

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103080252 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201080068942. 3

C08G 18/67(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 07

C08G 18/78(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09D 133/06(2006. 01)

2013. 03. 04

C09D 133/14(2006. 01)

C08F 290/06(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/047974 2010. 09. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02012/033483 EN 2012. 03. 15

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 谢访敏宏 畑中秀之

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C09D 175/16(2006. 01)

C08J 7/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

可固化树脂组合物和使用它制造的多层层合

物

(57) 摘要

本发明涉及一种多层层合物，所述多层层合物包括基板和树脂层。所述基板在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层。所述树脂层形成于所述丙烯酸抗磨蚀涂层上并且包括可固化树脂组合物的聚合产物。所述可固化树脂组合物包括在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯、在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的（甲基）丙烯酸酯、在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯以及光引发剂。

1. 一种多层层合物，包含：

基板，在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层；和

树脂层，形成于所述丙烯酸抗磨蚀涂层上；其中

所述树脂层包含可固化树脂组合物的聚合产物，所述树脂组合物包括：

(i) 在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯；

(ii) 在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯；

(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及

(iv) 光引发剂。

2. 根据权利要求1所述的多层层合物，其中所述树脂层进一步包含(v)作为填料的二氧化硅纳米粒子。

3. 根据权利要求1或2所述的多层层合物，其中所述基板包含(甲基)丙烯酸树脂层和/或聚碳酸酯层。

4. 根据权利要求1至3中任一权利要求所述的多层层合物，其中所述聚异氰酸酯(iii)为缩二脲聚异氰酸酯。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的多层层合物，其中在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯(i)与在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的所述(甲基)丙烯酸酯为相同分子。

6. 根据权利要求1至5中任一权利要求所述的多层层合物，其中包含所述可固化树脂组合物的所述聚合产物的所述树脂层是通过在所述可固化树脂组合物的所述丙烯酸抗磨蚀涂层上进行辐射固化和热固化而形成于所述丙烯酸抗磨蚀涂层上。

7. 一种制造多层层合物的方法，包括以下步骤：

制备在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板；

制备包括以下成分的可固化树脂组合物：

(i) 在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯；

(ii) 在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯；

(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及

(iv) 光引发剂；

将所述可固化树脂组合物施加到所述丙烯酸抗磨蚀涂层上；

使所述可固化树脂组合物辐射固化；以及

使所述可固化树脂组合物热固化。

8. 一种制造多层层合物的方法，包括以下步骤：

制备在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板；

制备包括以下成分的可固化树脂组合物：

(i) 在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯；

(ii) 在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯；

(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；

(iv) 作为填料的二氧化硅纳米粒子；以及

(v) 光引发剂；

将所述可固化树脂组合物施加到所述丙烯酸抗磨蚀涂层上；

使所述可固化树脂组合物辐射固化；以及
使所述可固化树脂组合物热固化。

9. 一种可固化树脂组合物，包含：

- (i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯；
- (ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯；
- (iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及
- (iv) 光引发剂。

10. 根据权利要求 9 所述的可固化树脂组合物，其中所述可固化树脂组合物进一步包含 (v) 作为填料的二氧化硅纳米粒子。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的可固化树脂组合物，其中所述聚异氰酸酯 (iii) 为缩二脲聚异氰酸酯。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中 (i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯与 (ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯为相同分子。

可固化树脂组合物和使用它制造的多层层合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对具有抗磨蚀涂层的基板显示极佳粘着性的可固化树脂组合物以及使用它制造的多层层合物。

背景技术

[0002] 主要由甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 构成的 (甲基) 丙烯酸树脂薄片具有极佳清晰度、耐候性、机械强度，并且可容易地加工。因此，它们用于诸多领域，例如光学物品、照明器材、布告板以及建筑材料。特别是考虑到它们非常均衡的光学性能，这些 (甲基) 丙烯酸树脂薄片尤其用作移动电话、便携式游戏系统等等的屏幕保护罩。另一方面，(甲基) 丙烯酸树脂缺乏足够的耐磨性和表面硬度，并且因此 (甲基) 丙烯酸树脂薄片当用作保护罩时一般在表面上具有抗磨蚀涂层。常规上已被广泛使用的抗磨蚀涂层的一个实例为丙烯酸抗磨蚀涂层，其中通过热固化或辐射固化来固化包含多官能 (甲基) 丙烯酸酯的可聚合组合物。

[0003] 另一方面，按照常规，用于填充印刷层的 UV 可固化树脂一般形成于透明树脂薄片的背侧，或换句话讲，形成于粘着粘合剂薄片 (PSA 薄片) 的一侧。然而，近年来，在透明树脂薄片的最外侧表面上形成粗糙度等等。

[0004] 日本未审查专利申请号 2004-010728 描述了一种“UV 可固化组合物”，它具有极佳的耐磨性并且可以形成对基材具有极佳粘着性的固化涂层，所述组合物包括光引发剂和 UV 可固化氨基甲酸酯 - (甲基) 丙烯酸酯低聚物，后者是通过使异氰酸酯化合物、羟基改性的聚有机硅氧烷和含羟基的多官能 (甲基) 丙烯酸酯化合物反应来获得。

[0005] 日本未审查专利申请号 2009-214546 描述了一种“具有通过将三维固化树脂层层合到透明树脂薄片的顶部而形成的精细装饰图案的树脂薄片”。

发明内容

[0006] 需要还具有以下项的多层层合物：粘着在抗磨蚀涂层顶部的树脂层以及对抗磨蚀涂层具有极佳粘着性的可固化树脂组合物，优选的是具有填充抗磨蚀涂层上的形貌特征的能力的可固化树脂组合物，或优选的是能够在抗磨蚀涂层的最外侧表面上形成精细三维结构的可固化树脂组合物。

[0007] 根据本发明的一个方面，提供一种多层层合物，其包括在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板以及形成于所述丙烯酸抗磨蚀涂层上的树脂层，其中所述树脂层包含包括以下成分的可固化树脂组合物的聚合产物：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的 (甲基) 丙烯酸酯；(ii) 在分子中具有两个或更多个 (甲基) 丙烯酰基的 (甲基) 丙烯酸酯；(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及 (iv) 光引发剂。

[0008] 根据本发明的另一方面，提供一种多层层合物，其中树脂层还包括 (v) 二氧化硅纳米粒子 (填料)。

[0009] 另外，根据本发明的另一方面，提供一种制造多层层合物的方法，包括以下步骤：制备在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板；制备包括以下成分的可固化树脂组

合物：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯；(ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯；(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及(iv) 光引发剂；将可固化树脂组合物施加到丙烯酸抗磨蚀涂层上；使可固化树脂组合物辐射固化；以及使可固化树脂组合物热固化。

[0010] 另外，根据本发明的另一方面，提供一种制造多层次合物的方法，包括以下步骤：制备在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板；制备包括以下成分的可固化树脂组合物：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯；(ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯；(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；(iv) 二氧化硅纳米粒子（填料）。以及(v) 光引发剂；将可固化树脂组合物施加到丙烯酸抗磨蚀涂层上；使可固化树脂组合物辐射固化；以及使可固化树脂组合物热固化。

[0011] 另外，根据本发明的另一方面，提供一种可固化树脂组合物，包括以下成分：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯；(ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯；(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯；以及(iv) 光引发剂。

[0012] 另外，根据本发明的另一方面，提供一种可固化树脂组合物，其中上述可固化树脂组合物还包括(v) 二氧化硅纳米粒子（填料）。

[0013] 本发明的多层次合物在丙烯酸抗磨蚀涂层与树脂层之间具有极佳粘着性。因此，树脂层在弯曲或加工或被损坏时将不容易与基板分离。另外，可以使树脂层相对较厚（即从约 10 到 100 μm ）。因此，多层次合物将具有在所填充的基板上具有形貌特征（例如具有从约 1 到 50 μm 的高度）的表面或在基板上具有精细三维结构的表面。

[0014] 另外，当本发明的多层次合物含有二氧化硅纳米粒子（填料）时，因为可以获得树脂层的足够的表面耐刮擦性，所以它可以进一步用作具有极佳表面硬度的结构材料层。

