



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473668 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201480037170.5

(22)申请日 2014.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473668 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据
13173735.5 2013.06.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/063513 2014.06.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/207103 EN 2014.12.31

(73)专利权人 迈图高新材料集团
地址 德国勒沃库森

(72)发明人 克里斯多夫·希尔格斯

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372
代理人 刘华联 刘烽

(51)Int.Cl.
C09D 4/00(2006.01)
C09D 4/06(2006.01)

(56)对比文件
US 4885332 A, 1989.12.05,
CN 102850928 A, 2013.01.02,
CN 1772820 A, 2006.05.17,
CN 101157808 A, 2008.04.09,
CN 101555382 A, 2009.10.14,
US 5075348 A, 1991.12.24,

审查员 冯宁

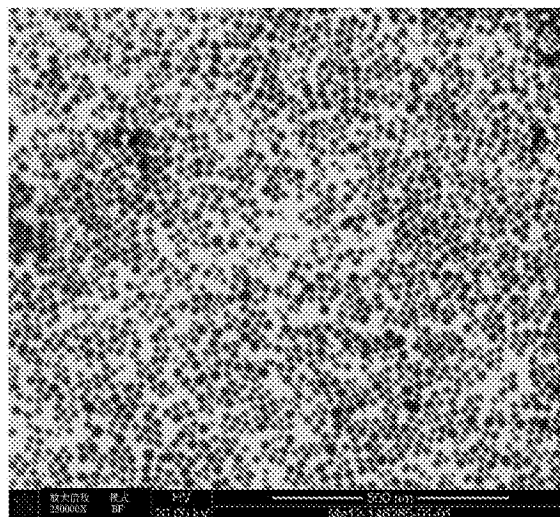
权利要求书1页 说明书27页 附图4页

(54)发明名称

光固化涂料组合物及其应用

(57)摘要

本发明涉及光固化组合物,使用所述组合物的固化方法,以及包括固化组合物的涂覆制品。涂覆制品耐候和耐刮擦。



1. 光固化涂料组合物,包括:
 - a) 至少一种光固化组分,
 - b) 至少一种具有平均粒径 $D_{50}<0.5$ 微米的填料,
 - c) 任选地,一种或多种硅烷或硅氧烷,
 - e) 至少一种光引发剂,
 - f) 选自自由聚(正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基)丙烯酸酯和聚(正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基)甲基丙烯酸酯组成的组中的至少一种组分,
 - g) 任选地,一种或多种溶剂,
 - h) 一种或多种助剂,其包含d)至少一种紫外光稳定剂。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,光固化组分a)包括具有一种或多种官能性丙烯酸酯基团的至少一种丙烯酸酯。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,光固化组分a)包括至少一种具有2至4的丙烯酸酯官能度的丙烯酸酯和至少一种具有 ≥ 5 的丙烯酸酯官能度的丙烯酸酯。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其具有在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $D = 10\text{秒}^{-1}$ 的剪切速率下为1-400 mPa·s的动态粘度。
5. 用于涂覆基体的涂覆方法,包括将如权利要求1所述的组合物施用在待涂覆基体的表面上的步骤。
6. 根据权利要求5所述的用于涂覆基体的涂覆方法,包括通过喷涂方法施用所述组合物的步骤。
7. 根据权利要求5所述的涂覆方法,其包括步骤:
 - i) 提供基体,
 - ii) 在所述基体上形成饰品、图案或图像,
 - iii) 将组合物喷涂到所述饰品、图案或图像的表面上,
 - iv) 任选地,干燥已涂覆的表面,以及
 - v) 用紫外光照射已涂覆的基体。
8. 根据权利要求7所述的涂覆方法,其包括步骤:
 - v1) 用波长小于200纳米的紫外光照射已涂覆基体,以及随后
 - v2) 用波长200-440纳米的紫外光照射在步骤v1)中得到的已涂覆基体。
9. 根据权利要求7所述的涂覆方法,其特征在于,步骤ii)中饰品、图案或图像的形成和步骤iii)中组合物的喷涂通过喷墨打印方法来实施。
10. 涂覆制品,包括通过将如权利要求1所述的组合物固化作为透明表涂层得到的固化组合物。
11. 根据权利要求10所述的涂覆制品,具有多层涂料,包括:
 - a) 基体,
 - b) 任选地,在所述基体上的至少一种底漆层,
 - c) 着色或装饰性层,以及
 - d) 通过将组合物固化形成的透明面漆层。
12. 根据权利要求10所述的涂覆制品,选自装饰元件、标志、标贴、汽车部件、眼镜、眼镜框、书写用具、显示器和其他光学物品、柔性膜和片材、刚性膜和片材,以及键盘。

光固化涂料组合物及其应用

[0001] 本发明涉及光固化涂料组合物,其有利地适用于喷涂方法、特别是喷墨涂覆方法中。使用所述光固化涂料组合物,已涂覆或印刷的饰品表面可被在外包覆透明的、清晰的、耐候耐刮擦的面漆。在优选的方法中所述面漆由数字印刷方法施加,其中所述光固化组合物通过喷墨嘴施加,基体上的膜通过光线、特别是紫外光照射进行固化处理。

[0002] 技术问题

[0003] 使用耐刮擦光固化的例如丙烯酸酯组合物的涂层方法是公知的现有技术。所述涂层通常具有高光泽度。在涂层技术领域的某些应用中,希望提供具有较低光泽度水平的耐刮擦光固化涂层。还希望不仅通过常规的涂层工艺,如喷雾、浸渍、流涂或辊涂,且特别地通过数字印刷工艺来使用涂料组合物。

[0004] 具有低光泽度的紫外光漆含有普通消光剂,不能简单应用于喷墨头或喷嘴,因为这些消光剂具有不能通过打印头的喷嘴的平均粒径。选自二氧化硅、倍半硅氧烷如 Tospearl®微球(迈图公司)、氧化锌等或其它无机或有机颗粒如聚烯烃材料(蜡类)的典型消光剂颗粒会在一定时间后物理阻塞打印头的喷嘴。打印头的典型喷嘴直径在10-40微米之间。消光剂的典型规格在 $>0.5-20$ 微米(D_{50} :平均(直径)粒径)的范围内。为了避免由填料产生的喷嘴积聚的冲突,可以使用具有更大直径的喷嘴。其结果是这些喷嘴产生更大的液滴,然后产生例如较低分辨率的图像。

[0005] 因此,需要提供具有亚光面的光固化涂料组合物,所述涂料组合物尤其适用于通过尤其是喷墨设备的喷雾喷嘴设备处理。

背景技术

[0006] EP1381519 A1公开了在底漆基体上通过喷墨施加辐射固化彩色油墨组合物,以及将辐射固化油墨施加到底漆层的喷墨印刷工艺方法,所述底漆层在喷墨之前被施加到基体上。重点是油墨和底漆之间的粘附优化。

[0007] US 7423072 B2 (US2002-0086914 A1或EP1355999 A2)公开了光固化丙烯酰基组合物,其经过或未经用于露天基体的颜料的着色。公开的丙烯酸酯组合物通过喷墨打印头的喷嘴喷涂(喷射)。该专利的发明人观察到在一些实施方式中发生严重的喷嘴积聚。

[0008] EP1404527 A1教导了将可固化油墨施加到涂有底漆的基体上,为了提高打印质量对底漆聚合物和油墨单体的溶解度参数的差异提出了保护。底漆和油墨组合物可含有0.1-10重量%的二氧化硅,在其他添加剂中锻制二氧化硅作为填料。

[0009] 上述专利无一描述了在最后固化涂层的低光泽度的形成,从而形成具有 <50 的光泽度的亚光表面,所述光泽度在 60°C 下结合喷墨方法根据ASTM D523测定。在US 742307 B2的公开中提到了高光泽度涂层具有根据ASTM D523测定的在 60°C 下 >70 的光泽度。作为单体,N-乙基吡咯烷酮和N-乙基己内酰胺被选择来保持已固化的油墨喷射涂层的高光泽度水平。

[0010] 发明的目的

[0011] 本发明的目的是提供具有亚光面的光固化涂料组合物,该涂料组合物特别适用于

通过喷涂方法进行处理,尤其通过喷嘴设备、优选喷墨设备。而且,获得的涂层能够提供耐候耐刮擦的透明、无色的亚光表面。

[0012] 发明概述

[0013] 发明人出人意料地发现,所选的耐刮擦光固化涂料组合物能够与消光剂配用,而无针对磨损和紫外光降解的有利耐性的损失,所述涂料组合物具有合理的低粘度例如根据ISO12058测定的在50℃为1-50mPa·s以及在25℃为1-400mPa·s。所述光固化涂料组合物能够通过传统的喷墨头,例如压电式印刷头使用。

[0014] 详细说明

[0015] 因此,根据本发明提供了光固化涂料组合物,包含:

[0016] a) 至少一种光固化组分,

[0017] b) 至少一种具有平均直径粒径 $D_{50} < 0.5$ 微米的填料,

[0018] c) 任选地,一种或多种硅烷或硅氧烷,优选一种或多种烷氧基硅烷,

[0019] d) 至少一种紫外光稳定剂,

[0020] e) 至少一种光引发剂,

[0021] f) 选自自由具有平均粒径 $D_{50} > 0.5$ 微米的粒状非膨胀性填料f1)和可膨胀或可溶性聚合物f2)组成的组中的至少一种组分,

[0022] g) 任选地,一种或多种溶剂,以及

[0023] h) 任选地,一种或多种助剂。

[0024] 光固化组分a)

[0025] 在优选的实施方式中,光固化组分a)包括具有一个或多个官能性丙烯酸酯基团(此处和整个申请中包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团)的至少一种丙烯酸酯官能性化合物。

[0026] 光固化组分a)优选选自丙烯酸酯官能单体、低聚物或聚合物,具有一个或多个官能性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。本文中的单体是常规的官能性丙烯酸酯化合物,其没有经过低聚或聚合过程,如在其制备过程中的(甲基)丙烯酸酯。

[0027] 所述丙烯酸酯的代表实例包括具有丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸基等的多官能丙烯酸酯化合物,优选地具有等于或大于二个的官能度。

[0028] 优选地,光固化组分a)包括选自具有2-4个,优选2个的丙烯酸酯官能度的至少一种丙烯酸酯和具有 ≥ 5 个,优选6个的丙烯酸酯官能度的至少一种丙烯酸酯中的至少两种丙烯酸酯组分。

[0029] 在更优选的实施方式中,光固化组分a)包括氨基甲酸酯丙烯酸酯,其是具有氨基甲酸酯(urethane)基团和丙烯酸酯基团的化合物。

[0030] 在其他更优选的实施方式中,光固化组分a)包含至少一种,优选至少两种氨基甲酸酯丙烯酸酯,其分别具有至少2个官能性丙烯酸酯基团,尤其是2至6个官能性丙烯酸酯基团。

[0031] 在特别优选的实施方式中,光固化组分a)包括具有两个官能性丙烯酸酯基团的至少一种氨基甲酸酯丙烯酸酯(简称氨基甲酸酯二丙烯酸酯)和具有六个官能性丙烯酸酯基团的至少一种氨基甲酸酯丙烯酸酯(简称氨基甲酸酯六丙烯酸酯)。所述氨基甲酸酯丙烯酸酯是市售的,例如商标为Ebecryl™(氰特特种化学品)、Sartomer®(阿科玛集团)、

Desmolux® (拜耳材料科技)、Miramer® (美源公司)或 Etercure® (长兴公司)。

[0032] 优选地,所述丙烯酸酯选自由六官能或更高官能性脂肪族丙烯酸酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、双-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的或丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、脂肪族双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯、四丙烯酸酯单体、脂肪族聚酯丙烯酸酯低聚物(包括超支化低聚物)、和下段提到的丙烯酸酯,及其组合物组成的组中。

[0033] 在更特别的优选实施方式中,光固化组分a)优选地除了氨基甲酸酯丙烯酸酯外还包括不含氨基甲酸酯官能团的至少一种多官能性丙烯酸酯化合物,如基于多官能性醇的化合物,如聚酯丙烯酸酯低聚物、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、1,8-辛二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯和脂肪族聚酯聚丙烯酸酯。

[0034] 丙烯酸酯官能性化合物具有可由自由基活化和可经历自由基引发的交联反应的部分。交联反应的自由基引发优选通过紫外光照射引起。

[0035] 优选的丙烯酸酯化合物a)具有高达6000克/摩尔(以聚苯乙烯为标准品经GPC测定)的数均分子量。特别适合的丙烯酸酯具有150-5000克/摩尔的(以聚苯乙烯为标准品经GPC测定)分子量。

[0036] 优选的丙烯酸酯组是具有3个或多个官能团的脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,优选包括具有5个或更多个官能团的脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。当官能团的数量为6或更大时,涂膜的耐候性是优秀的,且交联密度也增加,导致优秀的耐磨性。

