



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102924993 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210440115. 3

(22) 申请日 2012. 11. 06

(71) 申请人 长兴(中国)投资有限公司
地址 200233 上海市徐汇区宜山路 1397 号

(72) 发明人 赵平 钱敏杰

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 马莉华 祝莲君

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006. 01)

C09D 183/06 (2006. 01)

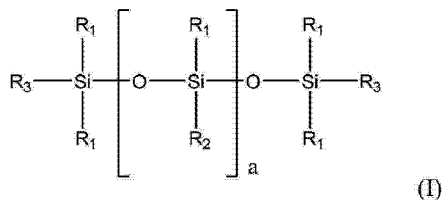
权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

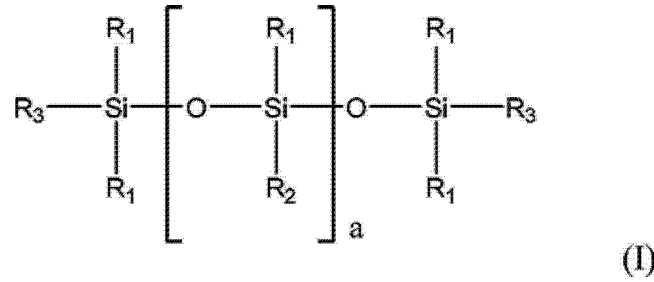
丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷用途及其组合
物

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷用途,用作涂料耐污添加剂,所述的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷结构如式 I 所示, R_1 、 R_2 、 a 、 R_3 的定义如说明书和权利要求书中所述。本发明还公开了包含该丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷、含有至少 1 个不饱和双键的低聚物、稀释单体和光引发剂的耐污涂料组合物,具有较佳的耐污性能。



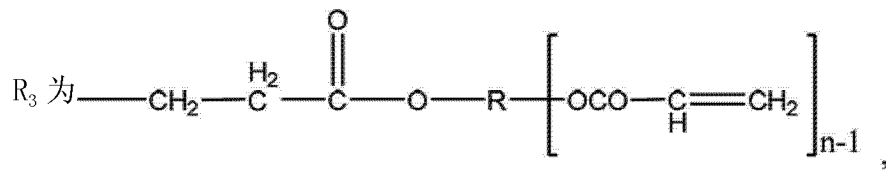
1. 一种具有式 I 所示的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷的用途,其特征在于,所述丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷用作涂料的耐污添加剂;



式中,各 R₁ 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

R₂ 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

a 为 1-300;

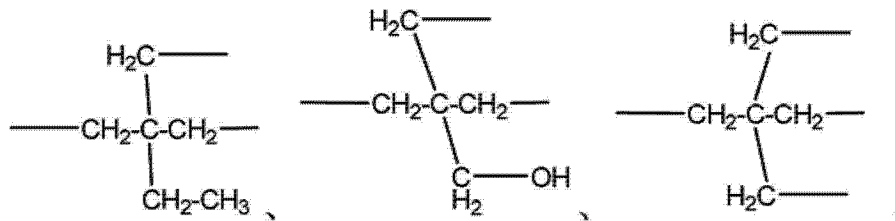


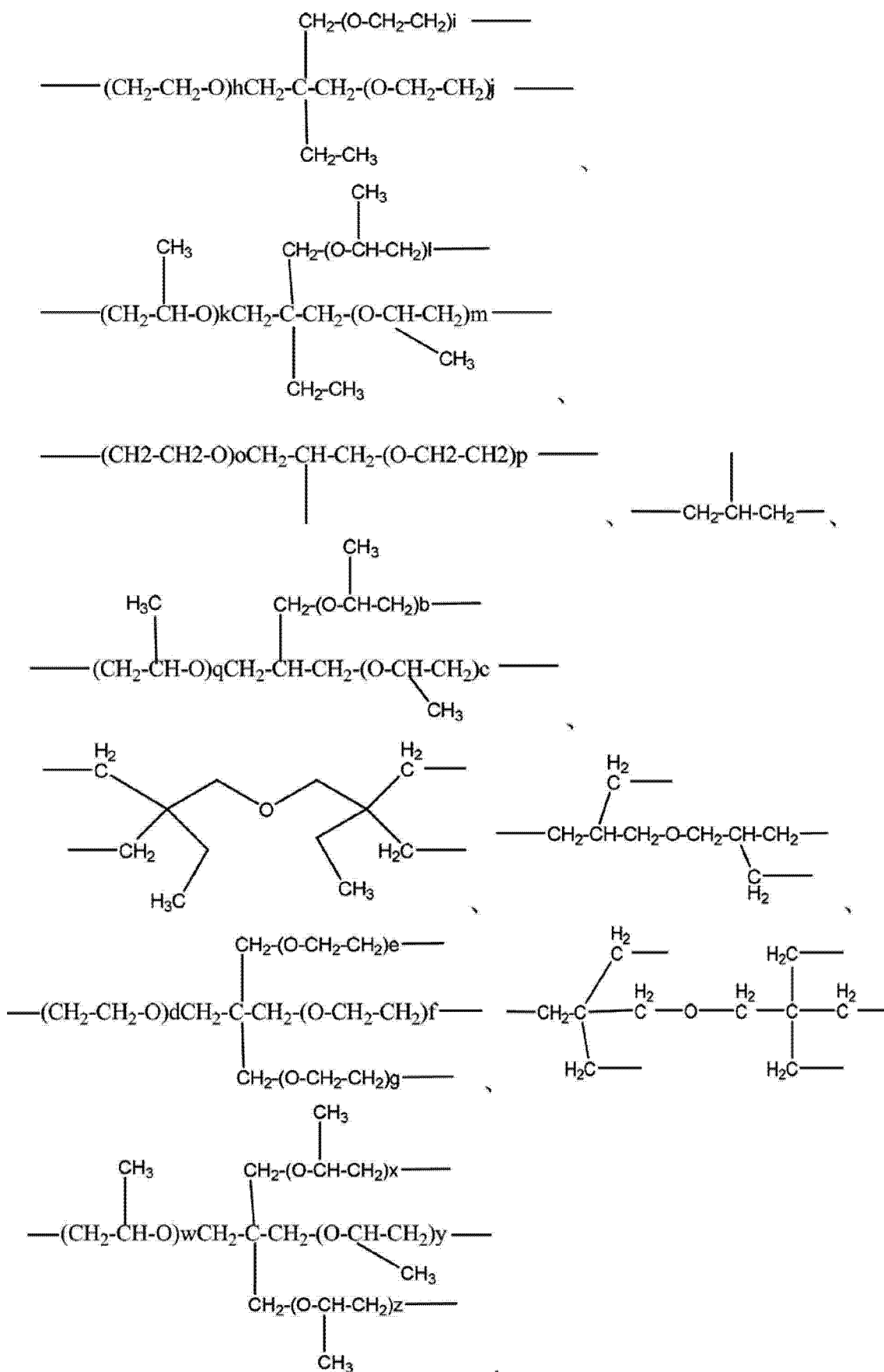
n 为 2~50 的整数;R 为多价的直链或支链的脂肪族烃基或芳香族烃基,任选地含有杂原子,所述杂原子选自 S、O、N。

2. 如权利要求 1 所述的用途,其特征在于, a 为 10-280;n 为 3~25。

3. 如权利要求 1 所述的用途,其特征在于, R 为 -(C₁₋₆ 亚烷基 -O)_r-(C₁₋₆ 亚烷基)_s-(O-C₁₋₆ 亚烷基)_t-(C₆H₄-CR'R''-C₆H₄)_u- 或为 -(C₁₋₆ 亚烷基 -CR'R''-C₁₋₆ 亚烷基)_v-, 其中, r 为 0~200, s 为 0~200, t 为 0~200, u 为 1~200, v 为 1~200;各 R' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基;各 R'' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基。

4. 如权利要求 1 所述的用途,其特征在于, R 选自下组:





上式中, h+i+j 为 3~21, k+l+m 为 3~21, o 为 1~20, p 为 1~20, q+b+c 为 3~21, d+e+f+g 为 4~20, w+x+y+z 为 4~20。

5. 如权利要求 1 所述的用途,其特征在於,R 为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基})_s$,或 R 为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基})_s-(O-C_{1-6} \text{亚烷基})_t-$,各 s 为 1~30,各 t 为 1~30。

6. 一种耐污涂料组合物,其特征在於,所述耐污涂料组合物包含:

组份 A:含有至少 1 个不饱和双键的低聚物;

组份 B:稀释单体;

组份 C:光引发剂;

组份 D:含有式 I 所示的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷,结构如权利要求 1 中所述。

7. 如权利要求 6 所述的耐污涂料组合物,其特征在於,以耐污涂料组合物总重量计,所述组份 A 的含量为 20~90 重量%;所述组份 B 的含量为 1~70 重量%;所述组份 C 的含量为 0.5~20 重量%;所述组份 D 的含量为 0.1~25 重量%。

8. 如权利要求 6 所述的耐污涂料组合物,其特征在於,所述组份 A 含有至少 1 个不饱和双键的低聚物选自:环氧丙烯酸酯低聚物、聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚丙烯酸酯低聚物、氨基丙烯酸酯低聚物、硅基丙烯酸酯低聚物或其混合物。

9. 如权利要求 6 所述的耐污涂料组合物,其特征在於,所述组份 B 稀释单体为具有至少 1 个官能团的丙烯酸酯单体。

10. 如权利要求 6 所述的耐污涂料组合物,其特征在於,所述组份 C 光引发剂为二苯甲酮-胺共轭体系光引发剂、苯偶姻醚类光引发剂、苯偶酰类光引发剂、苯偶酰缩酮类光引发剂、苯乙酮衍生物类光引发剂或其混合物。

丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷用途及其组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚硅氧烷用途及其组合物,尤其涉及一种丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷用途及其组合物。

背景技术

[0002] 目前,现有技术已知通过 SiOC 或 SiC 键将含丙烯酸酯的基团连接到聚硅氧烷的主链,得到的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷可以作为可高能辐射固化的粘合剂。所述粘合剂用于,例如,印刷油墨、制造漆载色剂,或纸张、木材以及金属表面用的涂覆剂。具体而言,这些物质可用作脱粘涂覆剂。利用 UV 辐射或电子束,特别是添加例如二苯甲酮及其衍生物等已知引发剂后,在很短的时间内即可发生固化。