[0015] 通过使用本发明的可固化树脂组合物，可以形成对丙烯酸抗磨蚀涂层具有极佳粘着性的树脂层。此外，当包括二氧化硅纳米粒子（填料）时，可以形成同时具有足够表面硬度的树脂层。另外，通过使用可固化树脂组合物，可以填充薄膜基板上的精细不平坦表面或可以在基板上形成精细三维结构。

[0016] 应注意，以上描述不应理解为公开本发明的所有实施例和益处。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明的一方面的多层次合物的截面视图。

[0018] 图 2 为示出根据本发明的一方面的多层次合物、图像显示装置或光学构件以及在彼此之间用作图像显示装置或光学构件的保护膜的粘合剂层的简化截面视图。

[0019] 图 3 为示出在表面上具有精细三维结构并且具有抗反射特征的树脂层的本发明一方面的多层次合物的截面视图。

[0020] 图 4 为示出在树脂层的表面上出于装饰目的所形成的精细凹槽的本发明的一方面的多层次合物的截面视图。

具体实施方式

[0021] 以下给出用于说明本发明的代表性实施例的目的的详细解释,但这些实施例不应理解为限制本发明。

[0022] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酰基((meth)acryl)”、“(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)”以及“(甲基)丙烯酰基((meth)acryloyl)”分别包括丙烯酰基(acryl)和甲基丙烯酰基(methacryl)、丙烯酸酯(acrylate)和甲基丙烯酸酯(methacrylate)以及丙烯酰基(acryloyl)和甲基丙烯酰基(methacryloyl)。

[0023] 本发明的多层次合物包括具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板以及提供于所述丙烯酸抗磨蚀涂层上的树脂层。因为树脂层粘着于丙烯酸抗磨蚀涂层,所以在弯曲或加工时树脂层将不容易从基板上剥离或分离。此外,多层次合物中包括二氧化硅纳米粒子(填料)为多层次合物提供令人满意的表面硬度。

[0024] 基板可以具有任何构型,例如薄膜、薄片、面板或其它模制产品。基板是由表面上可以提供丙烯酸抗磨蚀涂层的材料制成,它的实例包括(甲基)丙烯酸树脂(例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、聚碳酸酯、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚苯乙烯、聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)、玻璃、陶瓷、金属以及它们的组合。具有极佳硬度和/或强度的用于多层次合物的基板为可优选的,例如(甲基)丙烯酸树脂、聚碳酸酯、玻璃、陶瓷或金属。对于需要透明度的应用,(甲基)丙烯酸树脂、聚碳酸酯或玻璃尤为可取。基板本身可以为由一个或多个层形成的结构(例如层合物薄片),并且此类层的实例包括(甲基)丙烯酸树脂层、聚碳酸酯层等等。当使用聚碳酸酯薄膜或薄片作为基板时,为了增加硬度而在一侧或两侧上提供(甲基)丙烯酸树脂层为有益的。

[0025] 提供于基板表面上的丙烯酸抗磨蚀涂层为由具有以下成分的可聚合组合物形成的层:作为它的主要成分的多官能(甲基)丙烯酸酯和光或热引发剂;其它可聚合单体,例如硅改性的丙烯酸酯;稀释单体;无机成分,例如硅胶、颜料、金属氧化物等等;并且视需要可能添加其它添加剂。常规上使用的丙烯酸抗磨蚀涂层的厚度为约1μm或更厚、或约5μm或更厚以及约30μm或更薄、或10μm或更薄。丙烯酸抗磨蚀涂层是例如通过将可聚合组合物施加到基板上并且接着施加热或辐射以使可聚合组合物固化而形成。在当基板为薄膜、薄片、面板等时的情况下,丙烯酸抗磨蚀涂层可以提供于基板的仅一侧或两侧上。当丙烯酸抗磨蚀涂层提供于基板的两侧上时,抗磨蚀涂层的材料和/或厚度可以相同或不同。

[0026] 此类具有丙烯酸抗磨蚀涂层的市售基板的实例包括(甲基)丙烯酸树脂基板,例如ACRYLITE® MR-200(由三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)制造)、SUMIPEX® E MR(由住友化学株式会社(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)制造)、SUMIELEC® II(由住友化学株式会社制造)、Delaglas™ HAS(旭化成株式会社(Asahi Kasei Corporation))等等;以及聚碳酸酯/(甲基)丙烯酸树脂复合板,例如SUMIELEC® CW06(由住友化学株式会社制造)等等。

[0027] 树脂层提供于丙烯酸抗磨蚀涂层上并且由可固化树脂组合物的聚合产物形成。可固化树脂组合物包括以下成分:(i)在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯;(ii)在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯;(iii)在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯;以及(iv)光引发剂。此外,树脂层的可固化树脂组合物的聚合产物视需要可以包括二氧化硅纳米粒子(填料)。

[0028] 在辐射和/或热固化(辐射固化为优选的)时,(i)在分子中具有一个或多个羟基

的(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酰基部分与成分(ii)的(甲基)丙烯酸酯以及其它可聚合成分聚合,形成聚合物链。在热固化时羟基与异氰酸酯基反应,形成氨基甲酸酯键。在分子中具有一个或多个羟基的(甲基)丙烯酸酯的实例包括例如具有2到8个碳原子的(甲基)丙烯酸羟烷酯,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯等等;自二醇化合物(例如乙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等)与含羧基的不饱和单体(例如(甲基)丙烯酸等)的酯化反应所获得的含羟基的(甲基)丙烯酸酯;通过使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与酸(例如乙酸、丙酸、对叔丁基苯甲酸、脂肪酸等)或单胺(例如烷基胺等)反应所获得的含羟基的(甲基)丙烯酸酯;双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯;以及它们的组合。在上述(甲基)丙烯酸酯中,那些具有小分子量的(甲基)丙烯酸酯也可以同时充当稀释剂。特别是可以有利地使用双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯,因为它展现了极低的固化收缩率和极佳的粘着性。

[0029] 在辐射固化和/或热固化(辐射固化为优选的)时,(ii)在分子中具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯发生聚合,形成聚合物链中的交联部分,此与树脂层的性质(例如表面硬度、强度、薄膜(film/membrane)可形成性等等)有关。(甲基)丙烯酸酯的实例包括例如双官能丙烯酸酯,例如聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、丙氧基化双酚A二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化2-甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙烯酸丙酯、丙氧基化乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯等等;双官能甲基丙烯酸酯,例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁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、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲基丙烯酸二羟甲酯、乙氧基化聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯等等;三官能丙烯酸酯,例如乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等等;三官能甲基丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等等;具有四个或更多个丙烯酰基的丙烯酸酯,例如乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等等。在上述(甲基)丙烯酸酯中,那些具有低收缩率和环结构的(甲基)丙烯酸酯尤其可用,因为它们起到增加树脂层的粘着性和/或强度的作用。此类(甲基)丙烯酸酯的实例包括例如双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯等等。

[0030] 另外,(i)(甲基)丙烯酸酯成分和(ii)(甲基)丙烯酸酯成分可以为相同的分子。具体地讲,可以使用在分子中具有一个或多个羟基和两个或更多个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯作为成分(i)和(ii)。此类(甲基)丙烯酸酯的实例包括例如具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的化合物,例如三甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基

乙烷(甲基)丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基酯、双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯等等；具有三个或更多个(甲基)丙烯酰基的化合物，例如四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯等等；具有四个或更多个(甲基)丙烯酰基的化合物，例如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等等。

[0031] (iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯的分子中的异氰酸酯基与成分(i)的羟基在热固化时或随时间推移反应，形成氨基甲酸酯键。另外，异氰酸酯基可以形成三聚异氰脲酸酯键。虽然不希望受任何理论限制，但可以设想成分(iii)的异氰酸酯基也将与可以存在于丙烯酸抗磨蚀涂层表面上的官能团(即羟基、甲酸基等)反应，以改善树脂层对抗磨蚀涂层的粘着性。

[0032] 此类聚异氰酸酯的实例包括已知的用作氨基甲酸酯化合物的原料的聚异氰酸酯化合物，例如脂肪族、环脂族或芳香族聚异氰酸酯化合物。当用于光学应用中时，脂肪族或环脂族聚异氰酸酯尤其可用。