[0037] 这种类型的脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的实例包括聚异氰酸酯化合物、多元醇与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。聚异氰酸酯化合物的实例包括六甲撑二异氰酸酯及其低聚物,2,2,4-三甲基六甲撑二异氰酸酯,六甲撑二异氰酸酯三聚物,如HDI-异氰尿酸酯(三聚物),环脂族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯及其低聚物,例如三聚物(Desmodur Z4470)和脂肪族聚异氰酸酯。特别优选的是脂环族多异氰酸酯,如基于异佛尔酮二异氰酸酯的那些。

[0038] 特别优选的是季戊四醇三丙烯酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物。还优选的是三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,其是由日本化药株式会社制造的双官能单体。

[0039] 氨基甲酸酯结构单元特别是所述异氰酸酯和多元醇组分的反应产物。合适的多元醇包括乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。其他多元醇组分包括丙烯酸单元,例如具有羟基基团的(甲基)丙烯酸酯,其包括季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、双季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和双季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。通过使上述聚异氰酸酯化合物、多元醇与具有羟基基团的(甲基)丙烯酸酯反应,获得六官能性或更高的脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。可使用该反应的常规催化剂。市售的脂环族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括例如“EBECRYL 1290”。

[0040] 适用于本发明的丙烯酸酯化合物的实例是商业上可购的,举例如下:

[0041]

商品名	化学组合物	制造商
CN981	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN983	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN991	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN9001	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN9012	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN9200	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN996	双官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
CN595	1,10 癸二醇二丙烯酸酯	沙多玛公司
Desmolux U400	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	沙多玛公司
Ebecryl 1290	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	氰特特种化学品
Ebecryl 8301	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	氰特特种化学品
Ebecryl 140	四丙烯酸酯单体	氰特特种化学品
Ebecryl 1140	聚酯丙烯酸酯低聚物	氰特特种化学品
Etercure 6145	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	长兴公司
Mirammer PU 610	六官能性氨基甲酸酯丙烯酸酯	美源公司
SR399	双季戊四醇五丙烯酸酯	沙多玛公司
SR213	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	沙多玛公司
SR355	双-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯	沙多玛公司
SR494	乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	沙多玛公司
SR454	乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	沙多玛公司
EM 235	季戊四醇三丙烯酸酯	长兴公司
SR341	3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯	沙多玛公司

[0042]

SR350	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	沙多玛公司
SR606 A	雌二醇二丙烯酸酯	沙多玛公司
TPGDA	三丙二醇二丙烯酸酯	氰特特种化学品
TMPTA ¹⁾	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	氰特特种化学品
HDDA ²⁾	己二醇二丙烯酸酯	氰特特种化学品

[0043] ¹⁾也可以是长兴EM 231,沙多玛SR 351[0044] ²⁾也可以是沙多玛SR 238

[0045] 及其混合物。

[0046] 特别优选的光固化组分a)包括以下4种丙烯酸酯:I)多官能性丙烯酸酯,II)三丙

烯酸酯, (任选的) III) 二丙烯酸酯和(任选的) IV) 的脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0047] 光固化涂料组合物中丙烯酸酯组分的优选重量比是

[0048] I) 六丙烯酸酯/多官能性丙烯酸酯 ($f \geq 5$): 8-48重量份,

[0049] II) 三丙烯酸酯: 10-33重量份,

[0050] III) 脂肪族二丙烯酸酯: 0-24重量份, 以及

[0051] IV) 脂肪族氨基甲酸酯二丙烯酸酯: 0-33重量份。

[0052] 组I) 到IV) 中优选的丙烯酸酯为:

[0053] I) 六官能性脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯或脂肪族多官能性丙烯酸酯 ($f \geq 6$) 例如 Ebecry 11290、1290K、8301、8301R (氰特特种化学品), Etercure 6145-100、6147、6161-100、6150-100 (长兴), PU 610 (美源), Desmolux U400 (拜耳材料科技), CN9010EU (沙多玛), Genocure 4690 (拉恩); MU 9800 (美源), Etercure 6195-100 (长兴),

[0054] II) 动态粘度 $< 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C) 的脂肪族三丙烯酸酯, 如季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化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、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,

[0055] III) 分子量 < 350 克/摩尔且粘度 $< 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C) 的脂肪族二丙烯酸酯, 例如 SR 606A (沙多玛)、SR 341 (沙多玛)、CN 595 (沙多玛)、HDDA 和 TPGDA (氰特特殊化学品)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (SR 213, 沙多玛),

[0056] IV) 分子量 $M_n < 4000$ 克/摩尔 (用 GPC 测定) 的脂肪族氨基甲酸酯二丙烯酸酯, 例如沙多玛 (阿科玛集团) 的 CN 965、CN 981、CN 983、CN 991、CN 996。

[0057] 基于光固化组合物的固体含量, 即除去溶剂外的所有组分, 本发明的光固化涂料组合物中光固化组分 a) 的含量优选为 10-90 重量%, 更优选 15-85 重量%, 进一步优选为 20-80 重量%。

[0058] 光固化组分 a) 不同于硅烷或硅氧烷组分 c) (将在下文说明), 也可包括光固化的丙烯酸酯基团, 因为光固化组分 a) 通常没有任何硅烷或硅氧烷基团, 优选不含硅。

[0059] 组分 b)

[0060] 组分 b) 是具有平均直径粒径 $D_{50} < 0.5$ 微米的至少一种填料。其选自优选地具有平均 (直径) 粒径 $D_{50} < 0.5$ 微米, 优选 2 至 100 纳米, 进一步优选 5 至 50 纳米的至少一种无机填料。这种填料的目的尤其是加快已固化涂膜的耐刮擦性。所述填料的粒径足够小以基本不散射可见光, 且这些填料基本不形成聚集体。这些填料不会使涂料组合物的粘度增加到不可接受的高水平。

[0061] 填料 b) 特别包括选自铝、铈、铅、镧、硅、锡、钛、锌和锆中的金属的氧化物、酸和/或氢氧化物, 优选元素为硅。这些颗粒具有平均粒径 $D_{50} < 0.5$ 微米, 优选 < 0.4 微米, 更优选 < 0.3 微米, 还优选 < 0.2 微米。

[0062] 特别地, 使用马尔文激光粒度仪按照 ISO 13320-1 通过激光“动态光散射”测定平均粒径 D_{50} , 所述马尔文激光粒度仪也被称为光子相关光谱法或准弹性光散射 (还可见 http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)。虽然该方法是选择的检测方法, 特别在非固化涂料组合物中, 在某些情况下由电子显微镜 (TEM) 也已测定平均粒径 D_{50} 。该方法可特别应用于已固化涂膜。特别地, 这些颗粒可通过相关的 TEM (透射电子显微镜) 图片进行评估, 颗粒的选定集合的平均尺寸值可依照 ISO 13322-1 通过软件程序计算。

[0063] 图1a和1b显示了填料组分(胶体二氧化硅b)的分散体在两个不同放大倍数(1:250000和1:500000)的TEM显微图片。粒径显著低于500纳米。

[0064] 在图2中,被检测的填料组分b)是名为FCS100的胶体二氧化硅的分散体,其是50重量%的在己二醇二丙烯酸酯中经甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷处理的胶体二氧化硅固体,被异丙醇按1份FCS100比100份异丙醇的重量比稀释。

[0065] 根据组分b)的可能的填料优选选自那些类型的填料,其使总组合物的粘度保持在合理的低水平,特别是<500mPa·s,优选1-400mPa·s,根据ISO 12058在25℃检测。而且,这种填料应该保持粘度为相对恒定的常数,即在25℃提供足够的保质期,即不应在涂料组合物制备后最少360天内发生凝胶化。此外,填料组分b)应适于改善耐磨性或耐刮擦性,并提供固化涂料组合物足够的透明度。这些要求可以通过具有或多或少的球状颗粒的填料得到最好的满足,其具有在0.005到0.25微米(5-250纳米)范围内的平均粒径 D_{50} 和形成聚集体的低趋势,特别在活性羟基基团如AlOH、TiOH、ZrOH、SiOH等的缩合下。因此,优选使用选自铝、铈、钛、锆和硅的组中的氧化填料,最优选Si。该氧化填料特别通过溶胶凝胶技术作为胶体分散体制备得到,这些胶态分散体优选通过处理颗粒表面进行稳定化。优选的胶体材料是胶体二氧化硅,其优选地在有机溶剂、例如醇类还有光固化组分a)中分散使用。胶体二氧化硅包括各种细碎二氧化硅颗粒,其可用于提高本发明的涂料组合物的性能。进一步的描述可参见US 4027073。

[0066] 优选的胶体二氧化硅是可购的,商品名如格雷公司生产的“Ludox”、纳尔科化工公司生产的“Nalco”、阿克苏诺贝尔生产的“Levasil或Bindzil”或日产化学公司生产的“ORGANOSILICASOL”。用于本发明的组合物的优选胶体二氧化硅实例特别包括Nalco®1034A、Nalco®1057和Nalco®1129(所有这些可购自纳尔科化学公司),或像阿克苏诺贝尔公司的Levasil®类型如Levasil 200E。此外可以使用Highlink®类型。

[0067] 其它合适的二氧化硅颗粒包括SNOWTEX 20、SNOWTEX 30、SNOWTEX 40、SNOWTEX UP和SNOWTEX OUP(均由日产化学工业有限公司生产)。

[0068] 优选地,填料组分b)的平均粒径 D_{50} 大于5纳米。如果填料组分b)的平均直径粒径 D_{50} 小于5nm,由于裂纹形成而发生对基体粘附的劣化。

[0069] 特别地,胶体氧化物如具有平均粒径 D_{50} 为至少5纳米(最多小于500,优选小于400,优选小于300,优选小于200,优选小于100纳米)的胶体二氧化硅显示了在破裂抑制和粘附之间的有利平衡。超过500纳米的粒径是不利的,因为透明性受损。优选的颗粒提供均匀的球形。

[0070] 原则上,可以使用一种或多种类型的填充物组分b)作为填充物组分b),通常导致多峰粒径分布。在这种情况下,所有类型的填料的平均粒径低于0.5微米,优选小于0.4微米。优选使用具有单峰颗粒分布的填料。

[0071] 优选的胶体二氧化硅通过酸化硅酸钠溶液来制备,其中形成了水性胶体二氧化硅分散体。因此,例如,提供的胶体二氧化硅包含分散在水中的10至50重量%的二氧化硅。优选的水性胶体二氧化硅分散体具有在pH>3至<7范围内的pH值,优选pH为4-6.5,防止涂料组合物立即凝胶化,并具有低的氧化钠含量例如小于2重量%,优选小于1重量%的氧化钠。pH值在在水中二氧化硅含量为约34重量%下检测。

[0072] 用于酸化硅酸钠溶液的合适的酸包括有机和无机酸,如盐酸、乙酸、柠檬酸、苯甲

酸、二甲基丙二酸、甲酸、戊二酸、丙二酸、甲苯磺酸、草酸等。也可以使用聚合物酸如离子交换树脂。使用的具体酸对硅醇缩合速率有直接影响,这又决定了胶体二氧化硅组合物的保质期。

[0073] 填料组分b)的水性分散体通常需要被转移到至少部分有机相中,以便与光固化组分a) 混溶,特别是丙烯酸酯组分a)。优选地,水性胶体分散体的水相通过与C1-C4醇(优选异丙醇)共沸蒸发被逐步替换,有机溶剂例如乙二醇醚如单丙二醇单甲醚作为分散剂被加入。任选地,光固化组合物的组分a)还可单独与其他非反应性有机溶剂组合用作分散剂。其他溶剂包括与水混溶的极性溶剂,如丙酮、丁基溶纤剂和乙二醇醚。

[0074] 由于胶体金属氧化物b)具有在羟基基团缩合时、特别在水和或醇蒸发后胶化的趋势,优选在这些溶剂被剥离和颗粒被混入粘合剂基质前提供预处理。该预处理步骤改善了氧化胶体材料的性能,因为额外的反应性基团可被引到胶体金属氧化物的表面。优选地,在该预处理步骤中,二氧化硅表面的羟基基团与处理剂如硅烷或硅氧烷反应。在优选的实施方式中,该处理包括使用根据组分c)定义的硅烷醇或硅烷。该预处理步骤特别能够防止储存中的凝胶化,因为羟基基团的缩合反应受到抑制。

[0075] 胶体填料和硅烷或硅氧烷之间的反应特别延长了保质期时间,抑制了填料分散体还有在光固化组合物中的凝胶化。

[0076] 如果在填料组分b)的预处理步骤中使用的硅烷或硅氧烷包括额外可交联的官能团,特别是丙烯酸酯基团,则填料组分b)参加粘合剂组分a)的交联反应。在这种情况下,通常会改善固化组合物的耐磨损性能。