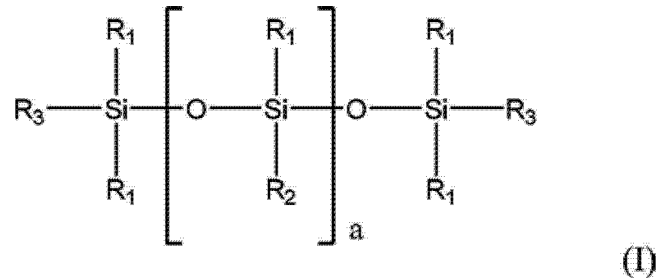
[0003] 丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷的防粘性或隔离性已被大多数文献证实。但是,对于丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷是否具有其他用途仍是未知的。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷的新用途。

[0005] 本发明的第一方面,提供一种具有式 I 所示的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷的用途,用作涂料的耐污添加剂;

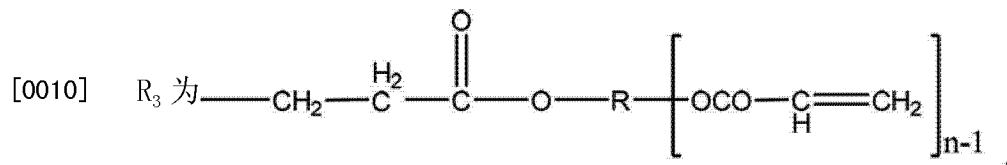
[0006]



[0007] 式中,各 R₁ 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

[0008] R₂ 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

[0009] a 为 1-300;



[0011] n 为 2~50 的整数;R 为多价的直链或支链的脂肪族烃基或芳香族烃基,任选地含有杂原子,所述杂原子选自 S、O、N。

[0012] 在另一优选例中,a 为 10-280;n 为 3~25。

[0013] 在另一优选例中,n 为 2~10,较佳地,n 为 3~8。

[0014] 在另一优选例中,R 为 $\text{---(C}_{1-6}\text{亚烷基---O)}_r\text{---(C}_{1-6}\text{亚烷基)}_s\text{---(O---C}_{1-6}\text{亚烷基)}_t\text{---}$ 、 $\text{---(C}_6\text{H}_4\text{---CR}'\text{R}''\text{---C}_6\text{H}_4)_u\text{---}$ 或为 $\text{---(C}_{1-6}\text{亚烷基---CR}'\text{R}''\text{---C}_{1-6}\text{亚烷基)}_v\text{---}$,其中,r 为 0~200,

s 为 0~200, t 为 0~200, u 为 1~200, v 为 1~200; 各 R' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基; 各 R'' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基。

[0015] 在另一优选例中, R 为 -(C₁₋₄ 亚烷基 -O)_r-(C₁₋₄ 亚烷基)_s-(C₁₋₄ 亚烷基 -O)_t-。

[0016] 在另一优选例中, R 为 (CH₂-CR' R'' -CH₂)_v-, R'、R''、v 的定义如前所述。

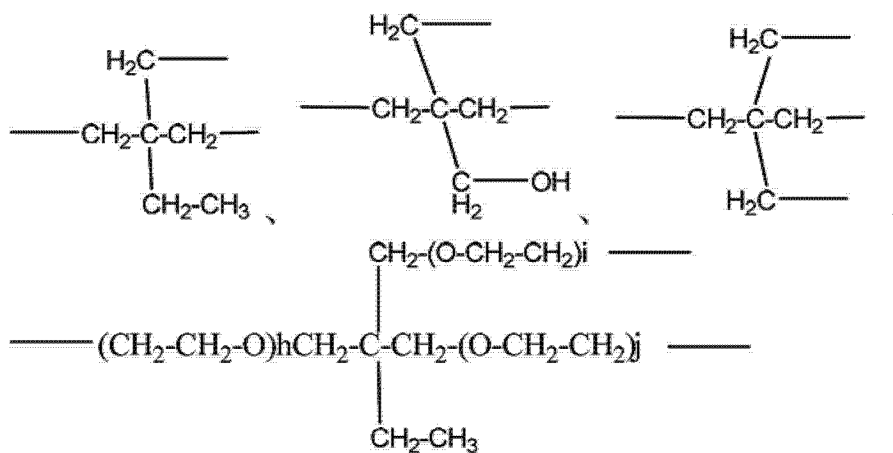
[0017] 各式中, C₁₋₆ 亚烷基为支链或直链的 C₁₋₆ 亚烷基。

[0018] 在另一优选例中, R 为 -(C₁₋₆ 亚烷基)_s, 或 R 为 -(C₁₋₆ 亚烷基)_s-(O-C₁₋₆ 亚烷基)_t-, 各 s 为 1~30, 各 t 为 1~30。

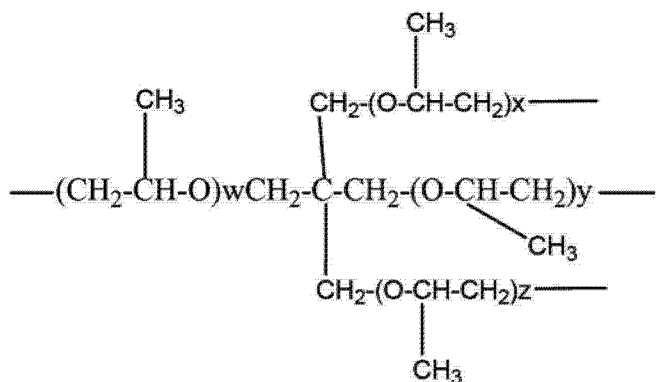
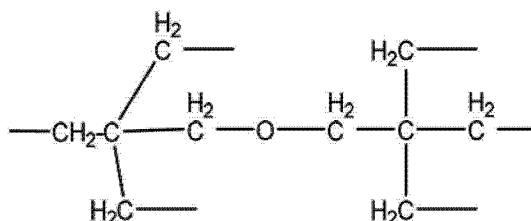
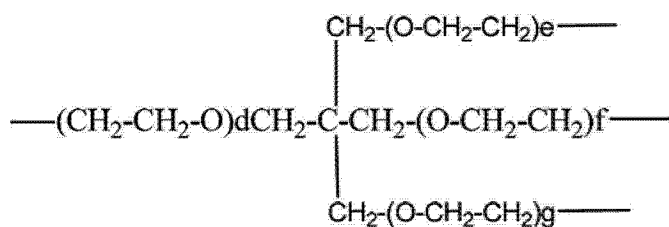
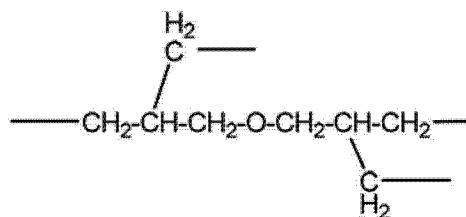
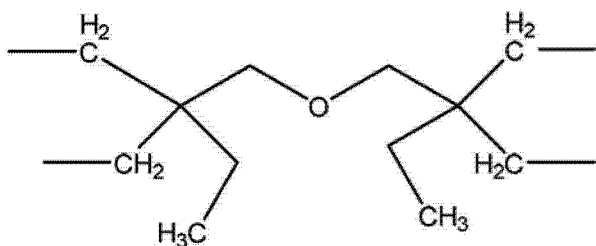
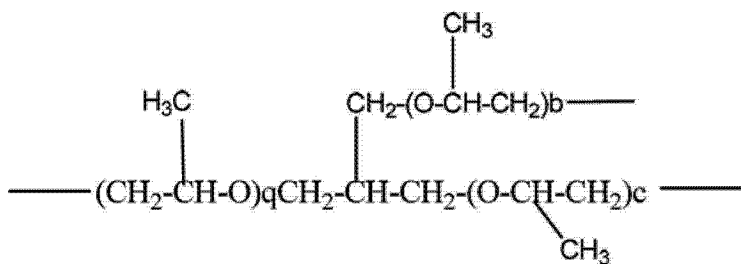
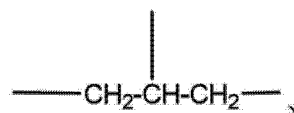
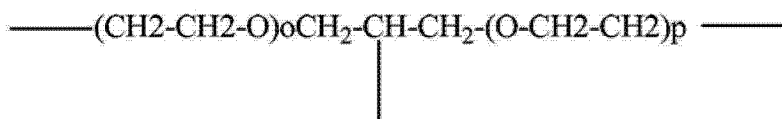
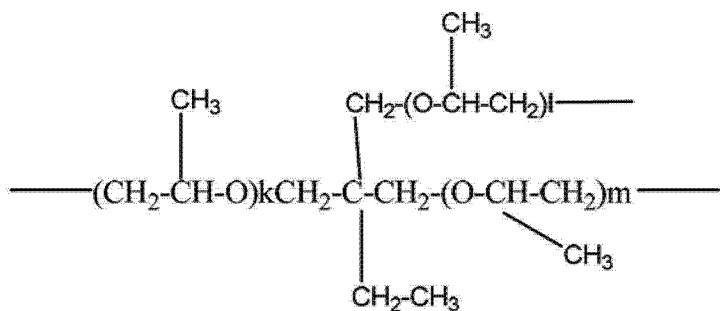
[0019] 在另一优选例中, r 为 0~100, s 为 0~100, t 为 0~100, u 为 1~100, v 为 1~100, 较佳地, r 为 0~10, s 为 0~10, t 为 0~10, u 为 1~10, v 为 1~10, 更佳地, r 为 1~5, s 为 1~5, t 为 1~5, u 为 1~5, v 为 1~5。

[0020] 在另一优选例中, R 选自下组:

[0021]



[0022]



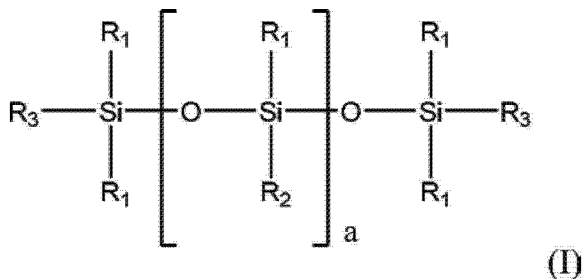
[0023] 上式中, h+i+j 为 3~21, k+l+m 为 3~21, o 为 1~20, p 为 1~20, q+b+c 为 3~21, d+e+f+g 为 4~20, w+x+y+z 为 4~20。

[0024] 本发明的第二方面, 提供一种耐污涂料组合物, 包含:

- [0025] 组份 A :含有至少 1 个不饱和双键的低聚物 ;
- [0026] 组份 B :稀释单体 ;
- [0027] 组份 C :光引发剂 ;
- [0028] 组份 D :含有式 I 所示的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷,结构如权利要求 1 中所述。
- [0029] 在另一优选例中,以耐污涂料组合物总重量计,所述组份 A 的含量为 20~90 重量%;所述组份 B 的含量为 1~70 重量%;所述组份 C 的含量为 0.5~20 重量%;所述组份 D 的含量为 0.1~25 重量%。
- [0030] 在另一优选例中,以耐污涂料组合物总重量计,所述组份 A 的含量为 25~80 重量%;所述组份 B 的含量为 5~65 重量%;所述组份 C 的含量为 0.8~15 重量%;所述组份 D 的含量为 0.5~20 重量%。
- [0031] 在另一优选例中,以耐污涂料组合物总重量计,所述组份 A 的含量为 25~75 重量%;所述组份 B 的含量为 10~65 重量%;所述组份 C 的含量为 1~15 重量%;所述组份 D 的含量为 1~20 重量%。
- [0032] 在另一优选例中,所述组份 A 含有至少 1 个不饱和双键的低聚物选自:环氧丙烯酸酯低聚物、聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚丙烯酸酯低聚物、氨基丙烯酸酯低聚物、硅基丙烯酸酯低聚物或其混合物。
- [0033] 在另一优选例中,所述组份 B 稀释单体为具有至少 1 个官能团的丙烯酸酯单体。
- [0034] 在另一优选例中,所述组份 C 光引发剂为二苯甲酮-胺共轭体系光引发剂、苯偶姻醚类光引发剂、苯偶酰类光引发剂、苯偶酰缩酮类光引发剂、苯乙酮衍生物类光引发剂或其混合物。
- [0035] 本发明的有益效果:本发明的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷可用作涂料耐污添加剂,添加在涂料组合物中该组合物具有优异的耐污性能。
- [0036] 应理解,在本发明范围内中,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

具体实施方式

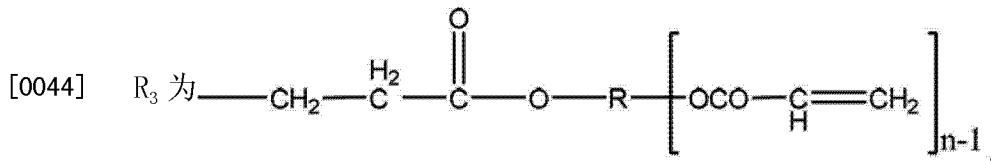
- [0037] 本申请的发明人经过广泛而深入的研究,意外发现了一种丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷的新用途,可以用作涂料耐污添加剂,添加在涂料组合物中使组合物具有优异的耐污性能。在此基础上,完成了本发明。
- [0038] 丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷
- [0039] 丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷(在本发明中,又称为式 I 化合物)的结构如式 I 所示,具有耐污性能,能够用作涂料耐污添加剂,
- [0040]



[0041] 式中,各 R₁ 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

[0042] R₂ 为 1 至 4 个碳原子的烷基或苯基;

[0043] a 为 1-300;



[0045] n 为整数(如 2~50 的整数)且 n ≥ 2;R 为多价的直链或支链的脂肪族烃基或芳香族烃基,任选地含有杂原子,所述杂原子选自 S、O、N。

[0046] 式 I 化合物中,各 R₁ 可以相同或可以不同。

[0047] 在另一优选例中,式 I 化合物中,R₂ 与 R₁ 相同。

[0048] 当 a 为 100-150;n > 3 (如 3~50 的整数)时,式 I 化合物具有更佳的耐污性能。

[0049] R 为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基}-O)_r-(C_{1-6} \text{亚烷基})_s-(O-C_{1-6} \text{亚烷基})_t-$ 、 $-(C_6H_4-CR'R''-C_6H_4)_u-$ 或为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基}-CR'R''-C_{1-6} \text{亚烷基})_v-$,其中,r 为 0~200,s 为 0~200,t 为 0~200,u 为 1~200,v 为 1~200;各 R' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基;各 R'' 独立地为 C₁₋₁₀ 烷基或 C₆₋₂₀ 芳香族烃基。

[0050] 在另一优选例中,R 为 $-(C_{1-4} \text{亚烷基}-O)_r-(C_{1-4} \text{亚烷基})_s-(C_{1-4} \text{亚烷基}-O)_t-$,r、s、t 的定义如前所述。

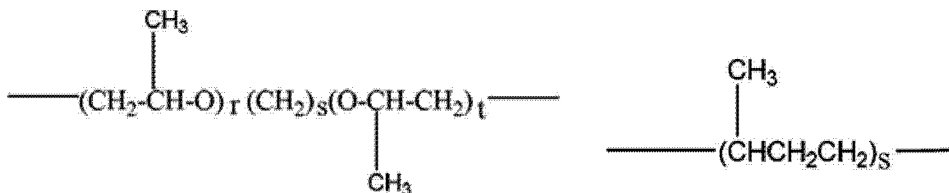
[0051] 在另一优选例中,R 为 $(CH_2-CR'R''-CH_2)_v-$,R'、R''、v 的定义如前所述。

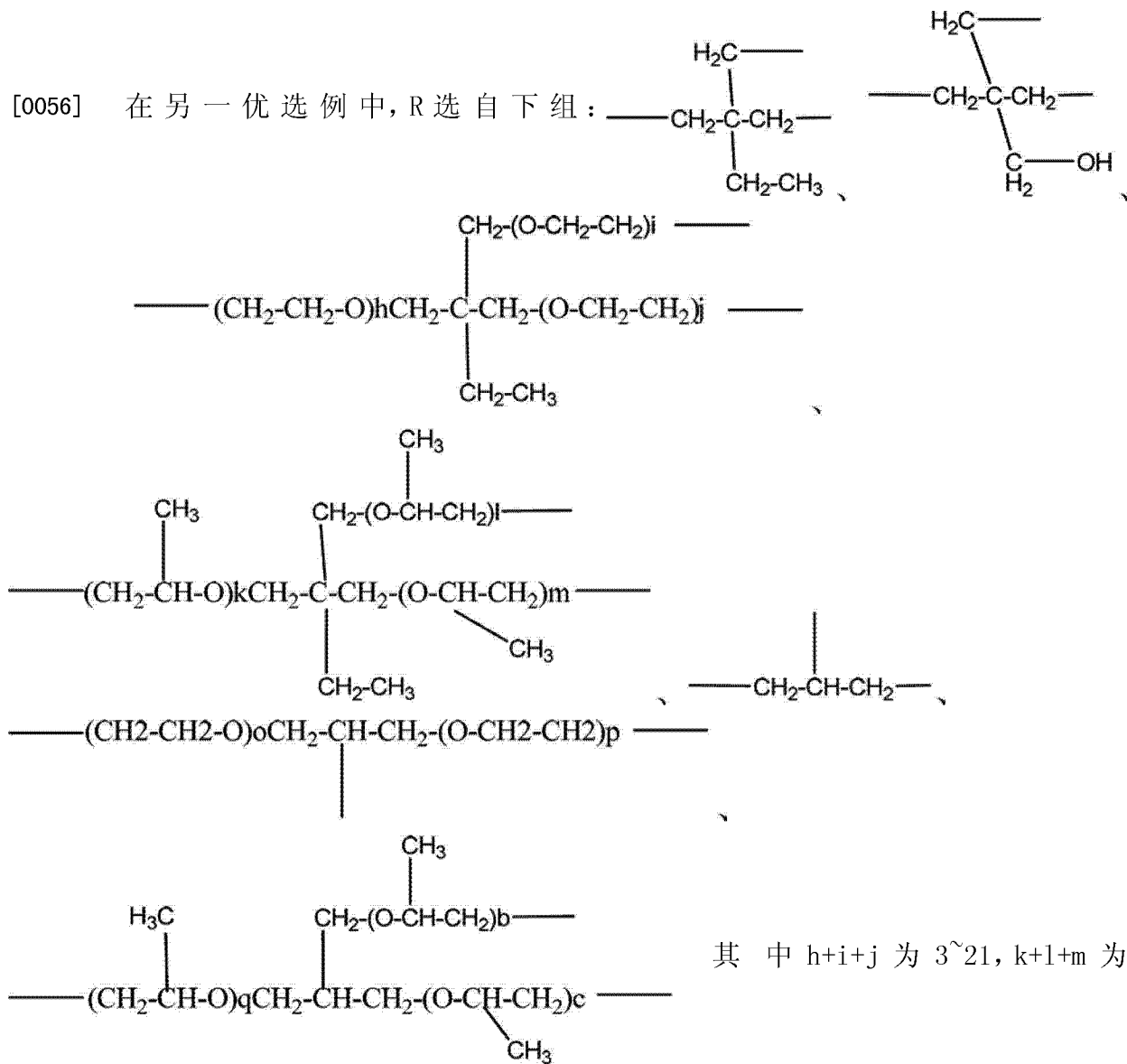
[0052] 各式中,C₁₋₆ 亚烷基为支链或直链的 C₁₋₆ 亚烷基。

[0053] 在另一优选例中,r 为 0~100,s 为 0~100,t 为 0~100,u 为 1~100,v 为 1~100,较佳地,r 为 0~10,s 为 0~10,t 为 0~10,u 为 1~10,v 为 1~10,更佳地,r 为 1~5,s 为 1~5,t 为 1~5,u 为 1~5,v 为 1~5。

[0054] 在另一优选例中,R 为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基})_s$,或 R 为 $-(C_{1-6} \text{亚烷基})_s-(O-C_{1-6} \text{亚烷基})_t-$,各 s 为 1~30,各 t 为 1~30。

[0055] 在另一优选例中,R 选自下组: $-(CH_2)_s-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_r-(CH_2)_s-(OCH_2CH_2)_t-$ 、

