

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680006865.2

[51] Int. Cl.

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月27日

[11] 公开号 CN 101133132A

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200680006865.2

[30] 优先权

[32] 2005.3.3 [33] DE [31] 102005010327.8

[86] 国际申请 PCT/EP2006/060417 2006.3.3

[87] 国际公布 WO2006/092434 德 2006.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.3

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 E·贝克 R·施瓦姆

K·施图德尔 P·T·源

C·德克尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

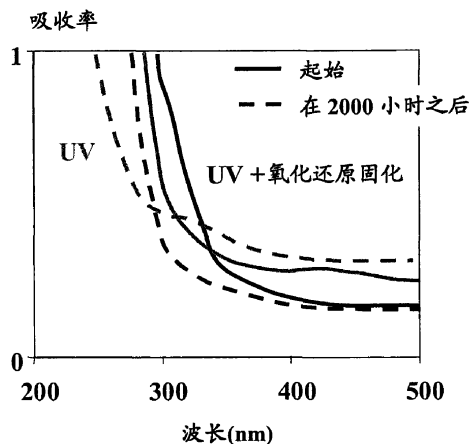
权利要求书2页 说明书27页 附图1页

[54] 发明名称

可自由基固化的涂料配混物

[57] 摘要

本发明涉及可自由基固化的涂料组合物、固化这类涂料组合物的方法及其用途。



1. 一种包含如下组分的可自由基固化的涂料组合物:

a) 至少一种具有至少一个过氧基的化合物(I),

b) 至少一种式(II)芳族胺:



其中 Ar 为具有 6-20 个碳原子的任选取代的芳族环体系, 和

R^1 和 R^2 各自相互独立地为任选取代的烷基, 条件是两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个具有至少 2 个碳原子,

c) 至少一种具有至少一个 α,β -烯属不饱和羰基的化合物的化合物,

d) 至少一种光引发剂, 和

e) 合适的话至少一种颜料。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中化合物 a) 选自二酰基过氧化物、二烷基过氧化物和酮过氧化物。

3. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 其中选择过氧化合物 a) 和胺 b) 以使它们在 25°C 下在甲基丙烯酸甲酯中测量的反应性为 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺/过氧化二苯甲酰的混合物的 0.5-1.5 倍, 其中过氧化合物 a) 和胺 b) 呈 0.5 重量%的各个胺 b) 的制剂与 1.5 重量%的各个过氧化合物 a) 的形式, 所述反应性理解为在将胺和过氧化合物混合与粘度由于胶凝作用而增加之间的时间。

4. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 其中胺 b) 选自 N,N-二乙基苯胺、N,N-二正丁基苯胺、N,N-二异丙基苯胺、N-甲基-N-(2-羟基乙基)苯胺、N-甲基-N-(2-羟基乙基)-对联甲苯胺、N,N-二乙基-邻联甲苯胺、N,N-二正丁基-邻联甲苯胺、N,N-二乙基-对联甲苯胺、N,N-二正丁基-对联甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-邻联甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-对联甲苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)-对联甲苯胺和 N,N-二(2-羟基丙基)-邻联甲苯胺。

5. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 其中化合物 c) 包括至少一种不饱和聚酯或至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物。

6. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 其中化合物 c) 包括至少一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或聚酯(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 包含至少一种颜料 e)。

8. 根据前述权利要求中任一项的涂料组合物, 还额外包含至少一种异氰酸酯官能的组分 f) 和至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团的组分 g)。

9. 一种制备根据前述权利要求中任一项的涂料组合物的方法, 包括在将该涂料组合物施加至基材之前不超过 60 分钟, 将构成组分 a) 和 b) 相互混合。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中将构成组分 a) 和 b) 以各自在组分 c) 中的悬浮液或溶液相互混合。

11. 根据权利要求 1-8 中任一项的涂料组合物在涂覆诸如木材、纸张、织物、皮革、非织物、塑料表面、玻璃、陶瓷, 无机建筑材料如水泥模制品和纤维水泥板, 或者涂覆或未涂覆的金属的基材中的用途。

可自由基固化的涂料配混物

本发明涉及可自由基固化的涂料组合物、固化这些涂料组合物的方法及其用途。

使用胺-过氧化物引发剂体系引发的可自由基固化的涂料组合物以已知为固化剂/促进剂体系或氧化还原引发剂体系的形式在文献中广泛出现。

这类促进剂的缺点为在某些情况下所用过氧化物的反应性急剧增加以至于待使用这类体系固化的漆具有非常短的贮存期，这限制了其应用，其中在促进剂中用于过氧化二苯甲酰的实例为二甲替苯胺或二甲替对甲苯胺，或用于酮过氧化物的实例为钴盐。

此外在老化之后，所用胺经常发黄，这在轻微着色的漆或透明涂料中是不希望的。

许多研究致力于氧化还原引发剂体系的反应性：

G. David, C. Loubat, B. Boutevin, J. J. Robin and C. Moustrou 在 *Eur. Polym. J.* 39 (2003), 77-83 中描述了用包含过氧化二苯甲酰和二甲替苯胺的氧化还原引发剂体系在氮气气氛下聚合丙烯酸乙酯。

B. Vazquez, C. Elvira, J. San Roman, B. Levenfeld, *Polymer* 38 (1997), 4365-4372 描述了用包含过氧化二苯甲酰和二甲替甲苯胺的氧化还原引发剂体系在氮气气氛下以类似的方式聚合甲基丙烯酸甲酯。

还已知的是自由基热引发固化与其它固化机理的组合(双重固化)：

H. Xie, J. Guo, *Eur. Polym. J.* 38 (2002), 2271-2277 用过氧化二苯甲酰和二甲替苯胺使甲基丙烯酸酯聚合，同时使含有异氰酸酯的组分与聚合二醇反应构成了互穿网络。

K. Dean, W. D. Cook, M. D. Zipper, P. Burchill, *Polymer* 42 (2001), 1345-1359 描述了在自由基固化苯乙烯/双酚 A 二缩水甘油基二甲基丙烯酸酯体系时使作为环氧树脂固化剂的伯胺与不同的过氧化物如氢过氧化枯基、过氧化二苯甲酰和过氧化丁酮相互反应。

X. Feng, K. Qiu, W. Cao, Handbook of Engineering Polymeric Materials (1997), 227-242 描述了包含 N-羟基烷基化芳族胺和过氧化二苯甲酰的氧化还原引发剂体系。

在该文献中提出的另一途径是用伯胺或仲胺使二苯甲酮光引发剂活化。

然而, 还没有公开这些具体机理的组合。

本发明的目的是提供可通过使用两种独立的引发剂体系自由基固化, 同时具有良好的贮存期并且不会导致最终涂层发黄的涂料组合物。

该目的借助包含如下组分的可自由基固化的涂料组合物实现:

- a) 至少一种具有至少一个过氧基的化合物(I),
- b) 至少一种式(II)芳族胺:



其中 Ar 为具有 6-20 个碳原子的任选取代的芳族环体系, 和 R^1 和 R^2 各自相互独立地为任选取代的烷基, 条件是两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个具有至少 2 个碳原子,

- c) 至少一种具有至少一个 α,β -烯属不饱和羰基的化合物的化合物,
- d) 至少一种光引发剂, 和
- e) 合适的话至少一种颜料。

本发明涂料组合物的优点在于它们既可由热引发又可由光化学引发并且精细调节自由基热引发剂体系的反应性, 以使体系一方面表现出足够高的反应性, 另一方面表现出有效的储存稳定性(贮存期)。此外, 所用胺表现出减少发黄的倾向。

本发明涂料组合物包含如下组分:

- a) 至少一种具有至少一个过氧基的化合物(I)。

化合物(I)为包含至少一个过氧基(-O-O-)的化合物。

它们可为:

- a1) 过氧化盐,
- a2) 过氧化氢,
- a3) 氢过氧化物, 即包含至少一个氢过氧化基团(-O-O-H)的化合物, 或

a4) 过氧化物, 即在过氧基(-O-O-)的任一侧具有有机取代基的化合物。

实例为列于 Polymer Handbook 1999 年编辑, Wiley & Sons, New York 中的那些。

化合物 a1) 的实例为过二硫酸盐如过二硫酸钾、过二硫酸钠或过二硫酸铵, 过氧化物如过氧化钠或过氧化钾, 过硼酸盐如过硼酸铵、过硼酸钠或过硼酸钾, 单过硫酸盐如单过硫酸氢铵、单过硫酸氢钠或单过硫酸氢钾, 列于 a4) 下的过羧酸的盐如单过氧邻苯二甲酸铵、单过氧邻苯二甲酸钠、单过氧邻苯二甲酸钾或单过氧邻苯二甲酸镁。

a2) 例如为以浓度为 10-50 重量% 的水溶液形式的过氧化氢。

化合物 a3) 的实例为氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔戊基、氢过氧化枯基、过乙酸、过苯甲酸、单过氧邻苯二甲酸或间氯代过苯甲酸。

化合物 a4) 的实例为酮过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物或混合的酰基烷基过氧化物。

二酰基过氧化物的实例为过氧化二苯甲酰和过氧化二乙酰。

二烷基过氧化物的实例为过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二(α, α -二甲基苄基)和过氧化二乙基。

混合酰基烷基过氧化物的实例为过苯甲酸叔丁酯。

酮过氧化物例如为过氧化丙酮、过氧化丁酮和 1,1'-过氧双环己醇。

其它化合物例如为 1,2,4-三氧杂环己烷或 9,10-二氢-9,10-环二氧蒽(epidioxidoanthracene)。

优选化合物 a) 为化合物 a1)、a3) 和 a4), 更优选化合物 a3) 和 a4), 非常优选化合物 a4)。其中优选二酰基过氧化物、二烷基过氧化物和酮过氧化物, 特别优选二酰基过氧化物和二烷基过氧化物, 非常优选二酰基过氧化物。

过氧化二苯甲酰尤其为优选的化合物 a)。

化合物 a) 通常为固体并且可以固体形式或以在合适溶剂中的溶液或悬浮液掺入涂料组合物中。优选使用在本发明涂料组合物的化合物 c) 之一的溶液或悬浮液, 更优选溶液。

b) 至少一种式(II)芳族胺:

$\text{Ar-NR}^1\text{R}^2$,

其中 Ar 为具有 6-20 个碳原子的任选取代的芳族环体系, 和

R^1 和 R^2 各自相互独立地为任选取代的烷基, 条件是两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个具有至少 2 个碳原子,

Ar 的实例为任选被一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳氧基、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基或卤素取代基取代的苯基和 α -或 β -萘基。

取代基可以是直链或支化的并且又可以被取代。

其中 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、癸基、十二烷基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1,3,3-四甲基丁基、苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、 α,α -二甲基苄基、二苯甲基、对甲苯基甲基、1-(对丁基苯基)乙基、对氯苄基、2,4-二氯苄基、对甲氧基苄基、间乙氧基苄基、2-氰基乙基、2-氰基丙基、2-甲氧羰基乙基、2-乙氧羰基乙基、2-丁氧羰基丙基、1,2-二(甲氧羰基)乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、二乙氧基甲基、二乙氧基乙基、1,3-二氧戊环-2-基、1,3-二噁烷-2-基、2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基丙基、2-辛氧基乙基、氯甲基、2-氯乙基、三氯甲基、三氟甲基、1,1-二甲基-2-氯乙基、2-甲氧基异丙基、2-乙氧基乙基、丁硫基甲基、2-十二烷硫基乙基、2-苯硫基乙基、2,2,2-三氟乙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、6-羟基己基、2-氨基乙基、2-氨基丙基、3-氨基丙基、4-氨基丁基、6-氨基己基、2-甲基氨基乙基、2-甲基氨基丙基、3-甲基氨基丙基、4-甲基氨基丁基、6-甲基氨基己基、2-二甲基氨基乙基、2-二甲基氨基丙基、3-二甲基氨基丙基、4-二甲基氨基丁基、6-二甲基氨基己基、2-羟基-2,2-二甲基乙基、2-苯氧基乙基、2-苯氧基丙基、3-苯氧基丙基、4-苯氧基丁基、6-苯氧基己基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、4-甲氧基丁基、6-甲氧基己基、2-乙氧基乙基、2-乙氧基丙基、3-乙氧基丙基、4-乙氧基丁基或 6-乙氧基己基;

其中 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基例如为苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基、

4-联苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、二氟苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、十二烷基苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、乙氧基苯基、己氧基苯基、甲基萘基、异丙基萘基、氯萘基、乙氧基萘基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二甲氧基苯基、2,6-二氯苯基、4-溴苯基、2-或4-硝基苯基、2,4-或2,6-二硝基苯基、4-二甲基氨基苯基、4-乙酰基苯基、甲氧基乙基苯基或乙氧基甲基苯基；

其中取代的 C_5-C_{12} 环烷基例如为环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、丁基环己基、甲氧基环己基、二甲氧基环己基、二乙氧基环己基、丁硫基环己基、氯代环己基、二氯代环己基、二氯代环戊基，以及饱和或不饱和双环体系如降冰片烷基或降冰片烯基；

Ar 的实例为苯基，邻-、间-或对甲苯基，2,4-二甲基苯基，2,4,6-三甲基苯基，2-、4-或6-乙基苯基，2,4-二乙基苯基，2,4,6-三乙基苯基，2-、4-或6-氯苯基，2,4-二氯苯基，2,4,6-三氯苯基，2-、4-或6-甲氧基苯基，2,4-二甲氧基苯基，2,4,6-三甲氧基苯基和 α -或 β -萘基。

优选基团 Ar 为苯基、对甲苯基、4-氯苯基、4-甲氧基苯基和萘基，特别优选苯基和对甲苯基，非常特别优选苯基。

R^1 和与之独立的 R^2 的实例为任选被 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、羟基或卤素取代的 C_1-C_{12} 烷基，其中烷基、芳基和环烷基如上所定义。

R^1 和与之独立的 R^2 的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、1-甲基-2-羟基乙基、2-甲基-2-羟基丙基、2-氟基乙基、2-甲氧羰基乙基、2-乙氧羰基乙基、2-正丁氧羰基乙基或苄基。

根据本发明，两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个具有至少两个碳原子。

优选两个基团 R^1 和 R^2 均具有至少两个碳原子。

特别优选基团 R^1 和 R^2 为羟基取代的 C_2-C_{12} 烷基。

尤其优选基团 R^1 和 R^2 相互独立地为乙基、异丙基、2-羟基乙基、2-

羟基丙基和苄基,特别优选 2-羟基乙基和 2-羟基丙基,尤其是 2-羟基乙基。

优选基团 R^1 和 R^2 相同。

在一个优选实施方案中,两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个在与氮原子相邻的碳原子,即 α 碳原子上具有至少一个氢原子,更优选 R^1 和 R^2 均在 α 碳原子上具有至少一个氢原子。

优选化合物 b) 为 N,N-二乙基苯胺、N,N-二正丁基苯胺、N,N-二异丙基苯胺、N-甲基-N-(2-羟基乙基)苯胺、N-甲基-N-(2-羟基乙基)-对联甲苯胺、N,N-二乙基-邻联甲苯胺、N,N-二正丁基-邻联甲苯胺、N,N-二乙基-对联甲苯胺、N,N-二正丁基-对联甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-邻联甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-对联甲苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)-对联甲苯胺和 N,N-二(2-羟基丙基)-邻联甲苯胺。特别优选 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-对联甲苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)苯胺和 N,N-二(2-羟基丙基)-对联甲苯胺。非常特别优选 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺和 N,N-二(2-羟基乙基)-对联甲苯胺,特别优选 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺。

过氧引发剂的已知促进剂的实例包括二甲替苯胺和二甲替对甲苯胺。根据本发明,利用两个基团 R^1 和 R^2 中的至少一个,优选两个具有至少两个碳原子,精细调节本发明的胺-过氧化物引发剂体系的反应性,以使包含这种体系的涂料组合物一方面具有足够的反应性,另一方面具有足够的贮存期。