[0077] 缩合催化剂可以加速填料组分b)表面的羟基基团和例如烷氧基硅烷之间的反应。优选的缩合催化剂选自自由羧酸如甲酸,或其盐,例如铵、钠或钾盐,季铵羧酸盐如苄基三甲基乙酸铵组成的组中。相对于填料组分b)分散体的量,催化剂的用量优选为约1.5重量%。

[0078] 在填料组分b)的预处理步骤中使用的合适的硅烷包括特别是那些被用作如下文定义的组分c),并且可具有如下文定义的组分c)的分子式 $X_{3-n}Si-R_n$ 。

[0079] 甲硅烷基丙烯酸酯改性的胶体二氧化硅的实例是迈图高新材料公司生产的FCS100,或科莱恩的所谓Highlink 0G分散体也适用,其含有30到50重量%之间的在异丙醇或二和/或聚丙烯酸酯单体中经甲硅烷基丙烯酸酯(甲基丙烯酰氧基-丙基三甲氧基硅烷)改性的胶体二氧化硅。制备方法例如参见US 5468789。其他可用作二氧化硅颗粒参加交联反应的可商购产品,包括荒川化学工业有限公司生产的“BEAMSET HC-900”和“BEAMSET HC-910”,和JSR株式会社生产的“DESOLITE Z7501”和“DESOLITE Z7503”。

[0080] 在可固化丙烯酸酯涂料组合物中填料b)的量可以根据所需性能例如粘附性、耐磨性、耐候性、耐紫外光性还有耐热裂性进行调整。基于可固化涂料组合物的固体含量计,在本发明的光固化涂料组合物中填料b)优选以约1重量%至约40重量%的量存在,考虑到如果如上所述地使用预处理剂,那么该预处理剂包括在该重量百分比中。在具体的优选实施方式中,填料b)以约1.5-约35重量%,优选约2至约30重量%,更优选约2至约25重量%的量存在,分别基于光固化涂料组合物的固体含量(即除去溶剂以外的所有组分)。如果填料组分b)的用量过小,耐刮擦性可能会变差,而如果填料组分b)的用量过高,可能会观察到固化膜的破裂。

[0081] 已发现组分b)中 SiO_2 以及在填料组分b)表面上的反应性甲硅烷基基团(任选地通

过使用组分c)被引入)的含量的变化会影响制得的硬质涂层的物理性质,如硬度、耐破裂和耐磨损性能。优选除溶剂以外所有成分的超过5重量%的组分b)的浓度,以提高如下文试验方法定义的耐刮擦性。

[0082] 硅烷或硅氧烷组分c)

[0083] 如果填料组分b)尚未通过任何试剂针对凝胶化进行稳定化,使用反应性硅烷或硅氧烷是增加本发明光固化涂料组合物的保质期和耐磨损性的适当方法。如果使用进一步的氧化填料如酸性或碱性氧化物作为组分f),以便提供在下文组分f1)中描述的机理的消光效应,则组分c)的使用是特别优选的。

[0084] 优选的硅烷包括通式的那些:

[0085] $X_{3-n}Si-R_n$, 其中

[0086] $n=1-3$

[0087] X =烷氧基,烷基肟基(alkanonoximo),例如丁烷基肟基(butanonoximo)、烯氧基,烷酰氧基,烷酰氨基(羰酰胺),优选 X =烷氧基,更优选C1至C4烷氧基,

[0088] R =C1-C10烷基,C2-C14烯基,例如乙烯基、烯丙基和己烯基、乙烯氧烷基、巯基烷基、环氧烷基、丙烯酰氧烷基、甲基丙烯酰氧烷基,特别如丙烯酰氧丙基、甲基丙烯酰氧丙基。

[0089] 特别优选的化合物c)选自由二-和三甲氧基或二-和三乙氧基硅烷的组中,其包括作为可交联官能团例如甲基丙烯酰氧丙基、丙烯酰氧丙基、甲基丙烯酰氧甲基、丙烯酰氧甲基。最优选的化合物c)的实例包括丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷和甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷。

[0090] 其它烷氧基硅烷的实例包括乙烯基三烷氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基-三烷氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三烷氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷,和异丁基三乙氧基硅烷。

[0091] 在本发明的优选实施方式中,光固化涂料组合物包含至少1重量份的甲硅烷基丙烯酸酯,相对于每10重量份的组分b)特别是 SiO_2 ,以最小化 SiO_2 的凝胶化并提高耐刮擦性。

[0092] 紫外光稳定剂组分d)

[0093] 为了提高耐候性特别是针对通过紫外光线长期照射的耐候性,有必要使用紫外光线稳定剂。在此,紫外光线包括特别是波长200至400纳米的光。

[0094] 紫外光稳定剂的量应足以提供提高的耐候性,然而仍获得光固化组合物和在薄膜深处的足够的固化速度。另一个要求是这些稳定剂必须提供在粘合剂基质中或至少在可固化组合物中的一定的溶解性。

[0095] 术语耐候性表示固化膜通过特别是下列标准。

[0096] 代表其余方法的一种方法是大众汽车公司PV3930/PV3929分别在佛罗里达州和亚利桑那州/卡拉哈里模拟的方法。在应用这种测试协议后的结果是可以评估破裂形成和明显劣化,即表面在颜色和光泽方面保持无变化。这包括具有在340纳米时0.5瓦/平方米和0.6瓦/平方米的特定辐照度的氙气灯照射。用于加速风化的其他有用的方法是ASTM G 154方法,其使用在340纳米的0.77瓦/平方米。本发明组合物通过至少3200h的照射而没有明显

劣化,相当于在佛罗里达州、亚利桑那州和卡拉哈里气候中至少2年的户外耐候性。

[0097] 基本上,两种紫外光稳定剂是不同的,其具有抑制紫外光辐射的负面影响的机理。一种紫外光稳定剂通过吸收紫外光线生效(以下称为紫外光吸收剂d2),另一种紫外光稳定剂通过猝灭经由紫外光暴露形成的自由基生效(以下称为紫外光稳定剂d1)。根据本发明,优选两种紫外光稳定剂的混合物。

[0098] 紫外光稳定剂d1)

[0099] 紫外光稳定剂d1通常选自称作“受阻胺”(受阻胺光稳定剂(HALS))的组中。实例包括特别是 Tinuvin®123、Tinuvin 292或Tinuvin 152(巴斯夫)、Sanduvor® 3058(科莱恩)。

[0100] 紫外光吸收剂d2)

[0101] 发明人发现紫外光吸收剂d2作为第二种稳定剂特别适合用于以提供特别与紫外光稳定剂d1)组合从而实现固化涂层的长期耐候性。这些紫外光吸收剂优选选自由三嗪类、苯甲酮类、苯并三唑类和间苯二酚类组成的组中。三嗪材料的实例是汽巴的产品 Tinuvin® 400、或例如氰特的产品 Cyagard®1164、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚;2-(4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基-5-辛氧基)苯酚等。

[0102] 苯并三唑的实例包括2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑;2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯代苯并三唑;2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑;2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑;2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑;2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑;2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑;2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)苯并三唑,及其混合物。

[0103] 这种紫外光吸收剂也可以参见US 4278804、US 4374674和US 4419405、US4299746、US 4495360和US 4525426、US 5391795、US 4914143、US 4544582、US 4308317的描述,这些通过引用并入本文。

[0104] 如果需要,这些材料中很多能够以有机溶剂溶液的形式提供。

[0105] 紫外光稳定剂的其他组选自氰基丙烯酸酯、羟基二苯甲酮、草酰替苯胺衍生物、聚(乙烯萘)、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯如亚苄基丙二酸酯衍生物,及其混合物中。

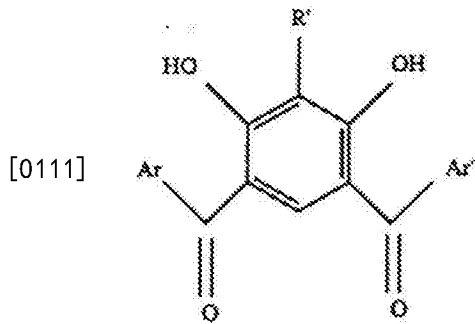
[0106] 这些紫外光吸收剂的实例是选自由2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮;2,4-二羟基二苯甲酮;2,4,2',4'-四羟基二苯甲酮;2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮;2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮;水杨酸苯酯;苯甲酸苯酯2-羟基二苯甲酮;5-氯-2-羟基二苯甲酮;2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮;4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮;2-羟基-4-十八烷氧基二苯甲酮;2,2'-二羟基甲氧基二苯甲酮;对叔丁基苯基水杨酸酯;对-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基水杨酸酯;3-羟基苯基苯甲酸酯;亚苄基-1,3-二苯甲酸酯,及其混合物组成的组中。

[0107] 优选的紫外光线吸收剂d2)的组优选选自由根据EP 824119的间苯二酚衍生物组成的组中,EP 824119通过引用并入本文中。

[0108] 在一些优选的实施方式中,紫外光吸收剂是能够与一种或两种所使用的硅烷共反应的一种紫外光吸收剂。这种材料也可以参见US 4914143;US 4680232和US 4374674的描述,都通过引用并入本文中。

[0109] 最优选的间苯二酚类包括联苯甲酰间苯二酚衍生物,例如4,6-联苯甲酰基-2-(3-三烷氧基烷基)间苯二酚和优选4,6-联苯甲酰基-2-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)间苯二酚。一个优选的实例是购自迈图高新材料公司的SDBR。

[0110] R' = 三烷氧基甲硅烷基烷基



[0112] 基于涂料组合物的固体含量计,可以使用高达2至20重量%水平的紫外光吸收剂。

[0113] 依据本发明特别优选的实施方式,将受阻胺光稳定剂(HALS)特别是 Tinuvin® 123、Tinuvin 292或Tinuvin 152(巴斯夫)和间苯二酚如4,6-联苯甲酰基-2-(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)间苯二酚和优选地4,6-联苯甲酰基-2-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)间苯二酚的组合用作紫外光稳定剂。

[0114] 光引发剂组分e)

[0115] 光固化组合物含有一种或多种,优选一种或两种光引发剂e),以便使光固化组合物的自由基引发的交联或聚合反应能够发生。

[0116] 光引发剂可以优选地通过紫外光或可见光激活。光引发剂的实例包括:1-苯基-2-羟基-2-甲基-1-丙酮;寡{2-羟基-2-甲基-1-[4-(甲基乙烯基)苯基]丙酮};2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(DAROCURE®1173);双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊烷基氧化膦;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦;2-甲基-1-[4-(甲硫基)-2-吗啉代丙烷]-1-酮;1-羟基环己基苯基酮;4-(2-羟基)苯基-2-羟基-2-(甲基丙基)酮;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;苯甲酮;苯甲酸,及其混合物。

[0117] 进一步组分e)包括1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE®184,汽巴精细化学品);1-羟基环己基苯基酮和苯甲酮(IRGACURE 500,汽巴精细化学品)的50:50重量的基础混合物;2-苯基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(IRGACURE 369,汽巴精细化学品);2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(IRGACURE 651,汽巴精细化学品);双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE 819)。光引发剂的混合物可用于在短波长获得表面固化的良好吸收,同时在长波长获得体固化的良好吸收。组分e)优选地选自自由苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯偶姻异丁基醚、乙偶姻、丁偶姻、偶姻(toluoin)、苯偶酰、苯甲酮、对-甲氧基苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、 α -, α -二甲氧基 α -苯基苯乙酮、甲基苯基乙醛酸酯、乙烯苯基乙醛酸酯、4,4'-二-(二甲基氨基二苯甲酮)、苯丙酮、苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、乙基苯基醛酸酯(ethylphenylpyloxyate)、菲醌,和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、苯甲酰甲酸甲酯、噻吨酮光引发剂如7-氯硫咕吨酮、2,4-二乙基硫咕吨酮和2,4-二异丙基噻吨酮和酰氧基氧化膦光引发剂,例如酰氧基氧化膦如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦、苯甲酰二乙氧基氧化膦。

[0118] 优选使用紫外光B和紫外光A吸收剂的组合,即是 α -羟基酮+氧化膦衍生物。在本发明的一个优选实施方式中,光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基

苯甲酰-二苯基氧化膦Lucirin TPO (巴斯夫), 双(2,4,6-三甲基苯甲酰) 苯基氧化膦(IRGACURE 819), 1-羟基环己基-苯基酮(IRGACURE184)。特别优选的是双-(2,4,6-三甲基苯甲酰) 苯基氧化膦(IRGACURE 819)和1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184)的混合物。

[0119] 通过引用并入本文的其它光引发剂被US 3211795、US 4451634、US 4558147、US 3759807、US 3968305、US 3966573、US 4113592、US 4131529、US 4130600和US 4348462公开。为了其关于光引发剂的教导,所有这些专利通过引用并入本申请中。

