

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C09D 5/02

C09D133/14



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 94194870.6

[43]公开日 1997年2月5日

[11] 公开号 CN 1142242A

[22]申请日 94.12.29

[30]优先权

[32]94.1.20 [33]FR[31]94/00599

[86]国际申请 PCT/FR94/01553 94.12.29

[87]国际公布 WO95/20016 法 95.7.27

[85]进入国家阶段日期 96.7.19

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 X·科克雷特 P·罗梭

C·维尔格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴玉和 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 可形成光交联膜的丙烯酸型胶乳

[57]摘要

本发明涉及通过加入光引发剂得到的甲基丙烯酸二环戊烯-氧乙酯一类丙烯酸型共聚物胶乳,这类胶乳聚结成的膜具有光固化性质,可应用于制造清漆及其他类型涂料,特别是建筑物表面用的涂料。

(BJ)第 1456 号

## 权利要求书

1.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和化合物和甲基丙烯酸二环戊烯-氧乙酯共聚物胶乳组合物, 其特征在于这类组合物中含有一种光引发剂。
- 5 2. 根据权利要求1的组合物, 其特征在于相对于共聚物总量, 以重量百分数表示的DCPOEMA的含量在0.01~50%之间, 优选在1~5%之间。
3. 根据权利要求1的组合物, 其特征在于相对于湿胶乳, 以重量百分数表示的光引发剂的含量在0.01~5%之间。
4. 根据权利要求1~3中任何一项的组合物, 其特征在于所用光引发剂为二苯甲酮的或硫杂蒽酮的一种季铵衍生物。
- 10 5. 根据权利要求4的组合物, 其特征在于所述光引发剂选自: 氯化(4-苯甲酰基苯甲基)三甲铵、一水合氯化2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵、氯化2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-硫杂蒽-2-基氧)-N,N,N-三甲基丙铵和溴化(2-丙烯酰氧乙基)-(4-苯甲酰基苯甲基)-二甲铵。
- 15 6. 根据权利要求1~3中任何一项的组合物, 其特征在于所用光引发剂为二苯甲酮或硫杂蒽酮或一种它们的油溶性衍生物。
7. 根据权利要求6的组合物, 其特征在于所用光引发剂为1-(2-乙基己氧基)-2-(乙酰氧基)-3-(2-苯甲酰基苯甲酰氧基)丙烷。
- 20 8. 根据权利要求1~3中任何一项的组合物, 其特征在于所用光引发剂为一种苯基丙酮的油溶性衍生物。
9. 根据权利要求8的组合物, 其特征在于所用光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮和2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮。
- 25 10. 根据权利要求9的组合物, 其特征在于所用光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-[ (4-异丙烯基) 苯基 ] 丙烷-1-酮的低聚物。
11. 使如权利要求1~3的胶乳在聚结后形成的共聚物膜具有光敏性的方法, 其特征在于向由含有甲基丙烯酸二环戊烯-氧乙酯的 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和混合单体通过乳液共聚所得到的胶乳中, 加入一种液体形式的光引发剂。
- 30 12. 根据权利要求11的方法, 其特征在于向胶乳中加入权利要求4~9中任何一项所述的一种光引发剂或一种光引发剂的溶液。
13. 根据权利要求1~12中任何一项的应用, 以制造涂料、清漆、墨水、油墨、粘合剂, 用于织物彩印的各种产品, 用于皮革精制的各种产品, 以及用这样的方法进行光固化的任何一种组合物。

# 说明书

## 可形成光交联膜的丙烯酸型胶乳

5

技术领域：

本发明涉及可形成光交联膜的丙烯酸型胶乳。

10 传统的涂料胶乳容易应用丙烯酸型聚合物或共聚物的水乳状液，这种乳液慢慢干燥聚结成膜。当将这种乳液使用于建筑物上，特别是外部施工时，人们期望这种涂料很快干燥以避免灰尘，而后是对工程有利的主要是表面固化，而人们会观察到涂料下层在一定程度上还保持着柔软状态，这有时倒可以将就底物的缺陷（例如墙面上的微细裂缝），此外，这样还可使墙面表现出良好的耐污性。

先有技术：

15 专业技术人员的兴趣所在是由  $\alpha$ ， $\beta$  - 不饱和单体通过乳液共聚合得到的胶乳，这种单体的优选原则是所形成的共聚物的玻璃化转变温度  $T_g$  要低于使用温度，这样可使聚合物膜在该温度下聚结而成。如此形成的膜材料为热塑性物质，这样，在胶乳聚结之后对通过后交联作用实现后固化明显有好处。此外，通过大分子链间的交联，这种后交联作用对共聚物性能产生影响，同样，这种  
20 后交联作用还通过由胶乳中沉积出的粒子间的交联参与膜的凝结过程。不同方式的交联可能都有，把这种交联作用看作是光交联似乎是合理的，因为这是在外涂层的情况下，受到的是自然紫外线的照射，光交联作用属于一种光聚合机理，即使一种光辐射或电磁辐射作用于带有官能团的单体，低聚物或聚合物来引发聚合作用。体系吸收的能量用于在分子间建立新的联结点。在可发生光交  
25 联反应的聚合物中加入交联剂，交引发剂之后即可引发光交联反应。在像涂料这样的复杂配方中，这种解释是最终的合理解释。作为想要改进的丙烯酸型胶乳，人们选择在大分子链中引入带有甲基丙烯酸酯功能团的单体，同时具有反应性功能团，通过已知的技术辐射已聚结的胶乳膜时，这种功能团可以形成交联键。引入的单体有丙烯酸二环戊烯一氧乙酯，且优选甲基丙烯酸二环戊烯一  
30 氧乙酯（DCPOEMA，图 1）。

DCPOEMA 有两个双键，这两个双键的活性不同，其中之一为丙烯酸型，活性如同一般的丙烯酸单体，另一个在环上，活性明显要差，但在进行适当处理的情况下，环上双键能产生后交联反应。

35 人们使用 DCPOEMA 作为饰面胶乳的添加剂（USP 4,097,677），其作用为反应性聚结剂。它还是胶乳微粒的增塑剂，还起到降低膜形成的最低温度的作用，在金属盐的存在下，它还是促干剂。就这样，DCPOEMA 参与着高硬度膜的