根据本发明,由于反应性起关键性作用,在与过氧化合物 a) 的混合物中尤其优选那些式(II)的胺,该混合物在参比体系中与氧化还原引发剂体系 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺/过氧化二苯甲酰具有类似的反应性。

为此,在 25°C 和氮气保护下,在甲基丙烯酸甲酯(新鲜蒸馏)中将 0.5 重量%的各个胺的制剂与 1.5 重量%的各个过氧化合物混合,搅拌混合物,测量到凝胶点,即粘度急剧增加并例如超过 1Pas 的阈值的时间 t 。如此测量的时间 t 与对氧化还原引发剂体系 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺/过氧化二苯甲酰类似测定的时间 $t_{\text{对比}}$ 相关。

根据本发明,优选满足如下关系的那些胺,尤其是那些式(II)的胺:

$t:t_{\text{对比}} = 0.5-1.5$, 更优选 $0.66-1.33$, 非常优选 $0.8-1.2$, 尤其是 $0.9-1.1$ 。

不希望束缚于任何一种理论, 可以想到: 与二甲替苯胺或二甲替对甲苯胺相比, 在本发明体系中由于更大的空间位阻且更强的+I效应的基团 R^1 和 R^2 , 一方面较不易在氮原子上形成自由基中心, 另一方面这些中心被更好地屏蔽, 因此更稳定, 从而与具有二甲替苯胺或二甲替对甲苯胺的对应体系相比, 本发明的胺-过氧化物引发剂体系的反应性是适中的。

c) 至少一种具有至少一个 α,β -烯属不饱和羰基的化合物的化合物。

这类化合物可优选为不饱和聚酯或(甲基)丙烯酸酯化合物。

特别优选它们为(甲基)丙烯酸酯化合物, 非常优选丙烯酸酯化合物, 即丙烯酸的衍生物。

不饱和聚酯和(甲基)丙烯酸酯化合物包含超过 2 个, 优选 2-20 个, 更优选 2-10 个, 非常优选 2-6 个可自由基共聚的 α,β -烯属不饱和羰基。

这类具有至少两个可自由基共聚的基团的化合物可以以与反应性稀释剂的混合物存在, 反应性稀释剂即为具有可自由基聚合的基团的化合物。

特别优选烯属不饱和双键含量为 $0.1-0.7\text{mol}/100\text{g}$, 非常优选 $0.2-0.6\text{mol}/100\text{g}$ 的那些化合物。

除非另有说明, 化合物的数均分子量 M_n 优选低于 $15000\text{g}/\text{mol}$, 更优选为 $300-12000\text{g}/\text{mol}$, 非常优选 $400-5000\text{g}/\text{mol}$, 尤其是 $500-3000\text{g}/\text{mol}$ (通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标样, 四氢呋喃作为洗脱液测量)。

不饱和聚酯为由在每种情况下分别具有至少两个羟基和羧基的二醇和二羧酸合成的聚酯, 以及合适的话由在每种情况下分别具有至少三个羟基和羧基的多元醇和多元羧酸合成的聚酯, 条件是所述二羧酸以掺入形式包含至少部分至少一种 α,β -不饱和二羧酸组分。这类 α,β -不饱和二羧酸组分优选为马来酸、富马酸或马来酸酐, 更优选马来酸酐。

用于合成这类聚酯的二羧酸为草酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸或四氢化邻苯二甲酸、辛二酸、邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、二聚脂肪酸, 它们的异构体和氢

化产物, 以及酯化的衍生物, 如所述酸的酸酐或二烷基酯, 如 C_1-C_4 烷基酯, 优选甲基、乙基或正丁基酯。优选二羧酸为通式 $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ 的二羧酸, 其中 y 为 1-20 的数, 优选 2-20 的偶数, 更优选琥珀酸、己二酸、癸二酸和十二烷二甲酸。

用于合成这类聚酯的多元羧酸例如为 1,2,4-苯三酸、1,2,3-苯三甲酸、1,3,5-苯三酸或其酸酐。

用于合成这类聚酯的二醇为 1,2-丙二醇、乙二醇、2,2-二甲基-1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-或 1,4-丁二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、氢醌、双酚 A、双酚 F、双酚 B、双酚 S、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷, 1,1-、1,2-、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇, 1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇。优选醇为通式 $HO-(CH_2)_x-OH$ 的醇, 其中 x 为 1-20 的数, 优选 2-20 的偶数。优选乙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇和十二烷-1,12-二醇。额外优选新戊二醇。

用于合成这类聚酯的多元醇为三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘油、双(三羟甲基丙烷)、双季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、蔗糖醇、赤藓醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿糖醇(lyxitol)、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇和异麦芽糖醇(isomalt)。

还合适的是基于内酯的聚酯二醇, 其为内酯的均聚物或共聚物, 优选内酯与合适的双官能起始分子的羟基封端的加合物。合适的内酯优选为衍生于通式 $HO-(CH_2)_z-COOH$ 的化合物的那些, 其中 z 为 1-20 的数并且亚甲基单元的一个氢原子也可被 C_1-C_4 烷基取代。实例为 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯和/或甲基- ϵ -己内酯、4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸或新戊内酯及其混合物。合适的起始组分例如为上述作为聚酯多元醇的合成组分提及的低分子量二元醇。特别优选 ϵ -己内酯的对应聚合物。也可将低级聚酯二醇或聚醚二醇用作制备内酯聚合物的起始物。除内酯聚合物外, 还可以使用与内酯对应的化学等价的相应羟基羧酸的缩聚物。

作为(甲基)丙烯酸酯化合物,可以提及多官能醇,尤其是除羟基外不包含其它官能团,或者如果有的话包含醚基团的那些醇的(甲基)丙烯酸酯,尤其是丙烯酸酯。这类醇的实例例如为双官能醇如乙二醇、丙二醇,以及它们具有更高缩合度的对应物如二甘醇,三甘醇,双丙二醇,三丙二醇等,1,2-、1,3-或1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,新戊二醇,烷氧基化酚类化合物如乙氧基化和/或丙氧基化双酚,1,2-、1,3-或1,4-环己烷二甲醇,具有3个或更高官能度的醇如甘油,三羟甲基丙烷,丁三醇,三羟甲基乙烷,季戊四醇,双(三羟甲基丙烷),双季戊四醇,山梨糖醇,甘露糖醇,以及对应的烷氧基化,尤其是乙氧基化和/或丙氧基化醇,还有分子量为162-2000的聚THF,分子量为134-2000的聚(1,3-丙二醇),或分子量为238-2000的聚乙二醇。

烷氧基化产物可以已知方式通过使上述醇与氧化烯,尤其是氧化乙烯或氧化丙烯反应而得到。每个羟基的烷氧基化程度优选为0-10;换言之,1mol羟基可用至多10mol氧化烯烷氧基化。

作为(甲基)丙烯酸酯化合物还可以提及聚酯(甲基)丙烯酸酯,其为聚酯醇的(甲基)丙烯酸酯,以及聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,环氧(甲基)丙烯酸酯,聚醚(甲基)丙烯酸酯,聚硅氧烷(甲基)丙烯酸酯,碳酸酯(甲基)丙烯酸酯或蜜胺(甲基)丙烯酸酯。

特别合适的涂料组合物为其中至少一种化合物c)为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或聚酯(甲基)丙烯酸酯,特别优选至少一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的本发明涂料组合物。

聚氨酯(甲基)丙烯酸酯例如可通过使多异氰酸酯与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯以及合适的话增链剂如二醇、多元醇、二胺、多胺或二硫醇或多硫醇反应而得到。

聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量 M_n 为500-20 000g/mol,尤其是750-10 000g/mol,更优选750-3000g/mol(通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标样测量)。

基于1000g聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸类基团的含量优选为1-5mol,更优选2-4mol。

环氧(甲基)丙烯酸酯可通过使环氧化物与(甲基)丙烯酸反应而得到。合适的环氧化物的实例包括环氧化的烯烃或缩水甘油基醚如双酚 A 二缩水甘油基醚, 或脂族缩水甘油基醚如丁二醇二缩水甘油基醚。