[0120] 除了光引发剂,可以使用感光剂,其作用是吸收波长更长的光,从而激活光引发剂。

[0121] 由于光引发剂和感光剂吸收或传输光能,这些添加剂的用量是受限的,特别是如果厚壁物品必须穿过膜厚的深度进行完全固化。如将在下文说明的,由本发明的光固化组合物制备的膜、涂层或物品优选地具有低于3毫米的干燥厚度。

[0122] 在使用光引发剂e)时按照组合物的固体含量(除溶剂外的所有组分)的0.01-10重量%的量加入。光引发剂e)超过5重量%(基于固体含量)的使用可以显著降低光传输并损害固化组合物的固化,因为在制品的较深部分不能获得足够的光能。因此,基于所述组合物a)至g)的固体的总重量计,优选使用约1重量%至约6重量%的光引发剂。如果使用感光剂,可能需要特别是依据预期的涂层厚度相应地调整光引发剂的量。

[0123] 典型地,光引发剂是由波长约200纳米至约420纳米之间的入射光激活。由于在本发明的制剂中使用了在紫外光固化步骤中可能吸收部分紫外光线的固体颗粒,优选在每个单独的波长范围内即300-440范围内和用于表面固化的220至320纳米使用单独的光引发剂e)。

[0124] 组分f)

[0125] 本发明的光固化涂料组合物进一步的必要组分包括至少一种选自由具有平均粒径 $D_{50} > 0.5$ 微米f1)的微粒状非膨胀填料和可溶性或至少可膨胀聚合物f2组成的组中的组分。此术语表示光固化涂料组合物包括组分f1)或组分f2)或包括组分f1)和f2)两者。

[0126] 组分f1)特别作为所谓的消光剂使用,其特别选自具有平均颗粒直径 $D_{50} > 0.5$ 微米,优选 > 0.5 微米至50微米,更优选为1至20微米,还更优选为2至10微米的无机和有机填料的组中。参见上文组分b)的描述,关于此粒径的测量方法即激光粒度仪。使用相同的测量方法以区分组分f1)和组分b)。

[0127] 粒径(直径)特别地使用马尔文激光粒度仪ZS通过激光“动态光散射”测定。该方法也被称为遵照ISO 13320-1的光子关联光谱法或准弹性光散射(还可参见http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)。

[0128] 根据本发明使用的粒状非膨胀填料包括特别是在25°C下在光固化涂料组合物的流体相中溶解度小于<1重量%,更优选小于0.5重量%,更优选小于0.1重量%的填料。进一步优选这些粒状非膨胀填料在25°C、2小时内不吸收超过300重量%,优选不超过250重量%的光固化性涂料组合物的流体相(通过将填料组分与流体成分a)、c)、g)混合进行测定),通过在 $> 1000g$ 下离心10分钟分离填料组分,任选地过滤和称量湿填料。通常,无机填料与有机填料相比是不溶的和更少膨胀的。

[0129] 优选地,填料具有在3°开尔文温度/分钟的加热速率下通过差示扫描量热法测定的 $> 100^{\circ}C$ 的熔点。

[0130] 优选使用填料,填料的类型不将透明度影响到不可接受的低水平,即依照ASTM 1003,在本发明的已固化的光固化涂料组合物的10 μ m mm的厚度,400纳米的光透射率应>50%。

[0131] 这些粒状的非膨胀填料具有平均颗粒直径 $D_{50}>0.5$ 微米,其大于填料组分b)的粒径(其小于0.5微米)。不束缚于理论,据信该粒状非膨胀填料、即消光剂f1)的存在会对固化涂层的结构有影响,其提供了在光或电子显微镜下的明显颗粒,使膜表面外观粗糙。

[0132] 在具体实施方式中,非膨胀填料具有与光固化组分a)有反应性的基团。这些反应性基团因此优选选自自由基活化基团的组中,例如烯基、丙烯酰基、甲基丙烯、乙烯基醚基团。如针对填料组分b)的描述,可通过用组分c)对粒状非膨胀填料f1)进行预处理来提供这些反应性基团。

[0133] 优选的粒状非膨胀填料f1)包括二氧化硅、石英粉末、无机氧化物、氮化物、碳化物硫酸盐、碳酸盐、热塑性塑料粉末、粉状聚硅氧烷、弹性体粉末、微凝胶、倍半硅氧烷,其如上文说明的,优选地具有在25 $^{\circ}$ C下在光固化涂料组合物的流体相(特别是组分a)、c)和g))中的溶解度<1重量%,进一步优选为不吸收超过300重量%的光固化涂料组合物的流体相。

[0134] 组分f1)通常具有0.2-250平方米/克的BET比表面积。这些填料可按照商品名如赢创德固赛的Acematt[®]或格雷斯的Syloid[®]供货。其是基于沉淀或锻制的二氧化硅、锌或铝的氧化物等。

[0135] 在已公开的一个实施方式中,例如在W0 03-91349(通过引用并入本文)中,这些填料是球状倍半硅氧烷,例如可按照商品名Tospearl[®]获得。这些球状颗粒由含有 $R^1-SiO_{3/2}$ 基团的至少一种聚烷基硅氧烷组成,其中 R^1 是有机基团,特别是C1-C18-烷基。这些颗粒的球状核心可以任选地用一种硅烷氧基 $R^1SiO_{3/2}$ 进行包覆,其中 $R^1=C1-C18$ 烃,任选地包括不饱和和C2-C18烃的反应性基团。优选地,这些反应性基团至少在硅氧烷、倍半硅氧烷或硅酸盐核心颗粒的表面上,通过SiO键交联到核心单元。优选的球状颗粒包括聚烷基硅氧烷、倍半硅氧烷,以及含有 $R^1-SiO_{3/2}$ 基团的硅酸盐,其中, R^1 是C1-C18的烃、C1-C18-烷基,优选C2-C14-烯基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯基团。 R^1 优选为丙烯酰氧烷基、甲基丙烯酰氧烷基。

[0136] 消光剂f2)的其他优选组选自自由可溶的或至少可膨胀的聚合物组成的组中。尽管颗粒在干燥状态下,在可固化组合物中使用的可膨胀或可溶性聚合物f2)在含有足够量的溶剂的未固化组合物中不保持其颗粒形式。非膨胀消光剂f1)表现不同。可膨胀或可溶性的聚合物f2)优选选自在光固化组合物中可溶或可膨胀的非反应性聚合物组成的组中。优选地,该可溶性或至少可膨胀的聚合物f2)在25 $^{\circ}$ C下在光固化涂料组合物的流体相(特别是组分a)、c)和g))中具有大于1重量%,优选大于2重量%,更优选大于5重量%,更优选大于25重量%的溶解度。

[0137] 本发明使用的优选的非反应性聚合物是由丙烯酸酯或甲基丙烯酸单体制备的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物和共聚物,并且这些聚合物在光固化组合物中分别是至少可膨胀和/或可溶的。

[0138] 与粒状非可膨胀填料f1)相比,优选使用可膨胀或可溶的聚合物f2),特别是因为在选用喷墨技术来涂覆目标基体的情况下,粒状非可膨胀填料f1)积聚在喷嘴的可能问题。

[0139] 组分f2)在固化组合物中特别地提供消光效果(低光泽度)。希望此消光效果为待

涂覆的装饰物、图案或图像提供更好的可视性。消光效果由组分f)的量还有照射条件决定。

[0140] 本发明人发现,除了使用组分f),其他参数可以促进固化组合物的消光外观。特别在基于光固化组合物的固体计,组分f)的量小于20重量%,优选5-15重量%的情况下。优选在惰性气体如氮气中用短波长(优选在160-190纳米范围内)光的照射进行预固化步骤,导致主要在涂料组合物表面的固化。然后用更长波长(即大于200纳米)光来影响完全固化。

[0141] 在使用紫外光吸收剂组分d2)的情况下,优选使用相对于可固化组合物的固体为高于>10重量%的组分f),那么预固化步骤是非必要的。

[0142] 在包括紫外光稳定剂d)的光固化组合物的使用中,组分f2)的存在是特别有利的,特别是在紫外光吸收剂d2)的存在下。

[0143] 根据本发明,特别是使用组分f2)并结合紫外光线吸收剂d2)时,即使省略使用短波长的预固化照射步骤,也可以获得具有优异的亚光表面和改进的耐候性和耐光性的固化涂层。根据本发明,可以获得固化膜的干瘪的(wizen)亚光表面。

[0144] 在60°下依照DIN 67530 (ASTM D2457)测定,根据本发明的固化涂层优选地提供用光泽单位表示的优选为<70,更优选小于60,还优选小于50的消光效果。

[0145] 不束缚于理论,认为特别地使用较短波长的预固化步骤,通过不仅在光固化性组分a)中,而且在其他分子位点中(例如在可膨胀的或可溶的聚合物中)创造额外的自由基位点,例如由于由高能照射导致的原子的抽离,来引起较强的交联密度。

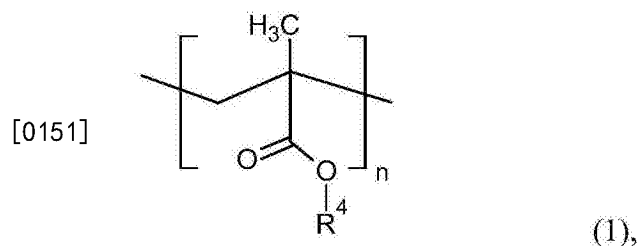
[0146] 优选的可膨胀或可溶性聚合物f2)为选自具有汉森溶解度参数 δ 为14-18 (兆帕)^{1/2} [1 (兆帕)^{1/2}=0.49 (卡/立方厘米)^{1/2}]的聚合物的组中的聚合物。

[0147] 此外,本发明人发现,为了达到优异的消光效果,(非紫外光反应性的)可膨胀或可溶性聚合物,特别是聚烷基(甲基)丙烯酸酯f2)比光固化组分a),特别是紫外光反应性的丙烯酸酯a)的重量比应为1:3-1:17。

[0148] 在优选的实施方式中,可膨胀或可溶性聚合物f2)基本上是非聚合的(即其基本上几乎没有可聚合的官能团),且包括由聚C1-C8-烷基(甲基)丙烯酸酯或具有不同的C1-C8-烷基基团的C1-C8-烷基(甲基)丙烯酸酯共聚物组成的丙烯酸聚合物。

[0149] 在本发明中术语(甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在本发明中,聚C1-C4-烷基甲基丙烯酸酯优选作为组分f2)。

[0150] 非可聚合的或非反应性丙烯酸酯f2)可以由以下结构式(1)显示的单元组成。



[0152] 其中R⁴代表C1-C8-烷基基团,其包括各种同分异构的烷基基团,包括正烷基基团、异烷基基团、仲烷基基团和叔烷基基团,例如像C3-C8和C4-C8-烷基基团。特别优选的R⁴是具有4个碳原子的组,如正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基,最优选的R⁴基团是异丁基。

[0153] 术语非反应性聚合物是指该聚合物基本上不含不饱和基团,并且基本上不能被激活而与光固化组合物a)进行自由基聚合。组分a)中优选的聚丙烯酸酯具有<0.07毫摩尔/克

的不饱和度。

[0154] 优选的消光剂f2)是聚丁基甲基丙烯酸酯,其特别是在如果使用喷墨方法来施用可固化的消光面漆组合物的情况下被选用。在此方法中,本发明可固化组合物在所述喷墨印刷方法中通过喷墨嘴。一个优选的组包括聚烷基(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯聚合物,以及其共聚物。优选的是正丁基-甲基丙烯酸酯、异丁基甲基丙烯酸酯聚合物、正丁基异丁基甲基丙烯酸酯共聚物,最优选的是优选具有10000-400000克/摩尔之间,优选>20,000克/摩尔的分子量的甲基丙烯酸异丁酯聚合物。最优选的甲基丙烯酸异丁酯聚合物提供分子量 $M_n = 20000$ 至400000克/摩尔,在25℃通过GPC使用聚苯乙烯标准品测定。通过碘量滴定法测定的聚烷基(甲基)丙烯酸酯的不饱和度优选低于0.07摩尔%。

[0155] 固化涂料组合物优选具有依照DIN 67530 (ASTM D2457)的,在20°或60°下的优选为<60的光泽度,最优选为<50的光泽度值。因此,组分f)优选按足够达到此光泽度值的量来添加。

[0156] 如果使用除了具有更大直径的喷墨头的喷嘴设备或用于面漆应用的其他涂覆方法,则消光剂还可以选自对f1)定义的包括 D_{50} 值为0.5-50微米的粒状填料的组中。

[0157] 溶剂组分g)

[0158] 根据本发明,使用一种或多种溶剂,特别是有机溶剂。溶剂的目的是调整可固化组合物的粘度,从而支持工艺条件,并能在固化条件下形成所需厚度和所需折叠表面的膜。因此,使用特征在于其溶解性和蒸发参数的至少一种溶剂。

