(B)(例如多异氰酸酯(B1)或含异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2))反应。这尤其是当氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)用于双组分(2K)组合物时的情形。

[0047] 通常,双组分(2K)组合物在一个容器中包含具有可辐射固化的基团(例如(甲基)丙烯酸酯双键)和化学可交联基团(例如羟基)的第一组分。第二组分包含具有交联性基团(例如异氰酸酯基)的相应交联剂,并储存在第二容器中。在即将使用之前,将第一组分和第二组分混合以形成罐装混合物。在本发明的上下文中,将用于双组分组合物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)混合到第二组分(其为至少一种多异氰酸酯化合物(B))中。

[0048] 根据一个优选的实施方案,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的羟值为10-80mg KOH/g,优选15-80mg KOH/g,更优选20-70mg KOH/g固体物质。羟值(也称为IOH)以mg KOH/g表示。其通常通过用反应物衍生羟基官能团来测量。特别是其对应于具有与样品相同的羟基数的氢氧化钾质量mKOH与样品质量m的比。所以指示的羟值均按干物质(也称为固体物质)计。

[0049] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的数均分子量优选至少1500g/mol,优选至少2000g/mol,更优选至少2500g/mol。化合物(A)的数均分子量优选1500-20000g/mol,更优选2000-10000g/mol,进一步优选2500-5000g/mol。

[0050] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)可具有0.5-3.5、优选1-3.2、更优选1.5-3毫当量/g固体物质的烯键式不饱和基团。

[0051] 优选地,化合物(A)的数均分子量为1500-20000g/mol,羟值为10-80mg KOH/g,和烯键式不饱和基团的量为0.5-3.5毫当量/g固体物质。

[0052] 在一个实施方案中,用于制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)可以常规方式、通过将相应的二环氧化合物(A11a)与至少一种含有至少一个(甲基)丙烯酸酯基和至少一个羧酸官能团的化合物(A11b)优选地以1:0.9至1:1.1的近当常态比例反应而制备。此方法描述于US4284574中。

[0053] 二环氧化合物(A11a)为例如常规脂族、脂环族或芳族二环氧化合物。优选地,化合物(A1)包含至少一个脂族或芳族环。

[0054] 此类二环氧化合物(A11a)的实例包括二缩水甘油基醚或二-(β-甲基缩水甘油基)醚,其可在碱性条件下或在酸性催化剂存在下反应及后续的碱处理下,通过将具有两个醇羟基的化合物与表氯醇或β-甲基表氯醇反应获得。此类型的二缩水甘油基醚衍生自例如脂族醇,例如乙二醇,二甘醇或更高级的聚(氧化乙烯)二醇,丙烷-1,2-二醇或聚(氧化丙烯)二醇,丙烷-1,3-二醇,丁烷-1,4-二醇,聚(氧四亚甲基)二醇,戊烷-1,5-二醇,己烷-1,6-二醇。此类型的其他缩水甘油基醚衍生自脂环族醇,例如1,4-环己烷二甲醇,双(4-羟基环己基)甲烷,2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷或三环癸烷二甲醇。其他缩水甘油基醚也可以衍生自芳族醇,例如双酚A或F,间苯二酚,4-甲基邻苯二酚及其烷氧基化衍生物N,N-双-(2-羟乙基)苯胺和4,4'-双(2-羟乙基氨基)二苯甲烷。二环氧化合物(A11a)还包含环状环氧衍生物,例如双(2,3-环氧基环戊基)醚,2,3-环氧基环戊基缩水甘油基醚,1,2-双(2,3-环氧基环戊基氧基)乙烷。优选的二环氧化合物(A11a)为脂环族环氧化物化合物,例如来自1,4-环

己烷二甲醇、双(4-羟基环己基)甲烷、2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷或三环癸烷二甲醇的缩水甘油基醚。化合物(A11a)优选衍生自环脂族醇。最优选地,化合物(A11a)为氢化的双酚A二缩水甘油基醚(HBADGE)。

[0055] 包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基和至少一个羧酸官能基的化合物(A11b)的实例包括(甲基)丙烯酸,丙烯酸2-羧乙酯,羟基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与酸酐或二羧酸化合物的反应产物。羟基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的实例包括例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯,聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯,聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯,聚环氧烷单(甲基)丙烯酸酯,聚(ε-己内酯)单(甲基)丙烯酸酯,例如Tone®M100(Dow,USA),聚丙交酯单(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸2-羟丙酯,(甲基)丙烯酸4-羟丁酯,(甲基)丙烯酸3-羟基-2,2-二甲基丙酯,甲基丙烯酸3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基酯,甲基丙烯酸3-丙烯酰氧基-2-羟丙基酯,多元醇(例如三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,二季戊四醇,乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,二季戊四醇或其市售混合物)的羟基官能的单、二或四(甲基)丙烯酸酯。酸酐或二羧酸化合物包括邻苯二甲酸(酐),六氢邻苯二甲酸(酐),四氢邻苯二甲酸(酐),四氯邻苯二甲酸(酐),六氯邻苯二甲酸(酐),四溴邻苯二甲酸(酐),琥珀酸(酐),马来酸(酐),富马酸,衣康酸(酐),己二酸,癸二酸和草酸。化合物(A11b)优选为(甲基)丙烯酸或聚(ε-己内酯)单(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物。

[0056] 在另一个实施方案中,用于制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)是通过使双官能的羧酸官能的化合物(A12)与包含一个缩水甘油基基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A12b)(例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯)反应获得。合适的双官能的羧酸化合物包括脂族二羧酸化合物,例如富马酸,马来酸,六氢邻苯二甲酸或己二酸或芳族二酸化合物,例如对苯二甲酸或邻苯二甲酸。优选使用脂族二羧酸化合物。

[0057] 在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的制备中,环氧(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)可以被包含两个羟基但不包含烯键式不饱和双键的化合物(A2)部分替代。合适的化合物(A2)包括低分子量短链的(即含有2-20个碳原子)的脂族、芳脂族或脂环族二醇。二醇的实例为乙二醇,二甘醇,三甘醇,四甘醇,二丙二醇,三丙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,新戊二醇,2-乙基-2-丁基丙二醇,三甲基戊二醇,位置异构的二乙基辛二醇,1,3-丁二醇,环己二醇,1,4-环己烷二甲醇,1,6-己二醇,1,2-和1,4-环己二醇,氢化的双酚A(2,2-双(4-羟基环己基丙烷),2,2-二甲基-3-羟基丙酸(2,2-二甲基-3-羟丙基酯)。优选脂族二醇,非常特别优选脂环族二醇。同样优选的是较高分子量的脂族和脂环族多元醇,例如聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚碳酸酯多元醇或相应的杂化物。优选(环)脂族聚酯多元醇和/或(环)脂族聚碳酸酯多元醇,非常特别优选那些含有线性脂族二醇的聚酯,聚己内酯,聚丙交酯和/或聚碳酸酯多元醇。

[0058] 相对于(A1)+(A2)的总量,(A2)的量优选50wt%以下,更优选30wt%以下。相对于化合物(A1)和(A2)的总量,化合物(A1)的存在量优选至少50wt%。

[0059] 在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的制备中合适的二异氰酸酯化合物(A3)包括(环)脂族、芳脂族和芳族二异氰酸酯。可以使用的芳族二异氰酸酯的实例是1,4-二异氰酸根合苯(BDI),2,4-二异氰酸根合甲苯(甲苯二异氰酸酯(TDI)),1,1'-亚甲基双[4-异氰酸根合苯](MDI),二甲苯基二异氰酸酯(XDI),1,5-萘二异氰酸酯(NDI),甲苯胺二异氰酸酯