蜜胺(甲基)丙烯酸酯可通过使蜜胺与(甲基)丙烯酸或其酯反应而得到。

环氧(甲基)丙烯酸酯和蜜胺(甲基)丙烯酸酯的数均分子量 M_n 为 500-20000g/mol, 更优选 750-10000g/mol, 非常优选 750-3000g/mol。基于 1000g 环氧(甲基)丙烯酸酯或蜜胺(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸类基团的含量优选为 1-5mol, 更优选 2-4mol(通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标样, 四氢呋喃作为洗脱液测量)。

还合适的是平均包含优选 1-5 个, 尤其是 2-4 个, 更优选 2-3 个(甲基)丙烯酸类基团, 非常优选 2 个(甲基)丙烯酸类基团的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。

碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量 M_n 优选小于 3000g/mol, 更优选小于 1500g/mol, 非常优选小于 800g/mol(通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标样, 四氢呋喃作为溶剂测量)。

碳酸酯(甲基)丙烯酸酯可以简单方式通过使碳酸酯与多元醇, 优选二元醇(二醇如乙二醇)酯交换, 随后用(甲基)丙烯酸酯化三个游离 OH 基团或者与(甲基)丙烯酸酯酯交换而得到, 例如如 EP-A 92 269 所述。它们还可通过使光气、尿素衍生物与多元醇如二元醇反应而得到。

合适的反应性稀释剂包括可辐照固化、可自由基聚合或阳离子聚合的仅具有一个烯属不饱和可共聚基团的化合物。

可提及的实例包括(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 烷基酯, 具有至多 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物, 包含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯, 烯属不饱和腈, 包含 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚, α,β -不饱和羧酸及其酸酐以及具有 2-8 个碳原子和 1 或 2 个双键的脂族烃。

优选(甲基)丙烯酸烷基酯为具有 C_1-C_{10} 烷基的那些, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物也尤其适合。

具有 1-20 个碳原子的羧酸的乙烯酯例如为月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和乙酸乙烯酯。

α,β -不饱和羧酸及其酸酐例如可为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或马来酸酐，优选丙烯酸。

合适的乙烯基芳族化合物的实例包括乙烯基甲苯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯，优选苯乙烯。

腈的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。

合适的乙烯基醚例如为乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基己基醚和乙烯基辛基醚。

作为具有 2-8 个碳原子和一个或两个烯属双键的非芳族烃可提及丁二烯、异戊二烯以及乙烯、丙烯和异丁烯。

还可以使用 N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺。

d) 至少一种光引发剂

作为光引发剂，可以使用本领域技术人员已知的那些光引发剂，实例为描述于如下文献中的那些："Advances in Polymer Science"，第 14 卷，Springer Berlin 1974 或 K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, 第 3 卷; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds.), SITA Technology Ltd, London.

根据本发明，这包括暴露在光线下释放自由基并且能够引发自由基反应如自由基聚合的那些光引发剂。

合适的实例包括氧化膦类、二苯甲酮类、 α -羟基-烷基芳基酮类、噻吨酮类、蒽醌类、苯乙酮类、苯偶姻类和苯偶姻醚类、酮缩醇类、咪唑类或苯基二羟乙酸类及其混合物。

氧化膦类例如为单酰基氧化膦或二酰基氧化膦如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦，例如如 EP-A 7 508、EP-A 57 474、DE-A 196 18 720、EP-A 495 751 或 EP-A 615 980 中所述，实例为 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、乙基 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基亚膦酸酯或二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦；

二苯甲酮类例如为二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)

二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、米蚩酮、邻甲氧基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4-二甲基二苯甲酮、4-异丙基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、2,2'-二氯二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4-丙氧基二苯甲酮或4-丁氧基二苯甲酮；

α -羟基-烷基芳基酮类例如为1-苯甲酰基环己-1-醇(1-羟基-环己基苯基酮)、2-羟基-2,2-二甲基乙酰苯(2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮)、1-羟基苯乙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮或者以共聚形式包含2-羟基-2-甲基-1-(4-异丙-2-基苯基)丙-1-酮的聚合物(Esacure[®] KIP 150)；

咕吨酮类和噻吨酮类例如为10-噻吨酮、噻吨-9-酮、咕吨-9-酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮或氯咕吨酮；

蒽醌类例如为 β -甲基蒽醌、叔丁基蒽醌、蒽醌羧酸酯、苯并[de]蒽-7-酮、苯并[a]蒽-7,12-二酮、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌或2-戊基蒽醌；

苯乙酮类例如为苯乙酮，乙酰萘醌(acetonaphthoquinone)，苯戊酮，苯己酮， α -苯基苯丁酮，对吗啉基苯基乙基酮，二苯并环庚酮，4-吗啉基二苯甲酮，对二乙酰基苯，4'-甲氧基苯乙酮， α -四氢萘酮，9-乙酰基菲，2-乙酰基菲，3-乙酰基菲，3-乙酰吲哚，9-芴酮，二氢-1-茛酮，1,3,4-三乙酰基苯，1-萘乙酮，2-萘乙酮，2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮，2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮，1,1-二氯苯乙酮，1-羟基苯乙酮，2,2-二乙氧基苯乙酮，2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮，2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-2-酮或2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮；

苯偶姻和苯偶姻醚类例如为4-吗啉基脱氧苯偶姻、苯偶姻、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻四氢吡喃基醚、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丁基醚、苯偶姻异丙基醚或7H-苯偶姻甲基醚；或

酮缩醇类例如为苯乙酮二甲基缩酮、2,2-二乙氧基苯乙酮或苯偶酰缩酮(benzil ketal)如安息香双甲醚。

苯基二羟乙酸例如描述于DE-A 198 26 712、DE-A 199 13 353 或WO 98/33761 中。

可额外使用的光引发剂例如为苯甲醛、甲基乙基酮、1-萘甲醛、三苯基膦、三邻甲苯基膦或2,3-丁二酮。

典型的混合物例如包括2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-2-酮和1-羟基环己基苯基酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、二苯甲酮和1-羟基环己基苯基酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮或2,4,6-三甲基二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

在本发明的一个特定的实施方案中，将含氨基的光引发剂用作化合物c)，实例为4-氨基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮或4-吗啉基脱氧苯偶姻。

e) 合适的话，至少一种颜料。

根据 CD Römpf Chemie Lexikon - 第 1.0 版, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, 参考 DIN 55943, 颜料为事实上不溶于应用介质的粒状的“有机或无机、彩色或非彩色的着色剂”。

此处，事实上不溶是指在 25℃ 下的溶解度低于 1g/1000g 应用介质，优选低于 0.5，更优选低于 0.25，非常优选低于 0.1，尤其是低于 0.05g/1000g 应用介质。

颜料的实例包括吸收颜料和/或随角异色颜料，优选吸收颜料的任何所需体系。然而，颜料组分的数目和选择不受任何限制。可以以任意的方式使其适合特定的要求如所需颜色印象(color impression)。例如可将标准漆混合体系的所有颜料组分视为基准(basis)。

随角异色颜料是指呈现片状结构且赋予表面涂层以特殊装饰性颜色效果的所有颜料。随角异色颜料例如为可常用于车辆整饰和工业涂层的所有赋予随角异色的颜料。这类随角异色颜料的实例为纯金属颜料，如铝、铁或铜颜料，干涉颜料如二氧化钛涂敷的云母、氧化铁涂敷的云母、混合氧化物涂敷的云母(例如用二氧化钛和 Fe_2O_3 或者二氧化钛和 Cr_2O_3 涂敷)、金属氧化物涂敷的铝，或液晶颜料。

赋予彩色的吸收颜料例如为可用于油漆工业中的常规有机或无机吸收颜料。有机吸收颜料的实例是偶氮颜料，酞菁颜料，喹吡啶酮颜料和吡咯并吡咯颜料。无机吸收颜料的实例是氧化铁颜料，二氧化钛和碳黑。