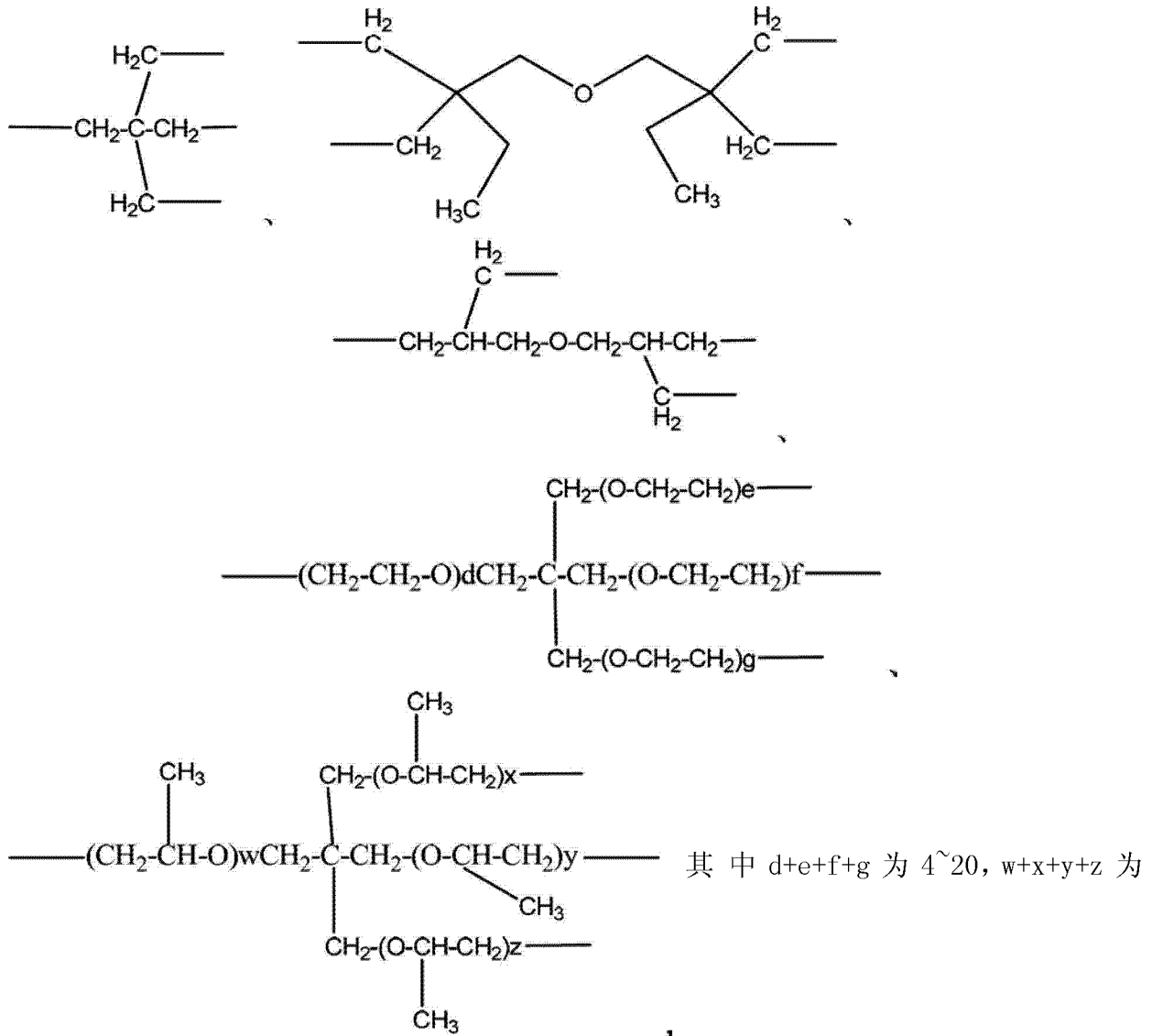




其中 h+i+j 为 3~21, k+l+m 为

3~21, o、p 为 1~20, q+b+c 为 3~21。

[0057] 在另一优选例中, R 选自下组:



4~20。

[0058] 在另一优选例中, $h+i+j$ 为 $3\sim 15$, $k+l+m$ 为 $3\sim 15$, o 为 $1\sim 10$, p 为 $1\sim 10$, $q+b+c$ 为 $3\sim 15$, $d+e+f+g$ 为 $4\sim 15$, $w+x+y+z$ 为 $4\sim 15$; 较佳地, $h+i+j$ 为 $3\sim 12$, $k+l+m$ 为 $3\sim 12$, o 为 $1\sim 8$, p 为 $1\sim 8$, $q+b+c$ 为 $3\sim 12$, $d+e+f+g$ 为 $4\sim 12$, $w+x+y+z$ 为 $4\sim 12$ 。

[0059] 在另一优选例中, $3 \leq h \leq 21, 3 \leq i \leq 21, 3 \leq j \leq 21, 3 \leq k \leq 21, 3 \leq l \leq 21, 3 \leq m \leq 21, 1 \leq o \leq 20, 1 \leq p \leq 20, 3 \leq q \leq 21, 3 \leq b \leq 21, 3 \leq c \leq 21, 4 \leq d \leq 20, 4 \leq e \leq 20, 4 \leq f \leq 20, 4 \leq w \leq 20, 4 \leq x \leq 20, 4 \leq y \leq 20, 4 \leq z \leq 20$ 。

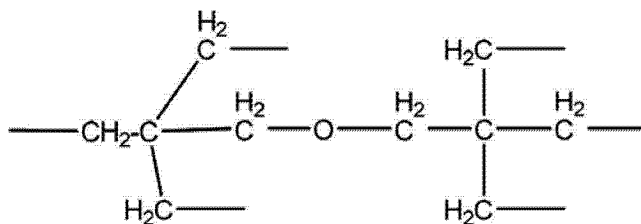
[0060] 在另一优选例中, $3 \leq h \leq 15, 3 \leq i \leq 15, 3 \leq j \leq 15, 3 \leq k \leq 15, 3 \leq l \leq 15, 3 \leq m \leq 15, 1 \leq o \leq 10, p$ 为 $1\sim 10, 3 \leq q \leq 15, 3 \leq b \leq 15, 3 \leq c \leq 15, 4 \leq d \leq 15, 4 \leq e \leq 15, 4 \leq f \leq 15, 4 \leq w \leq 15, 4 \leq x \leq 15, 4 \leq y \leq 15, 4 \leq z \leq 15$ 。

[0061] 在另一优选例中, $3 \leq h \leq 12, 3 \leq i \leq 12, 3 \leq j \leq 12, 3 \leq k \leq 12, 3 \leq l \leq 12, 3 \leq m \leq 12, 1 \leq o \leq 8, p$ 为 $1\sim 8, 3 \leq q \leq 12, 3 \leq b \leq 12, 3 \leq c \leq 12, 4 \leq d \leq 12, 4 \leq e \leq 12, 4 \leq f \leq 12, 4 \leq w \leq 12, 4 \leq x \leq 12, 4 \leq y \leq 12, 4 \leq z \leq 12$ 。

[0062] 在另一优选例中, $a\sim z$ 为正整数。

[0063] 在另一优选例中, R 选自下组:

[0064]

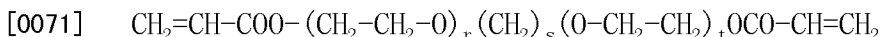
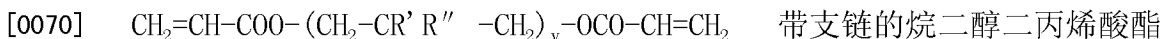
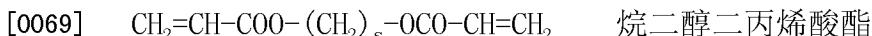


[0065] 式 I 化合物的制备

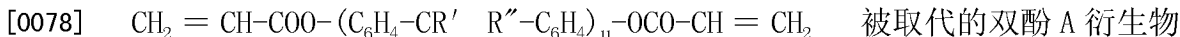
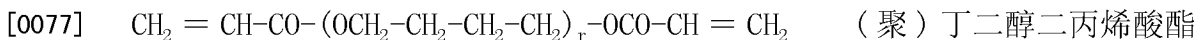
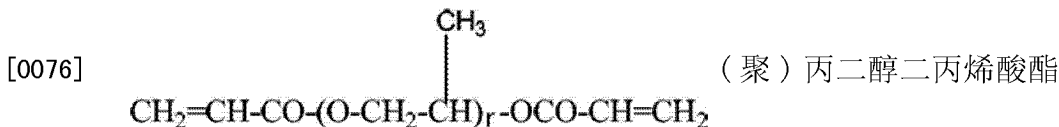
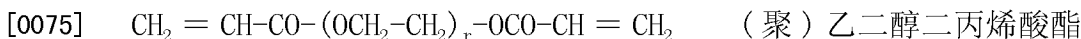
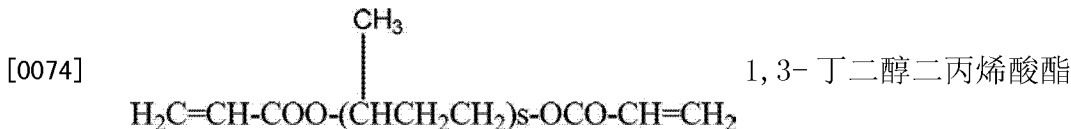
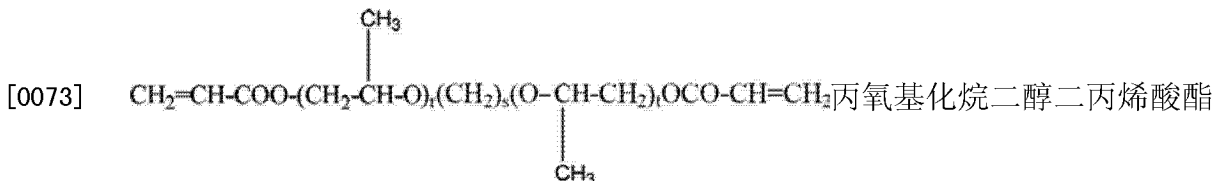
[0066] 式 I 化合物的制备没有特别的限制,可以采用本领域通用的各种方法。例如。可通过以下方式获得:使具有至少一个 SiH 基团的有机聚硅氧烷与相对于 SiH 基团为等摩尔量的含丙烯酸基团的化合物进行氢化硅烷化反应。

[0067] 含丙烯酸基团的化合物选自下组,其中 b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、o、p、q、r、s、t、u、v、w、x、y、z、R'、R'' 的定义如前所述。

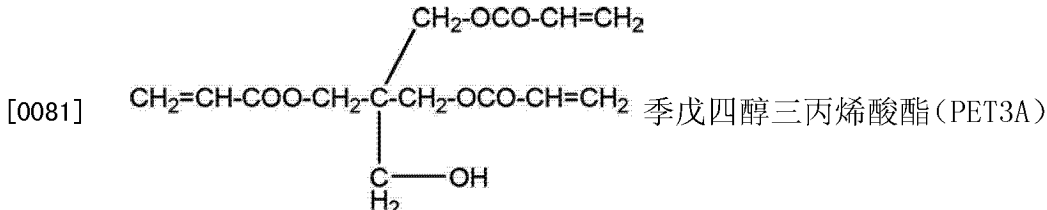
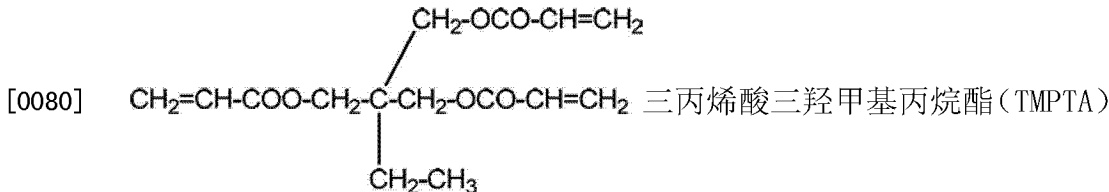
[0068] a) 二丙烯酸酯