(TODI),四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)和对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)。可以在本发明的上下文中使用的多异氰酸酯的其他实例是三甲基1,6-六亚甲基二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸根二环已基甲烷,4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷,与2,4-二异氰酸基二苯基甲烷的工业混合物以及上述二异氰酸酯的更高同系物,2,4-二异氰酸根合甲苯及其与2,6-二异氰酸根合甲苯的技术混合物,以及3-异丙烯基-a,a′-二甲基苄基异氰酸酯(TMI)的共聚产物。脂族和脂环族二异氰酸酯的实例是1,6-二异氰酸根合己烷(HDI),1,1'-亚甲基双[4-异氰酸根合环己烷](H12MDI),5-异氰酸根合-1-异氰酸根合甲基-1,3,3-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0060] 在本发明的上下文中优选的是脂族和/或脂环族二异氰酸酯。特别优选脂族或脂环族二异氰酸酯,更特别是脂环族二异氰酸酯。特别优选的是1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)和/或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0061] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)可以在有或没有溶剂的情况下使用。由于其高粘度,优选用溶剂稀释氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)。可使用的有机溶剂的实例为二醇醚,例如二丙二醇二甲醚,乙二醇二甲醚;二醇醚酯,例如乙二醇单乙醚乙酸酯,乙二醇单丁醚乙酸酯,二乙二醇单丁醚乙酸酯,乙酸甲氧基丙酯;酯,例如乙酸丁酯,乙酸异丁酯,乙酸戊酯;酮,例如甲乙酮,甲基异丁基酮,二异丁基酮,环已酮,异佛尔酮;芳烃,例如二甲苯,Solvesso®100(沸程为155-185℃的芳烃混合物),Solvesso®150(沸程为182-202℃的芳烃混合物)和(环)脂族烃。

[0062] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)也可以包含至少一种自由基抑制剂。在氨基甲酸酯化步骤中使用的合适自由基抑制剂的例子包括酚类稳定剂,例如但不限于氢醌(HQ),甲基氢醌(THQ),叔丁基氢醌(TBHQ),二叔丁基氢醌(DTBHQ),氢醌单甲醚(MEHQ),2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)等。合适抑制剂的其他实例包括膦,如三苯基膦(TPP)和三壬基苯基亚磷酸酯(TNPP),吩噻嗪(PTZ),三苯基锑(TPS)及其任何混合物。所使用的抑制剂的总量通常为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的0-1wt%,优选0.005-0.5wt%,最优选0.01-0.1wt%。

[0063] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)还可包含至少一种催化剂,以促进异氰酸酯基和羟基之间的氨基甲酸酯化反应。例如,当使羟基官能的化合物(A1)和任选的化合物(A2)与二异氰酸酯化合物(A3)反应时,可以使用催化剂。催化剂可以是来自锡、铋、锆、锌的金属盐或其混合物。优选的催化剂为二月桂酸二丁基锡,羧酸锡,羧酸铋和羧酸铋/锌。胺催化剂也可以单独使用或与上述金属催化剂结合使用。合适的胺催化剂包括例如1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷(DABCO)。基于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)的总重量,催化剂的使用量可为例如0.005-0.5%(50-5000ppm)。

[0064] 优选地,异氰酸酯官能的化合物(B)包含含有至少1个游离异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。

[0065] 作为异氰酸酯官能的化合物(B),可以使用芳族、芳脂族、脂族和脂环族多异氰酸酯。异氰酸酯化合物(B)可以包括或不包括烯键式不饱和化合物。优选地,化合物(B)包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基。

[0066] 至少一种异氰酸酯化合物(B)涉及具有游离异氰酸酯基的化合物。含有游离异氰酸酯基的异氰酸酯化合物是,例如,任何具有脂族,环脂族、芳脂族和/或芳族键合的游离异

氰酸酯基的有机异氰酸酯。这种异氰酸酯是技术人员已知的并且在文献中有描述。

[0067] 所使用的(多)异氰酸酯优选是平均异氰酸酯官能度为0.5-5、优选1-4、最优选1.5-3的那些。

[0068] 这些(多)异氰酸酯化合物(B)可以包含或不包含烯键式不饱和双键。合适不含烯键式不饱和双键的(多)异氰酸酯化合物(B1)包括所谓的“漆料(涂料)多异氰酸酯”,例如基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI),1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷(IPDI)和/或双(异氰酸根合环己基)-甲烷的那些,以及这些含有缩二脲、脲基甲酸酯、氨基甲酸酯和/或异氰脲酸酯基的二异氰酸酯的已知衍生物,在它们制备之后从其中去除(优选通过蒸馏)过量的起始二异氰酸酯至残余含量小于0.5wt%。

[0069] 立体位阻多异氰酸酯也是合适的。其实例为1,1,6,6-四甲基-六亚甲基二异氰酸酯,1,5-二丁基-五甲基二异氰酸酯,对-或间-四甲基二甲苯基二异氰酸酯和相应的氢化同系物。

[0070] 原则上,二异氰酸酯可以常规方式与较高官能团的化合物反应,例如通过三聚或通过与水或多元醇如三羟甲基丙烷或甘油反应。

[0071] 除了或代替上述多异氰酸酯作为多异氰酸酯化合物,可以使用异氰酸酯改性的树脂,例如NCO-官能的(甲基)丙烯酸酯,聚氨酯,聚酯和/或环氧树脂。

[0072] 至少一种多异氰酸酯化合物(B1)可包括低聚多异氰酸酯,包括但不限于二聚体,例如1,6-六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯二聚体;三聚体,例如1,6-亚己基二异氰酸酯的缩二脲和异氰脲酸酯(Desmodur®N 3300,购自Covestro)和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯,以及聚合低聚物。也可以使用改性的多异氰酸酯,包括但不限于碳二酰亚胺和异氰酸酯二聚体及其混合物。优选的多异氰酸酯的实例是含有缩二脲、异氰脲酸酯和/或亚氨基恶二嗪二酮结构的那些。特别地,多异氰酸酯化合物(B1)可以是基于1,6-二异氰酸根合己烷和/或异佛尔酮二异氰酸酯的脂族、脂族/脂环族和/或脂环族单种或混合的三聚体。

[0073] 还可以使用上述与异氰酸酯反应性的烯键式不饱和化合物(例如羟基官能的(甲基)丙烯酸酯化合物)部分反应的多异氰酸酯化合物(B1),以形成含异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(B2)。

[0074] 用于此目的优选α,β-不饱和羧酸衍生物,例如丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,马来酸酯,富马酸酯,马来酰亚胺,丙烯酰胺以及乙烯基醚,丙烯基醚,烯丙基醚和含二环戊二烯基单元的化合物,其具有至少一个对异氰酸酯有反应性的基团;这些特别优选具有至少一个异氰酸酯反应性基团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。作为羟基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,可以考虑例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯,聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯,聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯,聚环氧烷单(甲基)丙烯酸酯,聚(ε-己内酯)单(甲基)丙烯酸酯,例如Tone®M100(Dow,USA),(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯,(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯,(甲基)丙烯酸3-羟基-2,2-二甲基丙酯,甲基丙烯酸3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙酯,甲基丙烯酸3-丙烯酰氧基-2-羟丙基,多元醇(例如三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,二季戊四醇,乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,二季戊四醇或其市售混合物)的羟基官能的单、二或四(甲基)丙烯酸酯。此外,单独地或与上述单体化合物组合的含异氰酸酯反应性低聚或聚合的不饱和丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基的化合物是合适的。与异氰酸酯