染料同样为着色剂且在应用介质中的溶解度不同于颜料，即在 25℃下在应用介质中的溶解度超过 1g/1000g。

染料的实例是偶氮染料、吡啶染料、蒽醌染料、吡啶染料、花青染料、噁嗪染料、聚甲炔染料、噻嗪染料和三芳基甲烷染料。这些染料可以用作碱性或阳离子性染料、媒染料、直接染料、分散染料、显色染料、瓮染料、金属配合物染料、活性染料、酸性染料、硫化染料、偶合染料或直接染料。

与着色剂相反，色彩惰性的填料为一方面在色彩上呈惰性，即它们的固有吸收低且折射率与涂敷介质相似，另一方面能够影响随角异色颜料在表面涂层，即施涂漆膜中的取向(平行排列)以及涂层或涂料组合物的性能如硬度或流变性的所有物质/化合物。可使用的惰性物质/化合物如下所列，但并不是将色彩惰性的、影响拓扑(topology)的填料的概念限制于这些实例。满足定义的合适惰性填料例如为透明或半透明的填料或颜料如硅胶，钡白，硅藻土、滑石，碳酸钙，高岭土，硫酸钡，硅酸镁，硅酸铝，结晶性二氧化硅，无定型二氧化硅，氧化铝，例如由玻璃、陶瓷或聚合物制成且尺寸为 0.1-50 μm 的微珠或中空微珠。作为填料可以额外使用任何所需固体惰性有机颗粒，如尿素-甲醛缩合物、微粉化聚烯烃蜡和微粉化酰胺蜡。惰性填料在每种情况下还可以混合物使用。然而，优选在每种情况下仅使用一种填料。

特别优选本发明涂料组合物包含至少一种颜料。

涂覆介质是指包围颜料的介质，实例为透明清漆或透明涂料、基料、例如用于粉末涂料的粉末、聚合物膜或片和箔。

本发明涂料组合物还可任选能够化学固化。

在本说明书的上下文中，术语“双重固化”或“多重固化”是指分别经由两种或超过两种选自如下的机理进行的固化方法：辐照、水分、化学、氧化和/或热固化，优选选自辐照、水分、化学和/或热固化，更优选选自辐照、化学和/或热固化。

对本说明书而言,辐照固化定义为经由电磁和/或微粒辐照,优选在 $\lambda=200-700\text{nm}$ 波长范围内的紫外光和/或 $150-300\text{keV}$ 范围内的电子束,更优选至少 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$, 优选 $80-3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的辐照剂量使可聚合化合物聚合。

对本说明书而言,热固化是指由于过氧化物 a) 在 $20-120^\circ\text{C}$ 的温度下分解而自由基聚合。

对本说明书而言,化学固化定义为由于使合适的话封端的异氰酸酯基团(-NCO)与异氰酸酯反应性基团反应而聚合可聚合化合物,其中异氰酸酯反应性基团的实例为羟基(-OH)、伯氨基(-NH₂)、仲氨基(-NH-)或硫醇基(-SH),优选羟基、伯氨基或仲氨基,更优选羟基或伯氨基,非常优选羟基。

为此,本发明涂料组合物可进一步包含至少一种异氰酸酯官能的组分 f) 和至少一种含有至少一个异氰酸酯反应性基团的组分 g)。

异氰酸酯官能的组分 f) 例如为脂族、芳族和脂环族二异氰酸酯和 NCO 官能度为至少 1.8, 优选 1.8-5, 更优选 2-4 的多异氰酸酯, 以及它们的异氰脲酸酯、缩二脲、缩脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、噁二嗪三酮和亚氨基噁二嗪二酮(iminooxadiazinedione)。

二异氰酸酯优选为具有 4-20 个碳原子的异氰酸酯。常规二异氰酸酯的实例为脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸根合己烷)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯衍生物、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯,脂环族二异氰酸酯如 1,4-、1,3-或 1,2-二异氰酸根合环己烷、4,4'-或 2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-或 1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷或 2,4-或 2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷以及芳族二异氰酸酯如 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物、间-或对苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷及其异构体混合物、1,3-或 1,4-亚苯基二异氰酸酯、1-氯-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基 4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基

二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯或二苯基醚 4,4'-二异氰酸酯。

也可以存在所述二异氰酸酯的混合物。

合适的多异氰酸酯包括含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯、缩脲二酮二异氰酸酯、含有缩二脲基团的多异氰酸酯、含有氨基甲酸酯或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯、包含噁二嗪三酮基或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯、线性或支化 C₄-C₂₀ 亚烷基二异氰酸酯的脲酮亚胺改性的多异氰酸酯、总共具有 6-20 个碳原子的脂环族二异氰酸酯或总共具有 8-20 个碳原子的芳族二异氰酸酯或其混合物。

可使用的二异氰酸酯和多异氰酸酯的异氰酸酯基团含量(以 NCO 计算,分子量=42)基于二异氰酸酯和多异氰酸酯(混合物)为 10-60 重量%,优选 15-60 重量%,更优选 20-55 重量%。

优选脂族和/或脂环族二-和多异氰酸酯,实例为上述脂族和/或脂环族二异氰酸酯或其混合物。

特别优选六亚甲基二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(异氰酸根合环己基)甲烷,非常特别优选异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯,尤其优选六亚甲基二异氰酸酯。

还优选:

1) 含有异氰脲酸酯基团的芳族、脂族和/或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯。此处特别优选对应的脂族和/或脂环族异氰酸根合-异氰脲酸酯,尤其是基于六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的那些。存在的异氰脲酸酯尤其为异氰脲酸三异氰酸根合烷基酯和/或三异氰酸根合环烷基酯,其代表了二异氰酸酯的环状三聚体,或者为与含有超过一个异氰脲酸酯环的更高级同系物的混合物。异氰酸根合-异氰脲酸酯的 NCO 含量通常为 10-30 重量%,尤其是 15-25 重量%,平均 NCO 官能度为 2.6-4.5。

2) 含有芳族、脂族和/或脂环族连接的异氰酸酯基团,优选脂族和/或脂环族连接的异氰酸酯基团的缩脲二酮二异氰酸酯,尤其是衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的那些。缩脲二酮二异氰酸酯为二异氰酸酯的环状二聚产物。

缩脲二酮二异氰酸酯可作为单独的组分或作为与其它多异氰酸酯,尤

其是在 1) 下提及的那些的混合物用于本发明配制剂中。

3) 含有缩二脲基团和芳族、脂环族和/或脂族连接的异氰酸酯基团, 优选脂环族或脂族连接的异氰酸酯基团的多异氰酸酯, 尤其是三(6-异氰酸根合己基)缩二脲或其与高级同系物的混合物。这些含有缩二脲基团的多异氰酸酯的 NCO 含量通常为 18-25 重量%且平均 NCO 官能度为 2.8-4.5。

4) 含有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团和芳族、脂族或脂环族连接的异氰酸酯基团, 优选脂族或脂环族连接的异氰酸酯基团的多异氰酸酯, 例如可通过使过量的六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与如下一元醇或多元醇反应而得到: 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇(月桂醇)、2-乙基己醇、硬脂醇、鲸蜡醇、月桂醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、1,3-丙二醇单甲醚、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇或上述对聚酯醇所列的多元醇或其混合物。这些含有氨基甲酸酯基团和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的 NCO 含量为 12-20 重量%且平均 NCO 官能度为 2.5-4.5。

5) 优选衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的包含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯。包含噁二嗪三酮基团的这类多异氰酸酯可由二异氰酸酯和二氧化碳制备。

6) 优选衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯。包含亚氨基噁二嗪二酮基团的这类多异氰酸酯可借助特定的催化剂由二异氰酸酯制备。

7) 脲酮亚胺改性的多异氰酸酯。

多异氰酸酯 1)-7) 可以混合物使用, 合适的话可以与二异氰酸酯的混合物使用。

异氰酸酯基团也可呈封端形式。适合 NCO 基团的封端剂的实例包括肟、酚、咪唑、吡唑、吡唑啉酮、二酮基吡啶、己内酰胺、马来酸酯或在如下出版物中描述的化合物: Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99 和 Prog. Org. Coat 9 (1981), 3-28 以及 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 XIV/2 卷, 第 61 页及随后各页 Georg Thieme