形成过程。在欧洲专利EP 20125中也提到DCPOEMA，这里是作为乳液聚合所得到的胶乳的一种任选共聚单体而应用的，同时使用的还有（甲基）丙烯酸异冰片酯（用于聚丙烯的促粘）。DCPOEMA 在这里所起的作用为自氧化交联剂。DCPOEMA 出现于USP 4,144,212，作为胶乳中带有功能团的共聚单体，使所形成的饰面涂料在金属盐存在下具有促干性质，且使之有好的抗溶剂性能。最近，DCPOEMA 出现于EP 478193，作为一种共聚单体用于耐碱的“核-壳”型胶乳，在胶乳颗粒的核与壳之间起联结作用。

### 本发明的描述

最近发现一种办法使DCPOEMA 共聚物胶乳膜具有光交联的性质，这种方法包括向通过乳液聚合得到的胶乳中加入光引发剂。这是一个简单的操作过程，却有意料不到的效果，因为一方面光引发剂处于组成胶乳的，从微观上讲是非均匀的介质中，另外，光引发剂还正是处于连续的水相中，这水相正是要从待交联的膜一开始干燥时就要除去的。

本发明因此涉及 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和化合物和甲基丙烯酸二环戊烯-氧乙酯（DCPOEMA）的共聚物的胶乳组合物，其中含有光引发剂。在这类组合物中，DCPOEMA 的含量可高达50%（按共聚物重量计算）；但另一方面，交联反应对DCPOEMA 含量很敏感，在本发明的条件下，DCPOEMA 含量低至0.01%也还是有效的。

人们习惯上将光引发剂分成水溶性和油溶性（organosolubles）两类，这是专业人员所熟悉的。用于本发明的光引发剂要在紫外线作用下发挥作用，因为是在自然光下或在具有这一波长范围的工业辐射源的作用下来引发DCPOEMA 共聚物膜的交联反应。在本发明中光引发剂的用量（重量分数）为湿胶乳的0.01~5%。

在水溶性光引发剂中，用于本发明的可提及的有二苯甲酮的季铵衍生物或硫杂蒽酮的季铵衍生物，例如：

氯化（4-苯甲酰苯甲基）三甲铵（图2），或Octel Chemicals Limited的Cantacure BTC；

一水合氯化2-羟基-3-（4-苯甲酰基苯氧基）-N,N,N-三甲基-1-丙铵（图3）或Octel Chem. 的Cantacure BPQ，其特点是它的吸收谱带移向可见光范围，这对带颜色的配剂来说是有好处的。

氯化2-羟基-3-（3,4-二甲基-9-氧代-9H-硫杂蒽-2-基氧）-N,N,N-三甲基丙铵（图4），或Octel Chem. 的Cantacure QTX，其最大吸收波长移至400nm，用量低，这就减轻了用这种引发剂易使胶乳膜发黄的主要缺点。

溴化（2-丙烯酰氧乙基）（4-苯甲酰基苯甲基）-二甲铵（图5），或Octel Chem. 的ABQ。这种引发剂末端的乙烯基使它可以与共聚物的其他组分

共聚，这样还可以在交联后只产生微量盐析的好处，并且在必要时还可在胶乳合成时直接加入这种引发剂。

这些季铵衍生物为粉末状，在加入到胶乳之前先用最少量和蒸馏水溶解之。

在紫外波长范围发挥作用的油溶性光引发剂，经典地可以二苯甲酮和硫杂蒽酮为代表，但由于它们在室温下呈结晶态以及其疏水性，使它们很少用于胶乳中。从此观点出发，人们喜欢使用功能团化的二苯甲酮类化合物，如 1 - (2 - 乙基己氧基) - 2 - (乙酰氧基) - 3 - (2 - 苯甲酰基苯甲酰氧基) - 丙烷 (图 7)，是按 L. Pouliquen 的博士论文 (Lille, 1991) 中的方法合成的，取名 EHGE - BBA，此引发剂的一个好处是室温下为液体。人们还喜欢用取代的丙酮类化合物：

2 - 羟基 - 2 - 甲基 - 1 - 苯基丙烷 - 1 - 酮 (图 8)，这是 Merck 的商品，牌号为 Darocur 1173，是与水不混溶的一种液体，溶于大部分有机溶剂，但在搅拌下可加入到胶乳中。用它的一个好处是不会使涂层发黄。在紫外线下暴露时间过长会降低其一部分效率，在太强的热气流下对膜进行干燥也引起同样后果。在配方中的用量在 0.5 ~ 5 % 之间。

它的一个衍生物引起了人们的很大兴趣：即 2 - 羟基 - 2 - 甲基 - 1 - [ (4 - 异丙烯基) 苯基 ] 丙烷 - 1 - 酮的低聚物 (图 6)。像其他带有羟基乙酰苯基团 (这里这样的基团带在整个低聚物链上) 的引发剂一样，优点是对涂层只引起很弱的黄色。该引发剂为 Fratelli Lamberti 的商品，商品名为 Esakure Kipe Water Emulsion，呈乳液形式出售。

2 - 甲基 - 1 - [ 4 - (甲硫基) 苯基 ] - 2 - 吗啉代 - 丙烷 - 1 - 酮 (图 9)，这是 Merck 的商品，牌号为 Irgacure 907。该引发剂的特点是摩尔消光系数高，使其能够吸收入射光线，这样就适用于含有  $TiO_2$  的涂料配剂中。用时先溶于最少量的乙酸丁基二甘醇酯中。

本发明的胶乳是由  $\alpha$ ， $\beta$  - 不饱和单体和 DCPOEMA 的混合物共聚得到的共聚物悬浮液，无需将这些  $\alpha$ ， $\beta$  - 不饱和单体一一列出，在一些好的著作中 (例如 Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley Interscience) 都可找到。在后面的实施例中列举出甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 图 10) 和丙烯酸丁酯 (ABu, 图 11)，这是常用的两个单体，但本发明不局限于这两个单体。MMA 和 MBu 构成一对单体来很容易地控制最终聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$  在  $-50^\circ C$  到  $100^\circ C$  之间。利用 Fox 公式可以预测共聚物的玻璃化转变温度：

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T_{g_i}}$$

35

式中  $T_{g_i}$  为各共聚单体的玻璃化温度系数的  $T_g$ ，用  $^\circ K$  表示； $X_i$  为各组分的质量

分数。聚甲基丙烯酸甲酯的 $T_g$ 为 $105^{\circ}\text{C}$ ，聚丙烯酸丁酯的 $T_g$ 为 $-54^{\circ}\text{C}$ ，DCPOEMA的 $T_g$ 为 $-20^{\circ}\text{C}$ 。