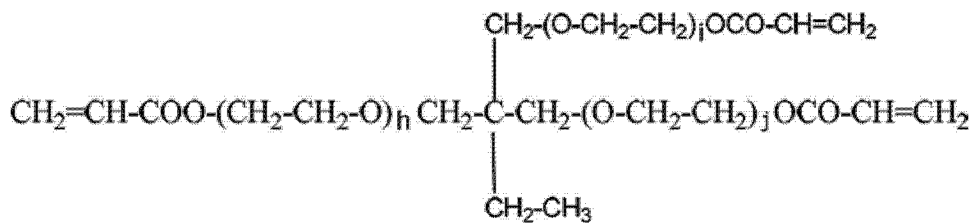
[0072] 乙氧基化烷二醇二丙烯酸酯



[0079] b) 三丙烯酸酯

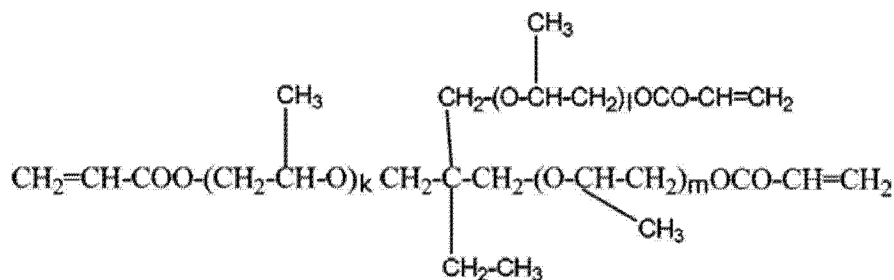


[0082]



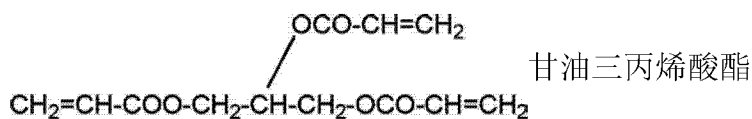
[0083] 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0084]

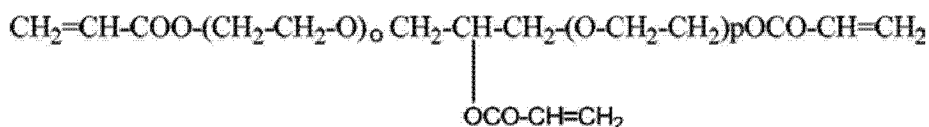


[0085] 丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0086]

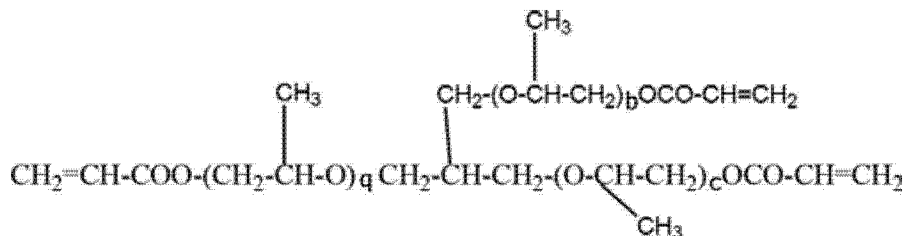


[0087]



[0088] 乙氧基化甘油三丙烯酸酯

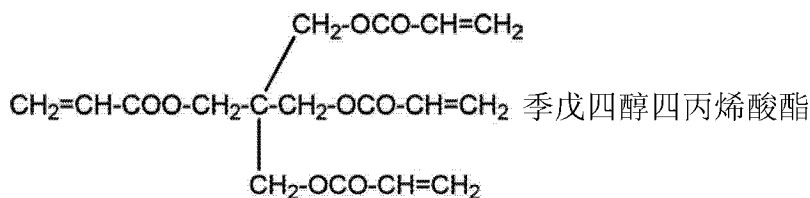
[0089]



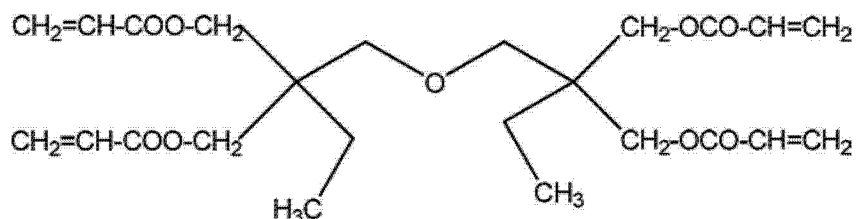
[0090] 丙氧化甘油三丙烯酸酯

[0091] c) 四丙烯酸酯

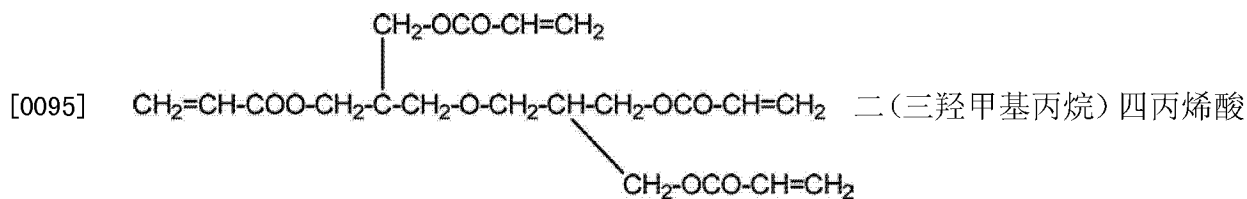
[0092]



[0093]

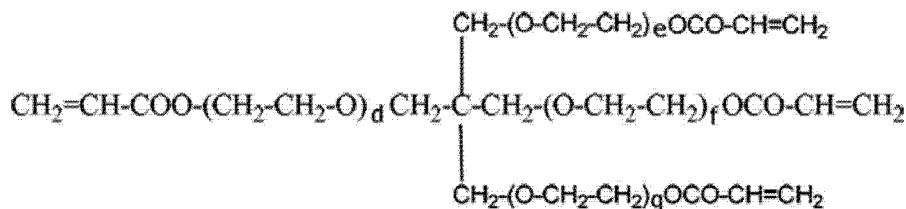


[0094] 二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯



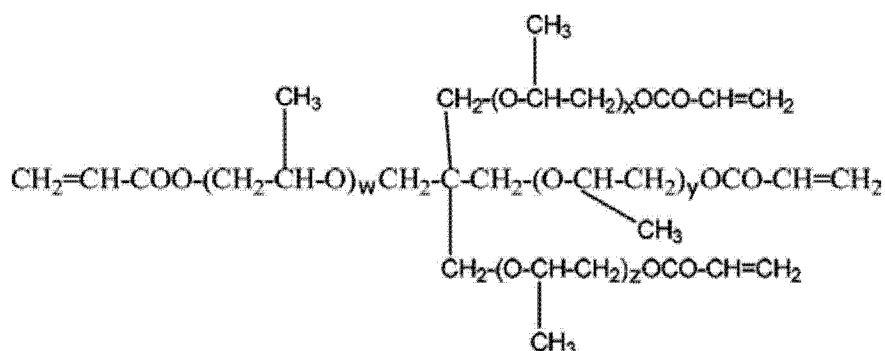
酯

[0096]



[0097] 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯

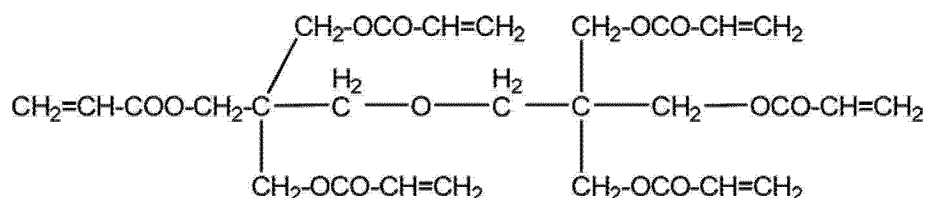
[0098]



[0099] 丙氧化季戊四醇四丙烯酸酯

[0100] d) 多官能丙烯酸酯

[0101]



[0102] 二(季戊四醇)六丙烯酸酯(DPHA)

[0103] 耐污涂料组合物

[0104] 本发明的耐污涂料组合物,包含:

[0105] 组份A:含有至少1个不饱和双键的低聚物;

[0106] 组份B:稀释单体;

[0107] 组份C:光引发剂;

[0108] 组份D:含有式I所示的丙烯酸酯基团改性的聚硅氧烷,结构如前所述。

[0109] 含有至少1个不饱和双键的低聚物是选自环氧丙烯酸酯(Epoxy Acrylate)低聚物、聚氨酯丙烯酸酯(Polyurethane Acrylate)低聚物、聚酯丙烯酸酯(PolyesterAcrylate)低聚物、聚丙烯酸酯(Polyacrylate)低聚物、氨基丙烯酸酯(Amine Acrylate)低聚物及硅基丙烯酸酯(Silicon Acrylate)低聚物及其混合物所构成的群组,

其中聚氨酯丙烯酸酯低聚物可为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物或芳香族聚氨酯丙烯酸酯低聚物。

[0110] 市售此类含有至少 1 个不饱和双键的低聚物例子,如环氧丙烯酸酯低聚物为:AgiSyn™ 2901A50、AgiSyn™ 1010、AgiSyn™ 1010A80、AgiSyn™ 1010B80、AgiSyn™ 1010C80、AgiSyn™ 2010 及 AgiSyn™ 2500(新力美科技(股)公司制);621、621-100、622、623、6210G、624、6231、6241、6213-100、6215-100、625、6261 及 620-100(长兴化工制);EBECRYL-600、EBECRYL-605、EBECRYL-648、EBECRYL-1608、EBECRYL-3105、EBECRYL-3213、EBECRYL-3416、EBECRYL-3700、EBECRYL-3701、EBECRYL-3703、EBECRYL-3708、EBECRYL-3740 及 EBECRYL-6040(优喜碧(UCB)股份有限公司制)。