Verlag, Stuttgart 1963, 或者如 DE-A1 102 26 925 中所述的叔丁基苄基胺。

封端剂是指将异氰酸酯基团变为封端(或保护)异氰酸酯基团的化合物, 其中所述封端的异氰酸酯基团在低于已知为解封端的温度下不表现出游离异氰酸酯基团常有的反应性。具有封端异氰酸酯基团的这类化合物常用于经由异氰酸酯固化而完成固化的双重固化涂料中。

组分 g) 为包含至少一个, 优选至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物。

它们例如为具有约 500-5000g/mol, 优选约 100-3000g/mol 较高分子量的二醇和/或多元醇。

平均官能度通常特别优选为 2-10。

具有较高分子量的二醇尤其为聚酯多元醇, 其例如由 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第 4 版, 第 19 卷, 第 62-65 页已知。

优选使用不饱和或优选饱和聚酯多元醇, 其可通过使在上述 c) 下提及的二羧酸, 优选其中提及的饱和二羧酸与上述二醇反应, 并且合适的话加入上述多元羧酸和/或多元醇而得到。

此外, 还合适的是聚碳酸酯二醇, 例如可通过使光气与过量的作为聚酯多元醇的合成组分提及的低分子量醇反应而得到。

还合适的是如在上述 c) 下提及的基于内酯的聚酯二醇。

此外, 还合适的是聚醚二醇或多元醇。它们尤其可通过例如在 BF_3 存在下使氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇本身聚合而得到, 或者使这些化合物, 合适的话作为混合物或者依次与含有反应性氢原子的起始组分如醇或胺或者与作为上述合成聚酯的组分提及的多元醇加成反应而得到, 其中含有反应性氢原子的组分的实例为水、乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟基二苯基)丙烷和苯胺, 多元醇的实例为三羟甲基丙烷或季戊四醇。

特别优选分子量为 2000-5000g/mol, 尤其是 3500-4500g/mol 聚氧乙烯或聚四氢呋喃。

此外, 优选聚丙烯酸酯多元醇。这些化合物通常为基本上是(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的共聚物, 其中(甲基)丙烯酸酯实例为对

反应性稀释剂提及的(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀ 烷基酯, (甲基)丙烯酸羟基烷基酯的实例为 1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇的单(甲基)丙烯酸酯。

它们通过凝胶渗透色谱法测量的分子量 M_n(数均)优选为 500-50 000g/mol, 尤其是 1000-10000g/mol 且羟值为 16.5-264, 优选 33-165mgKOH/g 树脂固体。

将含羟基单体以使得聚合物具有上述羟值的量用于共聚, 而且该羟值通常对应于 0.5-8 重量%, 优选 1-5 重量%的聚合物羟基含量。羟基官能的共聚单体的用量基于所用单体的总重量通常为 3-75 重量%, 优选 6-47 重量%。此外, 当然必须确保在上述所给值的范围内选择羟基官能的单体的量, 从而形成平均每分子含有至少两个羟基的共聚物。

非羟基官能的单体例如包括在上述 c)下列出的反应性稀释剂, 优选在醇残基中具有 1-18 个, 优选 1-8 个碳原子的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸硬脂基酯, 与这些丙烯酸酯对应的甲基丙烯酸酯, 苯乙烯, 烷基取代的苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 乙酸乙烯酯或硬脂酸乙烯酯或者这类单体的任何所需混合物。同样可以少量使用含有环氧基的共聚单体如丙烯酸或甲基丙烯酸缩水甘油酯或者诸如 N-甲氧基甲基丙烯酸酰胺或 N-甲氧基甲基甲基丙烯酸酰胺的化合物。

聚合物的制备可通过根据常规方法聚合而进行。优选在有机溶液中制备聚合物。

连续或不连续的聚合方法是可以的。不连续方法包括分批法和进料法, 其中优选后者。对于进料法, 在初始单体进料的情况下将溶剂单独或者与部分单体混合物一起作为初始进料引入并加热至聚合温度, 自由基引发聚合, 并将剩余单体混合物与引发剂混合物经 1-10 小时, 优选 3-6 小时一起计量加入。合适的话, 随后进行再活化以聚合至至少 99%的转化率。

合适溶剂的实例包括芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯和氯苯, 酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯和乙酸甲氧基丙酯, 醚如丁基乙二醇、四氢呋喃、二噁烷和乙基乙二醇醚, 酮如

丙酮和甲基乙基酮，以及卤化溶剂如二氯甲烷或三氯一氟乙烷。

此外，还可以使用分子量为约 50-500g/mol，优选 60-200g/mol 的低分子量二醇和多元醇。

还尤其使用对制备聚酯多元醇提及的短链二醇和多元醇的合成组分，其中优选具有 2-12 个碳原子的二醇和多元醇。

在本发明的一个优选实施方案中，存在至少一种化合物 f)和至少一种化合物 g)。

本发明进一步提供了一种制备本发明涂料组合物的方法，其中直至紧邻将涂料组合物施加至基材之前，优选不超过 60 分钟，更优选不超过 45 分钟，非常优选不超过 30 分钟，尤其是不超过 15 分钟，才将构成组分 a)和 b)相互混合。优选将构成组分 a)和 b)各自在组分 c)中的悬浮液或溶液相互混合。

其中还存在任意的构成组分 f)和 g)，明智的是可将这些溶液或悬浮液中的一种在每种情况下与 c)中的构成组分 a)和 b)混合，从而产生包含在 c)中的 a)和 b)以及在 c)中的 b)和 f)，或优选在 c)中的 a)和 f)以及在 c)中的 b)和 g)的预混物。

本发明涂料组合物通常具有如下成分：

a) 0.1-5 重量%，优选 0.2-4 重量%，更优选 0.5-3 重量%，非常优选 1-3 重量%，

b) 0.01-2 重量%，优选 0.1-1.5 重量%，更优选 0.2-1 重量%，非常优选 0.5-1 重量%

c) 20-99 重量%，优选 25-98 重量%，更优选 30-95 重量%，非常优选 40-90 重量%，

d) 0.1-5 重量%，优选 0.2-4 重量%，更优选 0.3-3 重量%，非常优选 0.5-2 重量%，

e) 0-50 重量%，优选 0-40 重量%，更优选 5-30 重量%，非常优选 10-25 重量%，和

f) 0-50 重量%，优选 0-40 重量%，更优选 5-30 重量%，非常优选 10-25 重量%

条件是总和为 100 重量%。

氧化还原引发剂体系的两种组分 a)和 b)的重量比可在 10:1-1:5, 优选 5:1-1:1, 更优选 3:1-1:1 中变化。

还公开了一种涂覆基材的方法, 其中使用至少一种本发明涂料组合物。

根据熟练技术人员已知的常规方法涂覆基材, 其包括将至少一种本发明涂料组合物或包含它的涂料配制剂以所需厚度施加至待涂覆的基材上, 合适的话通过加热除去涂料组合物的挥发性成分。需要的话所述操作可重复一次或多次。施加至基材可以已知方式如借助喷涂、涂抹、刮涂、刷涂、旋涂、辊涂或倾注进行。涂层厚度通常为约 3-1000g/m², 优选 10-200g/m²。

还公开了一种涂覆基材的方法, 其包括将本发明涂料组合物或包含它们的配制剂合适的话与典型的涂料添加剂和热固化树脂进一步混合, 将添加过的组合物或配制剂施加至基材, 合适的话干燥施加的涂层, 然后在含氧气体气氛或优选在惰性气体下, 合适的话在至多到干燥温度的温度下用电子束或 UV 光对其固化, 然后在至多 120℃, 优选 40-100℃, 更优选 40-80℃ 的温度下热处理预固化的涂层。