反应性烯键式不饱和化合物部分反应的多异氰酸酯化合物的例子为例如Ebecryl ® 4150,Ebecryl ®4250,Ebecryl ® 4396,Ebecryl®4397,Ebecryl®4510,Ebecryl®4765和Ebecryl®4141,均购自allnex。合适的化合物(B2)也描述于EP3184565中。

[0075] 任选地也可以使用与涂料技术领域技术人员已知的封闭剂部分反应的上述异氰酸酯(B)。可以提及的封闭剂的实例包括:醇,内酰胺,肟,丙二酸酯,乙酰乙酸烷基酯,三唑,酚,咪唑,吡唑和胺,例如丁酮肟,二异丙胺,1,2,4-三唑,二甲基-1,2,4-三唑,咪唑,丙二酸二乙酯,乙酸酯,丙酮肟,3,5-二甲基吡唑,ε-己内酰胺,N-叔丁基苄胺,环戊酮羧乙基酯或这些封闭剂的任何所需混合物。

[0076] 化合物(B)可以原样使用或用上述有机溶剂的一种稀释。

[0077] 所有上述异氰酸酯化合物(B1)和(B2)可以单独使用或以任何所需混合物使用。

[0078] 作为任选的组分(C),可以使用数均分子量为500-10000g/mol,优选700-4000g/mol的高分子量多元醇。

[0079] 如果存在,则组分(C)的存在量相对于组分(A)+(C)的重量为至多50wt%,优选小于50wt%,更优选小于40wt%,更优选小于30wt%。

[0080] 这些包括例如基于脂族、脂环族和/或芳族二羧酸与二醇的聚酯醇以及内酯基聚酯醇。聚醚醇也是合适的,其可通过环醚的聚合或通过烯化氧与起始剂分子的反应获得。羟基封端的聚碳酸酯也是合适的,其可通过二醇或内酯改性的二醇或双酚(例如双酚A)与光气或碳酸二酯(例如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯)反应获得。也可以使用羟基封端的聚酰胺醇和羟基封端的聚丙烯酸酯二醇。

[0081] 任选的组分(D)可以是带有至少一个官能基的一种或多种单体或聚合化合物。此基团在聚合(固化)过程中在光化辐射的作用下与烯键式不饱和化合物反应。优选在室温下为液体的那些。合适化合物的一些实例在下面给出。

[0082] 可辐射固化的组合物还可包含较低分子量的(甲基)丙烯酸酯化单体,例如(甲基)丙烯酸,丙烯酸β-羧乙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸正己酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸异辛酯,(甲基)丙烯酸正月桂酯,(甲基)丙烯酸辛/癸酯,(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯,壬基酚乙氧基化物单(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯,(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,3(4),8(9)-双-(羟甲基)-三环-[5.2.1.02’6]癸烷二(甲基)丙烯酸酯,二或三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,乙氧基化和/或丙氧基化新戊基甘油二(甲基)丙烯酸酯,异山梨酯二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物,双酚A二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或其丙氧基化衍生物,二-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,甘油三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物,季戊四醇三丙烯酸酯(PETIA)及其乙氧基化和/或丙氧基化衍生物,二季戊四醇五丙烯酸或六丙烯酸酯以及乙氧基化和/或其丙氧基化衍生物。

[0083] 可用于本发明的(甲基)丙烯酸酯化低聚物的实例包括氨基(甲基)丙烯酸酯低聚物,聚酯(甲基)丙烯酸酯,(聚)氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和环氧(甲基)丙烯酸酯。再优选

丙烯酸酯化形式。低聚物的分子量优选500-5000道尔顿。低聚物通常每个分子包含至少2个官能基。

[0084] 聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物是众所周知的。这些(甲基)丙烯酸酯化聚酯可以通过使含羟基的聚酯主链与(甲基)丙烯酸反应或通过使含羧基的聚酯主链与羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸2-羟乙酯,丙烯酸2-或3-羟丙酯等)或与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应得到。聚酯主链可以常规方式通过使至少一种多羟基醇(例如乙二醇,丙二醇,丁二醇,新戊二醇,己二醇,三羟甲基丙烷,双酚A,季戊四醇等)或/和其乙氧基化物和/或丙氧基化物与至少一种多元羧酸或其酸酐(例如己二酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,偏苯三酸等)缩合获得。通过使用不饱和化合物(例如富马酸,马来酸,衣康酸等)用于聚酯合成,可以获得在聚合物链上同时具有(甲基)丙烯酸和烯键式不饱和基的聚酯。另外,聚内酯和/或聚丙交酯可以用作聚酯主链。例如聚(ε-己内酯),聚丙交酯和/或聚(丙交酯,己内酯)可以任选地在一种或多种多羟基醇的存在下通过ε-己内酯和/或丙交酯的开环聚合来获得。优选的是商品名EBECRYL®450,EBECRYL®452,EBECRYL®657,EBECRYL®837,EBECRYL®895,EBECRYL®810,EBECRYL®830,EBECRYL®854 and EBECRYL®870的聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,均得自Allnex。

[0085] 聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物可通过将羟基官能的聚醚与(甲基)丙烯酸酯化制备。羟基官能的聚醚可通过使环状醚(如四氢呋喃,环氧乙烷和/或环氧丙烷)开环均聚或共聚获得,或者可通过使聚羟基醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷反应制备。

[0086] 聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物是已知的。它们可通过将羟基官能的聚碳酸酯与(甲基)丙烯酸酯化制备。

[0087] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可通过使二异氰酸酯和/或多异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯)与羟基官能的(甲基)丙烯酸酯反应制备。可以仅使用如上所述的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯,但是为了延长链,也可以添加单羟基或多羟基醇,例如上述用于合成聚酯、聚酯、聚醚或含羟基的聚碳酸酯的那些。最优选的是商品名EBECRYL®220,EBECRYL®2220,EBECRYL®1290,EBECRYL®1290N,EBECRYL®1291,EBECRYL®220,EBECRYL®270,EBECRYL®264,EBECRYL®294/25HD,EBECRYL®8254,EBECRYL®4680,EBECRYL®4513,EBECRYL®8465,EBECRYL®4654,EBECRYL®4666,EBECRYL®4738,EBECRYL®4740,EBECRYL®4883,EBECRYL®5129,EBECRYL®8210,EBECRYL®8602,EBECRYL®8415,EBECRYL®225的氨基甲酸酯丙烯酸酯,均得自Allnex。

[0088] 环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物是指环氧化物(优选聚环氧化物,即包含至少一个,优选至少两个环氧化物官能基的化合物)的(甲基)丙烯酸酯。环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物通常由(甲基)丙烯酸与环氧化物的反应获得。该环氧化物通常选自环氧化的烯烃,饱和或不饱和羧酸的缩水甘油基酯,芳族或脂族醇或多元醇的缩水甘油基醚和脂环族多环氧化物。优选的环氧化物是芳族和脂族二醇的二缩水甘油基醚和脂环族二环氧化合物,例如双酚A的二缩水甘油基醚,双酚F的二缩水甘油基醚,聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)的二缩水甘油基醚,聚环氧丙烷的二缩水甘油基醚,己二醇的二缩水甘油基醚,丁二醇的二缩水甘油基醚。

特别优选的是双酚A的二缩水甘油基醚。也可以使用环氧化的天然油或环氧化的苯酚-甲醛共聚物。天然油的实例包括大豆油,亚麻子油,紫苏油,鱼油,脱水蓖麻油,桐油,椰子油,玉米油,棉籽油,橄榄油,棕榈油,棕榈仁油,花生油,向日葵油,红花油,蓖麻油。合适的环氧丙烯酸酯的实例包括EBECRYL®600,EBECRYL®860,EBECRYL®3420,EBECRYL®608,EBECRYL®3608,EBECRYL®3702,EBECRYL®3701,EBECRYL®3700,均得自Allnex。