[0111] 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物为:6101-100、611A-85、611B-85、6112-100、6113、6114、6115J-80、6130B-80、6131-1、6134B-80、6141H-80、6143A-80、6143C-60、6144-100、6145-100、6145-100H、6148J-75、6148T-85、6149-100、615-100、6150-100、6151、6152B-80、6153-1、6154B-80、6157B-80、6158B-80、6160B-70、6161-100、6181 及 6196-100(长兴化工制);AgiSyn™ 230S1-15HD、AgiSyn™ 230S2-30TP、AgiSyn™ 230SM-20TP、AgiSyn™ 230SN-20TP、AgiSyn™ 230SR-20TP、AgiSyn™ 230T1 及 AgiSyn™ 230A2(新力美科技(股)公司制);EBECRYL-264、EBECRYL-294/25HD、EBECRYL-4820、EBECRYL-4858、EBECRYL-5129、EBECRYL-8210、EBECRYL-8402、EBECRYL-8405、EBECRYL-8406、EBECRYL-8407、EBECRYL-270、EBECRYL-230、EBECRYL-284 及 EBECRYL-1290(优喜碧(UCB)股份有限公司制);HENKEL 6010(COGNIS 公司制);CN9001、CN9002、CN9004 及 CN9006(Sartomer 公司制);Desmolux® U100、Desmolux® VP LS 2265、Desmolux® VP LS 2308、Desmolux® U375H、Desmolux® VP LS 2220、Desmolux® XP 2491、Desmolux® XP 2513、Desmolux® U200 及 Desmolux® XP 2609(Bayer 公司制)。

[0112] 芳香族聚氨酯丙烯酸酯低聚物为:6120F-80、6121F-80、6122F-80 及 6146-100(长兴化工制);AgiSyn™ 670TH-20TP、AgiSyn™ 670S1-20TP、AgiSyn™ 670T1、AgiSyn™ 670A2(新力美科技(股)公司制)、EBECRYL-204、EBECRYL-205、EBECRYL-210、EBECRYL-215、EBECRYL-220 及 EBECRYL-6202(优喜碧(UCB)股份有限公司制)。

[0113] 聚酯丙烯酸酯低聚物为:EBECRYL-830、EBECRYL-810 及 EBECRYL-524(优喜碧(UCB)股份有限公司制);6315、6320、6360、6323-100、6325-100、6327-100、6336-100 及 6361-100(长兴化工制)。

[0114] 聚丙烯酸酯低聚物为 AgiSyn™ 2266(新力美科技(股)公司制)、EBECRYL-745(优喜碧(UCB)股份有限公司制)、DOUBLEMER3778、DOUBLEMER1701、DOUBLEMER345、DOUBLEMER1703、DOUBLEMER530、DOUBLEMER570、DOUBLEMER236 及 DOUBLEMER584(双键化工有限公司制);6530B-40、6531B-40、6532B-40 及 6533B-40(长兴化工制)。

[0115] 稀释单体为具有至少 1 个官能团的丙烯酸酯单体。可用于本发明中的稀释单体,例如但不限于选自 2-苯氧基乙基丙烯酸酯(PHEA)、乙氧基苯氧基丙烯酸酯(PH3EOA)、异冰片基甲基丙烯酸酯(IBOMA)、二丙烯酸二丙二醇酯(DPGDA)、二丙烯酸三丙二醇酯(TPGDA)、二丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDA)、二甲基丙烯酸二乙二醇酯(DEGDMA)、二丙烯酸聚乙二醇(400)酯(PEG(400)DA)、二丙烯酸聚乙二醇(600)酯(PEG(600)DA)、二甲基丙烯酸二乙二醇酯(EGDMA)、二丙烯酸乙氧基化(10)双酚酯(BPA10EODA)、二甲基丙烯酸乙氧基化(10)双

酚酯 (BPA10EODMA)、二丙烯酸三环癸烷二甲醇酯 (TCMDMA)、二丙烯酸丙氧化 (2) 新戊二醇酯 (NPG2PODA)、Nanocryl 0396 (含 50% 纳米氧化硅的 DPGDA)、Nanocryl 0768 (含 50% 纳米氧化硅的 HDDA)、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (TMPTA)、三丙烯酸乙氧化 (3) 三羟甲基丙烷酯 (TMP3EOTA)、三丙烯酸乙氧化 (6) 三羟甲基丙烷酯 (TMP6EOTA)、三丙烯酸乙氧化 (9) 三羟甲基丙烷酯 (TMP9EOTA)、三丙烯酸乙氧化 (15) 三羟甲基丙烷酯 (TMP15EOTA)、三丙烯酸乙氧化 (20) 三羟甲基丙烷酯 (TMP20EOTA)、三丙烯酸丙氧化 (6) 三羟甲基丙烷酯 (TMP6POTA)、三丙烯酸丙氧化 (3) 丙三醇酯 (G3POTA)、三丙烯酸季戊四醇酯 (PETIA)、四丙烯酸二-(三羟甲基丙烷) 酯 (DI-TMPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯 (PET4A) 及六丙烯酸二季戊四醇酯 (DPHA) 及它们的混合物所组成的群组。

[0116] 市售此类单体的例子包括:EM210、EM2103、EM223、EM328、EM2308、EM231、EM235、EM2381、EM2382、EM2383、EM2384、EM2385、EM2386、EM2387、EM331、EM3380、EM241、EM2411、EM242、EM2421 及 EM265 (长兴化工制);EBECRYL-160、EBECRYL-853、EBECRYL-2047、EBECRYL-40 及 EBECRYL-140 (优喜碧 (UCB) 股份有限公司制);CD501、SR351、SR368、SR415、SR444、SR454、SR454HP、SR492、SR499、SR9008、SR9035、CD9051、SR350、SR9009、SR9011、SR295、SR9020、SR9021、SR355、SR399、SR494、SR9041、Ricacryl3500 及 Ricacryl3801 (SARTOMER 公司制);MIRAMER M500 及 MIRAMERM600 (Miwon 公司制)。

[0117] 光引发剂并无特殊限制,是经光照射后会产生自由基,而透过自由基的传递引发聚合反应者。其例如但不限于选自以下组成的组群:二苯甲酮-胺共轭体系;苯偶姻醚类;苯偶酰及其缩酮类;及苯乙酮衍生物类。市售光引发剂的例子包括:CHIVACURE 115、CHIVACURE ITX (异丙基硫杂蒽酮)、CHIVACURE EPD (对-(二甲氨基)苯甲酸乙酯)、CHIVACURE OMB (邻-苯甲酰基苯甲酸甲酯)、CHIVACUREEMK (N,N,N',N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮)、CHIVACURE BDK (2,2'-二甲基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)、CHIVACURE BMS (4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚)、CHIVACURE 184 (1-羟基-环己基-苯基酮)、CHIVACURE 173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)、CHIVACURE TPO (2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物) 及 CHIVACURE 200 (苯基乙醇酸甲酯) (双键化工 (DBC) 有限公司制);AgiSyn™-1812 (1-羟基-环己基-苯基酮)、AgiSyn™-1810 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)、AgiSyn™-1801 及 AgiSyn™-003 (新力美科技股份有限公司制);IRGACURE 369 (2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮) 及 IRGACURE 2959 (4-(2-羟基乙氧基)-苯基-(2-羟基-2-甲基丙基)酮) (CIBA 公司制);PI BP (二苯甲酮) 及 PI BDK (安息香双甲醚) (长兴公司),为克服色料有屏蔽光的性质,上述的光引发剂的选用,可视需要选用两种或两种以上混合使用均可。

[0118] 本发明的组合物可采用任何本领域技术人员所知的方式涂覆至基材的表面上。使用的涂布方式,可采用刮棒涂布 (bar coating)、缝模挤压式涂布 (slot diecoating)、凹版印刷涂布 (gravure coating)、斜板式涂布 (slide coating)、帘流式涂布 (curtain coating) 或喷雾式涂布 (spray coating),所述涂布方式可以单独使用或者两种以上组合使用。所述的基材并无特殊限制,例如可为瓷砖、木材、皮革、石材、玻璃、金属、合金、纸张、塑料、纤维、棉织品等,优选为塑料、皮革、瓷砖、纤维、棉织品 (有需求增加耐化学溶剂、油污的基材)。

[0119] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意

义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。除非另外说明,否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

[0120] 以下实施例用于对本发明作进一步说明,不用于限制本发明的范围。本领域的技术人员应该理解,在不偏离本发明的技术构思及权利要求书所记载范围的情况下,可以对本发明进行各种修改或变更。

[0121] 实施例 1-5

[0122] 组合物的配制

[0123] 依据下表 1 所列组分及重量份数,将各组分混合在一起,调匀后得到实施例 1-9 的耐污涂料组合物。

[0124] 表 1 实施例 1-9 组合物的组分及含量

[0125]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
组分	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4
含量	30	50	70	40	60	30	50	70	40
组分	B1	B2	B3	B41	B51	B1	B2	B3	B41
含量	58	40	13	35	20	58	40	13	35
组分	-	-	-	B42	B52	-	-	-	B42
含量	-	-	-	5	8	-	-	-	5
组分	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4
含量	10	5	7	5	2	10	5	7	5
组分	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
含量	2	5	10	15	10	3	5	10	10
总量	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0126] 以下列出表 1 中各符号表示的组分的名称。

[0127] A1 :环氧丙烯酸酯低聚物,型号 :621-100,公司 :长兴化工

[0128] A2 :脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物,型号 :6112-100,公司 :长兴化工