借助于负性光刻胶的实验方法对由按本发明制备的胶乳形成的膜进行光敏性测定，这一实验方法是对用于微石印技术的树脂进行评价的经典方法。

- 5 将光敏聚合物膜置于一个单色或多色光源下，中间有一遮挡体系。经过一定波长范围内的辐射之后，被辐射的部分发生了交联，变成了不溶物，而未经辐射部分保持其溶解性，用一种溶剂（如丙酮）通过简单的洗涤便可除去可溶部分。粘附在支撑物上的存留部分有时可通过染色使其显示出来。

试验分三步完成：

- 10 a) 将膜沉积在一聚酯膜上。聚酯膜厚 $75\mu\text{m}$ ，面积 $16\times 18\text{cm}^2$ ，借助于厚度为 $25\mu\text{m}$ 的精密螺旋规进行膜的沉积。将聚酯膜紧贴在一水平板上，将配制好的光敏性液体纵向置于成膜器前，而后迅速涂向支撑膜整个表面，这样在水分蒸发之后可得一厚度尽可能均一的膜。在胶乳膜聚结过程中水蒸发完后，所得膜厚为 $12\sim 14\mu\text{m}$ （合成的胶乳中约含50%的水）。

- 15 b) 曝光：按照拉门尺寸大小对膜支撑物进行切割，遮挡盖片上有一些圆孔，使每次曝光的面积相同而时间不等。每次曝光都是在相同的功率下（在整个曝光过程都保持着相同的功率），在空气中和室温（约 $18^{\circ}\text{C}$ ）下进行的。实施例中所用的灯为氙灯HANOVIA L 5 430 000，900瓦，使用的电流强度为40安培，给出的功率在 $254\text{nm}$ 波长为 $14\text{mW}/\text{cm}^2$ ， $365\text{nm}$ 波长为 $82\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

- 20 c) 冲片：用丙酮很容易将未经照射的膜从支撑膜上除去，经过足够照射的膜还贴在支撑膜上，肉眼可见。

光敏度 $S$ 的测定：

光交联型聚合物的实用光敏度 $S$ 定义为使该聚合物膜完全交联所需最低光能的倒数，即

25

$$S = \frac{1}{E} = \frac{1}{It}$$

式中 $E$ 为使 $1\text{cm}^2$ 聚合物变成完全不溶所需的最小能量， $I$ 为聚合物膜吸收的能量光照度，用瓦 $/\text{cm}^2$ 表示， $t$ 为被照射部分完全交联所需时间（以秒表示）。

- 30 所谓不溶解，是用肉眼观察光照后的薄膜碎片来确定的。在指定的时间内，5~10%范围内的误差应是可以接受的。

涂料：

这里所说的涂料是墙面涂料，原则上不利于沾污的某些组分要少，以便使监测试验更有意义，这种涂料原则上含有以下组分：

- 35 (1) 纤维素增稠剂，在碱性介质中增粘。  
(2) 多磷酸盐分散剂，“润湿剂”，水悬浮液中疏水粒子的稳定剂。

- (3) 杀菌剂, 杀真菌剂。
- (4) 丙烯酸型分散剂, 通过粒子润湿的稳定剂。
- (5) 碱化剂 (与第1点有关)
- (6) 消泡剂, 消除泡沫, 预防性或消除性的。

5 (7) 金红石型 $TiO_2$ , 增加不透性和白度, 是一种很细的颗粒 (平均直径 $F_m < 1\text{mm}$ ), 填料。

(8) 碳酸钙 $CaCO_3$  颗粒, 平均直径 $F_m = 5\text{mm}$ , 填料。

(9) 碳酸钙 $CaCO_3$  颗粒, 平均直径 $F_m = 10\text{mm}$ , 填料。

10 由于 $TiO_2$  粒子很细 ( $F_m < 1\text{mm}$ ), 使用 $TiO_2$  的涂料带有光泽, 5~10mm的 $CaCO_3$  填料使涂料具有釉光, 或无光泽。通过将(1)、(2)和(3)一起粉化, 可以得到理想的填料, 少有空隙, 各种粒子彼此混合性能很好。

(10) 胶乳, 粘合剂, 胶乳的聚结形成涂料膜。

(11) 聚结剂, 降低太高的 $T_g$ , 一般用丁基二甘醇 (BDG) 或醋酸丁基二甘酯 (BDGA)。

15 (12) 聚氨酯增稠剂, 调节涂料的最终粘度和膜的弹性及紧缩性。

(13) “粘度”水, 调节最终的粘度。

20 制备涂料的方法简单, 容器为一不锈钢烧杯, 再加一带有合适桨叶的分散器 (如500毫升烧杯+55号桨叶, 或1000毫升烧杯+70号桨叶)。加料次序很重要。在搅拌下向水中加入(1), 溶胀3分钟, 加入(2)、(3)、(4)、(5)和(6)。另一方面, 混合(7), (8)和(9), 将这些粉状物在搅拌下加入到前面的混合物中。用冷水浴冷却之。以每分钟2000转的速度搅拌20分钟, 这时得到稠状物, 加入(10)、(11)、(12)和(13), 混合5分钟后便得到涂料。

抗污试验:

25 本试验的目的在于估价涂料表面交联的情况, 即在照射后相对较厚的着色膜将呈现出一层硬的表面和软的芯部。试验原理简单: 在向支撑膜上涂敷涂料膜之后, 实施一标准的干燥过程, 而后按照几个程序对涂敷板进行光照。用水基质着色糊料 (Slurry) 人为将涂敷膜弄脏, 糊料中不含粘合剂。在一定长时间的干燥之后, 用一清洁水流清洗涂敷板。由于没有粘合剂, 很容易地将着色糊料清洗掉, 而涂敷膜或多或少被染上颜色。由于构成着色糊料的中颜料选择适当, 残留的色度可表示自然沾污程度。用分光比色计测定人工沾污前后色度的区别。

30

如此进行的试验包括以下各步骤:

35 1) 事先用甲乙酮 (MEC) 对不锈钢板除油, 再将涂料涂敷于此不锈钢板上 (用自动涂敷器,  $200\mu\text{m}$  au barcoater lisse), 对每一配方做三次试验以验证其重复性。