[0089] 任选地,可以将氨基(甲基)丙烯酸酯原样添加到本发明的组合物中。合适的氨基(甲基)丙烯酸酯的实例包括EBECRYL®7100,EBECRYL®80,EBECRYL®81,EBECRYL®83,EBECRYL®85,EBECRYL®LEO 10551,EBECRYL®LEO 10552和EBECRYL®LEO 10553,它们均可从Allnex获得。

[0090] 本发明的涂料组合物还可包含至少一种可在UV光下引发可辐射固化的聚合物组合物的聚合的光化学引发剂。光化学引发剂(也称为光引发剂)是可通过吸收光(通常是UV光)产生自由基的化合物。

[0091] 基于本发明的可辐射固化的组合物的总重量,可辐射固化的组合物中的光引发剂的量优选0.1-10wt%,更优选1-5wt%。本发明的可辐射固化的组合物还可包含0-5wt%的一种或多种本领域公知的光敏剂。或者,可以在不存在引发剂的情况下,特别是通过电子束,使组合物固化。合适的光引发剂的例子可为α-羟基酮,α-氨基酮,苯甲基二甲基缩酮,酰基膦,二苯甲酮衍生物,噻吨酮及其混合物,更优选选自α-羟基酮,二苯甲酮,酰基膦及其任何混合物,最优选地选自羟基酮,酰基膦及其任何混合物。

[0092] 本发明的涂料组合物还可任选地包含惰性或功能性树脂,颜料,炭黑,着色剂,填料,纳米颗粒和/或其他适合于改善配制的组合物在基材上的施用的添加剂,并且包括但不限于润湿剂,抗氧化剂,流动改性剂,增滑剂,阻燃剂,UV保护剂,增粘剂,流变改性剂,流平剂,润湿剂,增滑剂,稳定剂,金属填料,消泡剂,烷氧基硅烷,水及其混合物。在本发明的可辐射固化的组合物中颜料、炭黑、着色剂、惰性树脂、填料和/或添加剂的总量通常不超过60wt%,优选不超过40wt%。

[0093] 本发明的涂料组合物可以任选地包含至少一种颜料和/或至少一种消光剂。

[0094] 至少一种颜料可为无机颜料,并且选自氧化钛,氧化锌,氧化锑,碳酸钙,气相二氧化硅,氧化铝及其任何混合物。根据一个实施方案,至少一种颜料可为有机颜料,并且选自酸性和碱性染料颜料,重氮颜料,单偶氮颜料,酞菁颜料,炭黑,喹啶酮颜料金属效果颜料及其任何混合物。

[0095] 至少一种消光剂可以优选为无机消光剂,特别是无机氧化物消光剂。优选的消光剂选自SiO_2,Al_2O_3,$AlPO_4$,MgO,TiO_2,ZrO_2,Fe_2O_3及其混合物。氧化物可以是多种形式,包括胶凝,沉淀,发烟,胶体等。无机氧化物还可以包括天然矿物,加工/活化矿物,蒙脱石,绿坡缕石,膨润土,硅藻土,石英砂,石灰石,高岭土,球形粘土,滑石,叶蜡石,珍珠岩,硅酸钠,硅酸钠铝,硅酸镁,硅酸镁铝,二氧化硅水凝胶,硅胶,气相二氧化硅,沉淀二氧化硅,渗析二氧化硅,氧化铝沸石,分子筛,硅藻土,反相二氧化硅,漂白粘土及其混合物。

[0096] 本发明的涂料组合物还可包含用于促进羟基官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)与异氰酸酯官能的组分(B)之间的反应的催化剂。催化剂可以是来自锡、铋、锌的金属盐或其混合物。优选的催化剂是二月桂酸二丁基锡,羧酸锡,羧酸铋或羧酸铋/锌。胺催

化剂也可以单独使用或与上述金属催化剂组合使用。合适的胺催化剂包括例如1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷(DABCO)。基于化合物(A)、(B)以及任选地化合物(C)和(D)的总重量,催化剂的使用量可为例如0.005-1%(50-10000ppm)。

[0097] 可以在双重固化涂料组合物中使用的合适溶剂是对异氰酸酯基和双键(烯键式不饱和键)呈惰性的溶剂,例如酯,酮,醚,醚酯,烷烃或芳族溶剂。基于化合物(A)、(B)和任选的化合物(C)和(D)的总重量,可辐射固化的组合物中溶剂的量为0-80wt%,更优选5-70wt%,最优选10-60wt%。

[0098] 当制备本发明的涂料组合物时,可以将涂料组合物中的所有成分配制成单组分,尽管在这种情况下,该体系的适用期有限。然而,优选的配方类型是双组分体系,组分I包含成分(A)和任选的化合物(C)、(D),组分II包含化合物(B)。只要成分本身存储稳定,则各组分就存储稳定。两种组分在使用前以指定比例混合或通过所谓的双组分体系进行施加。一旦两包混合,则异氰酸酯基开始与羟基反应,导致缓慢,连续且不可逆的反应。可辐射固化的组合物的可使用的时间定义为"适用期"。具体的可辐射固化的组合物的适用期通常根据经验确定。通常,一旦准备使用的配制剂的初始粘度增加一倍,就达到适用期的终点。最终用户也可以根据需要使用双头喷枪来方便处理,在这种情况下,可以延长配制剂的适用期,并在喷涂后将两种组分混合。

[0099] 在本发明的可辐射固化的组合物中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A)和任选的羟基官能的化合物(C)与多异氰酸酯化合物(B)结合。化合物(B)中的异氰酸酯基与化合物(A)和任选的化合物(C)中的羟基的当量比为0.2:1至1.3:1,更优选0.5:1至1.2:1,甚至更优选0.7:1至1.15:1,最优选0.8:1至1.1:1。

[0100] 本发明的涂料体系优选是双重固化涂料组合物。"双重固化"是指可以通过两种固化机制例如热和辐射交联固化的组合物。这可以同时进行或交替进行。例如,可以从热固化开始到光化辐射固化结束。在另一种情况下,以光化辐射开始并以热固化结束可能是有利的。所使用的顺序由技术人员的常识确定。

[0101] 优选地,辐射固化通过暴露于高能辐射(即UV辐射)或日光(例如波长为172-750nm的光),或通过高能电子轰击(电子束70-300keV)来实现。可以使用各种类型的光化辐射,例如紫外(UV)辐射,伽马辐射和电子束。辐射固化的优选方式是紫外辐射。根据一个实施方案,UV辐射是UV-A,UV-B,UV-C和/或UV-V辐射。

[0102] 适用于光或UV光的辐射源的例子包括高压汞蒸气灯,汞蒸气可能已经通过掺杂其他元素(例如镓或铁)而被改性。也可以使用激光,脉冲灯(称为UV手电筒灯),卤素灯或准分子灯,高压或低压镓灯,汞灯,冷阴极管,氙气灯,黑灯,UV低能耗紫外光源(LED),UV激光器和闪光灯。

[0103] 灯可以固定安装,以使得待照射的材料借助机械设备而移动通过辐射源,或者灯可以移动,并且在固化过程中用于照射的材料不改变其位置。在UV固化的情况下,通常足以交联的辐射剂量在0.1-2000mJ/cm^{2}的范围内。

[0104] 在适当的情况下,辐照也可以在没有氧气的情况下进行,例如在惰性气体气氛或减少氧气的气氛下进行。合适的惰性气体优选氮气,二氧化碳,稀有气体或燃烧气体。辐照也可以在涂层覆盖有对辐射透明的介质的情况下进行。其实例为例如聚合物膜,玻璃或液体。