[0129] A3 :芳香族聚氨酯丙烯酸酯低聚物,型号 :6121F-80,公司 :长兴化工

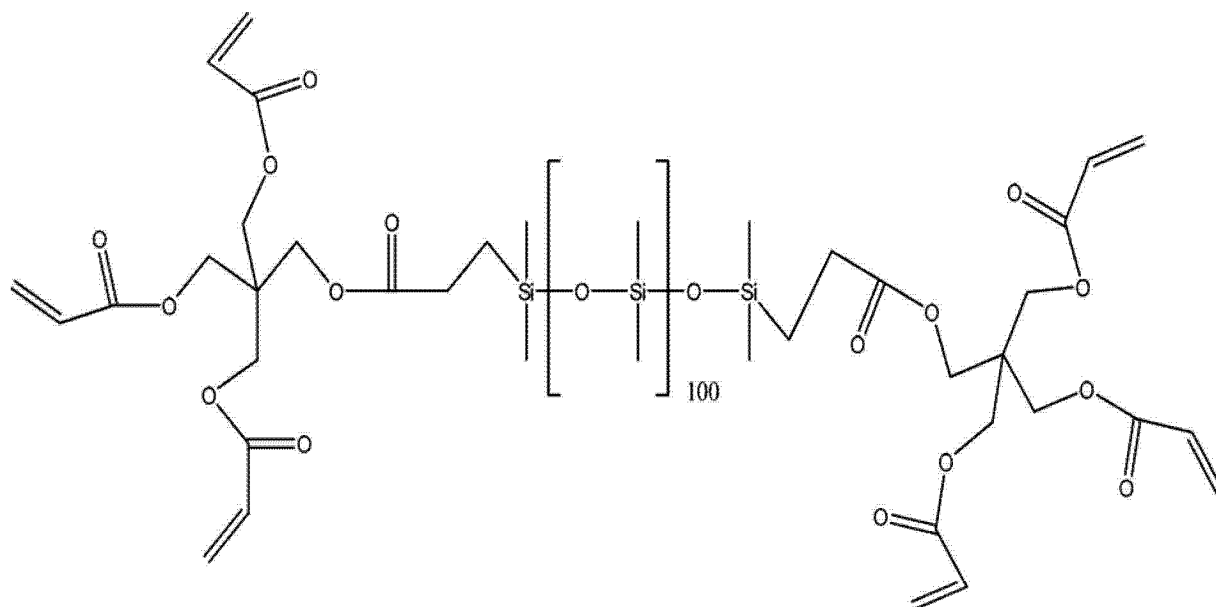
[0130] A4 :聚酯丙烯酸酯低聚物,型号 :6360,公司 :长兴化工

[0131] A5 :聚丙烯酸酯低聚物,型号 :6530B-40,公司 :长兴化工

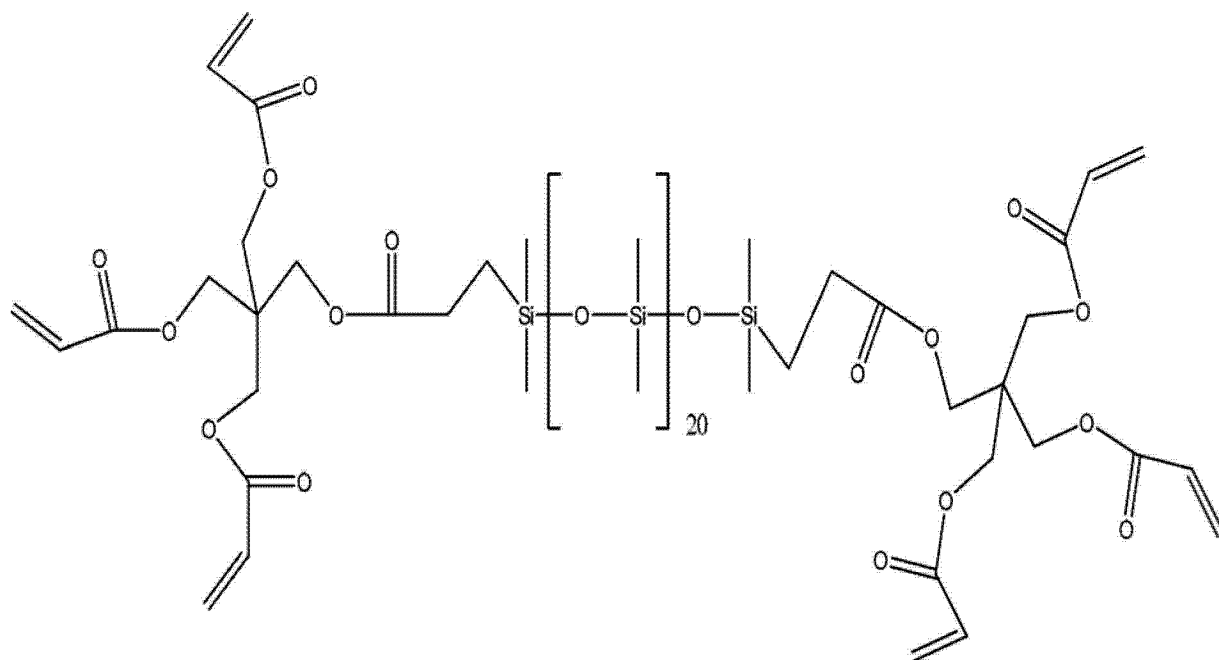
[0132] B1 :三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTA),型号 :EM231,公司 :长兴化工

[0133] B2 :二丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDA),型号 :EM221,公司 :长兴化工

- [0134] B3 :2- 苯氧基乙基丙烯酸酯(PHEA), 型号 :EM210, 公司 :长兴化工
- [0135] B41 :三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTA), 型号 :EM231, 公司 :长兴化工
- [0136] B42 :季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A), 型号 :EM241, 公司 :长兴化工
- [0137] B51 :三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTA), 型号 :EM231, 公司 :长兴化工
- [0138] B52 :六丙烯酸二季戊四醇酯(DPHA), 型号 :EM265, 公司 :长兴化工
- [0139] C1 :2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮, 型号 :CHIVACURE 173, 公司 :双键化工(DBC) 有限公司
- [0140] C2 :2- 苄基 -2-N,N- 二 甲基 氨基 -1-(4- 吗 啉 基 苯 基 -1- 丁 酮), 型号 :IRGACURE369, 公司 :CIBA 公司
- [0141] C3 :二苯甲酮, 型号 :PI BP, 公司 :长兴公司
- [0142] C4 :安息香双甲醚, 型号 :PI BDK, 公司 :长兴公司
- [0143] C5 :安息香双甲醚, 型号 :PI BDK, 公司 :长兴公司
- [0144] D1 :季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A) 改性聚硅氧烷
- [0145]

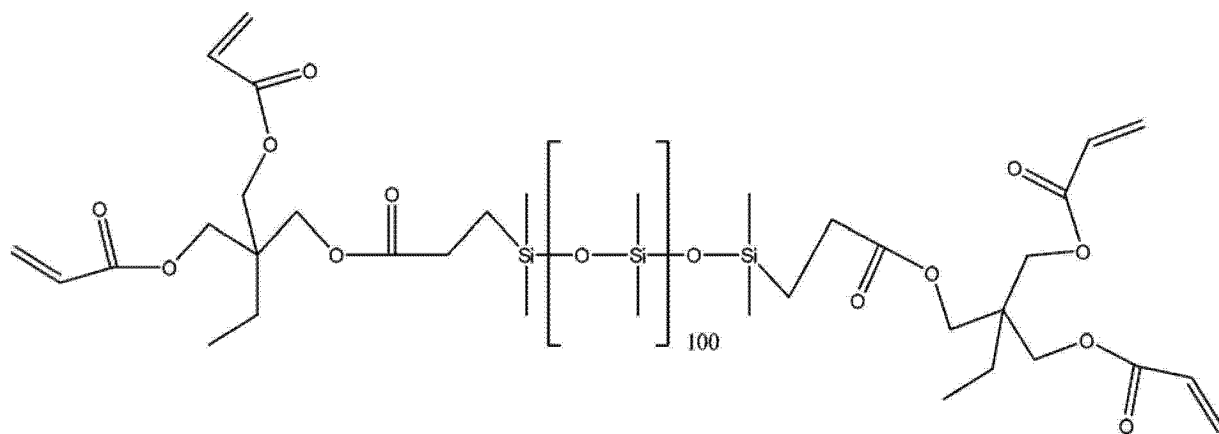


- [0146] D2 :季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A) 改性聚硅氧烷
- [0147]



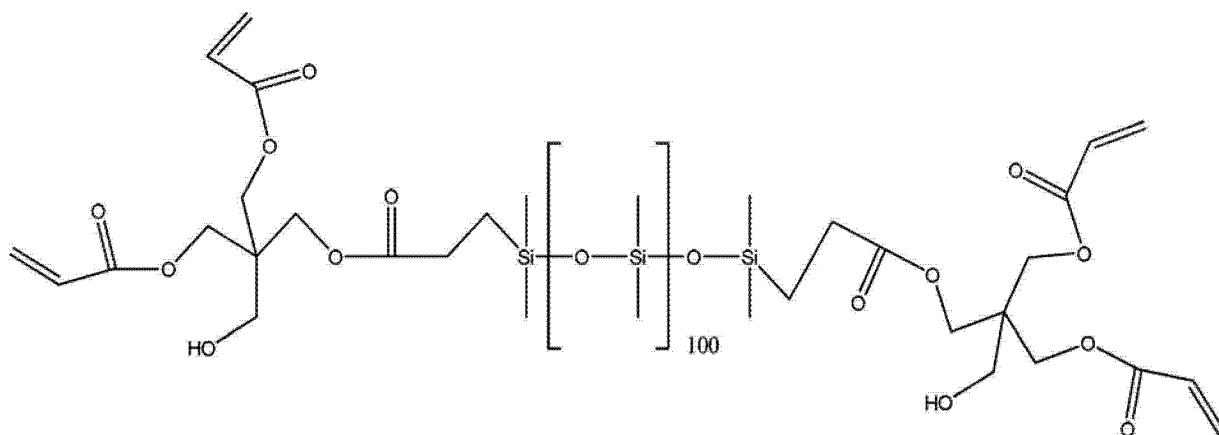
[0148] D3 :三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPA)改性聚硅氧烷

[0149]



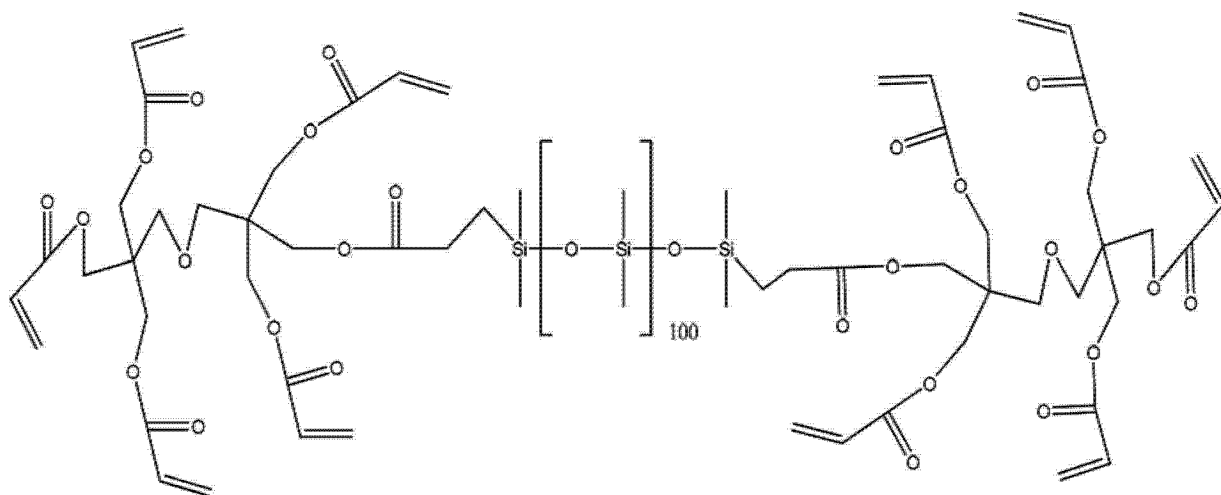
[0150] D4 :季戊四醇三丙烯酸酯(PET3A)改性聚硅氧烷

[0151]