[0033] 脂肪族聚异氰酸酯化合物一般包括具有1到20个、或6到10个碳原子的直链或支链饱和烃基。饱和烃基可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括例如衍生自异佛乐酮、环己烷等的具有单价或更高价数的基团。脂肪族聚异氰酸酯化合物的具体实例包括1,4,8-三异氰酸酯基辛烷、1,6,11-三异氰酸酯基十一烷、1,8-二异氰酸酯基-4-异氰酸酯基甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸酯基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸酯基-5-异氰酸酯基甲基辛烷等等。

[0034] 环脂族聚异氰酸酯化合物一般包括具有3到20个、或6到10个碳原子的饱和或不饱和环脂族烃基。可以存在两个或更多个环脂族烃基并且可以形成稠合环，或可以存在两个或更多个环脂族烃基并且可以通过亚甲基键合在一起。环脂族烃基可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括具有4到12个、或6到10个碳原子的直链或支链烷基、具有4到12个碳原子的直链或支链亚烷基等等。环脂族聚异氰酸酯化合物的具体实例包括1,3,5-三异氰酸酯基环己烷、1,3,5-三(异氰酸酯基甲基)环己烷、2-(3-异氰酸酯基丙基)-2,5-二(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷、2-(3-异氰酸酯基丙基)-2,6-二(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷、3-(3-异氰酸酯基丙基)-2,5-二(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷、5-(2-异氰酸酯基乙基)-2-(异氰酸酯基甲基)-3-(3-异氰酸酯基丙基)双环[2.2.1]庚烷、6-(2-异氰酸酯基乙基)-2-(异氰酸酯基甲基)-3-(3-异氰酸酯基丙基)双环[2.2.1]庚烷、5-(2-异氰酸酯基乙基)-2-(异氰酸酯基甲基)-2-(3-异氰酸酯基丙基)双环[2.2.1]庚烷、6-(2-异氰酸酯基乙基)-2-(异氰酸酯基甲基)-2-(3-异氰酸酯基丙基)双环[2.2.1]庚烷等等。

[0035] 芳香族聚异氰酸酯化合物的芳香环一般为苯或萘。可以存在两个或更多个芳香环并且在这些情况下芳香环可以为共价键合的或通过具有2到20个、或6到12个碳原子的直链或支链亚烷基等键合。芳香环可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括例如具有2到20个、或6到12个碳原子的直链或支链烷基、具有2到20个碳原子的直链或支链亚烷基等等。芳香族聚异氰酸酯化合物的具体实例包括三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸酯基苯、2,4,6-三异氰酸酯基甲苯、4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5''-四异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸酯基甲基苯等等。

[0036] 另外，脂肪族、环脂族或芳香族二异氰酸酯化合物以及上述脂肪族、环脂族或芳香

族聚异氰酸酯化合物的变体（例如通过多羟基化合物、脲基甲酸酯、噁二嗪三酮、脲二酮等等的氨基甲酸酯化反应所获得的缩二脲、异氰脲酸酯、加合物）可以用作成分 (iii) 的聚异氰酸酯。其中，可以有利地使用缩二脲和异氰脲酸酯（尤其缩二脲），因为它们表现极佳的树脂层对丙烯酸抗磨蚀涂层的粘着性。

[0037] 构成上述变体的脂肪族二异氰酸酯化合物一般包括具有 1 到 20 个、或 6 到 10 个碳原子的直链或支链饱和烃基。饱和烃基可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括例如衍生自异佛乐酮、亚甲基双环己烷等等的具有单价或更高价数的基团；羧基；等等。脂肪族二异氰酸酯化合物的具体实例包括例如二异氰酸三亚甲酯、二异氰酸四亚甲酯、二异氰酸五亚甲酯、二异氰酸六亚甲酯、二异氰酸 1,2- 亚丙酯、二异氰酸 1,2- 亚丁酯、二异氰酸 2,3- 亚丁酯、二异氰酸 1,3- 亚丁酯、2,4,4- 三甲基二异氰酸六亚甲酯或 2,2,4- 三甲基二异氰酸六亚甲酯、赖氨酸二异氰酸酯等等。

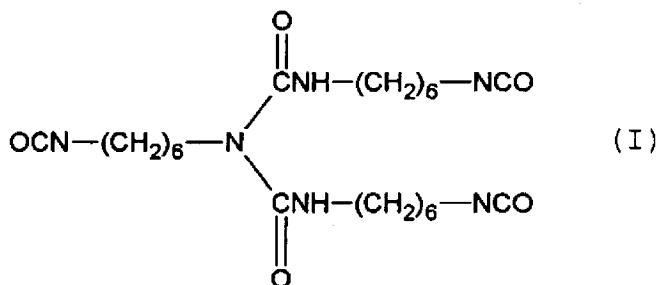
[0038] 构成上述变体的环脂族二异氰酸酯化合物一般包括具有 3 到 20 个、或 6 到 10 个碳原子的直链或支链饱和烃基。可以存在两个或更多个环脂族烃基，并且在这些情况下，环脂族烃基可以通过具有 1 到 12 个、或 6 到 10 个碳原子的直链或支链亚烷基等键合。环脂族烃基可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括例如具有 4 到 12 个、或 6 到 10 个碳原子的直链或支链烷基等等。环脂族二异氰酸酯化合物的具体实例包括例如 1,3- 环戊烷二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 双（异氰酸酯基甲基）-3,3,5- 三甲基环己烷、4,4' - 亚甲基双（异氰酸环己基酯）、2,4- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 双（异氰酸酯基甲基）环己烷、1,4- 双（异氰酸酯基甲基）环己烷、降冰片烷二异氰酸酯（也称为 2,5(2,6)- 双（异氰酸酯基甲基）双环 [2.2.1] 庚烷）、异佛乐酮二异氰酸酯等等。

[0039] 构成上述变体的芳香族二异氰酸酯化合物的芳香环一般为苯或萘。可以存在两个或更多个芳香环，并且在这些情况下芳香环可以为共价键合的或通过具有 1 到 20 个、或 2 到 12 个碳原子和氧原子的直链或支链亚烷基等键合。芳香环可以被一个、两个或更多个取代基取代。此类取代基的实例包括例如具有 2 到 20 个、或 6 到 12 个碳原子的直链或支链烷基、氨基等。芳香族二异氰酸酯化合物的具体实例包括例如二异氰酸间亚苯酯、二异氰酸对亚苯酯、二异氰酸 4,4' - 联苯酯、二异氰酸 1,5- 萘酯、4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸 2,4- 苯亚甲酯、二异氰酸 2,6- 苯亚甲酯、4,4' - 二苯基醚二异氰酸酯、二异氰酸 1,3- 亚二甲苯酯、二异氰酸 1,4- 亚二甲苯酯、二异氰酸 1,3- 亚二甲苯酯与二异氰酸 1,4- 亚二甲苯酯的混合物、 ω , ω' - 二异氰酸酯基 -1,4- 二乙基苯、1,3- 双 (1- 异氰酸酯基 -1- 甲基乙基) 苯、1,4- 双 (1- 异氰酸酯基 -1- 甲基乙基) 苯、1,3- 双 (1- 异氰酸酯基 -1- 甲基乙基) 苯与 1,4- 双 (1- 异氰酸酯基 -1- 甲基乙基) 苯的混合物等等。

[0040] 缩二脲的具体实例包括例如以下式 (I) 显示的那些缩二脲。

[0041]

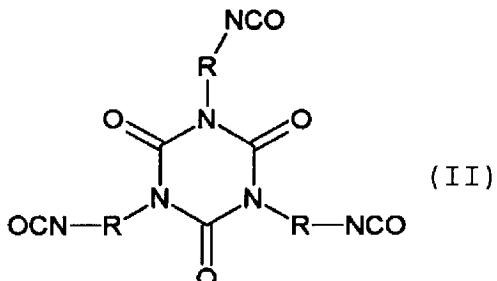
式 1



[0042] 异氰脲酸酯的具体实例包括例如以下式 (II) 显示的那些异氰脲酸酯。

[0043]