[0159] 合适的溶剂选自具有例如至少一种以下参数的极性溶剂的组中:

[0160] -介电常数在4-70之间,

[0161] -表面张力>20至<30毫牛/米,

[0162] -汉森溶解度参数为15至<23[兆帕]^{1/2},

[0163] -25℃时动态粘度为小于<100mPa·s,

[0164] -相对蒸发率为<2(相对标准品乙酸正丁酯=1)。

[0165] 溶剂的加入应该基本上保证可固化组合物具有25℃下且剪切速率 $D = 10 \text{秒}^{-1}$ 时为1-400mPa·s的优选的动态粘度,或者在50℃下且剪切速率 $D = 10 \text{秒}^{-1}$ 时为1-50mPa·s的动态粘度,以用于喷墨方法。

[0166] 另外,溶剂应该提供足够的能力以使组分f2)溶解或至少膨胀。

[0167] 进一步的要求是,溶剂不应容易地溶解待涂覆的塑料基体,但具有在所需范围内的相对蒸发速率和溶解可固化组合物的成分的能力。合适的溶剂选自脂肪族醇、乙二醇醚、脂环族醇、脂肪族酯、脂环族酯、卤代脂肪族化合物、卤代脂环族化合物、卤代芳族化合物、脂肪族醚、水;醇类例如异丙醇(IPA)或乙醇;酮类例如甲基乙基酮、环己酮或丙酮;芳烃;异佛尔酮;丁内酯;N-甲基吡咯烷酮;四氢呋喃;酯类如乳酸酯、乙酸酯,包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PM乙酸酯)、二甘醇乙醚乙酸酯(DE乙酸酯)、乙二醇丁基醚乙酸酯(EB乙酸酯)、二丙二醇单甲基乙酸酯(DPM乙酸酯);异烷基酯类如乙酸异己酯、乙酸异庚基酯、乙酸异辛基酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二酯、乙酸异十三烷基酯或其它异烷基酯;及其组合等的组中。进一步优选的溶剂包括丙二醇甲基醚,如乙氧基乙醇、丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、脂环族醚、酰胺溶剂、和亚砷溶剂。优选的溶剂包括1-甲氧基-2-丙醇、甲基异丁基酮、二异丁基酮、丁氧基乙醇、甲氧基丙基乙酸酯,及其混合物。优选使用至少两种溶剂的混合物。

特别优选的实施方式包括1-甲氧基-2-丙醇和甲基异丁基酮或二异丁基酮的混合物。

[0168] 通常,基于光固化组合物的总量计,在涂料溶液中溶剂的含量为约5重量%至约70重量%,优选在约30重量%和约60重量%之间。在优选的实施方式中,组分f2)在溶剂中溶解或膨胀,然后与可固化组合物的成分混合。

[0169] 辅助添加剂h)

[0170] 助剂h)包括特别是感光剂和匀染剂。

[0171] 感光剂

[0172] 如果自由基引发的聚合或固化将在更高波长的可见光下发生,或待固化的膜具有小于1毫米的厚度,则使用额外的感光剂。

[0173] 感光剂组分是吸收可见光即具有从约400nm至约800nm波长范围的光的化合物,并能将能量传递至光引发剂e)或其他催化剂例如铂或镉金属络合物,这样所需的交联反应因暴露于可见光而被引发。

[0174] 感光剂优选选自两类化合物:1)多环芳族化合物,和2)含有酮发色团的芳族化合物。适用于本发明的多环芳族感光剂的代表实例包括蒽、9-乙基蒽、9,10-二甲基蒽、9,10-二氯蒽、9,10-二溴蒽、9,10-二乙基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲基蒽、并四苯、并五苯、苯[并]蒽、7,12-二甲基苯[并]蒽、萘等。适用于本发明的芳族酮感光剂的代表性的实例包括2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、噻吨酮、蒽醌、苯甲酮、1-氯蒽醌、二蒽醌、噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯噻吨酮等。感光剂的量为总的固体组合物的约50至约50000ppm,优选500至5000ppm。

[0175] 这些添加剂选自各种消光剂、表面活性剂、触变剂、紫外光稳定剂和染料的组中。所有这些添加剂及其应用为本领域公知,因此不需要大量讨论。因此,将只提及有限的数量,应理解的是可以使用任何这些化合物,只要其不有害地影响涂料组合物的光固化且不负面地影响涂层的透明特征。

[0176] 匀染剂

[0177] 在一个实施方式中,可固化涂料组合物可任选地含有各种添加剂如展平或匀染剂,其优选聚醚改性的聚二甲基硅氧烷,例如BYK 333、BYK 307或诸如产品BYK-353(其是聚丙烯酸酯溶液)或BYK 310(其是聚酯改性的聚二甲基硅氧烷),均可购自毕克化学(德国)。也可以使用反应性丙烯酸酯改性的匀染剂。将反应性丙烯酸酯通过自由基聚合的方法并入已固化涂料组合物中。实例是BYK UV3500,其是聚醚改性的丙烯醛基官能化的聚二甲基硅氧烷,或BYK UV3570,其是聚酯改性的丙烯醛基官能化的聚二甲基硅氧烷匀染添加剂。表面活性剂,例如BYK-Silclean 3710,其是聚醚改性的丙烯酰基官能化的聚二甲基硅氧烷(也可购自毕克化学),触变剂(例如乙酸丁酸纤维素,可购自奥德里奇化学品)等,以及包含至少一种前述添加剂的反应产物和组合。这些添加剂被使用以在更短时间内获得均匀的膜。这些添加剂也可以作为除氧剂剂(de-aering agent)使用,以在将薄膜散布在基体的表面上时在较短时间内释放夹带空气。

[0178] 各种表面活性剂,包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂描述在Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.19, Interscience Publishers, New York, 1969, pp.507-593, 和Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.13, Interscience Publishers, New York, 1970, pp.477-486中,其都通过引用并入本文中。

[0179] 总组合物的定义

[0180] 在固化步骤后提供亚光耐刮擦膜的光固化组合物优选包括 (pt.wt.:重量份):

[0181] I) 一般组合物:

[0182] 10-200重量份的可固化丙烯酸酯a) (在此处和下文中术语丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯),

[0183] 0.5-20重量份的胶体金属氧化物b) (如果使用了b) 在a) 中的分散体, 则仅计组分b)),

[0184] 10-300重量份的至少一种溶剂g),

[0185] 0.5-10重量份的至少一种光引发剂e),

[0186] 1-30重量份的至少一种消光剂f),

[0187] 1-22重量份的至少一种紫外光吸收剂d),

[0188] 0-15重量份的助添加剂。

[0189] II) 优选的本发明组合物

[0190] 15-150重量份的可固化丙烯酸酯a),

[0191] 1-15重量份的胶体二氧化硅b),

[0192] 30-250重量份的至少一种溶剂g),

[0193] 0.5-6重量份的至少光引发剂e),

[0194] 1-20重量份的至少聚合消光剂f2),

[0195] 1-22重量份的至少紫外光吸收剂d),

[0196] 0-15重量份的助添加剂。

[0197] III) 最优选的本发明组合物

[0198] 20-146重量份的可固化丙烯酸酯a), 其包括:

[0199] 多官能性丙烯酸酯 ($f \geq 5$), 优选地六丙烯酸酯: 8-48重量份,

[0200] 三丙烯酸酯: 10-33重量份,

[0201] 脂肪族(非氨基甲酸酯) 二丙烯酸酯: 2-32重量份, 和

[0202] 脂肪族氨基甲酸酯二丙烯酸酯: 0-33重量份,

[0203] 0.5-20重量份的包覆组分c) 的丙烯酰基官能性甲硅烷基基团的胶体二氧化硅b),

[0204] 30-250重量份的至少一种优选至少两种溶剂g),

[0205] 0.5-5的至少一种光引发剂e),

[0206] 1-20重量份的选自非反应性丙烯酸酯的组中的消光剂f2),

[0207] 1-22重量份的至少一种选自间苯二酚或三嗪衍生物的组中的紫外光吸收剂d),

[0208] 0.01-3.5重量份的匀染添加剂h)。

[0209] 本发明的典型组合物表现出表面张力 $18-35 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 优选 $20-25 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 其优选小于待涂敷的表面。显示优选适用范围的实例是例如癸烷 ($13.5 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)、甲酰胺 ($39 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 或甲基甲酰胺 ($33 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)。

[0210] 可固化组合物的溶解性应该使得涂有图像的颜料或油墨的塑料基体或表面不被破坏, 即变得膨胀和剥离。

[0211] 基体的表面张力优选为 $27-100 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 如聚碳酸酯、聚酯, 用于成像的固化或预固化油墨 $\geq 25 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0212] 本发明的组合物优选用于使用定制的溶剂包的喷墨工艺的工艺条件以实现短的工艺时间。

[0213] 本发明还公开了在用于涂敷已处理表面的喷墨方法中使用本发明组合物的条件,该表面例如为经过或未经基体预处理或涂敷的塑料的、树脂硬质 (duromeric) 木制的或金属的基体。

[0214] 本发明的一个方面是提供装饰性表面的耐候耐刮擦的面漆。饰品可以选自木头饰品,印刷或喷涂的图像或图案。包括消光剂的本发明的组合物被用作被印刷的饰品或图案的表涂层,由此该表涂层优选通过喷墨印刷头的喷嘴来使用。在干燥或涉及紫外光照射的固化步骤后,亚光外观变得明显。固化的涂层是耐候耐刮擦的。

[0215] 在喷墨方法中本发明的组合物的改进是从对可固化涂料组合物的反应性丙烯酸酯粘合剂基质有一定的预期不兼容性的非反应性丙烯酸酯的组中选择消光剂,因此消光效果在涂敷膜的预先和/或最后固化之后或期间出现。这种膜展示出在具有低光泽度表涂层的亚光折叠表面。

[0216] 这种效果可以通过在惰性气氛(例如氮)中使用波长<300nm的准分子紫外光灯以固化并交联干燥的组合物来加强。

[0217] 本发明的优选实施方式提供了在固化后耐候耐刮擦的涂料组合物。本发明通过添加至少一种紫外光稳定剂、提高耐刮擦性的添加剂、消光剂、至少一种光引发剂和合适的溶剂来获得这些特性。

[0218] 方法细节

[0219] 可固化的丙烯酸酯涂料组合物可以采用常规涂覆技术涂覆到物品上。这些可以包括例如流涂、浸涂、辊涂、喷涂、或使用刮刀将涂层描涂 (drawing down) 在基体上。

[0220] 优选的方法包括各种喷涂法使用。也可以使用手动施用喷枪等,喷墨打印头通常具有0.1至2毫米的喷嘴直径对于喷枪低至10-50微米的喷墨打印头。

[0221] 用于涂覆步骤的优选装置是线速度2-50米/分钟、传输待涂覆基体的连续运转带,或由电脑程序控制的可驾驶的、移动的x-y-台。这些方法提供具有各种表面的制品,包括待涂覆的喷墨图像、图片或饰品。

[0222] 由本发明的可固化组合物制备的例如在饰品图像上的耐候耐刮擦的面漆,应该优选地具有涉及3.6-30克/平方米的干燥后的涂层重量的约1微米至约50微米(μm)的干燥厚度(在固化后),更优选范围是约3微米至约25微米。面漆优选通过任何喷嘴,最优选通过喷墨嘴以单次和一层来优选地施用在基体上。先前印刷的基于可固化油墨的图像或饰品至少是已干燥或提前固化的。优选地,在由本发明的可固化组合物制备的层的涂覆和固化步骤形成面漆之前,施用并用紫外光固化包括光固化油墨的图像或饰品。

[0223] 根据各种基体的种类和特征所限定的要求,选择待涂覆的(优选喷墨涂覆的)的本发明组合物的合适的表面张力和点/英寸数量,以实现完美的图像饰品或足够的厚度。

[0224] 在应用本发明的涂料组合物的过程中,优选使用包括具有与用于早先在图像或饰品印刷步骤中施加的油墨的打印头相同的尺寸的喷墨喷嘴的一个或多个打印头。

[0225] 用于喷墨饰品表面以及用于本发明面漆的打印头是例如具有充分耐溶剂性(考虑到组分g))的Xaar 1001。打印头的典型设置为:

[0226] 头底座设置:21伏;涂料组合物的温度:40°C

[0227] 流速:100毫升/分钟和每滴10-24小滴(dpd)。

[0228] 在本发明方法的范围内使用多于一个打印头,以便在该方法的预留时间内控制所需的涂层重量。

[0229] 任选地,在室温(20-30°C)下进行5-20秒的物理干燥过程后,使用对流烘箱或红外源预加热20到120秒,从而得到50到90C的表面温度最大峰值。

[0230] 在任选的预加热步骤后,以如下方法步骤的顺序接着进行实施方式A)和B)的紫外光固化步骤:

[0231] A)实施方式“直接固化”