[0105] 本发明的可辐射固化的组合物可在不同种类的基材上获得具有令人满意的性能的涂层。本发明的可辐射固化的组合物可通过常规技术施加到各种基材的任何一种上,例如通过喷涂,辊涂,刮涂,流延,喷涂,刷涂,浸渍,浸涂,印刷或其他转移方法。优选地,本发明的可辐射固化的组合物可通过喷雾或辊涂来施加。合适的基材例如是木材,陶瓷,复合材料,金属,特别是用于金属丝,线圈,罐或容器涂层的金属,以及塑料,尤其是ABS,ABS/PC,AMMA,ASA,CA,CAB,EP,UF,CF,MF,MPF,PC,PF,PAN,PA,PE,HDPE,LDPE,LLDPE,UHMWPE,PET,PMMA,PP,PS,SB,PUR,PVC,RF,SAN,PBT,PPE,POM,PUR-RIM,SMC,BMC,PP-EPDM和UP(根据DIN 7728T1的缩写),纸张,皮革,纺织品,毛毡,玻璃,混凝土,玻璃增强的复合材料,无机粘结基材,例如木质水泥板和石棉水泥板,电子组件或矿物基材。还可以对由上述材料中的不同材料组成的基材或已经涂覆的基材进行涂漆。另一种可能性是仅将可辐射固化的组合物暂时施加到基材上,然后将其部分或完全固化,然后再次分离,以例如生产片,膜或箔,特别是塑料箔。可辐射固化的组合物可以用于车辆的涂料中,特别是汽车车身或附加部件的涂料中,优选以透明涂料的形式。

[0106] 固化本发明的可辐射固化的组合物的方法可以按照以下步骤进行:

[0107] 步骤1:优选在室温或在高温,优选最高80℃下,任选地也通过加热气体(例如空气)流,闪蒸出任选地添加的溶剂。可通过已知方法(例如红外或近红外辐射器)或通过以其他方式加热的烤箱来实现温度升高,

[0108] 步骤2:通过使含NCO的成分与异氰酸酯反应性化合物交联进行热固化,和

[0109] 步骤3:使用例如紫外(UV)辐射,伽玛射线或电子束等辐射源进行辐射固化

[0110] 热固化可以在高温下进行,但是最好在150℃以下。可以通过诸如红外或近红外辐射器之类的已知方法或通过以其他方式加热的烤箱来提高温度。当后固化完成时,在涂覆的制品进行进一步处理之前可以进行冷却阶段。

[0111] 对于一般的双重固化应用,辐射固化和热固化可以顺序或同时进行。辐射固化或热固化都可能首先发生。在一个实施方案中,将首先对本发明的可辐射固化的组合物进行辐射(如UV辐射),然后进行第二阶段的固化,其中将对先前经过辐射(如UV辐射)固化的可辐射固化的组合物进行热固化(通常用于3D零件)。

[0112] 在根据本发明的另一个优选实施方案中,两步固化方法是首先借助强制干燥(循环空气或IR)使本发明涂料组合物中的异氰酸酯和羟基反应,再将热固化涂料组合物通过辐射源(如UV光)进行下游聚合而实现。此固化顺序允许中间处理用于热成型和高压成型涂膜、模内装饰(IMD)、模内贴膜(IMF)、模内贴标(IML)和模内涂层(IMC)的涂覆制品。

[0113] 用于在本发明的热成型的涂层应用中使用的涂料组合物的基材膜必须具有以上全部的必需热成型性。因此原则上热塑性聚合物是适合的,特别是聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,热塑性聚氨酯,聚酯,聚醚,聚烯烃,聚酰胺,不同聚合物的共聚物和不同聚合物的混合物。

[0114] 热塑性聚氨基甲酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和PMMA的改性变体,乙二醇改性的聚对苯二甲酸酯(PETG),聚碳酸酯,丙烯基苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)和这些聚合物的混合物是特别合适的。

[0115] 基材膜优选以厚度为50-5000μm,优选200-2000μm的膜形式使用。基材层的聚合物可任选地包含添加剂,例如稳定剂,填充剂例如纤维,和着色剂。

[0116] 在基材膜的背面(即在未涂覆涂料组合物的表面)上,可任选地施加热成型的粘合剂层。因此取决于该工序,现有合适的熔融粘合剂或辐射固化性粘合剂。另外可将同为热成型的保护膜施加到粘合剂层的表面上。

[0117] 该膜可以任选地另外涂覆有热塑性表面涂层,例如粘合剂底漆,生色和/或生效基底漆。本发明的涂料组合物然后不直接施加到膜上,而是施加到已经通过常规方法施加并干燥的热塑性表面涂层上。

[0118] 本发明还涉及一种固化表面涂料组合物和后形成本发明的涂料组合物的组合方法。

[0119] 本发明的涂料组合物首先通过常规方法施加到基材膜(膜)上,如刀涂,辊涂,喷涂或印刷。施加的层厚度(固化前)通常为0.5-5000μm,优选5-1000μm,特别优选10-200μm。当使用溶剂时,在施加后通过常规方法将其除去。之后是其中引发热加聚反应的第一固化步骤。由于涂料组合物中的化合物(A)和(B)以及任选的化合物(C)和(D)的确定功能性,因此形成抗粘连涂层。

[0120] 可任选地在第一固化步骤前或后将热成型的保护膜施加到涂覆的表面上,特别是当所使用的基材膜在面对涂覆表面的表面上具有粘合剂层时。

[0121] 在第一固化步骤之后,可任选地将涂膜卷起,而涂层不粘附到基材膜的背面。然而,也可将涂膜切成一定尺寸,并且将切片单独或成堆地进一步处理。

[0122] 在第一固化步骤之后,或任选地在卷起之后,可通过热成型将涂膜制成所需的最终形式。这可以根据常规方法,例如深拉,真空成型,压制,吹塑。另外,涂膜可以任选地以加热状态用于涂覆物件。可以任选地将粘合剂层作为增粘剂插入到膜和待涂覆的物件之间。

[0123] 在形成步骤之后,最终通过光化辐射照射使涂膜的涂层固化。辐射固化优选通过用如上所述的辐射源高能辐射的作用进行。

[0124] 在最终固化前或后,可以通过可任选地使用填充的聚合物(例如热塑性塑料)或反应性聚合物(例如双组分聚氨基甲酸酯体系)对其背面喷涂或涂布泡沫而改性所形成的涂膜。任选地,粘合剂层可以用作增粘剂。

[0125] 形成的涂膜或由其制造的模塑体原则上可以与未涂覆膜或形成后涂覆膜相同的方式使用。特别地,可将透明或部分透明的形成涂膜用于制造电子设备的屏幕、指示器或显示器。其可进一步作为例如具有部分凸起或凹下区域的标签或标志,例如,例如机动车的车牌,以及制造信用卡或其他使用三维结构作为安全特征的卡片。此外,其可取代压花金属,例如用于高品质包装。

[0126] 背面已被喷涂或有泡沫涂布于背面的模塑体原则上可同样作为适当形成的涂覆或未涂覆的塑料部件。尤其是当塑料组件由于其功能需要高品质表面涂层的有利性能(外观,抗性,对刮擦和磨耗的牢固性),但是为了成本而后续涂覆表面时,则可有利地使用本发明的模塑体。此应用尤其是小型电子设备的外壳,例如移动电话或电话,剃须刀和计算机,特别是暴露于特定压力的便携式设备。该模塑体有利地用于机动车辆或飞机结构中,特别是机动车辆的附加零件或车身零件。

[0127] 本发明现在在以下实施例中更详细地说明,其绝不旨在受到限制。

实施例

[0128] 实验数据

[0129] 材料清单:

[0130] ABS:丙烯腈丁二烯苯乙烯,Magnum 3616,Dow

[0131] PC:聚碳酸酯,Lexan 9030,Sabic.