2) 在标准条件下 (23°C, 相对湿度为 50% 至 70%) 进行干燥 (一个星期)。

3) 用分光比色计测量 (IE值: 亮度 L, 红色指数 a, 黄色指数 b, 分光比色计牌号为 Hunterlab。所用照明器为 D65 (日光), 10°, 标准空白带参比  
5 SN C5 240, 绝对值如下: L=92.99, a=-1.11, b=-0.72。

4) 光化学处理: 或在户外架子上用自然日光, 或用 QUV: 先在 UV313nm 下照射 4 小时, 然后潮湿气氛下处理 4 小时。

5) 在空气中干燥 1 小时。

6) 用刷子涂刷黑色、黄色和红色氧化铁混合物。

10 7) 在空气中干燥 (直至 3 小时)。

8) 在 60°C 烘箱中干燥 1 小时。

9) 用水洗涂敷板, 同时用柔软纸擦拭, 直至纸不再脏。

10) 用分光比色计测定涂敷着色糊状物前后的 CIE L, a 和 b, 计算 dL, da 和 db 的变化。

15 本发明的实施方法:

实施例 1 (胶乳的合成)

不同合成胶乳的组成及不同组分比例如下:

底物

	去离子水	45.5份
20	REWOPOL (WITCO) NOS 25 (35%)	0.7份
	REWOPAL (WITCO) HV 25 (80%)	0.6份
	偏亚硫酸氢盐 (metabisulfite) 溶液	
	去离子水	2.0份
	偏亚硫酸氢钠	0.3份
25	预制乳液	
	去离子水	41.7份
	REWOPOL NOS 25 (35%)	6.4份
	REWOPAL HV 25 (80%)	0.6份
	单体	100份
30	引发剂	
	去离子水	6.0份
	过二硫酸铵	0.3份

由下面给出的单体混合物合成出不同的共聚物。作为对照例, 用 DCPOEMA 的氢化同系物代替 DCPOEMA 合成了一种胶乳, 这里失去了环上的双键, 用  
35 DCPOEMA h 表示氢化的 DCPOEMA。



胶乳	A	B	C	D	E	F	G
MMA	25.5	26.5	25.5	23.0	20.5	14.0	25.5
ABU	72.5	70.5	70.5	70.0	67.5	64.0	72.5
AA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NMA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DCPOEMA	-	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	-
DCPOEMA h	-	-	-	-	-	-	5.0

对这些不同的合成所用的操作方法如下：

——将底物加入到反应器中，加热到 6-7 °C，同时还要准备预制乳液，偏亚硫酸氢钠和引发剂溶液。

——将偏亚硫酸氢盐溶液加入到反应器中。

——维持反应温度在 6-7 °C，用 4 个半小时分别而同时加入预制乳液和引发剂溶液。

——加入完毕后，于 6-7 °C 再反应 1 小时。

——冷却，并用 2.8% 的氨水调节至 pH 8.5。

如此合成所得胶乳的主要性能如下表所示：

胶乳	A	B	C	D	E	F	G
固含量 (%)	50.5	50.0	49.7	49.8	50.5	50.9	48.5
pH	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
直径 (nm)	175	140	135	140	125	130	170
Tg (°C)	-13.7	-13.9	-12.9	-14.1	-10.5	-9.5	-17
残留单体 (ppm)	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	1000	6000

在不加光引发剂的情况下，这些胶乳不表现光敏性。

#### 实施例 2

在本实施例中，对以胶乳 D 为基质的清漆型配方通过改变加入的几种水溶性或油性光引发剂的用量，验证这些引发剂的效率。这是一些用于负性光刻胶的试验。

湿胶乳膜厚 2.5 μm，在聚结过程中水份蒸发，由于分散体系中的 50% 是水，聚结后的膜厚大约是聚结前的一半。通过精确测定确定平均膜厚为 1.2 ~ 1.4 μm。

对光照过的区域进行丙酮溶解试验，用以评价交联度。光照时用的是 HANNOVIA 灯，900 瓦。

按照能得到在丙酮中完全不溶，即完全交联的照射区所用的最短照射时间

(秒)来表示不同光引发剂的效率,结果如下表:

%	Darocur 1173	Irgacure 907	Esakure	BTC 10 mm	BTC 25 mm	ABQ	QTX	EHGE - BBA
0	4	4	4	2.5	4	4	4	4
0.02	-	3	-	-	-	-	-	-
0.05	4	2.5	-	-	-	-	-	-
0.1	4	2.5	4.5	-	-	-	-	2.5
0.2	3	3.5	5.5	-	-	-	-	-
0.25	-	-	-	-	-	2.5	4	2.5
0.4	-	-	-	-	-	-	-	2.25
0.5	4	5	6	1.75	2.5	2	2.5	-
0.75	-	-	6	1.25	1.5	2	2	2.75
1	5	9	6	1	1.25	3	1.5	-
1.25	-	-	-	0.75	1	-	-	-
1.5	-	-	-	1	1.25	3	-	4.5
2	8	16	6	1.25	2.5	-	10	4.5
2.5	-	-	10	-	-	-	-	-
3	-	-	16	-	-	-	-	-
4	18	-	18	3	4	-	100	-

表中的百分含量表示引发剂在湿膜中的质量百分含量(若按光引发剂在聚结膜中的含量表示,此值需再乘以2)。

通过试验观察到对每一个引发剂而言都存在一个完全交联需用最短时间的最佳用量,用每一摩尔DCPOEMA需用的光引发剂摩尔数表示这一最佳用量,其数据见下表:

	BTC	QTX	ABQ	EHGE-BBA	Irgacure 907	Darocur 1173	Esakure Emulsion
最佳用量(%)	1.25	1	0.75	0.4	0.1	0.2	0.1
最短时间(秒)	1	1.5	2	2.25	2.5	3	4
引发剂摩尔数 每摩尔DCPOEMA	0.45	0.22	0.17	0.09	0.04	0.09	0.02

将表中数据用图表示,得图12。该图清楚地表明了得到好的交联膜所需的时间,时间越短,对应的引发剂性能就越好。此外,从经济角度或从毒性角度出发人们也希望光引发剂的浓度要尽可能低。这一点是专业人员的共知的。

35 实施例3

实施例3的研究对象仍是清漆型组合物。借助于胶乳A(不含DCPOEMA)