[0232] 紫外光固化阶段在例如电能为80-200瓦/厘米灯泡长度的中压汞紫外光灯(无掺杂的)下进行。在表面接收到的紫外光-A能量和功率通过使用EIT Power Puck®测定。该过程的优选波长在200至440纳米之间。

[0233] 可固化组合物被至少0.1瓦/平方厘米的功率和至少1焦/平方厘米的能量照射。可用的紫外光灯可购自IST Metz Nürtingen(德国)、诺信俄亥俄(美国)、Dr.Hoenle AG Munich(德国)。

[0234] B)实施方式“预固化和后固化”

[0235] 在某些情况下,优选使用用相对低波长的紫外光进行预固化步骤,其优选在惰性气体、优选氮气中进行。

[0236] 预固化步骤有助于加强表面亚光效果。优选使用波长<200纳米,例如使用172纳米的充气氙分子紫外灯(Exirad 172,IOT Leipzig,德国),以产生可能被自由基聚合驱动的、基本上不被光引发剂引发的表面折叠过程。对于V(真空)-紫外光/紫外光-C(10至200纳米)光的可能的抑制副作用优选地通过在惰性气体氮气中进行此预固化步骤而被排除。在预固化组合物后,进行后固化步骤,其在实施方式A)中描述。实施方式B)优选使用的紫外光波长是<200纳米。

[0237] 用于制备亚光表涂层膜的优选过程是实施方式B),使用包括组分f2)的涂料组合物。

[0238] 实施方式A)也可用于使用可固化油墨的图像打印步骤。对于图像预固化,优选使用所谓“钉扎(pinning)”过程,其优选使用根据油墨制剂中使用的光引发剂体系的波长调整的紫外-LED源来实施。

[0239] 前文限定的步骤A)和B)的照射时间通常在1-10秒之间,能量通常是0.5至5焦耳/平方厘米±10%之间,在基体表面用放射量测定器EIT®LLC Power Puck®(EIT工业,斯特林,弗吉尼亚州,美国)测定。

[0240] 如前文讨论的,消光强度随着f2)的更高浓度而提高。在光学显微镜下可以观察到折叠的表面。消光强度与光泽度值对应。光泽度值越低,消光强度越高。

[0241] 基体

[0242] 本发明的可固化涂料组合物能够保护基体的几乎所有表面。

[0243] 待涂覆的优选基体选自硬质(duromeric)塑料、热塑性塑料、金属、木材、陶瓷、玻璃等组成的组中,由此这些材料已经可以提供如饰品或图像的漆或颜料或一种或多种干燥的或固化的油墨的第一涂层材料。

[0244] 在其他优选的实施方式中,本发明的透明的可固化面漆可用于保护透明基体。

[0245] 优选的基体是预涂覆或未经预涂覆的热塑性塑料基体、芳族热塑性塑料如基于双酚A的聚碳酸酯、在刚性或柔性基体像薄片材和薄膜上的印刷图像或饰品。基体膜的厚度例如在15至250微米的范围。

[0246] 优选的透明材料选自自由芳族聚碳酸酯、聚(二羟苯基丙烷)碳酸酯和聚(二甘醇双烯丙基)碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚乙烯-二环戊二烯聚合物(COC),如三井化学品 **Apel®**、**Topas®** COC、**Crystal®** DEW、聚甲基丙烯酸酯甲酰亚胺(PMMI)即部分酰亚胺化甲基丙烯酸类聚合物如 **Kamax®**、**Pleximid**、聚氯乙烯、聚乙烯(LDPE, HDPE)、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylenterephthalate) 聚对苯二甲酸丁二醇酯(polybutylene terephthalate)、聚亚苯基硫化物、聚亚苯基砷、聚酯、聚环氧化物与多胺和或多元醇的反应产物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、聚酰胺、聚酰亚胺、丙烯腈-苯乙烯的共聚物ABS、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯的共聚物SAN、聚氯乙烯、丁酸酯等组成的组中。

[0247] 如果待涂覆基体已包括涂层,这些层选自用于油漆、涂料、墨水、底漆组合物的粘合剂材料中。

[0248] 这些预涂层包括溶剂可以粘附到基本上所有固体表面。预涂层或底漆可用于实现制造耐溶剂的塑料表面或可以用来提供包括光吸收体或光滤波器的层或可作为基体和面漆之间的粘合层。

[0249] 已涂覆制品的描述

[0250] 本发明的涂料和应用该涂层的方法优选用于制造制品。合适的制品特别是那些由可用于本发明的实践中以生产成形的具有增强的耐磨性的热塑性塑料制品的热塑性塑料基体制备得到,例如,像 **Lexan®**或 **Makrolon®**聚碳酸酯、**Valox®** 聚酯、**Mylar®** 聚酯、**Ultem®** 聚醚酰亚胺、PP0聚苯醚、聚甲基丙烯酸甲酯等,金属如钢、铝、金属化热塑性塑料等的基体。

[0251] 涂有这些组合物的透明聚合材料可用作平面或弯曲的围栏,如窗户、天窗和防风罩,特别用于运输设备。塑料镜片,例如丙烯酸或聚碳酸酯眼科镜片。其可用本发明的组合物涂覆。在需要高的光学分辨率的某些应用中,可能有利的是在施用到基体前过滤涂料组合物。

[0252] 通过使用光固化组合物制得的优选制品在本发明方法通过喷墨图像或饰品层和最终的耐刮擦面漆层来制备。

[0253] 优选的制品选自自由装饰性建筑元件、窗框、门、车库门、路标、交通标志路标、贴纸、身份证、信用卡、汽车部件、挡风玻璃、汽车透明顶或窗户、车辆、飞机、眼镜、眼镜架、书写用具、键盘、显示器和其它光学制品,还有柔性的膜和片材、刚性薄膜和片材、纺织品基体组成的组中,由此面漆是粘附到基体上的饰品或图像上的透明耐磨无光泽层。

[0254] 详细的方法条件

[0255] 在一个优选的实施方式中,被涂覆制品通过包括提供涂底漆的金属基体和和在所述基体上形成饰品的步骤来制造,其中使用装有足够数量的喷墨打印头的工业数字喷墨打印机(例如Xaar 1001),以便使用4种不同的着色油墨来提供由青色、品红、黄色和黑色(印刷四色模式CMYK)生成的饰品来形成有色的饰品。基体被放在自动输送系统上,并以例如5

至30米/分钟的线速度被输送通过喷墨印刷站。油墨在单次涂布步骤中被施用,并用对于用于单独的油墨组合物的光引发剂的接收器紫外-波长而言足够的紫外-Led灯进行预固化。饰品油墨的预固化过程被称为“钉扎”。在特定情况下,基体的等离子体、紫外光、电晕或火焰预处理是有利的。

[0256] 在优选的实施方式中,接下来将表面有饰品、图案或图像的基体用本发明涂料组合物涂覆,优选通过将组合物喷涂至所述饰品、图案或图像的表面上。

[0257] 优选地,在钉扎过程后将本发明的组合物喷涂或喷墨式喷射到饰品表面。在喷墨式喷射的情况下,需要将足够量的喷墨头安装到第二打印站,以得到本发明制剂的5-20微米的固化干膜厚度。在优选的实施方式中使用压电式喷墨头Xaar1001。沉积的清晰面漆层的均匀性和湿涂层厚度由喷墨头的所用的控制程序进行修改,并可通过将本发明制剂的目标粘度调整至工作窗口粘度和打印头工作温度进行优化。

[0258] 优选地在涂布方法后,湿涂层在20-40℃空气干燥5-15秒,并在表面温度50-80℃进一步物理干燥15-60秒。关于干燥方法,可以使用对流烘箱、红外线或复合红外加热和对流烘箱。在优选的实施方式中,可以使用对流炉热。

[0259] 本发明组合物的固化步骤优选地在5-30米/分钟的给定皮带线速度下使用80-250瓦/厘米的中压紫外灯泡来实施。在优选实施方式中,进行预固化步骤。在此预固化步骤中,优选引导基体通过氮气吹扫的壳体并用IOT德国的紫外光-准分子灯(Exirad 172)进行处理,以通过由基本上没有光引发剂的贡献的自由基聚合引发的表面折叠作用达到足够的亚光面。

[0260] 根据本发明,在涂覆方法中通常使用的紫外光具有150至440纳米的波长。

[0261] 优选的涂覆方法包括以下步骤:

[0262] v1) 用小于200纳米波长的紫外光照射已涂覆的基体,以及随后

[0263] v2) 用200至440纳米波长的紫外光照射步骤v1)得到的已涂覆的基体。

[0264] 在根据本发明的涂覆方法中,饰品、图案或图像的形成和根据本发明的组合物的喷涂通过喷墨印刷方法来实施。

[0265] 优选的喷墨打印头喷嘴的直径是5-50微米。

[0266] 本发明还涉及包括通过使本发明组合物固化成为透明的表涂层来获得的固化组合物的涂覆制品。

[0267] 优选地,涂覆制品是用于户外应用。

[0268] 优选的涂覆制品具有多层涂层,包括:

[0269] a) 基体,

[0270] b) 任选地,在所述基体上的至少一个底漆层,

[0271] c) 着色或装饰性层,和

[0272] d) 通过固化本发明的涂料组合物形成的透明面漆层。

[0273] 本发明的优选实施方式

[0274] 实施方式1:

[0275] 光固化涂料组合物,包括

[0276] a) 至少一种光固化组分,

[0277] b) 具有平均粒径 $D_{50} < 0.5$ 微米的至少一种填料,

- [0278] c) 任选地,一种或多种硅烷或硅氧烷,
- [0279] d) 至少一种紫外光稳定剂,
- [0280] e) 至少一种光引发剂,
- [0281] f) 选自由平均直径粒径 $D_{50} > 0.5$ 微米的粒状非膨胀填料f1)和可膨胀或可溶性聚合物f2)组成的组中至少一种组分,以及
- [0282] g) 任选地,一种或多种溶剂,
- [0283] h) 任选地,一种或多种助剂。
- [0284] 实施方式2:
- [0285] 根据实施方式1的实施方式,其中光固化组分a)包括具有一种或多种官能性丙烯酸基团的至少一种丙烯酸酯。
- [0286] 实施方式3:
- [0287] 根据实施方式1或2的实施方式,其中光固化组分a)包括具有2至4的丙烯酸官能度的至少一种丙烯酸酯和具有 ≥ 5 的丙烯酸官能度的至少一种丙烯酸酯。
- [0288] 实施方式4:
- [0289] 根据实施方式1-3中任一项的实施方式,其中组分f)选自粒状非膨胀填料f1),其选自由选自铝、铈、铅、硅、锡、钛、镧、锌和锆的金属的氧化物和氢氧化物组成的组中。
- [0290] 实施方式5:
- [0291] 根据实施方式1-4中任一项的实施方式,其中组分f1)选自二氧化硅。
- [0292] 实施方式6:
- [0293] 根据实施方式1-5中任一项的实施方式,其中组分f)选自优选地具有50000至150000克/摩尔的分子量 M_n (使用聚苯乙烯为标准品通过GPC测定)的可膨胀或可溶性聚合物f2)。
- [0294] 实施方式7:
- [0295] 根据实施方式1-6中任一项的实施方式,其中组分f)选自可膨胀聚合物f2),其选自由聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯组成的组中。
- [0296] 实施方式8:
- [0297] 根据实施方式6或7的实施方式,其中聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯选自由聚((C1-C5)烷基丙烯酸酯)和聚((C1-C5)烷基甲基丙烯酸酯)组成的组中。
- [0298] 实施方式9:
- [0299] 根据实施方式6、7或8的实施方式,其中聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯选自由聚(正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基)丙烯酸酯和聚(正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基)甲基丙烯酸酯组成的组中。
- [0300] 实施方式10:
- [0301] 根据实施方式1-9中任一项的实施方式,具有在25℃、剪切速率 $D = 10 \text{秒}^{-1}$ 下的1-400mPa·s的动态粘度。
- [0302] 实施方式11:
- [0303] 根据实施方式1-10中任一项的实施方式,具有在50℃、剪切速率 $D = 10 \text{秒}^{-1}$ 下的1-50mPa·s的动态粘度,并且其中组分f)是可膨胀聚合物。
- [0304] 实施方式12:

[0305] 用于涂覆基体的涂覆方法,包括将如实施方式1-11中任一项限定的组合物施加在待涂敷基体的表面上的步骤。

[0306] 实施方式13:

[0307] 根据实施方式12的用于涂覆基体的涂覆方法,包括通过喷涂方法施用所述组合物的步骤。

[0308] 实施方式14:

[0309] 根据实施方式12或13的涂覆方法,包括以下步骤:

[0310] i) 提供基体,

[0311] ii) 在所述基体上形成饰品、图案或图像,

[0312] iii) 将如实施方式1-9中任一项限定的组合物喷涂到所述饰品、图案或图像的表面,

[0313] iv) 任选地,干燥已涂覆的表面,以及

[0314] v) 用紫外光照射已涂覆的基体。

[0315] 实施方式15:

[0316] 根据实施方式12或13的涂覆方法,包括以下步骤:

[0317] i) 提供透明基体,

[0318] ii) 将如实施方式1-9中任一项限定的组合物喷涂在所述基体的表面上,

[0319] iii) 任选地,干燥已涂覆的表面,以及

[0320] iv) 用紫外光照射已涂覆的基体。

[0321] 实施方式16:

[0322] 根据实施方式14或15的涂覆方法,其中所述紫外光具有150-450纳米的波长。

[0323] 实施方式17:

[0324] 根据实施方式12-16中任一项的涂覆方法,包括以下步骤:

[0325] v1) 用波长小于200纳米的紫外光照射已涂覆基体,以及随后

[0326] v2) 用波长200-440纳米的紫外光照射在步骤v1)中得到的已涂覆基体。

[0327] 实施方式18:

[0328] 根据实施方式12-17中任一项的涂覆方法,其中步骤ii)中饰品、图案或图像的形成和步骤(iii)中组合物的喷涂通过喷墨印刷方法来实施。

[0329] 实施方式19:

[0330] 根据实施方式12-18中任一项的涂覆方法,其中喷涂步骤(iii)通过使用直径为5-50微米的喷雾嘴来实施。

[0331] 实施方式20:

[0332] 根据实施方式18或19的涂覆方法,其中喷墨印刷步骤(ii)用直径为5-50微米的喷雾嘴来实施。

[0333] 实施方式21:

[0334] 根据实施方式12-20中任一项的涂覆方法,其中步骤ii)和iii)使用由计算机程序控制的喷墨嘴来实施。

[0335] 实施方式22:

[0336] 已涂覆制品,包括通过固化如实施方式1-11中任一项限定的组合物得到的作为透

明表涂层的固化组合物。

[0337] 实施方式23:

[0338] 根据实施方式22的已涂覆制品,具有根据DIN 67530 (ASTM D2457) 在60°为<60的光泽度值。

[0339] 实施方式24:

[0340] 根据实施方式22或23的已涂覆制品,用于室外应用。

[0341] 实施方式25:

[0342] 根据实施方式22-24中任一项的具有多层涂层的已涂覆制品,包括:

[0343] a) 基体

[0344] b) 任选地,在所述基体上的至少一种底漆层,

[0345] c) 任选地,着色或装饰性层,以及

[0346] d) 通过固化如实施方式1-10中任一项限定的固化组合物形成的透明面漆层。

[0347] 实施方式26:

[0348] 根据实施方式22-25中任一项的已涂覆制品,选自装饰元件、标志、标贴、汽车部件、眼镜、眼镜架、书写用具、显示器、其它光学制品、柔性膜和片材、刚性膜和片材,以及键盘。

[0349] 测试方法

[0350] 用于评估消光效果的光泽度

[0351] 通过用手持式光泽计如可购自毕克-加特纳(毕克-加特纳公司,格雷茨里德,德国,例如微型三角度光泽仪(Micro-Tri-gloss))的那些测定光泽度进行消光效果的评价。在不同部位(n=3)测定20°/60°光泽度。平均值如表1b所示。

[0352] 测量20°光泽度的第二次评估是值得推荐的。在较低角度的该评估结导致较低的光泽度值,也就是更多消光或更少反射光。

[0353] 耐刮擦性方法(钢丝绒测试)

[0354] 用双面胶粘带将2×2厘米的钢丝绒固定在1公斤重的圆柱体(圆筒状,直径=4厘米,高度=7厘米)上,由此使用钢丝绒型号0000(Rakso公司的精细(fine),拉尔,德国)。此重量沿着涂层表面以10次双重摩擦向前和向后移动10厘米的长度。

[0355] 用上述方法处理已涂覆的侧面。

[0356] 评价分类

[0357] A) 0:没有明显划痕

[0358] B) 1:轻微的划痕直至10个至多1厘米长度的个别划痕

[0359] C) 2:>10个数量的大于1厘米长度的划痕

[0360] D) 3:整个表面区域被均匀地划伤,个别划痕不能用肉眼分辨。

[0361] 粘度

[0362] 用赛默飞世尔科技公司(施韦尔特,德国)哈克落球粘度计(C型)根据ISO12058在不同温度下测定粘度。

[0363] 为了测定如果存在的剪切稀化度(牛顿或非牛顿行为),通过盘式流变仪(Malvern Gemini)根据DIN 53018在不同的温度和剪切速率下测定粘度。

[0364] 表面张力

[0365] 在室温下使用Krüss K-100张力仪(可购自德国汉堡的格鲁斯公司)采用平板培养法测定静态表面张力。使用的标准是DIN 53914。

[0366] 粒径测量

[0367] 粒径(直径)用马尔文激光粒度仪ZS通过激光“动态光散射”测定。该方法也被称为光子关联光谱法或准弹性光散射,按照ISO 13320-1(还参见http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)。

[0368] 粒径测定通过填料b)的分散体或非膨胀填料f1)的分散体或用异丙醇稀释后的整个光固化涂料组合物进行。

[0369] 详细的测定条件是,例如对于包括50重量%的填料B)+硅烷c)和二丙烯酸酯的组合物,使用在25℃下用异丙醇最高稀释至1:100,同时用超声波保持分散。在测量时间1000秒和计数率239.2每秒千周(kcps)下用于散射的波长为633纳米,由此在173°(后向散射)的角度检测到杂散光。样品和分散剂的粘度为25℃下2.32厘泊,样品的折射率为1.52,分散剂的折射率为1.39。

实施例

[0370] 实施例1不同消光剂f2)的作用

[0371] 向表1a所示的组合物中加入11.3重量份的变化组分f2)(实施例1.1-1.6)。二氧化硅组分b)(FCS 100)根据激光粒度仪(Zetasizer)具有12纳米的D₅₀的粒径(D₁₀ 8纳米;D₉₀ 33.2纳米-参见在用异丙醇1:100稀释的FCS100下测量的图2)。在如下定义的不同干燥和固化条件I)至III)后,比较表1b所示的可达到的光泽度值。为了加快组分f2)的溶解步骤,其被9.1重量份的1-甲氧基-2-丙醇溶解。将制剂混合,加热至60℃。将制剂冷却至室温后,涂覆聚碳酸酯板,并经受三种不同的干燥和固化条件I)、II)和III)。测量了消光水平,结果是于20°和60°角(EN ISO 2813)的光泽值在20和50之间。

[0372] 在3个不同的干燥和固化方法步骤后接着进行实施例1.1-1.6中的消光评价。

[0373] 干燥和固化的步骤I)至III)

[0374] I) 透明的聚碳酸酯板用对流烘箱在50-70℃(参考条件)干燥2分钟,

[0375] II) 透明的聚碳酸酯板用碳中等波长红外灯干燥60秒,并在5米/分的皮带速度下、用具有80-200瓦/厘米的电功率的中压汞紫外灯在200-440纳米下固化。

[0376] III) 根据I)得到的预先干燥的透明聚碳酸酯板,用172纳米IOT准分子紫外灯(型号Exirad 172,IOT德国)进行预固化,在惰性气体气氛下皮带速度10米/分钟,然后在相同带速下用电功率80-200瓦/厘米的中压汞紫外灯在200-440纳米下固化。

[0377] 表1a 用于比较消光剂f2)的一般组合物

[0378] 组分 重量份

[0379]

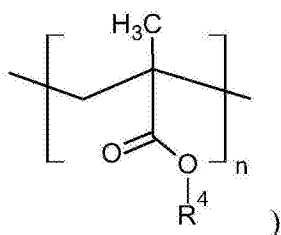
甲基丙烯酸硅烷处理的 SiO ₂	b)	FCS 100)*	2.2
己烷二醇二丙烯酸酯	a)	在 FCS 100 中 XX	2.2

[0380]

聚 C1-C4-烷基甲基丙烯酸酯 1.1-1.6	f2)	组分 f2)	0.0
匀染剂	h)	Byk 310	0.2
1-甲氧基-2-丙醇	g)	Dowanol PM	9.1
甲基异丁酮	g)	MIBK	100.0
氨基甲酸六丙烯酸酯	a)	Ebecryl 8301	51.3
光稳定剂	d)	Tinuvin 123	0.8
光引发剂 I	e)	Irgacure 184	2.5
光引发剂 II	e)	Irgecure 819	0.2
间苯二酚紫外光吸收剂	d)	SDBR	15.6
三丙烯酸酯 (TMPTA)	a)	TMPTA	16.0
	总计		200
	固体/%		39.8

[0381] *) SiO₂+硅烷重量份[0382] (R⁴指在丙烯酸酯的酯部分中烷基残基,此处显示例如甲基丙烯酸酯:

[0383]



[0384] 表1b 消光剂f2)的作用

[0385]

	实施例 1.1-1.6	R4	Mn[克/ 摩尔]	I) ² 光泽 度 20°	II) ² 光泽 度 20°	III) ² 光泽 度 20°	III) ³ 光泽 度 60°	刮擦 试验 III)
1.1	ELVACIT E 4071	C1-烷基	24000	143	169	40	60.1	0
1.2	ELVACIT E 3000	C1-烷基	39000	147	164	101	118.7	0
1.3	ELVACIT E 2042	C1-烷基	220000	143	116	42	45.7	0

[0386]

1.4	Aldrich	C4-烷基	337000	93	32	39	50.1	0
1.5	Paraloid B67-100	i-C4-烷基	70000	124	43	42	48.0	0
1.6	ELVACIT E 2045	i-C4-烷基	193000	123	54	27	45.3	0

[0387] ¹3次测量值的平均光泽度值20° 聚碳酸酯基体 (Markrolon AL 2647, 拜尔)[0388] ²如I) -III) 下限定的干燥和固化[0389] ³3次测量值的平均光泽度值60°

[0390] 表1b的结果显示了,使用本发明光固化涂料组合物得到了低的光泽度水平,观察到最好结果的是C4-烷基丙烯酸酯,特别是异-C4-烷基丙烯酸酯。

[0391] 实施例2

[0392] 表2显示了被测试的制剂,改变组分b) 和/或组分f2) 的量:

[0393] 组分b) 的量的变化 (2.1到2.3) 显示了耐刮擦性随着b) 的量的增加而提高。消光效果也提高。

[0394] 组分f2) 的变化 (2.4到2.5) 显示了消光效果随着f2) 的量的增加而提高。

[0395] b) 和f2) 的增加 (2.6相比于2.3) 导致在恒定的耐刮擦性下消光效果的提高。

[0396] 表2

[0397]

实施例		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
商品名	功能	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份
FCS 100 (迈图)	在己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 中 50 重量%的丙烯酸官能化的 SiO ₂ 纳米颗粒	3.2	7.6	10.8	3.2	3.2	10.8
Byk 310 (毕克化学)	聚酯改性的聚二甲硅氧烷	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0398]

Desmolux U 400)*	脂肪族氨基甲酸酯六聚丙烯酸酯	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
CN 983(沙多玛)	脂肪族氨基甲酸酯二聚丙烯酸酯	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
TMPTA (氰特)	脂肪族三丙烯酸酯	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
SR 341 (沙多玛)	脂肪族二丙烯酸酯	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
Tinuvin 292 (巴斯夫)	受阻胺稳定剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Irganox 184 (巴斯夫)	光引发剂 I	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Lucirin TPO (巴斯夫)	光引发剂 II	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SDBR (迈图)	紫外光吸收剂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
聚异丁基甲基丙烯酸酯 (Mw70.000) (奥德里奇)	非反应性丙烯酸酯	6.7	6.7	6.7	3.4	10.1	10.1
溶剂 ¹⁾		80	80	80	80	80	80

耐刮擦性 ²⁾		2	1	1	2	3	2
耐刮擦性 ³⁾		1	0	0	1	1	0
光泽度		37	32	34	55	25	27

[0399] ¹⁾ 丙二醇单甲醚或甲基异丁基酮[0400] ²⁾ 迈图钢丝绒试验固化方法II)[0401] ³⁾ 迈图钢丝绒试验固化方法III)[0402] ⁴⁾ 固化方法III) 后根据DIN 67530 (ASTM D2457)