式 2



[0044] (其中 R 为具有 2 到 20 个、或 2 到 10 个碳原子的直链或支链烷基, 例如乙基、丁基或己基等。)

[0045] (v) 二氧化硅纳米粒子 (填料) 可以是煅制二氧化硅、胶态二氧化硅或非晶形二氧化硅。属于上述二氧化硅纳米粒子 (填料) 范围内的常规市售二氧化硅为 Aerosil R-972 和 Aerosil R-812 (可购自德固赛 (Degussa)) ; IPA-ST、IPA-ST-L、IPA-ST-ZL、MEK-ST、MEK-ST-L 以及 MEK-ST-ZL (可购自日产化学 (Nissan Chemical)) ; 以及 CAB-O-SIL® TS-610 (可购自卡巴特 (Cabot))。

[0046] 树脂层包括以反应性成分的重量计 1 重量% 或更多、或 5 重量% 或更多以及 50 重量% 或更少、或 20 重量% 或更少的二氧化硅纳米粒子 (填料)。二氧化硅纳米粒子 (填料) 的粒度为约 1 到 500nm。

[0047] 为了提高分散性, 可以使用已经用反应性甲硅烷基 (例如二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、烷基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷等等) 作表面处理的二氧化硅纳米粒子 (填料)。

[0048] 诱导 (甲基) 丙烯酸酯的自由基聚合反应的常规化合物可以用作 (iv) 光引发剂。此类光引发剂包括例如苯甲基二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苯甲基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁-1-酮、1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮、双酰基膦氧化物、酰基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、2,6-二甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、苯甲酰基二乙氧基膦氧化物、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、安息香烷基醚 (即安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、正丁基安息香醚等等)、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、对叔丁基三氯苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、苯甲基、苯甲酰基、苯乙酮、二苯甲酮、噻吨酮 (2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二乙基

噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮)、二苯并环庚酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、苯亚甲基丙酮、二乙酰基、 α , α -二氯-4-苯氧基苯乙酮、四甲基秋兰姆二硫化物、 α , α '-偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、甲基甲酸苯甲酰酯、2,2'-二乙氧基苯乙酮、酰肟酯、氯化苯乙酮、羟基苯乙酮、苯乙酮二乙基缩酮、4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯丙酮、苯基乙醛酸甲基、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、对二甲氨基苯甲酸甲酯、2,2'-双(邻氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、10-丁基-2-氯吖啶、樟脑醍、3-酮香豆素、蒽醍(即蒽醍、2-乙基蒽醍、 α -氯蒽醍、2-叔丁基蒽醍等等)、二氢苊、4,4'-二甲氧基苯甲基、4,4'-二氯苯甲基等等。这些化合物可以单独、两者或更多者组合或与敏化剂组合使用。在常规上,光引发剂的用量是以可固化树脂组合物的质量计,并且为约0.01质量%或更多、或约0.1质量%或更多以及约10质量%或更少、或约5质量%或更少。

[0049] 可固化树脂组合物视需要可以包括稀释单体。可固化树脂组合物的粘度可以通过包括稀释单体而降低。在需要无溶剂组合物的应用中,稀释单体可以代替溶剂使用。各种稀释单体均可以使用,只要树脂层的物理性质在固化后不会显著受损即可。此类稀释单体的实例包括例如苯乙烯化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、被取代的苯乙烯等等;乙烯基化合物,例如乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等等;(甲基)丙烯酰胺化合物,例如(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺等等;(甲基)丙烯酸酯化合物,例如(甲基)丙烯酸辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸异辛酯等等;(甲基)丙烯腈;马来酸酐、马来酰亚胺以及它们的衍生物;衣康酸、(甲基)丙烯酸;它们的组合;等等。其中,一般可以使用(甲基)丙烯酸酯化合物,因为它们的反应性以及其它性质与可固化树脂组合物的其它成分的反应性以及其它性质类似,并且那些具有低收缩率以及环结构的(甲基)丙烯酸酯化合物为优选的,因为它们使树脂层的粘着性和/或强度增加。此类(甲基)丙烯酸酯化合物的实例包括(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯等等。

[0050] 可固化树脂组合物视需要可以包括溶剂。溶剂优选地相对于单体为惰性的,对反应不具有有害影响并且容易从树脂层中去除。优选的是,溶剂在一般对它进行使用的温度下为液体。此类溶剂的实例包括例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丙基酮、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等等。

[0051] 可固化树脂组合物视需要可以包括另外的添加剂。添加剂的实例包括例如有机填料或不同于二氧化硅纳米粒子(填料)的无机填料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂以及它们的组合。这些添加剂可以按为了获得所需效果所必需的范围内的量进行混合。

[0052] 可固化树脂组合物的羟基当量重量是以可固化树脂组合物减去溶剂的固体含量

质量计，并且一般为约 0.1mol/kg 或更多、约 0.2mol/kg 或更多、或约 0.3mol/kg 或更多以及约 5mol/kg 或更少、约 3mol/kg 或更少、或约 2mol/kg 或更少。可固化树脂组合物的异氰酸酯基当量重量是以可固化树脂组合物减去溶剂的固体含量质量计，并且一般为约 0.02mol/kg 或更多、约 0.05mol/kg 或更多、或约 0.1mol/kg 或更多以及约 2.0mol/kg 或更少、约 1.5mol/kg 或更少、或约 1.0mol/kg 或更少。异氰酸酯基当量重量与羟基当量重量的比率一般为每一羟基当量重量异氰酸酯基当量重量为约 0.05 当量重量或更多、约 0.1 当量重量或更多、或约 0.2 当量重量或更多以及约 5.0 当量重量或更少、约 3.0 当量重量或更少、或约 2.0 当量重量或更少。树脂层可以通过将羟基当量重量、异氰酸酯基当量重量以及它们的比率设定为上述值而完全地粘着于丙烯酸抗磨蚀涂层。视应用而定，通过使用其中异氰酸酯基不大大地超出羟基的组合物有可能抑制或防止以下情况：未反应的聚异氰酸酯化合物脱离树脂层并且迁移到其它区域，在使用期间与水分反应并且产生二氧化碳（脱气），并且由于与水分反应产生胺而使树脂层变黄。

[0053] 藉由将成分 (i) 到 (iv)（必要时）与 (v)（根据需要）混合来制备可固化树脂组合物。可以根据需要根据要混合的成分的量和性质选择混合方法，例如机械搅拌、振荡等。

[0054] 具体地讲，分散有二氧化硅纳米粒子（填料）的 UV 可固化单体液体混合物可以如下制备：首先，将以下成分充分混合：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯、(ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯、稀释剂单体以及 (iv) 光引发剂；接着，添加 (v) 二氧化硅纳米粒子（填料）；并且接着在确认二氧化硅纳米粒子（填料）已充分分散后添加 (iii) 聚异氰酸酯。

[0055] 可以使用如上文所讨论获得的可固化树脂组合物来制造多层次合物。制造多层次合物的方法包括以下步骤：制备在至少一个表面上具有丙烯酸抗磨蚀涂层的基板；制备包括以下成分的可固化树脂组合物：(i) 在分子中具有一个或多个羟基的（甲基）丙烯酸酯，(ii) 在分子中具有两个或更多个（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯，(iii) 在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯，以及 (iv) 光引发剂，或还包括 (v) 二氧化硅纳米粒子（填料）的可固化树脂组合物；将可固化树脂组合物施加到丙烯酸抗磨蚀涂层上；使可固化树脂组合物辐射固化；以及使可固化树脂组合物热固化。