[0132] ABS/PC:Bayblend T85,Bayer

[0133] AA:丙烯酸,单体,BASF

[0134] Veralite®200:基于PETG(乙二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯)的热成型塑料板,IPB

[0135] Eponex®1510,氢化的双酚A二缩水甘油基醚,Hexion

[0136] BAC:乙酸丁酯,溶剂,Celanese.

[0137] IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯,Evonik

[0138] HDI:六亚甲基二异氰酸酯,Covestro

[0139] Desmodur®N 3300:脂族多异氰酸酯(HDI三聚体),Covestro

[0140] PETIA:季戊四醇三丙烯酸酯,allnex.

[0141] Eternacoll®PH100:共聚碳酸酯二醇,UBE

[0142] Eternacoll®PH200D:共聚碳酸酯二醇,UBE

[0143] Eternacoll®PH300D:共聚碳酸酯二醇,UBE

[0144] EBECRYL®1200:丙烯酸酯官能的丙烯酸树脂,allnex.

[0145] EBECRYL®4510:异氰酸酯官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯,allnex.

[0146] BHT:丁基化羟基甲苯,稳定剂,Innochem.

[0147] MeHQ:对苯二酚单甲醚,稳定剂,Innochem.

[0148] Hycat OA:催化剂,Dimension Technology Chemical Systems,Inc.

[0149] PTZ:吩噻嗪,Allessa

[0150] Valikat ZB8:PU催化剂,Umicore.

[0151] Additol®CPK:1-羟基-环已基苯基-酮,光引发剂,Allnex.

[0152] DBTL:二月桂酸二丁基锡,催化剂,Vesta Intracon.

[0153] Modaflow®9200:丙烯酸流动改性剂,不添加硅氧烷,Allnex.

[0154] Tegowet®270,聚醚硅氧烷共聚物,Evonik

[0155] Syloid MX 309:二氧化硅消光剂,Grace

[0156] Acematt OK 520:蜡处理过的二氧化硅消光剂,Evonik

[0157] Lanco™ PP 1362 D:改性的聚丙烯蜡,Lubrizol

[0158] 测量根据以下标准进行:

[0159] 羟值(IOH,mg KOH/g)使用以下方法测量。此“OH数”方法涵盖通过电位滴定法自动化定量羟基的程序。羟值定义为中和由1克树脂制备的全乙酰化衍生物的水解产物所需的氢氧化钾的毫克数。步骤1-乙酰化步骤:将全部羟基官能团在75℃下用乙酸氯进行乙酰化。步骤2-水解步骤:将过量乙酸氯以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的水溶液水解。步骤3-滴定步

骤:将形成的酸官能基用0.5N KOH溶液滴定。

[0160] 树脂的粘度根据DIN EN ISO 3219,25 1/s,23℃,用锥板式流变仪MCR100(Paar-Physica)在固定剪切速率下测量。

[0161] 数均分子量(Mn)通过常规凝胶渗透色谱法(GPC),用得自Polymer Laboratories的EasyCal聚苯乙烯标准物(分子量范围:200-400.000g/mol)测量。将样品溶于(1.0%wt/wt)含有0.5%甲苯作为流速标记物的四氢呋喃(THF)中。通过配有3个PLGel Mixed-D LS聚苯乙烯二乙烯基苯GPC色谱柱(300 x 7.5mm x 5μm)的液相色谱(Merck-Hitachi L7100)进行分析。将样品的组分在溶液中基于其分子大小通过GPC色谱柱分离,并以折射率检测器检测。由Polymer Laboratories Cirrus GPC软件收集数据和处理。

[0162] 制备本发明的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)

[0163] 步骤1:制备环氧丙烯酸酯(A1):将363.5g Eponex® 1510、0.48g BHT和0.36g Hycat OA装入配有搅拌器、加液漏斗和温度计的反应烧瓶中。将此混合物在95℃下加热。在加料漏斗中填充120.4g AA、0.48g MeHQ和0.36g Hycat OA的混合物,在2小时的时间内将其滴加到反应烧瓶中,以使反应烧瓶的温度不超过105℃。在添加全部AA之后,将反应混合物在110℃下进一步搅拌直至酸值低于1mg KOH/g并且环氧值低于0.27%。

[0164] 步骤2-制备氨基甲酸酯丙烯酸酯(A):将步骤1中制备的环氧丙烯酸酯(A1)冷却至60℃,并加入396g BAC,0.2g Valikat ZB8和0.15g PTZ并搅拌15分钟。然后将107.5g的HDI分成三份加入,继而将反应混合物进一步反应,直到达到不超过0.1%的特定异氰酸酯含量。产物的羟值为50mg KOH/g固体,在25℃下测得的粘度为1450mPa.s,数均分子量为2940g/mol。

[0165] 实施例2:与实施例1类似,但使用IPDI代替HDI。

[0166] 实施例3-5,与实施例1类似,但HDI和环氧丙烯酸酯(A1)之间的比率不同,从而得到数均分子量不同的的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0167] 实施例6和7与实施例1相似,但分别使用20wt%和50wt%的聚碳酸酯二醇(Eternacoll PH100),以及分别80wt%和50wt%的环氧丙烯酸酯。

[0168] 用于制备合成实施例1-7的试剂的类型和量总结于表1中。

[0169] 表1:

[0170]

		Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7
步骤 1	环氧丙烯酸酯 (A1)	486.3	486.3	486.3	486.3	486.3	486.3	486.3
步骤 2	BAC	396.0	418.6	400.8	404.0	388.1	486.6	758.1
	Valikat ZB8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Eternacoll PH 100						121.6	486.3
	HDI	107.5		114.7	119.5	95.6	121.7	164.3
	IPDI		141.4					
	羟值(mg KOH/g 固体物质)	50	48	43	37	68	47	45
	25℃ 粘度 mPa	1450	1820	2350	3100	850	1400	1550
	数均分子量(g/mol)	2940	2935	3510	3940	2420	3445	3845
	双键含量 (meq/g 固体物质)	2.82	2.67	2.79	2.76	2.88	2.29	1.47
	物理干燥	是	是	是	是	否	否	否

[0171] 在比较例1和2中,本发明的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯分别用聚碳酸酯二醇化合

物Eternacoll PH200D和Eternacoll PH300D交换。Eternacoll PH200D和Eternacoll PH300D不包含丙烯酸酯官能团,其数均分子量分别为2000和3000g/mol,羟值分别为58和39mg KOH/g。

[0172] 比较例3为EBECRYL®1200,其为以45%重量的BAC提供的丙烯酸酯官能的丙烯酸树脂,数均分子量为6420g/mol,固体物质的羟值为200mg KOH/g。EBECRYL®1200是物理干燥的。

[0173] 比较例4是步骤1的环氧丙烯酸酯(A1),用BAC稀释,不与二异氰酸酯进一步反应,数均分子量为815g/mol。

[0174] 在比较例5中,将环氧丙烯酸酯(A1)与HDI反应,且数均分子量为1815g/mol。

[0175] 用于制备合成比较例4-5的试剂的类型和量总结于表2中。

[0176] 表2

[0177]

		Comp Ex 4	Comp Ex 5
步骤 1	环氧丙烯酸酯 (A1)	486.3	486.3
步骤 2	乙酸丁酯	324.4	372.1
	Valikat ZB8	0.2	0.2
	六亚甲基二异氰酸酯	-	71.7
	羟值(mg KOH/g 固体物质)	186	98
	25℃ 粘度 mPa	300	88
	数均 Mw (g/mol)	815	1815
	双键含量 (meq/g 固体物质)	3.44	3
	物理干燥	否	否