此时, 干燥是指涂料组合物中不超过 10%, 优选不超过 8%, 更优选不超过 5%, 非常优选不超过 2.5% 的所有可固化化合物在此过程中发生聚合的操作。

涂覆基材的方法还可以如下方式进行: 在施加本发明涂料组合物或涂料配制剂之后, 首先在至多 160℃, 优选 60-160℃ 的温度下热处理, 然后在氧气或优选氮气下用电子束或 UV 光进行固化。

需要的话, 在基材上形成的膜的固化可仅通过加热方法进行。然而, 通常而言且优选通过同时暴露在高能辐照下并加热而固化涂层。

合适的话, 如果以一层在另一层上依次施加两层或更多层涂料组合物的膜, 则可在各个涂覆操作之后进行热和/或辐照固化。

适合辐照固化的辐照源例如为低压水银灯、中等压力的水银灯与高压灯, 以及荧光灯, 脉冲发光体, 金属卤化物灯, 允许不使用光引发剂而辐照固化的电子闪光装置, 或激发发光体(excimer emitter)。辐照固化通过暴露于高能辐照, 换言之 UV 辐照或日光下, 优选暴露于在 $\lambda = 200-700\text{nm}$,

更优选 $\lambda=200-500\text{nm}$ ，非常优选 $\lambda=250-400\text{nm}$ 的范围内的光下进行，或通过用高能电子(电子束； $150-300\text{keV}$)轰击而进行。所用辐照源的实例包括高压水银蒸气灯、激光、脉冲灯(闪光灯)、卤素灯或激发发光体。在UV固化的情况下，通常足够用于交联的辐照剂量位于 $80-3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。

应理解的是，可将两种或多种如2-4种辐照源用于固化。

这些辐照源各自还可以发出在不同波长范围的光。

除热固化或代替热固化，固化还可以借助NIR辐照进行，此处NIR辐照是指在 760nm 至 $2.5\mu\text{m}$ ，优选 $900-1500\text{nm}$ 波长范围内的电磁辐照。

辐照还可优选在氧气不存在下进行，如在惰性气体气氛下进行。合适的惰性气体优选包括氦气、稀有气体、二氧化碳或燃烧性气体。辐照也可以用透明介质覆盖涂料组合物而进行。透明介质的实例为聚合物膜、玻璃或液体如水。特别优选以描述于DE-A1 199 57 900中的方式进行辐照。

在一个优选实施方案中，辐照在比空气重的惰性气体存在下进行。

比空气重的惰性气体的分子量大于 $28.8\text{g}/\text{mol}$ (对应于20%氧气 O_2 和80%氮气 N_2 的气体混合物的分子量)，优选大于 $30\text{g}/\text{mol}$ ，更优选至少 $32\text{g}/\text{mol}$ ，尤其是大于 $35\text{g}/\text{mol}$ 。合适的实例包括稀有气体如氦气，烃和卤代烃。特别优选二氧化碳。

术语“保护气体”和“惰性气体”在本说明书中以同义使用并且是指暴露在高能辐照下与涂料组合物不显示显著反应并且对涂料组合物的固化在速率和/或质量方面没有不利影响的那些化合物。这些术语尤其包括低氧气含量。“不显示显著反应”这里是指在暴露于进行操作的高能辐照下，与涂料组合物或与存在于装置中的其它物质反应的惰性气体小于5摩尔%/小时，优选小于2摩尔%/小时，更优选小于1摩尔%/小时。

在辐照固化的过程中，在惰性气体中氧气(O_2)平均含量在每种情况下基于惰性气氛中气体的总量应小于15体积%，优选小于10体积%，更优选小于8体积%，非常优选小于6体积%，尤其是小于3体积%。明智的是设定小于2.5体积%，优选小于2.0体积%，特别优选甚至小于1.5体积%的氧气平均含量。

本发明进一步提供了一种涂覆基材的方法，其包括：

i) 用上述涂料组合物涂覆基材，

ii) 在其中光引发剂和/或热引发剂还基本没有形成自由基的条件下除去涂料组合物的挥发性成分以形成膜，

iii) 合适的话，对在步骤 ii) 中形成的膜进行高能辐照(irradiation)，在此过程中使膜预固化，合适的话随后加工涂覆预固化膜的制品或者使预固化膜的表面与另一基材接触，和

iv) 对膜进行最终热固化。

此处，步骤 iv) 和 iii) 还可以相反的顺序进行，即首先可将膜热固化，然后用高能辐照固化。

本发明涂料组合物特别适合涂覆诸如木材、纸张、织物、皮革、非纺织物、塑料表面、玻璃、陶瓷，无机建筑材料如水泥模制品和纤维水泥板，或者涂覆或未涂覆的金属的基材，优选例如可以呈膜、片或箔形式的塑料或金属。

本发明涂料组合物特别优选适合涂覆多孔基材如木材或无机建筑材料，因为在孔内经常形成辐照固化不能到达的阴影区域。在光引发剂不能被 UV 辐照活化的阴影区域中，因此可以热固化本发明涂料组合物，导致充分固化的涂层。

本发明涂料组合物特别优选适合在建筑物或建筑物部件上作为外部涂料或用于外部涂层中，即其中它们暴露于日光下的那些应用，内部涂层，交通标志，以及在车辆和飞机上的涂层。本发明涂料组合物尤其用作汽车透明涂料和/或面漆涂料或用于汽车透明涂料和/或面漆涂料。

在用于膜、片或箔的情况下，优选如下具体基材：

优选由热塑性聚合物，尤其是如下聚合物组成的基材层：聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚烯烃、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯共聚物(A-EPDM)、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚苯硫醚、聚苯醚或其共混物。

还可以提及聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚丙烯腈、聚甲醛(polyacetal)、聚乙

烯醇、聚乙酸乙烯酯、酚醛树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、环氧树脂或聚氨酯，或其嵌段共聚物或接枝共聚物及其共混物。

可优选提及 ABS、AES、AMMA、ASA、EP、EPS、EVA、EVAL、HDPE、LDPE、MABS、MBS、MF、PA、PA6、PA66、PAN、PB、PBT、PBTP、PC、PE、PEC、PEEK、PEI、PEK、PEP、PES、PET、PETP、PF、PI、PIB、PMMA、POM、PP、PPS、PS、PSU、PUR、PVAC、PVAL、PVC、PVDC、PVP、SAN、SB、SMS、UF 和 UP 塑料(根据 DIN 7728 的缩写)，以及脂族聚酮。

特别优选的基材为聚烯烃，如 PP(聚丙烯)，其需要的话可为等规、间规或无规，以及需要的话可未取向或者可通过单轴或双轴拉伸取向，SAN(苯乙烯-丙烯腈共聚物)，PC(聚碳酸酯)，PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)，PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)，PA(聚酰胺)，ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物)以及 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)，以及它们的物理混合物(共混物)。特别优选 PP、SAN、ABS、ASA，以及 ABS 或 ASA 与 PA 或 PBT 或 PC 的共混物。

非常特别优选尤其是根据 DE 19 651 350 的 ASA，以及 ASA/PC 的共混物。还优选聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或冲击改性的 PMMA。

本发明的优点在于，使用同时包含可热活化和辐照活化的自由基引发剂的本发明涂料组合物，可自由基聚合的涂料组合物甚至可在含氧气氛下固化。在仅借助热引发固化涂料组合物的情况下，由于氧气的抑制作用表面经常保持未固化。对于本发明涂料组合物，这种情况可通过借助辐照额外活化光引发剂而避免。

除非另有说明，用于本说明书中的 ppm 和百分数的数值为重量百分数和重量 ppm。

实施例

一般性说明

选择过氧化苯甲酰(购自 Aldrich)作为氧化剂，此处缩写为 BPO。选择三种胺(同样购自 Aldrich)作为还原剂：N,N-二甲基甲苯胺(DMT，对比)，N,N-二甲基苯胺(DMA，对比)和 N-苯基二乙醇胺(PDEA，本发明)。

用于如下实施例的树脂为由如下物质合成的聚氨酯丙烯酸酯(PUA)树脂: 六亚甲基 1,6-二异氰酸酯的异氰脲酸酯(购自 BASF AG, Ludwigshafen (DE)的 Basonat[®] HI 100), 作为增链剂的短链二醇, 作为反应性稀释剂的与 30 重量% 1,6-己二醇二丙烯酸酯混合的丙烯酸羟乙酯。