[0056] 在将可固化树脂组合物施加于丙烯酸抗磨蚀涂层上的步骤以及在此之前的步骤中，在可固化树脂组合物中存在包含在成分 (i) 和 (ii) 中的未反应的（甲基）丙烯酰基、包含在成分 (i) 中的未反应的羟基以及包含在成分 (iii) 中的未反应的异氰酸酯基。在使可固化树脂组合物辐射固化的步骤中，归因于辐射固化光引发剂将产生自由基，并且因此（甲基）丙烯酰基将发生聚合，并且将形成至少部分固化的树脂层。在使可固化树脂组合物热固化的步骤中，羟基和异氰酸酯基将反应并且形成氨基甲酸酯键，并且同时树脂层将粘着到丙烯酸抗磨蚀涂层上。因此，通过使位于丙烯酸抗磨蚀涂层上的可固化树脂组合物辐射固化和热固化，获得可固化树脂组合物的聚合产物，并且形成以下状态：位于丙烯酸抗磨蚀涂层上的包括这种聚合产物的树脂层粘着到抗磨蚀涂层上。当可固化树脂组合物中包括 (v) 二氧化硅纳米粒子（填料）时，因为粒度为纳米级的，所以树脂层的清晰度可以得以维持，并且可以获得它的达到铅笔硬度 3H 或更硬的表面硬度。

[0057] 以此方式产生的多层次合物的一个实施例的截面视图在图 1 中示出。多层次合物 10 具有位于基板 20 上的丙烯酸抗磨蚀涂层 30，并且由可固化树脂组合物形成的树脂层 40

粘着于丙烯酸抗磨蚀涂层 30 上。

[0058] 可以使用已知方法将可固化树脂组合物施加于基板的丙烯酸抗磨蚀涂层上, 这些方法包括例如浇铸、刮棒涂布、丝网印刷、旋涂等等。通常使用光谱分布在 200 到 400nm 波长范围内的 UV 灯来进行辐射固化。此类 UV 灯的实例包括例如低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、微波诱导的汞灯等等。也可以使用电子束来进行辐射固化。本领域的技术人员可以将可固化树脂组合物的成分、混合量以及施加量(涂层厚度)考虑在内视需要调节辐射条件。可以在惰性氛围(即氮气、氩气等)下进行辐射固化, 以便促进自由基聚合。将基板的抗热性考虑在内, 一般在约 20°C 或高于 20°C、或约 40°C 或高于 40°C 以及约 90°C 或低于 90°C、或约 120°C 或低于 120°C 下进行热固化。热固化的持续时间一般为约 1 小时或更长、或约 12 小时或更长以及约 2 天或更短、或 5 天或更短, 但也可以持续进行 1 周或更长的时间。热固化可以在辐射固化之前和 / 或之后并且通过在辐射固化时将大气温度设定为上述热固化温度来进行, 辐射固化和热固化可以同时进行。以此方式形成的树脂层厚度一般为约 2 μm 或更厚、或约 10 μm 或更厚以及约 50 μm 或更薄、或约 100 μm 或更薄。

[0059] 举例来说, 在当归因于原料的性质形成氨基甲酸酯键的反应进行不充分的情况下, 可以使用催化剂来促进反应。当在低温下形成氨基甲酸酯键时, 此类催化剂可以得以有效使用。合适的催化剂的实例包括例如有机锡化合物, 例如月桂酸二丁基锡、辛酸二丁基锡、二甲醇二丁基锡等等; 胺化合物, 例如三乙胺、二乙醇胺、二甲基丁基乙醇胺等等; 等等。除这些之外, 也可以使用钛化合物、铝化合物、锆化合物等等。可以根据原料的类型和量视需要调节催化剂的用量, 但一般是以可固化树脂组合物的质量计并且为约 0.01 质量% 或更多、或约 0.1 质量% 或更多以及约 2.5 质量% 或更少、或约 1.5 质量% 或更少。

[0060] 下文描述本发明的多层层合物的应用的多个具体实例, 但本发明的应用不限于此。

[0061] 根据本发明的一实施例的多层层合物可以有利地用作图像显示装置(例如 LCD)或光学构件(例如触摸面板)的保护膜, 它可以填充印刷部分(即围绕图像显示区域的边界图案)与非印刷部分之间的不平坦表面并且可以均衡粘合剂层上的应力。此类保护膜和图像显示装置或光学构件以简化截面视图形式在图 2 中示出。保护膜 10 是由具有抗磨蚀涂层 30 的塑料薄膜基板 20(例如(甲基)丙烯酸树脂或聚碳酸酯)形成, 并且例如围绕图像显示区域部分地提供包括黑色颜料等的印刷层 50。如果印刷层为黑色的, 那么印刷层 50 的厚度一般为约 5 到 30 μm, 例如约 10 μm, 而如果印刷层为白色的, 那么厚度可以为 50 μm 或更厚。印刷层是出于例如装饰和 / 或阻挡透射光的目的而提供。在图示中, 为了清楚揭示起见, 省去了与提供树脂层 40 的塑料薄膜基板 20 的表面相对的表面上的抗磨蚀涂层, 但对于保护膜 10, 抗磨蚀涂层一般同样提供于这个表面上。

[0062] 保护膜 10 是如下制造: 将根据本发明的可固化树脂组合物施加于抗磨蚀涂层 30 上使得同时覆盖印刷层 50, 使用平玻璃板等将所施加的组合物整平, 并且接着根据上述方法使组合物辐射固化和热固化以形成树脂层 40。树脂层 40 极佳地粘着到抗磨蚀涂层 30 上, 并且将不容易从抗磨蚀涂层 30 上剥离掉, 甚至在倾向于应力集中的区域(例如印刷部分与非印刷部分之间的边界区域)或已经进行加工(例如钻孔、切削、剪切等)的区域以及它们的周围区域中也是如此。通过利用由热可固化粘合剂、热熔粘合剂、双组分粘合剂、压敏粘合剂等制造的粘合剂层 60 将保护膜 10 粘着到图像显示装置(例如 LCD)或光学构件

(例如触摸面板)70 上,可以保护图像显示装置或光学构件 70 的表面。因为印刷部分(印刷层 50)与非印刷部分之间的不平坦表面被树脂层 40 填充,所以粘合剂层 60 可以均匀施加到保护膜 10 上。当在图像显示装置 70(例如 LCD)上使用保护膜 10 时,粘合剂层 60 上的应力在整个图像显示区域中被均衡。因此,可以防止或减少图像显示区域中颜色不均匀的出现。当在光学构件 70(例如触摸面板)上使用保护膜 10 时,如此前所述,可以消除保护膜 10 的表面的不平坦性。因此,可以将保护膜 10 很好地施加到光学构件 70 上,而不会产生任何缺陷,例如气泡污染。

[0063] 根据本发明另一个实施例的多层次合物可以在例如相机透镜以及光学装置读取透镜的应用中用作一种具有抗反射功能的结构,这种结构是由具有抗磨蚀涂层的基板(例如玻璃或塑料镜头或板)和提供于基板表面上的具有精细表面结构的树脂层所形成。此类结构 10 的截面视图在图 3 中示出。抗磨蚀涂层 30 提供于具有任意表面构型(即平坦表面或弯曲表面)的基板 20 上,并且在抗磨蚀涂层 30 上形成具有精细表面结构的树脂层 40。精细表面结构为基板 20 表面上的一排多重结构,例如楔形、圆锥形或金字塔形结构。这些结构的尺寸小于它们所要的光的波长(例如可见光的波长(350nm 到 800nm))。当波长大于这些结构的光进入精细表面结构时,所述光进入基板 20 并且在垂直入射与倾斜入射的情况下都仅存在少量反射。

[0064] 此类精细表面结构可以如下形成:例如将可固化树脂组合物施加到基板 20 的抗磨蚀涂层 30 上,将具有精细表面结构的反向图案的模具按压到可固化树脂组合物上,并且在这种状态下使可固化树脂组合物固化从而将模具的图案转移到树脂层 40 的表面(也称为“纳米压印”)。

[0065] 根据本发明的另一个实施例的多层次合物可以以例如在 PCT 国际公开号 WO2006/112044 中所描述的具有精细装饰图案的树脂薄片形式用于车辆、电 / 电子装置等等的仪表面板、显示面板等等中。此类树脂薄片 10 的截面视图在图 4 中示出。具有精细凹槽的树脂层 40 形成于由(甲基)丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚酯等制成的透明基板 20 的抗磨蚀涂层 30 上。这些精细凹槽形成精细装饰图案的一部分。虽然未在图示中示出,但可以将例如字母、数字等等的图案印刷到基板 20 或树脂层 40 上或抗磨蚀涂层 30 与树脂层 40 之间,可以使用镜面油墨在树脂层 40 上进行透明印刷,或可以在基板 20 上沉积金属膜。