[0178] 制备异氰酸酯官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)

[0179] 合成实施例8:将371g PETIA、429g Desmodur N3300、200g BAC和100ppm PTZ一起装入配有机械搅拌器、冷凝器和气体进出口的反应烧瓶中。将反应物在室温下在空气气氛中搅拌,然后加热至60℃并保持18小时。该产物在25℃下的粘度为1600mPa.s,异氰酸酯含量为6.2%。

[0180] 取EBECRYL®4510作为第二异氰酸酯官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯。EBECRYL®4510在23℃的粘度为20000mPa.s,异氰酸酯含量为7%。

[0181] 树脂评估

[0182] 制备可辐射固化的组合物-2K组合物

[0183] 使用表3、4和5中概述的化合物的量和类型制备本发明的可辐射固化的组合物F1至F10和比较可辐射固化的组合物Comp F1至F6。

[0184] 表3:配方实施例F1-F6

[0185]

		Ex F1	Ex F2	Ex F3	Ex F4	Ex F5	Ex F6
量(克)							
组分 I	合成例 1	76.9					
	合成例 2		78.2				
	合成例 3			80.8		82.4	
	合成例 4				83.5		
	合成例 5						70.8
	BAC	5	5	5	5	5	5
	DBTL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Modaflow ®9200	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Tegowet® 270	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Additol® CPK	3	3	3	3	3	3
组分 II	合成例 8	23.1	21.8	19.2	16.5		29.2
	EBECRYL 4510					17.6	
	BAC					5	

[0186] 表4:配方实施例F7-F10

[0187]

		Ex F7	Ex F8	Ex F9	Ex F10
量(克)					
组分 I	合成例 3			62.6	37.4
	合成例 6	78.2			
	合成例 7		80.8		
	Eternacoll PH200D/BAC (60/40)			15.7	37.4
	BAC	5	5	5	5
	DBTL	0.02	0.02	0.02	0.02
	Modaflow ®9200	0.5	0.5	0.5	0.5
	Tegowet® 270	0.8	0.8	0.8	0.8
	Additol® CPK	3	3	3	3
组分 II	合成例 8	21.8	19.2	21.7	25.2

[0188] 在配方实施例9和10中,添加额外的多元醇化合物C,其为二官能基聚碳酸酯二醇(Eternacoll PH200D)。

[0189] 表5:比较配方实施例F1-F6

[0190]

		Comp F1	Comp F2	Comp F3	Comp F4	Comp F5	Comp F6
量(克)							
组分 I	Eternacoll PH200D/BAC (60/40)	69.7					
	Eternacol PH300D/BAC (60/40)		63.6				
	EBECRYL 1200			42.1	80		
	比较例 4					61.4	
	比较例 5						33.6
	BAC	5	5	5	5	5	5
	DBTL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Modaflow ®9200	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Tegowet® 270	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Additol® CPK	3	3	3	3	3	3
组分 II	合成例 8	30.3	36.4	57.9	20	38.6	66.4

[0191] 评估可辐射固化的组合物的性能

[0192] 用上述可辐射固化的组合物制备膜。使用棒涂机将涂层施加到基材上。闪蒸出溶剂,并在通气炉中于80℃进行热处理30分钟。溶剂闪蒸后的目标涂层厚度为15μm。在热处理步骤之后,立即评估涂层的触干性和抗粘连性。

[0193] 在室温下保存一周后,在Veralite 200基材上评估热成型。

[0194] 在80℃的通气烤箱中热处理和之后使用120Watt/cm^2汞灯在UV光下以2 x 5m/min的固化速度固化的基材上,测试其他性能(膜外观,粘附性,耐磨性,耐刮擦性,耐水解性,抗护手霜和防晒乳性)。在测试前,将基材在室温下存储1周。使用的基材为PC、ABS、ABS/PC。所有得到的膜在烘箱前后及在UV固化之后均表现出无缺陷的良好的透明层面。

[0195] 根据以下方法评估可辐射固化的组合物的性能:

[0196] 溶剂蒸发后和固化前的发粘性(tackiness)和膜粘着(sticking):在PC膜上涂布干燥涂层厚度为15μm的膜,并在烘箱中于80℃热处理30分钟。以手指压在膜表面顶部来评估发粘性。将结果以1-5级记录:0=潮湿/1=非常发粘/2=发粘/3=轻微发粘/4=无尘指纹/5=不发粘。5级对应于不发粘,此时表面上未出现可见标记。另外,在将2片膜彼此接触并分离后评估膜粘着性。将结果以0-3级记录:0=非常强的粘着/1=强的粘着/2=轻微粘着/3=无粘着。

[0197] 抗粘连性(blocking resistance):在PC膜上涂布干燥涂层厚度为15μm的膜,并在烘箱中于80℃热处理30分钟。在冷却及储存固化样品之后,将表面以其涂层侧面对面置于45℃的烤箱中2小时,且对直径为6cm的表面施加1kg压力,将抗粘连性评分以0-5级记录:5=无粘连,无缺陷/4=少量粘连但无缺陷/3=少量缺陷/2=大量缺陷/1=无法分开。

[0198] 热成型性:在Veralite 200基材上涂布干燥涂层厚度为15μm的膜,并在烘箱中于80℃热处理30分钟。在冷却及在室温储存基材之后,在热成型机(真空成型机725FLB)中使用模具(直径为4.5cm,和对应分别约150%、250%和300%的最大伸长率的高度分别为3、5和8cm的巨大圆筒)测试基材的热成型性。在膜被热成型之后评估涂层的层面,以1-5评级:5-无缺陷,4-少量小裂痕,3-大量小裂痕,2-大裂痕且在伸长率最大区有涂层脱层,1-大裂痕及在全部模塑区域均有脱层。

[0199] 膜外观(透明性):在不同的层面上评估涂层的透明性。将结果目视评分并以1-5记录:5=完全透明;4=非常轻微的雾状;3=轻微雾状;2=雾状;1=不透明。高值(5)有望给涂覆物件提供最佳外观和功能。

[0200] 粘附性(划格胶带):使用根据ISO 2409的交叉切割测试评估在ABS、PC和ABS/PC上的粘附性。使用刀片在涂层中切割5条～1cm长且间隔～1mm的切痕,然后在垂直方向切割5条类似的切痕。使用稳固压在交叉切割涂层上的胶带(Scotch®)且快速移除而测量粘附性;将由于粘附性损失造成的对涂层交叉切割表面的损坏以0-5级表示,5=最佳。确保涂层与基材之间有强固的永久粘结需要高粘附性。

[0201] 抗护手霜和防晒乳性:根据VW PV 3964评估涂层的抗护手霜和防晒乳性。将防晒乳和护手霜涂布在绷带上且置于涂层上。将样品置于80℃的通气烤箱中24小时,将绷带移除,并用纸巾擦去残留的护手霜/防晒乳。在评估之前,将样品在室温静置至少4小时。在测试后评估涂层的目视损坏和划格法粘附性。当涂层没有损坏并且在测试前后达到相同水平的粘附性时,通过测试。

[0202] 抗水解性:根据VW TL 226评估涂层的抗水解性。将涂布在塑料基材上的涂层放入湿度箱中,在90℃,95%相对湿度历时72h。在湿度测试后评估涂层的目视损坏和划格法粘附性。当涂层没有损坏并且在测试前后达到相同水平的粘附性时,通过测试。