由于 BPO 难以溶于树脂中, 制备了两种中间配制剂, 一种包含聚氨酯丙烯酸酯与过氧化物, 另一种包含在 PUA 中的胺。仅在待溶解的成分完全溶解之后将这两种配制剂相互混合, 因而在制备配制剂的过程中, 不可能出现任何不希望的反应。

将两种 α -羟基苯基酮(购自 Ciba Spezialitätenchemie 的 Darocur[®] 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮)和 Irgacure[®] 184 (1-羟基环己基苯甲酮))和两种酰基氧化膦(购自 Ciba Spezialitätenchemie 的 Irgacure[®] 819 (双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦)和购自 BASF 的 Lucirin[®] TPO-L (乙基 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基亚膦酸酯))用作光引发剂以光化学固化树脂。

除非另有说明, 在下面使用如下典型组合物:

聚氨酯丙烯酸酯:	97 重量%
Darocur [®] 1173:	1 重量%
BPO:	1.5 重量%
PDEA:	0.5 重量%

实施例 1: 测定聚氨酯丙烯酸酯中的不同引发剂体系的贮存期

表 1: 与仅包含 BPO 的聚氨酯丙烯酸酯的稳定性相比, 具有不同氧化还原体系的所用聚氨酯丙烯酸酯在不同温度下的贮存期

引发剂体系	贮存期		
	25°C	60°C	80°C
1.5 重量% BPO	数月	> 3h	< 3h
1 重量% BPO-1 重量% DMA	10 分钟	/	/
1 重量% BPO-1 重量% DMT	< 1 分钟	/	/
1 重量% BPO-0.5 重量% PDEA	15 分钟	/	/

实施例 2

若在空气气氛下进行, 不可能完全固化所用聚氨酯丙烯酸酯的 70 μ m 膜。因此必须暴露在 UV 下固化表面, 以避免氧气扩散并热固化下面的膜

层。

表 2: 根据在空气或 CO₂ 气氛下用 240mJ × cm⁻² 的 UV 剂量固化包含 1 重量% Darocur[®] 1173 - 1.5 重量% BPO - 0.5 重量% PDEA 的上述聚氨酯丙烯酸酯的不同固化方案的帕萨兹(Persoz)硬度。

固化	帕萨兹硬度	
	惰性	空气
UV 固化	124s	78s
80°C 下 20 分钟	208s	保持为液体
UV 固化+ 80°C 下 20 分钟	211s	158s
UV 固化+ 25°C 下 60 分钟	200s	100s

实施例 3: 热和辐照固化有色体系

同样对包含 3 重量% 碳黑颜料的聚氨酯丙烯酸酯研究了 BPO/PDEA 氧化还原体系在固化厚的有色膜中的有效性。单独使用酰基氧化膦光引发剂仅导致 7mm 厚的膜的顶层固化。如果膜暴露于高 UV 剂量下, 则表面的聚合几乎可进行完全(表 3)。然而, 包含 3 重量% 碳黑的这种厚度的膜, 通过单独使用光引发剂, 甚至使用吸收接近可见光区域的氧化膦如 Lucirin TPO-L 也不可能在深处固化。这是因为对于透明的膜, 可见光在膜中穿透更深。

在包含碳黑的聚氨酯丙烯酸酯配制剂中加入 1.5 重量% BPO 和 0.5 重量% PDEA 导致整个 7mm 层在室温下经 90 分钟固化。由于氧气的抑制作用, 在惰性气氛下实现完全固化。此外, 在配制剂中选择 Darocur[®] 1173 作为光引发剂以获得有效的表面聚合, 通过增加 UV 暴露时间, 表面聚合可容易地升高至 100% 的转化率。

表 3: 表面的丙烯酸酯转化率, 通过 ATR 光谱法对包含氧化还原引发剂体系的有色体系进行测量。

引发剂 - 3 重量% 碳黑 - 聚氨酯丙烯酸酯, UV 剂量=每次通过(pass) 300mJ × cm⁻²

引发剂体系	固化	在两个表面的丙烯酸酯转化率(ATR 测量)		固化厚度
		顶面(空气)	底面(玻璃)	
1 重量% TPO-L	在空气下通过 1 次 UV	53%	0%	0.3mm

	在空气下通过 5 次 UV	99%	0%	0.9mm
1 重量% Darocur [®] 1173+1.5 重量%	在空气下通过 1 次 UV + 在空气和 25℃ 下 50 分钟	72%	64%	7mm
BPO+0.5 重量% PDEA	在 CO ₂ 下通过 1 次 UV + 在 CO ₂ 和 25℃ 下 90 分钟	81%	99%	7mm

实施例 4: 发黄测试

由于在配制剂中存在胺 PEDA 担心可能导致发黄。为了测量发黄作用，对包含胺的热固化和 UV 固化膜记录 UV 吸收光谱，并将该光谱与纯辐照固化的聚氨酯丙烯酸酯试样对比。在 UV 辐照约 2000 小时之后，在热固化和 UV 固化试样的情况下没有观察到发黄；即在 400nm 以上的吸收率没有显著增加。因此胺的存在对涂层的光学性能没有有害作用，在对涂层进行加速老化实验时，涂层保持透明和无色。

图 1 描述了在进行 2000 小时加速老化实验之前和之后 UV 固化和 UV/热固化的聚氨酯丙烯酸酯的 UV 吸收光谱。

配制剂：在聚氨酯丙烯酸酯中的 1 重量% Irgacure[®] 819 + 2 重量% Darocur[®] 1173 + 1.5 重量% BPO + 0.5 重量% PDEA。UV 剂量 = 350mJ × cm⁻² + 在 80°C 和 CO₂ 气氛下加热 60 分钟，在聚氨酯丙烯酸酯中的 1 重量% Irgacure[®] 819 + 2 重量% Darocur[®] 1173，UV 剂量 = 350mJ × cm⁻²，膜厚 16μm。

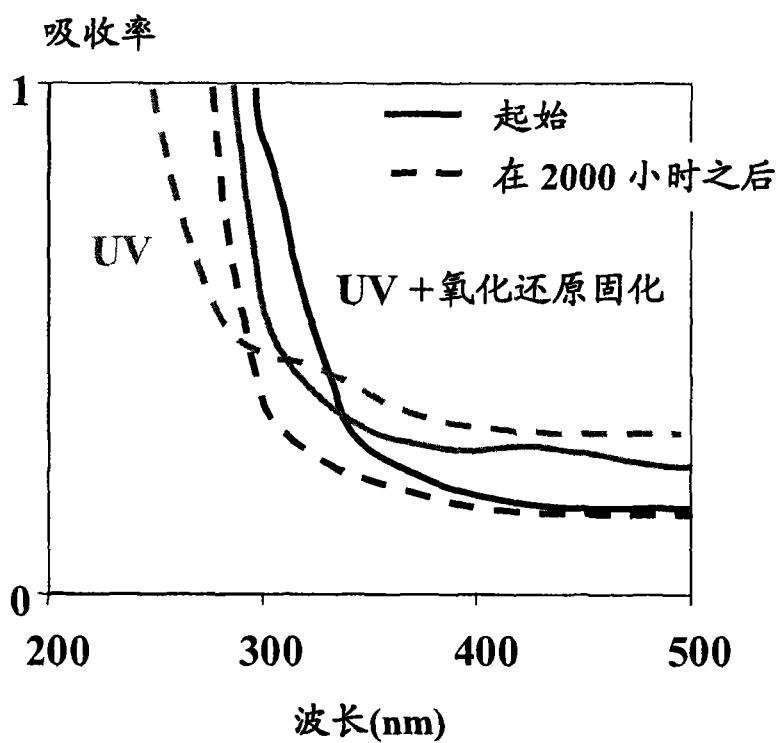


图 1

在进行 2000 小时加速老化实验之前和之后 UV 固化和 UV/热固化的聚氨酯丙烯酸酯的 UV 吸收光谱