[0066] 此类树脂薄片 10 可以如下形成:例如将基板 20 的可固化树脂组合物施加到抗磨蚀涂层 30 上;将金属板(即铝板、铜板、不锈钢板等)在通过发状裂纹加工形成精细装饰图案的反转图案的表面上按压到例如可固化树脂组合物上;并且从透明基板 20 侧通过辐射固化使可固化树脂组合物固化,从而将金属板的图案转移到树脂层 40 的表面上。

[0067] 以下通过参考实例来详细描述本发明,但本发明范畴不受这些实例限制。

[0068] 实例

[0069] (I) 以下显示可固化树脂组合物中所包括的原料。

[0070] Aronix[®]M-313(东亚合成株式会社(Toagosei Co.,Ltd.)):双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯与三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯的混合物。其中的双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯的含量百分比为 30 到 40 质量%(数值取自产品目录)。

[0071] KAYARAD R-684(日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)):三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯

- [0072] TMPTA :三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (LIGHT-**ACRYLATE®** TMP-A(共荣社化学株式会社 (Kyoisha Chemical Co., Ltd.)))
- [0073] D-TMPTA :二 (三羟甲基丙烷) 四丙烯酸酯 (NK Ester AD-TMP(申中村化学株式会社 (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)))
- [0074] DPHA :二季戊四醇六丙烯酸酯 (NK Ester A-DPH(申中村化学株式会社))
- [0075] Duranate™ 22A-100 (旭化成化学品株式会社 (Asahi Kasei Chemicals Corporation)) :二异氰酸六亚甲酯衍生的聚异氰酸酯 (缩二脲), 异氰酸酯含量百分比 = 22.0 质量%
- [0076] Duranate™ 24A-100 (旭化成化学品株式会社) :二异氰酸六亚甲酯衍生的聚异氰酸酯 (缩二脲), 异氰酸酯含量百分比 = 23.5 质量%
- [0077] Duranate™ TPA-100 (旭化成化学品株式会社) :二异氰酸六亚甲酯衍生的聚异氰酸酯 (异氰脲酸酯), 异氰酸酯含量百分比 = 23.1 质量%
- [0078] Duranate™ TSE-100 (旭化成化学品株式会社) :二异氰酸六亚甲酯衍生的聚异氰酸酯 (异氰脲酸酯), 异氰酸酯含量百分比 = 12.0 质量%
- [0079] Duranate™ D201 (旭化成化学品株式会社) :双官能预聚物的异氰酸酯, 异氰酸酯含量百分比 = 15.8 质量%
- [0080] IRGACURE 907 (日本千叶株式会社 (Chiba • Japan Co., Ltd.)) :光引发剂
- [0081] HEA :丙烯酸 2-羟乙酯 (大阪有机化工株式会社 (Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.))
- [0082] IBXA :丙烯酸异冰片酯 (共荣社化学株式会社)
- [0083] Shikoh® UV-7600B (日本合成化工株式会社 (Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)) :氨基甲酸酯丙烯酸酯
- [0084] EBECRYL 4858 (大賽璐-氰特株式会社 (DAICEL-CYTEC Co. Ltd.)) :氨基甲酸酯丙烯酸酯
- [0085] AEROSIL™ R972 (由日本微粉硅胶株式会社 (Nippon Aerosil Co., Ltd.) 制造)
- [0086] CAB-O-SIL™ TS-6108 (由卡巴特特殊化学品株式会社 (Cabot Specialty Chemicals Inc.) 制造)
- [0087] (III) 在评估中用作具有抗磨蚀涂层的基板的丙烯酸树脂薄片和聚碳酸酯复合板在表 1 中示出。
- [0088] (IV) 以下显示数据测量和评估方法。
- [0089] 粘着性测试
- [0090] 通常根据 JIS K5600-5-6(1999) 如下评估通过将可固化树脂组合物施加到具有抗磨蚀涂层的基板表面所形成的树脂层 (固化薄膜) 的粘着性。在树脂层形成于抗磨蚀涂层表面上的基板上, 使用多用刀产生以 1mm 间隔开的 25 个正方形, 并且在室温下施加粘合带 (修补胶带 810, 由住友 3M 株式会社 (Sumitomo 3M Limited) 制造)。接着, 以大约 60° 的角度并且在正方形被检验的条件下将胶带从基板上快速剥离。如下评估粘着性。
- [0091] A (极好粘着性) :树脂层保持在 25 个正方形上 (未剥落)
- [0092] B (良好粘着性) :树脂层保持在 23 到 24 个正方形上
- [0093] NG (不良粘着性) :3 个正方形或更多个正方形展示剥落

[0094] 根据 JIS K 5600-5-4 评估上面形成固化薄膜的丙烯酸树脂薄片和聚碳酸酯化合物板的刮痕硬度（铅笔硬度）。

[0095] 雾度和透射比的评估

[0096] 使用 NDH2000(由日本电色工业株式会社 (Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) 制造) 测量上面形成固化薄膜的丙烯酸树脂薄片的雾度和透射比,此举是根据 JIS K7136 (ISO14782) 和 JISK7361-1 (ISO13468-1) 进行。

[0097] 溶液粘度的测量

[0098] 在室温下使用布洛克菲尔德旋转粘度计 (Brookfield rotational viscometer) 测量溶液的粘度。测量条件如下。

[0099] 型号 :B(BM 模型,东机产业株式会社 (Toki Sangyo Co., Ltd.))

[0100] 转子号 :No. 2

[0101] 旋转速度 :30rpm

[0102] (V) 根据以下方法制备测试样品。

[0103] 实例 1 至 11 和比较实例 1 至 11

[0104] 可固化树脂组合物 -1 的制备 (不含二氧化硅纳米粒子 (填料) 的可固化树脂组合物的制备)

[0105] 按照表 2a 的左侧列,通过将以下成分彻底混合来制备可固化树脂组合物:含有在分子中具有一个或多个羟基的丙烯酸酯的原料 (A1, A2 ;A2 也充当稀释单体)、在分子中具有两个或更多个丙烯酰基的多官能丙烯酸酯 (B1, B2)、作为任选成分的稀释单体 (C)、在分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯 (D) 以及光引发剂 (E)。在这些表中,除非另行说明,否则与组合物有关的所有数值以质量份表示。

[0106] 具有抗磨蚀涂层的基板的应用

[0107] 使用 ACRYLITE® MR-200(由三菱丽阳株式会社制造) 丙烯酸树脂薄片 (40mm×60mm, 厚度 = 0.8mm) 作为具有抗磨蚀涂层的基板。将宽度为约 2mm 的粘合带 (Tomei Bishoku®, 由住友 3M 株式会社制造) 施加于这一薄片的较短边缘作为间隔物。这一粘合带的厚度为约 50 微米。将根据表 2a 的可固化树脂组合物涂布于这一薄片上,并且将浮法玻璃 (55mm×100mm, 厚度 = 2.0mm) 在它之上向下按压。在溶液充分铺开之后,通过使用 F-300UV 光辐射装置 (D 型灯泡 (D-bulb), 120W/cm; 由辐深紫外系统日本 KK(Fusion UV Systems Japan KK) 制造) 进行 UV 光辐射来使它固化。将固化条件设定为 60m/min×20 次。在辐射时每通过一次的 UVA 的 UV 能量的量用 UV Power Puck® II 光线强度计 (由 EIT 公司制造) 测量为 86mJ/cm²。接着,通过去除浮法玻璃,获得在抗磨蚀涂层上形成平滑表面的由 UV 固化组合物 (树脂层) 构成的丙烯酸树脂薄片。

[0108] 接着,将这一薄片在 60℃下置于烘箱中达三天来进行热固化。

[0109] 接着针对如上文所描述所获得的薄片评估树脂层的粘着性和刮痕硬度。评估结果在表 2b 的右侧列中示出。

[0110] 实例 12 至 15 和比较实例 12 至 15

[0111] 除使用表 3 中所示的丙烯酸树脂薄片或聚碳酸酯共轭物板代替 ACRYLITE® MR-200 作为具有抗磨蚀涂层的基板之外,对于实例 12 至 15 和比较实例 12 至 15 分别使用与实例 1 和比较实例 1 中所用相同的可固化树脂组合物。表 3 的右侧列示出这些实例和比