[0203] 抗污性:将产品(Z)放在涂层上一定的时间(Y),并盖上玻璃盖以防止风干。在时间(Y)之后,用经溶剂(S)或水/肥皂溶液湿透的纸巾将产品(Z)去除。然后如下使用1至5级测定抗污性及记分(5:无目视污渍,4:非常淡的污渍,3中等污渍,2:强的污渍,1:非常强的污渍)。测试以下产品(也称为家庭污渍标记物质)

[0204] 表6

[0205]

Z	Y	S
黑色马克笔(Artline 70 N)	5分钟	IPA
曙红	16小时	H_2O/清洁剂
异必妥碘	16小时	H_2O/清洁剂
乙醇/水(50/50)	24小时	干擦
红酒	24小时	H_2O/清洁剂
咖啡	24小时	H_2O/清洁剂
NH3(10%)	24小时	H_2O
芥末	24小时	H_2O/清洁剂

[0206] 耐磨性(Taber雾值):根据ASTM D1044用Taber雾值评估涂层的耐磨性。在PC上测量初始涂层雾值。然后将试样放置在磨损测试仪上。将500克负载置于砂轮CS-10F的顶部,并按指定转数旋转。进行最终雾值测量,并将其与初始值进行比较。目视判断磨损,并按照测试方法D003以磨损和未磨损试样之间的雾值百分比的差进行定量。雾值差百分数越小,则涂层越抗磨损。

[0207] 耐刮擦性(PC上的钢丝绒):此测试通过用钢丝绒刮擦涂层5个来回(双擦)来进行。将结果目视评分并以1-5级记录:5=无刮伤,4=非常轻的刮伤,3=中等刮伤,2=强的刮伤,1=非常强的刮伤。预期高值(5)给涂覆物件提供对抗任何劣化的最佳保护。

[0208] 该热固化的涂层的性能示于表7和8中。

[0209] 表7

[0210]

组合物	Ex F1	Ex F2	ExF3	Ex F4	Ex F5	Ex F6	Ex F7	Ex F8	Ex F9	Ex F10

不发粘/指纹	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
膜粘着	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1
抗粘连性										
45℃	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5
热成型										
8cm(伸长率>300%)	4	4	5	5	5	2	5	3	4	3
5cm(伸长率200%	5	5	5	5	5	3	5	4	5	4
3cm(伸长率150%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0211] 表8

[0212]

组合物	Comp F1	Comp F2	Comp F3	Comp F4	Comp F5	Comp F6
无胶粘/ 指纹	5	5	5	5	5	2
膜粘着	3	3	3	3	3	1
抗粘连性						
45℃	5	4	5	5	5	2
热成型						
8cm (伸长率> 300 %)	2	5	1	1	1	1
5cm (伸长率 200 %	4	5	1	1	1	1
3cm (伸长率 150 %)	5	5	1	1	2	1

[0213] 我们可以得出结论,本发明的涂层具有良好的抗粘连性和良好至优异的热成型性。基于具有200mg KOH/g(固体)的高羟基值的EBECRYL 1200的比较例F3和F4具有非常差的热成型性。比较例F5和F6也具有差的热成型性。这些涂层基于比较合成实施例4和5,其还具有分别为186和98mg KOH/g(固体)的高羟基值以及分别为815g/mol和1815g/mol的相对低的数均分子量。

[0214] UV固化的涂料的性能示于表9和表10中:

[0215]

表 9

组合物		Ex F1	Ex F2	Ex F3	Ex F4	Ex F5	Ex F6	Ex F7	Ex F8	Ex F9	Ex F10
粘附性	-										
PC 片	膜外观	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS/PC	膜外观	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS	膜外观	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
抗护手霜性	-										
PC 片	目视损坏	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS	目视损坏	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5
抗防晒乳性	-										
PC 片	目视损坏	无	无	无	无	无	无	无	有	无	有
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS	目视损坏	无	无	无	无	无	无	无	有	无	有
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐水解性	-										
PC 片	目视损坏	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
磨损											
抗刮擦性 (钢丝绒，5 次双擦)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
磨损 (Taber 雾值)	100 次循环	5.4	NA	6.5	6.2	7.2	6.1	6.3	5.3	7.5	10.3
	300 次循环	9.5	NA	11.8	10.9	11.5	10.4	12.0	9.9	12.5	14.4

[0216] 表10

[0217]

组合物		Comp F1	Comp F2	Comp F3	Comp F4	Comp F5	Comp F6
粘附性	-						
PC 片	膜外观	5	5	5	5	5	5
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS/PC	膜外观	5	5	5	5	5	5
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	0	5	5
黑色 ABS	膜外观	5	5	5	5	5	5
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5
抗护手霜性	-						
PC 片	目视损坏	无	无	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	5	5	5	5	5	5
黑色 ABS	目视损坏	有	无	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	4	5	5	5	5	5
抗防晒乳性	-						
PC 片	目视损坏	有	有	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	NA	NA	5	5	5	5
黑色 ABS	目视损坏	有	有	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	NA	NA	5	5	5	5
耐水解性	-						
PC 片	目视损坏	无	无	无	无	无	无
	粘附性(划格胶带)	5	5	0	0	5	5
磨损							
抗刮擦性 (钢丝绒, 5 次双擦)		3	3	4	3	3	3
磨损 (Taber 雾值)	100 次循环	5.6	NA	5.2	5	5.2	5.1
	300 次循环	10.8	NA	8.7	9	9.3	10.1

[0218] 因此,本发明的实施例1-10表明对不同塑料基材的优异粘附性,中等至良好的耐刮擦性和耐磨性,并且通过了通常用于汽车内部的所有具有挑战性的耐化学性测试,即:抗水解性、抗护手霜和防晒乳性。ExF9和F10表明,当组分(C)存在于组合物中时保持了热成型性能,但是当使用大量的(C)(ExF10)时,一些性能降低。

[0219] 基于聚碳酸酯二醇Eternacoll PH200D和Eternacoll PH 300D的比较配方实施例F1和F2在抗防晒乳测试中失败。基于EBECRYL 1200的比较例F3和F4在水解试验中失去粘附性。

[0220] 评估用热及用UV固化的配方实施例F3和仅以UV固化的F11,F12的对典型家庭污渍的抗性。

[0221] 用棒式涂布机在白色的Leneta纸上涂布10μm干燥的涂层。在通气烤箱中在80℃对F11和F12进行将溶剂闪蒸5分钟之后,或在80℃对F3进行溶剂闪蒸及热处理30分钟之后,使用120Watt/cm^2汞灯在UV光下将涂层以2x5m/min的固化速度固化。在测试前将基材在室温存储1周。

[0222] 表11

[0223]

		Ex F3	Ex F11	Ex F12
量(克)				
组分 I	合成例 3	80.8	100	100
	BAC	5	5	5
	DBTL	0.02		
	Syloid MX 309			5
	Acematt OK 520			3
	Lanco™ PP 1362 D			2
	Modaflow ®9200	0.5	0.5	0.5
	Additol® CPK	3	3	3
组分 II	合成例 8	19.2	0	0
光泽 20 °		85.6	81.1	-
光泽 60 °		92.9	93.8	18.4
光泽 85°		-	-	34
	芥末	5	5	5
	曙红 2%	5	5	5
	咖啡	5	5	5
	异必妥碘	5	5	5
	NH10%	5	5	5
	乙醇 50%	5	5	5
	N70 黑色马克笔	5	4	3

[0224] 表11的数据表明,由双重固化配方F3和仅用UV固化的配方F11制备的涂料均具有优异的耐污染性和耐化学性。另外,当将消光剂加入F12时保持良好的耐污染性。