证实了DCPOEMA 的好处。向胶乳 A 中加入了引发剂Cantacure BTC，并与前面所做的试验进行比较。

与前面对胶乳 D 所做的光化学试验条件相同，也对胶乳 A 作了负性光刻胶试验。结果如下表：

5

% BTC	时间(秒)
0	12
0.58	6
0.93	5
2.08	6
4.05	14

10

15

该体系的效率似乎明显低至大约  $1/5$ 。

#### 实施例 4

20 与胶乳 G (DCPOEMA h) 相比较证实了DCPOEMA的好处。向胶乳 G 中加入了引发剂Cantacure BTC，按照同样的负性光刻胶试验与前面所做的试验进行了比较，试验结果见下表

25

% BTC	时间(秒)
0	8
0.53	6
0.99	7
1.99	8
4.04	16

30

35

该体系的效率似乎明显低至大约  $1/6$ 。

实施例 5 ( 涂料应用 )

实施例 5 是对涂料配剂的交联效率进行评价，试验方法为改变光源 ( 涂覆着色糊料及清洗之后 )。所用涂料配剂如下表所示：

组分	来源	质量 (g)
水	-	60.9
(1) Natrosol 250 MR	AQUALON	0.9
(2) Calgon N	HOECHST	0.54
(3) PROXSAN TB 801	PROTEX	0.9
(4) Coatex P 90	COATEX	1.8
(5) 氨水 22%		1.8
(6) NOPCO 8034	HENKEL	1.8
(7) TiO <sub>2</sub> TR 92	TIOXYDE	134.94
(8) Durcal 5	OMYA	58.47
(9) Durcal 10	OMYA	197.91
(10) 胶乳		482.46
(11) 丁基二甘醇		4.5
(12) NOPCO DSX 1514	HENKEL	2.16
(13) 水		50.92
总量		1000

按照规定的试验方案进行三个系列的试验，在涂料配剂中按不同的比例加入 DCPOEMA、光引发剂和二甲基乙醇胺 ( DMEA )。加入 DMEA 的目的在于研究胺对该配剂的作用，在光交联体系的经典组合中都用到它。三个系列的配料比及处理方法见下表：

	胶乳中的 DCPOEMA	光引发剂	DMEA	处理方法
系列 1	1% à 5%	BPQ 0.5% à 4%	1% à 4%	QUV 4h + 潮湿处理. 4h
系列 2	1% à 5%	BPQ 0% à 5%	0% à 5%	阳光下一天
系列 3	1% à 5%	QTX 0% à 5%	0% à 5%	阳光下一天

对以下所研究的参数，每三个为一组，记录下 7 组。这三个参数分别是 DCPOEMA 在胶乳中的百分含量，光引发剂和 DMEA 分别在最终涂料中的百分含量。另 3 组补充数据用来证实试验的有效性。

图 1 3 是以上 7 组数据的三元图解，图中三个参数值  $X_1$ 、 $X_2$  和  $X_3$  可取 0 至 1 之间的任何值，但限制在  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ 。在所做的七个实验

当中，这三个参数取值要很精确，第 8 ~ 第 10 组试验使结果更加完美。

5

试验响应 (L, a, b)	X1	X2	X3
Y1	1	0	0
Y2	0	1	0
Y3	0	0	1
Y4	1/2	1/2	0
Y5	1/2	0	1/2
Y6	0	0	1/2
Y7	1/3	1/3	1/3
Y8	2/3	1/6	1/6
Y9	1/6	2/3	1/6
Y10	1/6	1/6	2/3

10

系列 1：光引发剂 = BPQ；处理条件：QUV（紫外 4 小时，313nm；潮湿处理 4 小时）。

15

响应	% DCPOEMA	% BPQ	% DMEA	L (之后)	dL
Y1	5	0.5	1	89.78	-3.17
Y2	1	4	1	90.95	-1.97
Y3	1	0.5	4	87.82	-5.10
Y4	3	2.25	1	88.69	-4.29
Y5	3	0.5	2.5	88.72	-4.15
Y6	1	2.25	2.5	89.77	-3.23
Y7	2.33	1.67	2	89.21	-3.69
Y8	3.67	1.08	1.5	90.83	-1.97
Y9	1.67	2.83	1.5	90.25	-2.74
Y10	1.67	1.08	3	88.32	-4.67

20

25

系列 2：光引发剂：BPQ；处理条件：日光照射 1 天

响应	% DCPOEMA	% BPQ	% DMEA	L (之后)	dL
Y1	5	0	0	91.78	-2.66
Y2	1	5	0	92.42	-1.47
Y3	1	0	5	85.50	-9.40
Y4	3	2.5	0	93.23	-1.19
Y5	3	0	2.5	90.96	-3.11
Y6	1	2.5	2.5	91.31	-2.65
Y7	2.33	1.67	1.67	91.91	-2.18
Y8	3.67	0.83	0.83	92.02	-1.64
Y9	1.67	3.33	0.83	93.04	-1.56
Y10	1.67	0.83	3.33	90.56	-2.22

30

35

系列 3 : 光引发剂 = QTX; 处理条件 : 日光照射 1 天

响应	% DCPOEMA	% BPQ	% DMEA	L (之后)	dL
Y1	5	0	0	94.39	-1.80
Y2	1	5	0	85.18	-5.54
Y3	1	0	5	90.94	-2.33
Y4	3	2.5	0	89.95	-3.16
Y5	3	0	2.5	89.74	-4.08
Y6	1	2.5	2.5	86.99	-5.90
Y7	2.33	1.67	1.67	87.43	-5.23
Y8	3.67	0.83	0.83	90.16	-3.21
Y9	1.67	3.33	0.83	87.57	-5.38
Y10	1.67	0.83	3.33	87.52	-4.84

人们注意到有两个配剂在人工沾污后的亮度高于所有其他涂料, 由此可以得出这样的结论:

胶乳中DCPOEMA含量(%)	BPQ%(质量)	DMEA%(质量)	L
3%	2.5%	0%	93.23
1.7%	3.3%	0.8%	93.04

不加入游离胺并不损害表面光交联的效果, 并且DCPOEMA用量也没必要太高。

实施例 6 (涂料)

下表给出一个涂料的新配剂:

组分	来源	质量(g)
水	-	142.00
(1) Natrosol 250 HBR 或 Viscoatex 46	AQUALON 或 COATEX	0.50 或 1.60
(2) Calgon N	HOECHST	0.55
(4) Coatex P 90	COATEX	1.90
(5) NH <sub>3</sub>	PROLABO	1.70
(7) TiO <sub>2</sub> TR 92	TIOXYDE	129.10
(8) Durcal 5	OMYA	56.00
(9) Durcal 10	OMYA	189.40
(10) 胶乳		470.00
(11) BDGA	BP CHEMICALS	4.55
(6) Dehydran 1620	SIDOBRE SINNO	1.50
(12) SER AD FX 1010	SERVO DELDEN	1.30

表中所列本实施例用的胶乳为胶乳 A, B 及 C, 其中 DCPOEMA 含量分别为 0、1 和 2%, 并含有不同百分含量的光引发剂 ABQ 构成涂料配剂。再加入 ABQ 之前先将其溶于最小量的蒸馏水中 (3.1g ABQ 溶于 2.5g 水)。为了使涂料配剂的改变不存在前后的差别 (特别是干膜萃取物与胶乳中引发剂含量的差别),

5 ABQ 的含量用湿胶乳中 ABQ 的质量百分含量, 而不是用最终涂料中的 ABQ 的质量百分含量来表示。

实施例 6 中 ABQ 与 DCPOEMA 的关系见图 1 4。

配制之后, 涂料表面变得可光交联。将其涂敷于不锈钢板上, 厚 200mm。成膜后进行不同的光化学试验。

- 10 1) 用 QUV 仪照射 (紫外线辐射 4 小时 + 4 小时水汽处理), 或  
 2) 经过 6 天干燥过程 (23℃, 相对湿度为 50%), 然后置于日光紫外线下 3 天, 或  
 3) 在日光紫外线下放置 15 天, 或  
 4) 日光下放置 2 个月。

15 对于每一光敏性配剂 (共 13 个), 每一块板经受以上 4 种光化学处理方法之一。然后用着色糊料将这些实验板人为沾污, 再清洗之。

在将涂料涂敷于不锈钢板上之后, 在置于紫外线下处理之后, 在人为沾污并经清洗之后, 测量其亮度。其结果由 dL 给出, dL 为人工沾污之前测定的 L 与人工沾污并清洗之后测定的 L 之间的差值。下表中列出了系数 b 的值。特别是

20 系数 b<sub>1</sub> (胶乳中 DCPOEMA 百分含量的影响), b<sub>2</sub> (配剂中 ABQ 百分含量的影响) 和 B<sub>12</sub> (这两个影响因素的共同影响)。

	QUV		日光, 3 天,		日光, 15 天,		日光, 2 个月	
25	纤维素增稠	丙烯酸类增稠	纤维素增稠	丙烯酸类增稠	纤维素增稠	丙烯酸类增稠	纤维素增稠	丙烯酸类增稠
b <sub>0</sub>	-0.5	-0.5	-4.7	-3.7	-4.7	-1.8	-1.0	-3.7
b <sub>1</sub>	-0.5	-0.5	-4.7	-3.7	-4.7	-1.8	-1.0	-3.7
b <sub>2</sub>	-0.5	-0.5	-4.7	-3.7	-4.7	-1.8	-1.0	-3.7
b <sub>11</sub>	-1.6	-1.6	-2.7	-0.1	-2.7	0.1	-0.6	-0.1
b <sub>22</sub>	-4.0	-4.0	-4.0	-6.7	-4.0	-6.5	-4.0	-6.7
b <sub>12</sub>	-1.3	-1.3	-5.0	-0.7	-5.0	-0.6	-2.8	-0.7

30 表中所列的数值使得按下式测得的 dL 值偏高:

$$Y = dL = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2$$

式中 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 的值为 0 ~ 1, 同时 X<sub>1</sub> + X<sub>2</sub> = 1。

实验板被人为沾污之后的亮度要降低, 所以 dL 值总为负值, dL 值越趋于 0 (人工沾污前后亮度相近), 配剂抗污的效果越好。b<sub>1</sub> 和 b<sub>2</sub> 为正效果, 这说明

35 光引发剂及 DCPOEMA 在胶乳中百分含量的增加给出的是正的影响效果。

用纤维素或丙烯酸类增稠剂的配剂，在QUV下照射（3天）和在自然光下照射（2个月）后所得到的dL等响应曲线（图15~18）具有相似的形状。带X形标记者为理想的配剂。

a) 纤维素增稠剂的配剂：

5 光照3天后（图15）dL最大值达到-4；日照2个月后（图16）dL值升至-0.5，由此可以明显看出在这两个周期之间抗污性能有很大改善。

b) 丙烯酸类增稠剂配剂：

在日光紫外线照射3天后（图17）dL最大值已达-0.5，光照2个月后（图18）dL值不再有明显变化。

10 由以上结果可以得出这样的结论：具有优良抗沾污性的光交联涂料配方中，光引发剂ABQ在湿胶乳中的质量百分含量约为1.75%，DCPOEMA在胶乳有机相中的质量百分含量为1.5~2%，且以用丙烯酸类增稠剂为好。

工业应用的可能性：

15 本发明适用于制造可光固化的组合物，这种组合物例如可应用于墨水、油墨、粘合剂、织物彩印或皮革精制，尤其适用于清漆和其他类型涂料。



# 说明书附图

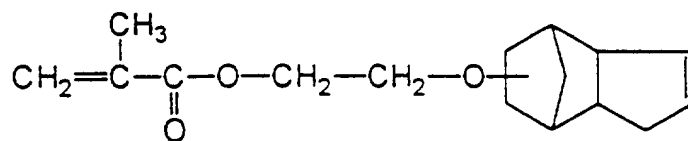


图 1，甲基丙烯酸二环戊烯-氧乙酯 (DCPOEMA)