较实例的评估结果以及实例 1 和比较实例 1的评估结果

[0112] 比较实例 16 至 17

[0113] 除使用已经具有氨基甲酸酯键的单体（具体地讲为氨基甲酸酯丙烯酸酯 (F)）代替通过热固化从具有抗磨蚀涂层的丙烯酸树脂薄片上的可固化树脂组合物中所包含的羟基和异氰酸酯基形成氨基甲酸酯键之外，与实例 1 相同地进行比较实例 16 和 17。评估结果在表 4 的右侧列中示出。

[0114] 比较实例 18

[0115] 使用甲苯和甲基乙基酮 (MEK) 的混合溶剂 (甲苯 /MEK = 50 质量% /50 质量%) 制备 Duranate™ 24A-100 (旭化成化学品株式会社) (聚异氰酸酯化合物)，使得它为 3 质量%。在使用 4 号刮棒涂布机 (Rod No. 4 bar coater) (由日本圣都斯服务 (Nippon Seadus Service) 制造) 将这一涂布溶液涂布于 ACRYLITE® MR-200 上之后，将溶剂干燥。

[0116] 接着，将比较实例 3 的可固化树脂组合物（未添加聚异氰酸酯）涂布于涂布有聚异氰酸酯的丙烯酸树脂薄片上，并且 UV 固化和热固化。评估结果在表 5 的右侧列中示出。

[0117] 实例 16 至 22 和比较实例 19 至 20

[0118] 可固化树脂组合物 -2 的制备（含有二氧化硅纳米粒子（填料）的可固化树脂组合物的制备）

[0119] 按照表 6a、7a 以及 8a 的左侧列，如下制备可固化树脂组合物：将以下成分彻底混合：含有分子中具有一个或多个羟基的丙烯酸酯的原料 (A1, A2 ;A2 也充当稀释单体)、分子中具有两个或更多个丙烯酰基的多官能丙烯酸酯 (B1, B2)、作为任选成分的稀释单体 (C)、二氧化硅纳米粒子（填料）(F) 以及光引发剂 (E)，且其后最后添加分子中具有三个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯 (D)，并且再次彻底混合。在这些表中，除非另行说明，否则与组合物有关的所有数值以质量份表示。评估结果在表 6b、7b 以及 8b 的右侧列中示出。

[0120] 表 1

[0121]

基底	供应商	刮痕硬度 ^{a)}	性质 ^{a)}
ACRYLITE® MR-200	三菱丽阳株式会社	6-7H	耐刮擦性
SUMIPEX® E MR	住友化学株式会社	5H	耐刮擦性
SUMIELEC® II	住友化学株式会社	4H	耐刮擦性 抗静电性能
Delaglas™ HAS	旭化成株式会社	4H	耐刮擦性 抗静电性能
SUMIELEC® CW06	住友化学株式会社	4H	耐刮擦性涂层甲基丙烯酸树脂/聚碳酸酯复合板抗磨蚀涂层/PMMA/PC/PMMA/抗磨蚀涂层

[0122] ^{a)} 供应商数据表

[0123]

表 2 a

材料	制剂										E	
	A1	A2	B1	B2			C	D				
M-313	HEA	R-684	TMPTA	D-TMPTA	DPHA	IBXA	24A-100	22A-100	TPA-100	TSE-100	D-201	Irg907
实例 1	40	-	60	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
实例 2	40	-	60	-	-	-	-	2.4	-	-	-	0.5
实例 3	40	-	60	-	-	-	-	-	2.4	-	-	0.5
实例 4	40	-	60	-	-	-	-	-	-	4.8	-	0.5
实例 5	36.4	9.1	54.5	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
实例 6	33.3	16.7	50	-	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
实例 7	36.4	-	54.5	-	-	-	9.1	2.4	-	-	-	0.5
比较实例 1	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
比较实例 2	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-	3.6	0.5
比较实例 3	36.4	9.1	54.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
比较实例 4	36.4	-	54.5	-	-	-	9.1	-	-	-	-	0.5
实例 8	-	9.1	60	36.4	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
比较实例 5	-	-	60	40	-	-	-	-	-	-	-	0.5
比较实例 6	-	-	60	40	-	-	2.4	-	-	-	-	0.5
比较实例 7	-	9.1	60	36.4	-	-	-	-	-	-	-	0.5
实例 9	-	9.1	60	-	36.4	-	-	2.4	-	-	-	0.5
比较实例 8	-	-	60	-	40	-	-	-	-	-	-	0.5
比较实例 9	-	-	60	-	40	-	-	2.4	-	-	-	0.5
实例 10	-	18.2	36.3	-	-	36.4	9.1	4.8	-	-	-	0.5
比较实例 10	-	-	60	-	-	40	-	-	-	-	-	0.5
比较实例 11	-	-	60	-	-	40	-	4.8	-	-	-	0.5
实例 11	30	10	-	-	40	-	20	4.8	-	-	-	0.5

[0124]

表 2b

	OH 量 ^{a)} (mol/kg)	NCO 量(mol/kg)	NCO/OH (mol/mol)	附着力		粘度 ^{b)} (mPa·s)
				热固化前	热固化后	
实例 1	大约 0.32	大约 0.13	大约 0.4	NG	A	730
实例 2	大约 0.32	大约 0.12	大约 0.4	NG	A	不适用
实例 3	大约 0.32	大约 0.13	大约 0.4	NG	B	不适用
实例 4	大约 0.31	大约 0.13	大约 0.4	NG	B	不适用
实例 5	大约 1.0	大约 0.13	大约 0.1	NG	A	260
实例 6	大约 1.7	大约 0.13	大约 0.08	NG	A	130
实例 7	大约 0.29	大约 0.13	大约 0.4	NG	A	430
比较实例 1	大约 0.32	不适用	不适用	NG	NG	不适用
比较实例 2	大约 0.31	大约 0.13	大约 0.4	NG	NG	不适用
比较实例 3	大约 1.1	不适用	不适用	NG	NG	245
比较实例 4	大约 0.29	不适用	不适用	NG	NG	400
实例 8	大约 0.76	大约 0.13	大约 0.2	NG	A	不适用
比较实例 5	不适用	不适用	不适用	NG	NG	不适用
比较实例 6	不适用	大约 0.13	不适用	NG	NG	不适用
比较实例 7	大约 0.78	不适用	不适用	NG	NG	不适用
实例 9	大约 0.76	大约 0.13	大约 0.2	NG	A	不适用
比较实例 8	不适用	不适用	不适用	NG	NG	不适用
比较实例 9	不适用	大约 0.13	不适用	NG	NG	不适用
实例 10	大约 1.5	大约 0.25	大约 0.2	NG	A	不适用
比较实例 10	不适用	不适用	不适用	NG	NG	不适用
比较实例 11	不适用	大约 0.25	不适用	NG	NG	不适用
实例 11	大约 1.1	大约 0.25	大约 0.2	NG	A	不适用

a) 按双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯/三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯计算出=30 质量% /70 质量%

b) “不适用”意谓未进行测量或不存在适用的数值。

[0125] 3
[0126]

	基底	多异氰酸酯	粘着性(热固化后)
实例 1	ACRYLITE® MR-200	添加	A
比较实例 1		未添加	NG
实例 12	SUMIPEX® E MR	添加	A
比较实例 12		未添加	NG
实例 13	SUMIELEC® II	添加	A
比较实例 13		未添加	NG
实例 14	Delaglas™ HAS	添加	A
比较实例 14		未添加	NG
实例 15	SUMIELEC® CW06	添加	A
比较实例 15		未添加	NG

[0127] 表 4

[0128]

	材料/制剂(顶部/底部)							附着力	
	A1	A2	B1	C	D	E	F	热固化前	热固化后
比较实例 16	M-313 40	-	R-684 60	-	-	Irg907 0.6	UV-7600B 24	NG	NG
比较实例 17	M-313 40	-	R-684 60	-	-	Irg907 0.6	EBECRYL 4858 24	NG	NG

[0129] 表 5

[0130]