[0403] *拜尔材料科学

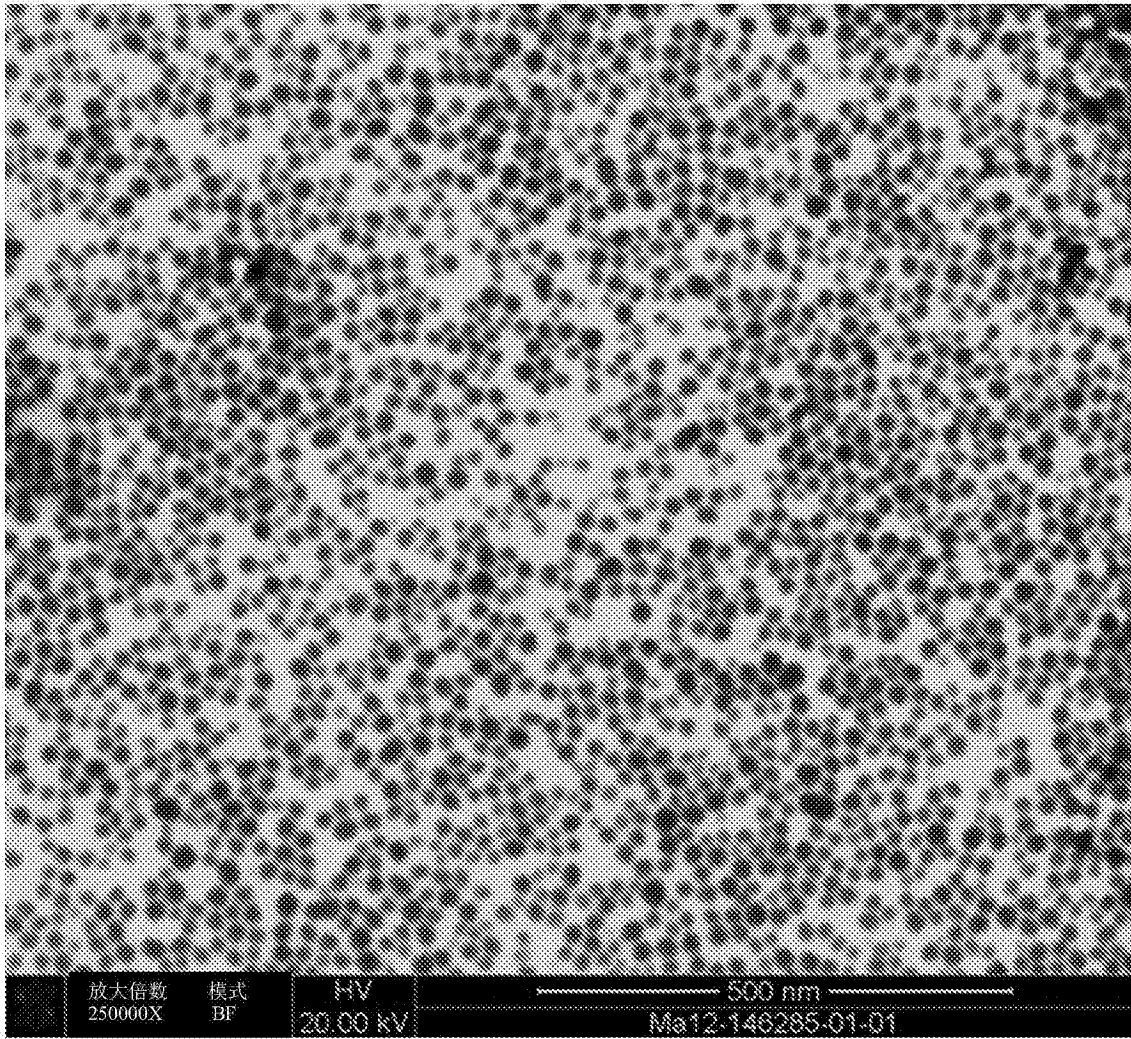


图1a

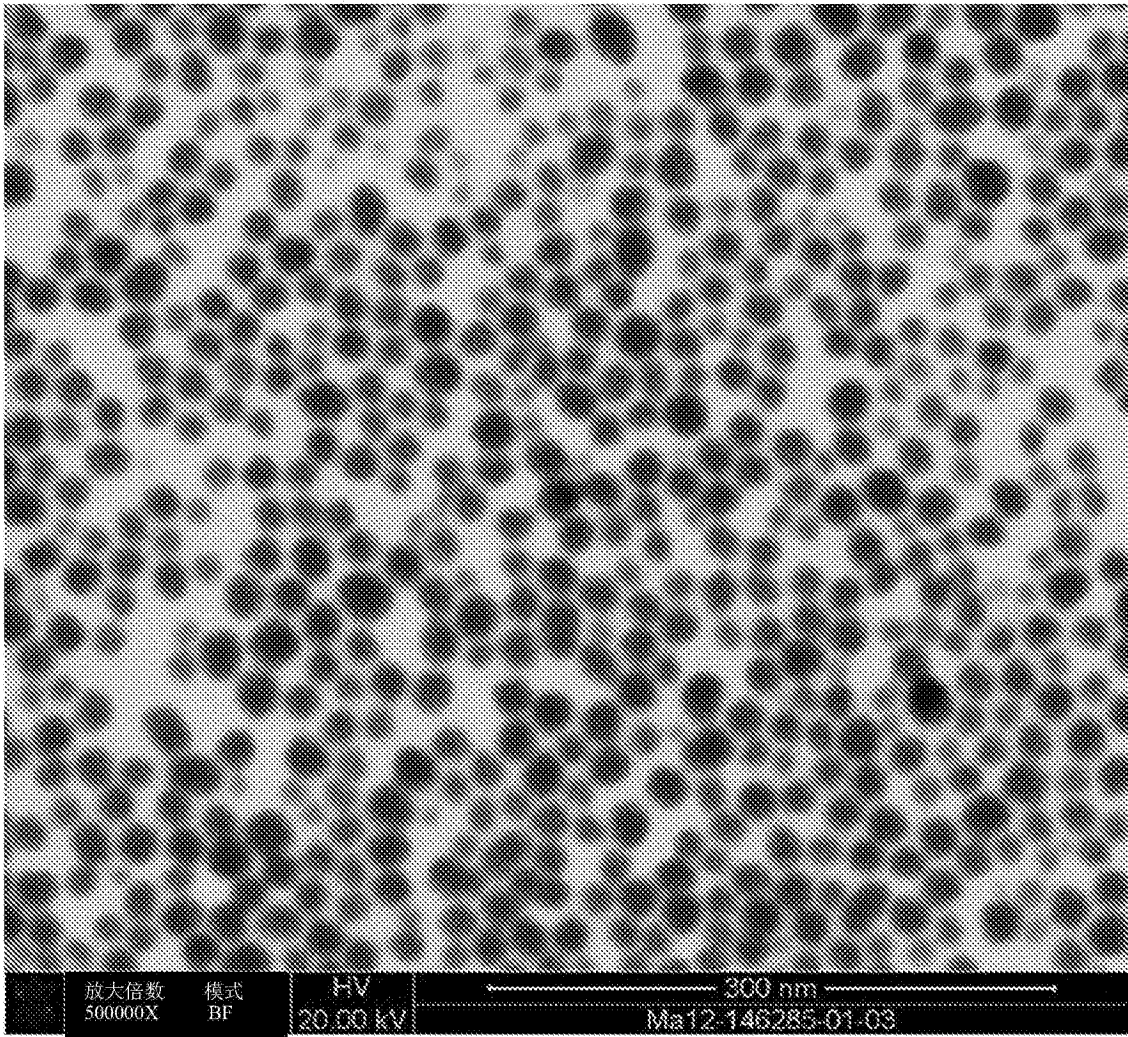


图1b

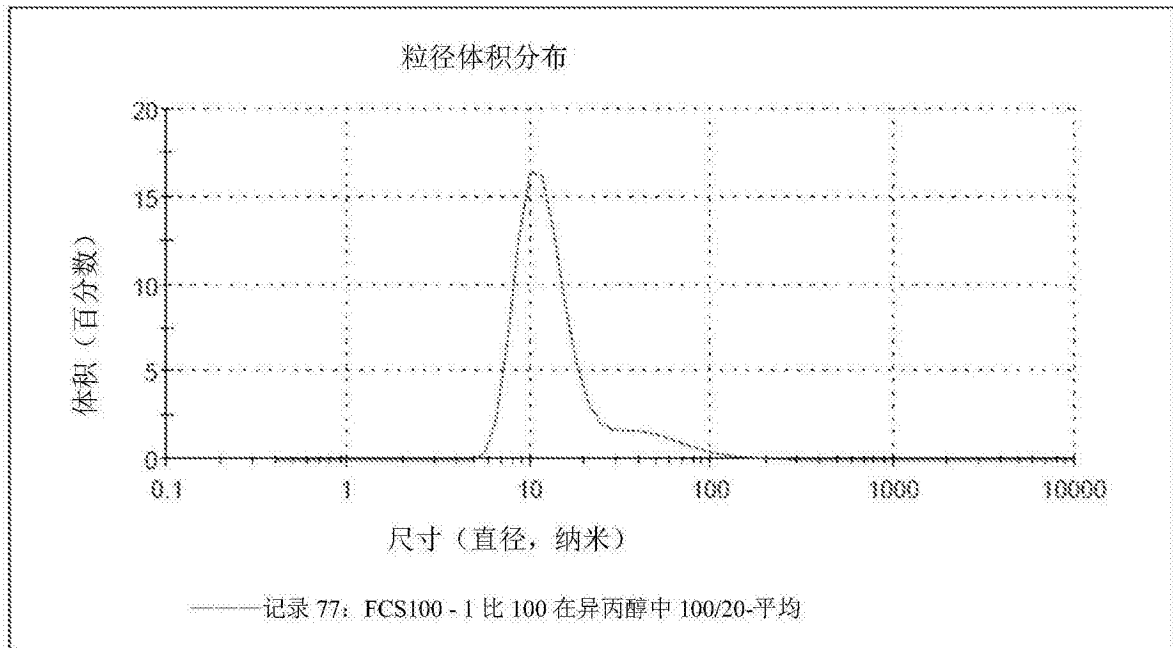


图2在异丙醇中1:100稀释的包括b)、c)和a)的FCS100组合物的激光粒度仪结果。
图3a和3b:具有较高和较低光泽度的表面:

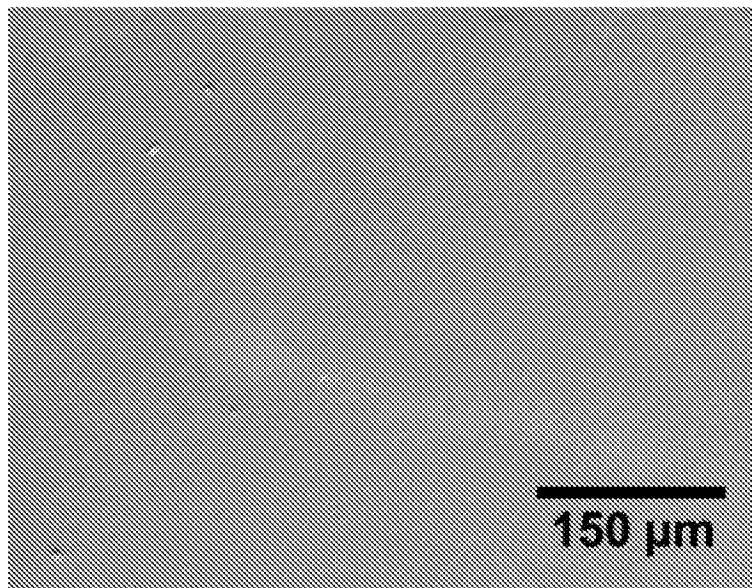


图3a:聚碳酸酯片材上的不含消光添加剂(f2)的固化组合物显示高透光度:

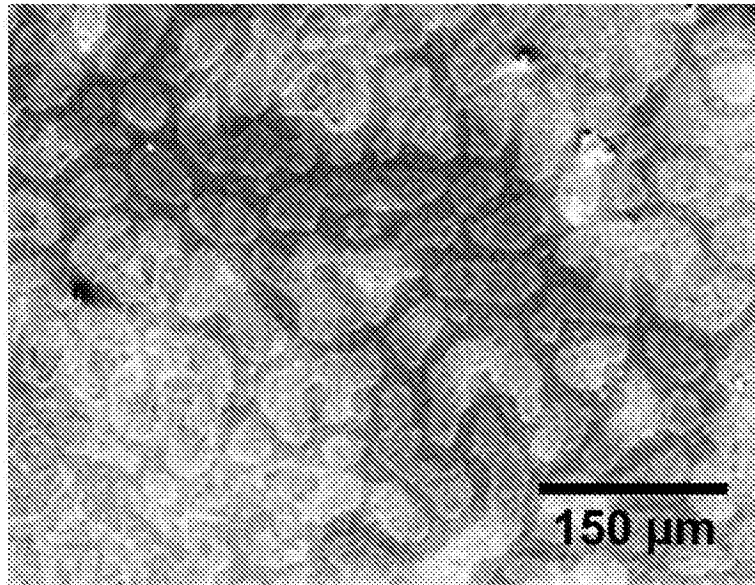


图3b:聚碳酸酯片材上的含消光添加剂(f2)的固化组合物显示低透光度。微折叠的表面结构域具有20-80 μm 的直径。