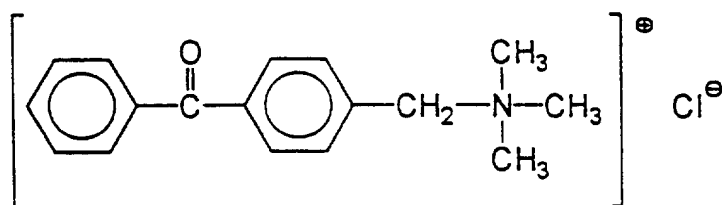


图 2，氯化(4-苯甲酰基苯甲基)三甲铵

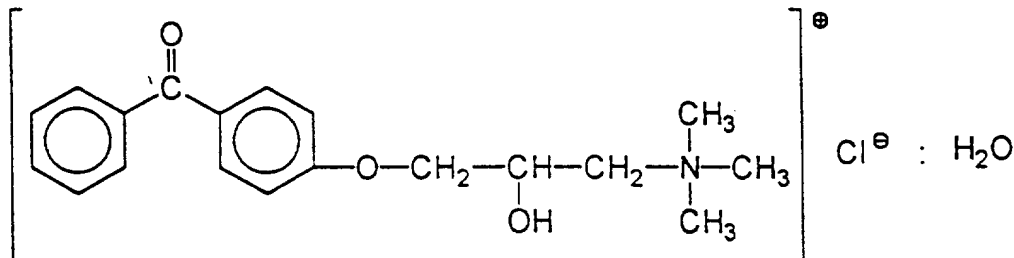


图 3，一水合氯化 2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵

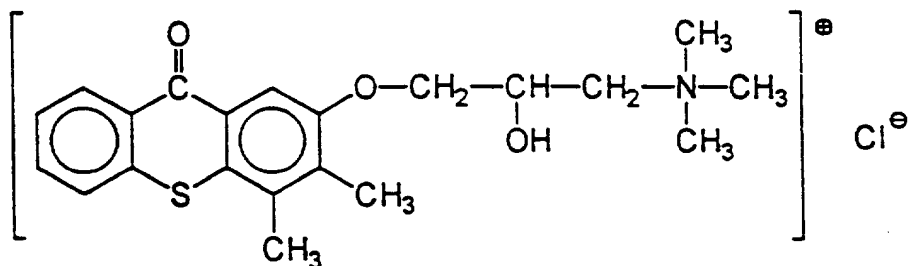


图 4，氯化 2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-硫杂蒽-2-基)氧-N,N,N-三甲基丙铵

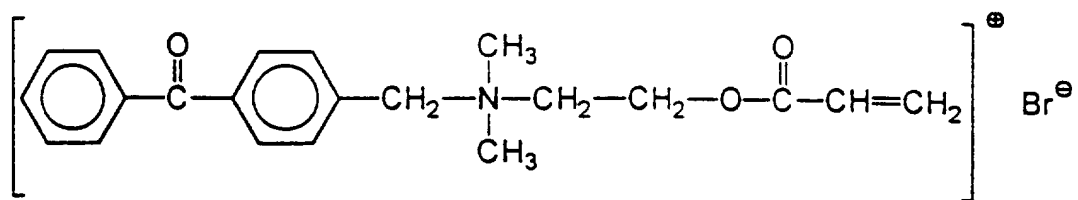


图 5，溴化(2-丙烯酰氧乙基)(4-苯甲酰基苯甲基)-二甲铵

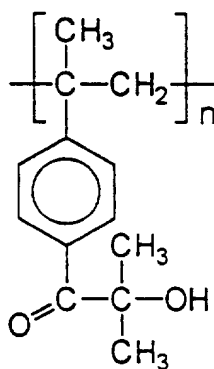


图 6

Esakure Kip Water Emulsion (Fratelli Lamberti)

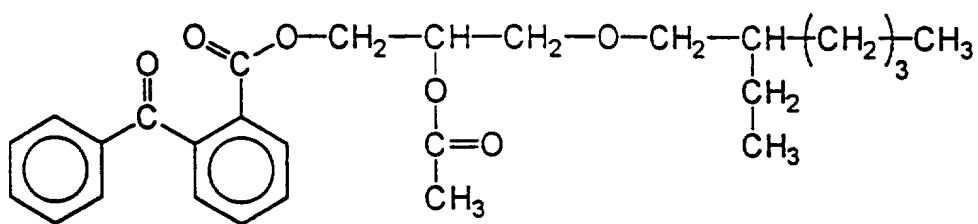


图 7，1-(2-乙基己氧基)-2-(乙酰氧基)-3-(2-苯甲酰基苯甲酰氧基)-丙烷

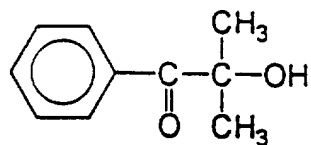


图 8， 2 - 羟基 - 2 - 甲基 - 1 - 苯基丙烷 - 1 - 酮

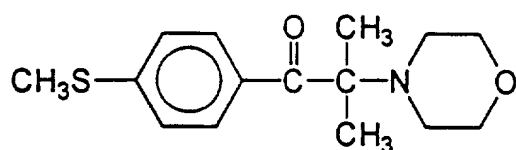


图 9， 2 - 甲基 - 1 - [ 4 - ( 甲硫基 ) 苯基 ]  
- 2 - 吗啉代 - 丙烷 - 1 - 酮

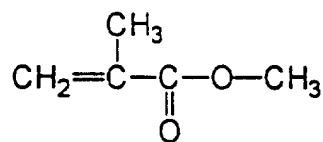


图 10， 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)

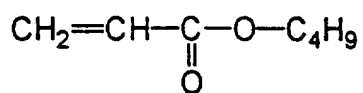


图 11， 丙烯酸丁酯 (ABu)