	材料/制剂(顶部/底部)						附着力
	A1	A2	B1	C	D	E	(热固化后)
比较实例 18	M-313 36.4	HEA 9.1	R-684 54.5	-	-	Irg907 0.5	NG

[0131] 表 6a

[0132]

	材料					
	A-1	B-1	C	D	E	F
单体 混合物	M-313	R-684	IBXA	Irg907	AEROSIL® R 972	Duranate™ 22A-100
实例 16	40	60	10	2	0	3
实例 17	40	60	10	2	10	3
实例 18	40	60	10	2	15	3
实例 19	40	60	10	2	20	3
比较实例 19	40	60	10	2	0	0
比较实例 20	40	60	10	2	20	0

[0133] 表 6b

[0134]

	OH 量 ^{a)} (mol/kg)	NCO 量 (mol/kg)	NCO/OH (mol/mol)	结果		雾度	透射比 (%)
				粘着性 ^{b)}	铅笔硬度		
实例 16	大约 0.28	大约 0.15	大约 0.53	A	2H-3H	0.23	91.61
实例 17	大约 0.26	大约 0.14	大约 0.53	A	3H	0.84	91.1
实例 18	大约 0.25	大约 0.13	大约 0.53	A	3H	0.95	90.73
实例 19	大约 0.24	大约 0.13	大约 0.53	A	4H	1.18	89.93
比较实例 19	大约 0.29	不适用	不适用	C	不适用	0.24	91.85
比较实例 20	大约 0.24	不适用	不适用	C	不适用	1.06	90.2

[0135] ^{a)} 按双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯 / 三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯计算出 = 30 质量% / 70 质量%

[0136] ^{b)} “粘着性”是指在热固化之后所测量的数据。

[0137] 表 7a

[0138]

	材料					
	A-1	B-1	C	D	E	F
单体混合物	M-313	R-684	IBXA	Irg907	AEROSIL® R 972	Duranate™ 22A-100
实例 20	40	60	15	2	20	6

[0139] 表 7b

[0140]

	OH 量 ^{a)} (mol/kg)	NCO 量 (mol/kg)	NCO/OH (mol/mol)	结果		雾度	透射比(%)
				粘着性 ^{b)}	铅笔硬度		
实例 20	大约 0.22	大约 0.26	大约 1.2	A	4H	1.60	89.39

[0141] ^{a)} 按双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯 / 三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯计算出 = 30 质量% / 70 质量%

[0142] ^{b)} “粘着性”是指在热固化之后所测量的数据。

[0143] 表 8a

[0144]

	材料					
	A-1	B-1	C	D	E	F
单体 混合物	M-313	R-684	IBXA	Irg907	AEROSIL® R 972	Duranate™ 22A-100
实例 21	40	60	10	2	20	3
实例 22	40	60	10	2	25	6

[0145] 表 8b

[0146]

	OH 量 ^{a)} (mol/kg)	NCO 量 (mol/kg)	NCO/OH (mol/mol)	结果		雾度	透射比(%)
				粘着性 ^{b)}	铅笔硬度		
实例 21	大约 0.24	大约 0.13	大约 0.56	A	4H	2.49	89.72
实例 22	大约 0.22	大约 0.25	大约 1.1	A	4H	4.36	88.22

[0147] ^{a)} 按双(丙烯酰氧基乙基)羟乙基异氰脲酸酯 / 三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯计算出 = 30 质量% / 70 质量%

[0148] ^{b)} “粘着性”是指在热固化之后所测量的数据。

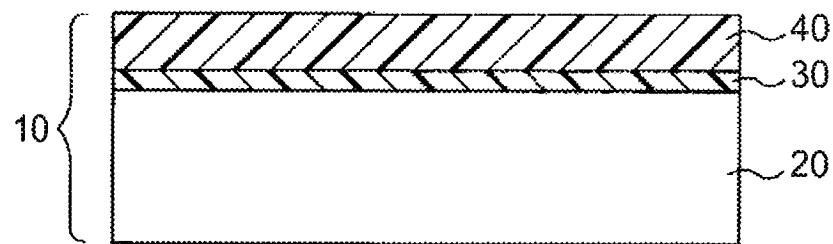


图 1

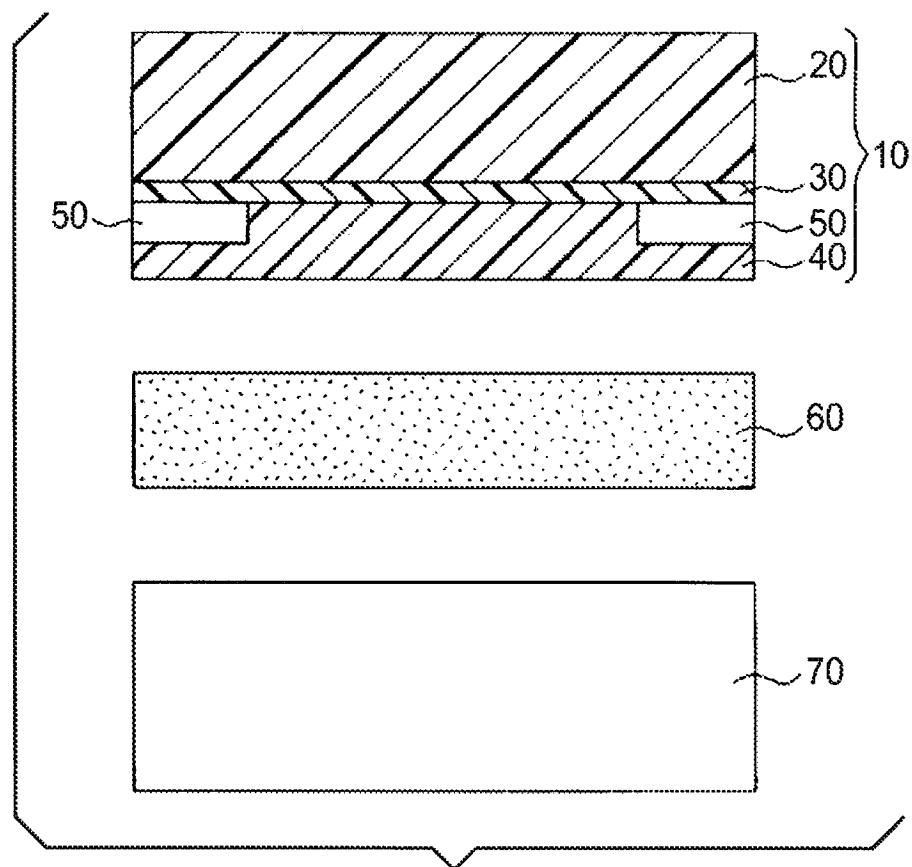


图 2

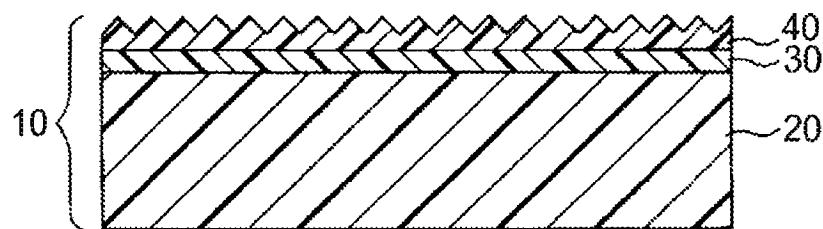


图 3

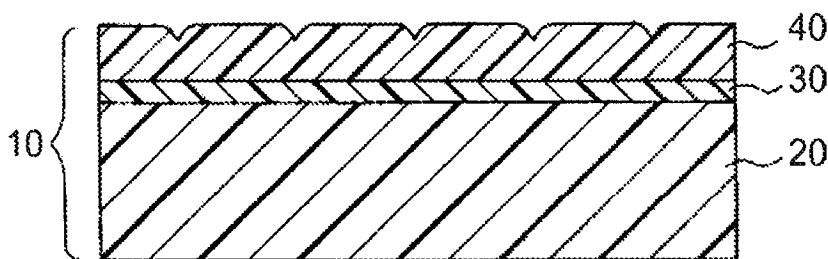


图 4