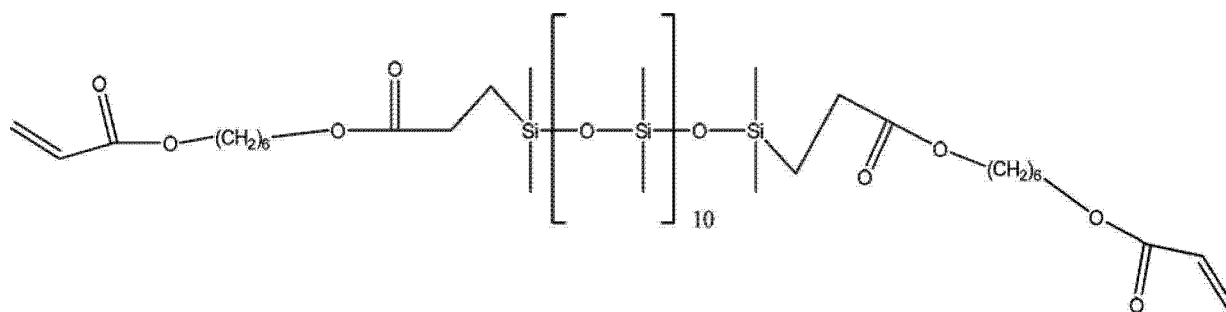
[0152] D5 :二(季戊四醇)六丙烯酸酯改性聚硅氧烷

[0153]



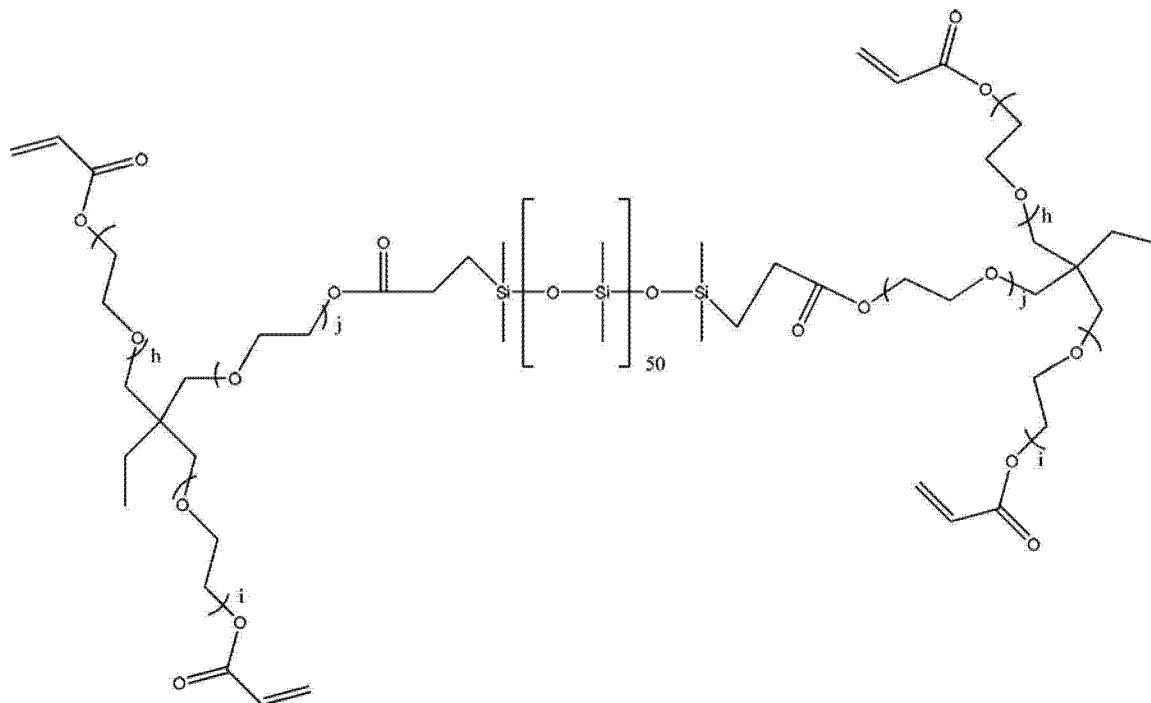
[0154] D6 :1-6 己二醇二丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷

[0155]



[0156] D7 :乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷

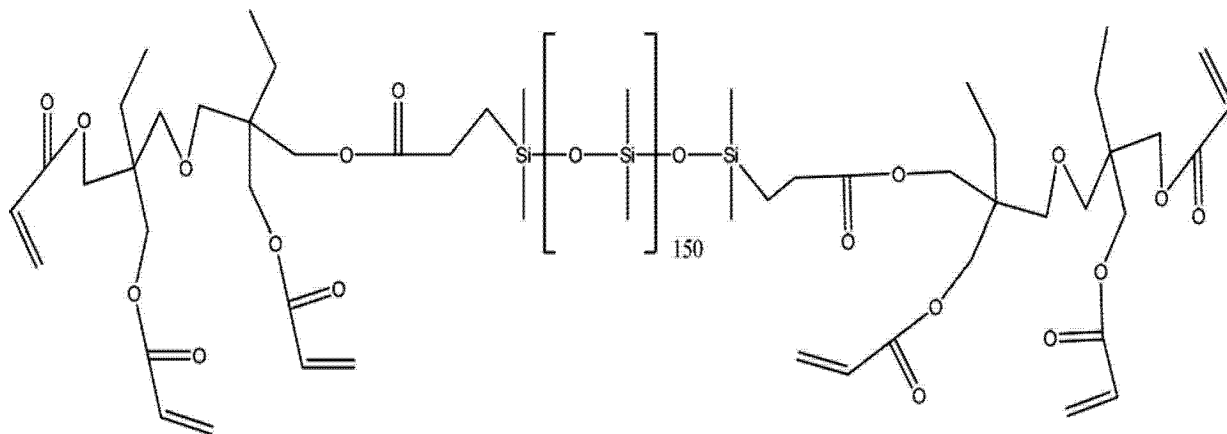
[0157]



[0158] $h+i+j=9$

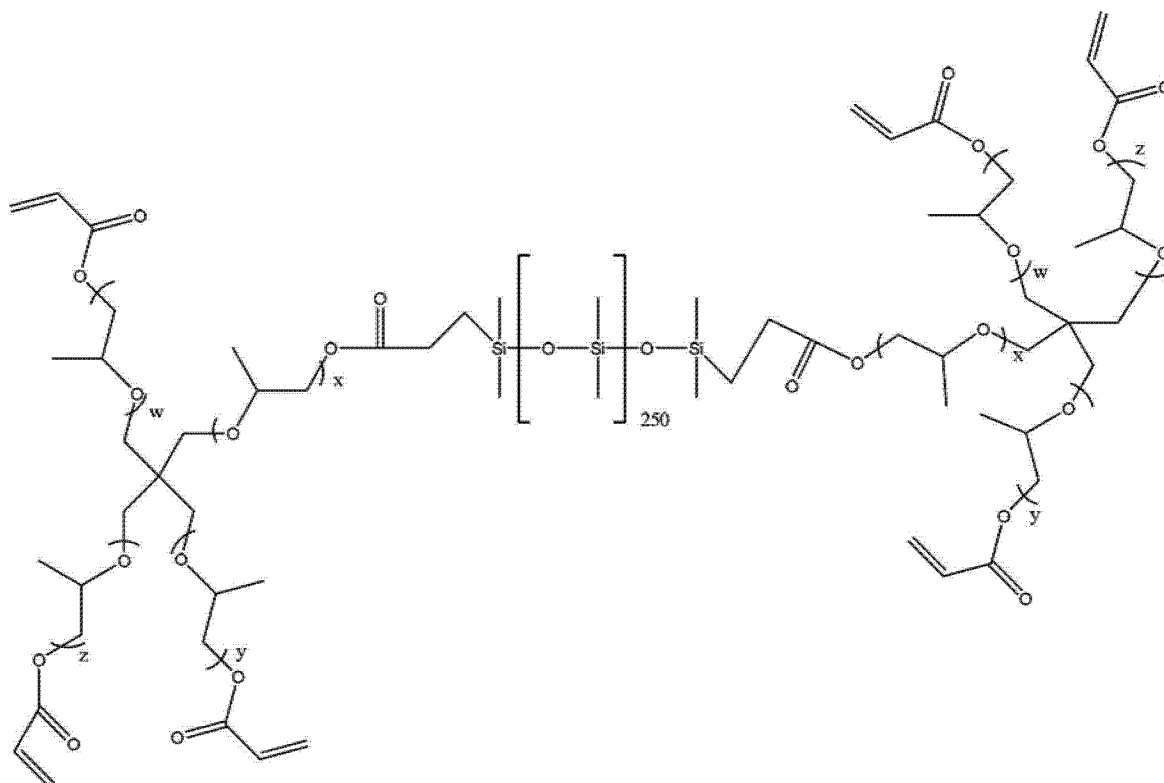
[0159] D8 : 双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷

[0160]



[0161] D9 :丙氧化季戊四醇四丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷,其中, $w+x+y+z=5$

[0162]



[0163] 实施例 6

[0164] 耐污性能测试

[0165] 将上述实施例 1-9 的耐污涂料组合物刮涂在 PVC 基材上,紫外固化成膜后,测试耐涂鸦性(油性笔)。测试方法如下:用油性笔写 2cm*2cm 的“正”字,室温等待 15 分钟后用无尘布擦拭,依此循环统计耐擦拭次数,测试结果见表 2。

[0166] 表 2 实施例 1-9 组合物的耐油性笔擦拭次数

[0167]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
耐油性笔擦拭次数	24	40	58	76	92	6	28	52	17

[0168] 结果表明,实施例 1-9 的耐污涂料组合物固化成膜后的耐污性与添加的丙烯酸改

性聚二甲基硅氧烷的种类及比例相关,但均具有耐油性笔擦拭的性能。

[0169] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。