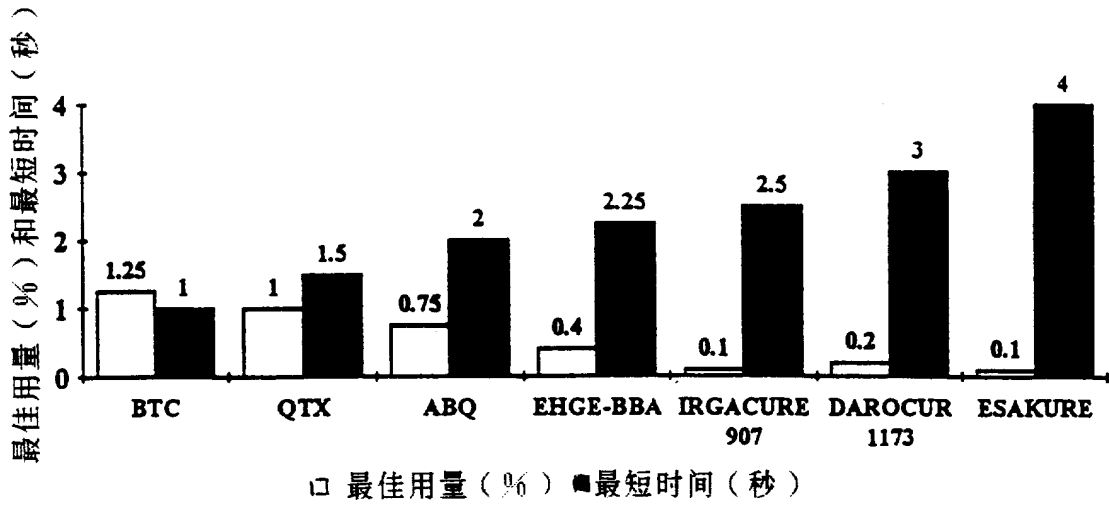


图 1 2

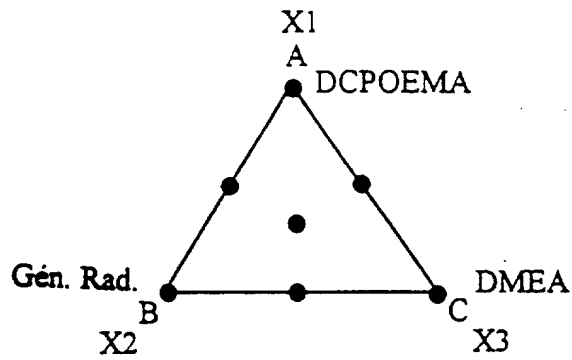


图 1 3 实施例 5 试验的三元图解

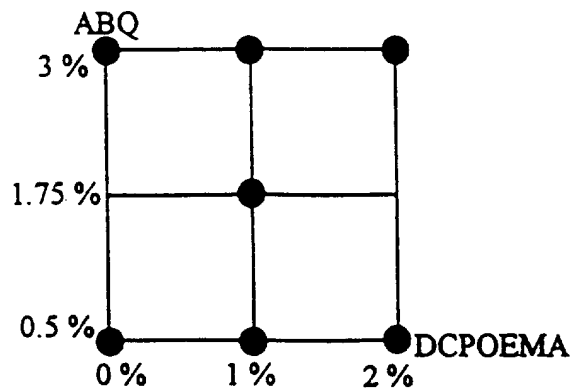


图 1 4 实施例 6 的试验配料比图

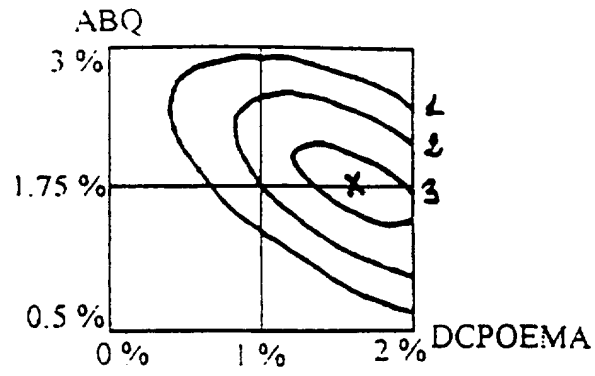


图 1 5 : 光照三天后的抗污性, 纤维素增稠剂  
 [ 图中: 1)  $dL = -5$ , 2)  $dL = -4.5$ , 3)  $dL = -4$  ]

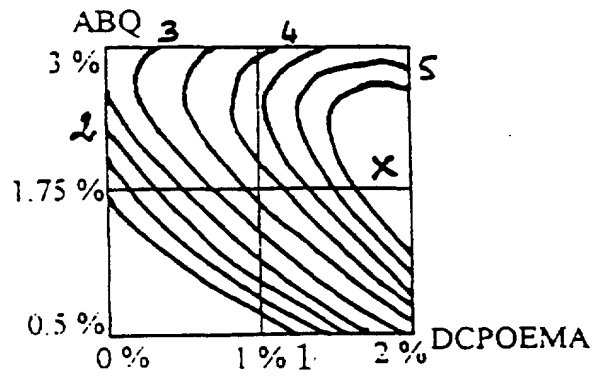


图 1 6 : 光照 2 个月后的抗污性, 纤维素增稠剂  
 [ 图中: 1)  $dL = -5$ , 2)  $dL = -4$ , 3)  $dL = -3$ , 4)  $dL = -2$ , 5)  $dL = -1$  ]

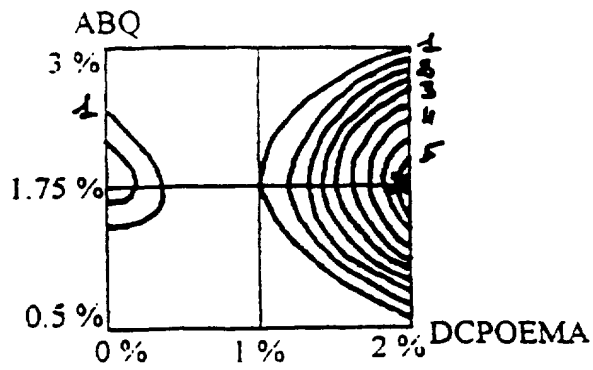


图 1 7 : 光照 3 天后的抗污性丙烯酸类增稠剂

[ 图中 : 1)  $dL = -5$ , 2)  $dL = -4$ , 3)  $dL = -3$ , 4)  $dL = -2$ , 5)  $dL = -1$  ]

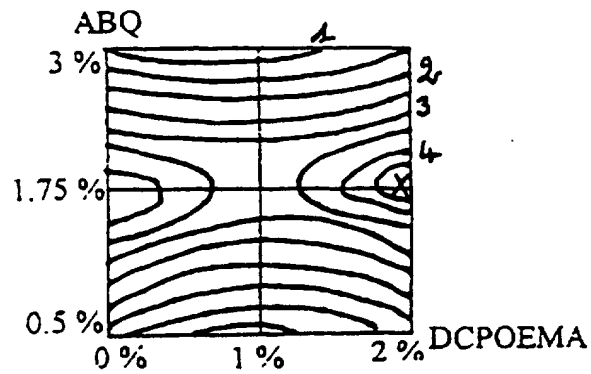


图 1 8 : 光照 2 个月后的抗污性丙烯酸类增稠剂

[ 图中 : 1)  $dL = -4$ , 2)  $dL = -3$ , 3)  $dL = -2$ , 4)  $dL = -1$  ]