

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

C09D133/14
C09D 5/28 C09D 7/12
C09D 17/00 C09D183/10
C08F299/08 C08K 9/06

[21] 申请号 98813579.5

[43] 公开日 2001 年 2 月 21 日

[11] 公开号 CN 1284982A

[22] 申请日 1998.12.9 [21] 申请号 98813579.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.12 [33] JP [31] 342519/1997

[86] 国际申请 PCT/NL98/00706 1998.12.9

[87] 国际公布 WO99/31190 英 1999.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.11

[71] 申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

共同申请人 捷时雅株式会社

日本精涂层株式会社

[72] 发明人 A·巴巴 江利山祐一

宇加地孝志

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 液体可固化的树脂组合物及其涂料和固化涂层

[57] 摘要

本发明涉及一种液体可固化树脂组合物,该组合物含有:

(A) 分子中含有至少三个(甲基)丙烯酰基的多官能的(甲基)丙烯酸类化合物,

(B) 含有可聚合不饱和基团、氨基甲酸酯键基团和上面式(1)所代表的有机基团的烷氧基硅烷化合物与二氧化硅颗粒的反应产物,

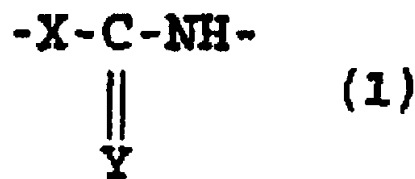
其中 X 代表 NH-、-O- 或 -S-, Y 代表氧原子或硫原子,当 X 是 -O- 时, Y 是硫原子,

(C) 分子中含有羧基的可辐射固化的丙烯酸类树脂,其 T_g 为 50℃ 或更高,

(D) 辐射聚合引发剂,和

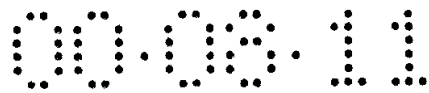
(E) 非反应性溶剂。

本发明还涉及溶剂蒸发后得到的涂层,及辐射后得到的固化涂层。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种液体可固化树脂组合物，该组合物包含：

(A) 分子中含有至少三个(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸类化合物，

5 (B) 表面上带有包含可辐射固化基团的硅烷化合物的可交联的无机颗粒，

(C) 具有 Tg 为 50℃ 或更高的可辐射固化的丙烯酸类树脂，和任选也可以有的，

(D) 辐射聚合引发剂。

10 2. 权利要求 1 的组合物，其中组分 (B) 包含二氧化硅颗粒作为无机颗粒。

3. 权利要求 1-2 中任一项的组合物，其中所述无机颗粒包括表面处理过的无机颗粒，该表面处理过的无机颗粒包含具有式 (1) 所代表的连接基团的烷氧基硅烷化合物，该烷氧基硅烷化合物含氨基甲
15 酸酯连接基团和辐射可固化基团，



其中 X 代表 -NH-、-O- 或 -S-，Y 代表氧原子或硫原子，条件是当 X 是 -O- 时，Y 是硫原子。

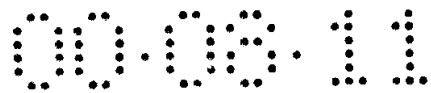
20 4. 权利要求 1-2 中任一项的组合物，其中对于组分 (B)，二氧化硅颗粒的平均粒径为 0.001-20μm。

5. 权利要求 1-4 中任一项的组合物，其中组分 (C) 的酸值为 20-650KOH mg/g。

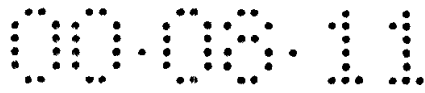
25 6. 权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中组分 (C) 含(甲基)丙烯酸酯基团。

7. 权利要求 1-6 中任一项的组合物，其中组合物还包含除了组分 (A) 以外的包含乙烯基或(甲基)丙烯酰基的可聚合单体。

8. 权利要求 1-7 中任一项的组合物，其中组合物相对于组分 A + B + C + D 包含 20-400% (重量) 的非反应性溶剂 (E)。



9. 通过从权利要求 8 的组合物中蒸发组分 (E) 得到的涂层。
10. 通过辐射得到的权利要求 1-9 中任一项的组化物的固化涂层, 其中所述固化涂层是固化在基材上。
11. 权利要求 10 的固化涂层, 其中该涂层在 23℃ 的铅笔硬度为 5 H-7H。
12. 权利要求 10 的涂层, 其中所述涂层无可见的缺陷。
13. 权利要求 10 的涂层, 其中所述涂层当根据耐擦伤试验测试时基本上无擦伤。
14. 权利要求 10 的涂层, 其中所述涂层当根据耐磨试验测试时光雾度值小于 20。



说明书

液体可固化的树脂组合物及其涂料和固化涂层

本发明领域的详述

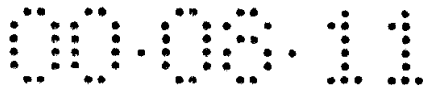
5 本发明涉及液体可固化树脂组合物，并特别是涉及这样的液体可固化树脂组合物：由该组合物得到的固化涂层表现出超常耐擦伤性、优异的耐磨性、对基体超常的粘合性和/或良好的外观。这种固化涂层可以在，例如，塑料模制品、涂漆等的表面形成。该液体树脂组合物当通过溶剂蒸发干燥时可以形成涂层，这种涂层在暴露于活化能量之前可以印刷或压花，并且在通过暴露于活化能量形成固化涂层之后仍然可以被模塑。更具体地说，本发明涉及一种液体可固化树脂组合物，该组合物可以用作硬涂层用于转印箔膜、塑料光学部件、触摸板、液晶膜元件、塑料模制品等，以及用作防污或防擦伤涂料用于室内地板材料、墙壁材料等。

15 现有技术

常规地，作为一种保护塑料模制品如转印箔膜、塑料光学部件、触摸板和液晶膜元件的表面，或保护用于室内地板材料、墙壁材料的涂漆的表面的方法，常采用在这些材料的表面涂敷硬涂层。作为这些硬涂料，使用的是紫外线可固化的丙烯酸类硬涂料，如聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯和丙烯酸酯表氧。但是，仅仅采用这些材料不能得到既有耐擦伤性、耐磨性又有适合的外观的粘合在基材上的涂层。

使塑料模制品具有耐擦伤性、耐磨性等的方法，已知有加入二氧化硅为代表的无机填料和诸如聚乙烯粉和聚碳酸酯粉的有机填料的方法，和加入添加剂如有机硅的方法。但是，得到的涂层的光雾值增加，或涂层的外观由于加入无机或有机填料而受到影响。此外，虽然涂层表面的光滑性通过使用添加剂如有机硅而得到改进，但是，耐擦伤性如通过泰伯尔摩损轮试验所证明那样没有提高。

日本专利申请公开 104683/1978 和 97633/1979 公开了一种采用具有三个或多个官能基的多官能（甲基）丙烯酸酯的硬涂料。为了改进上述硬涂料的耐擦伤性，日本专利申请公开 106969/1981 和 272041/1990 公开了加入微粉状的无机填料或胶体二氧化硅的方法，



及日本专利申请公开 64138/1990 和 18423/1992 公开了加入胶体二氧化硅和硅烷偶联剂的方法。这些硬涂料可以通过暴露在活化能量下固化，并呈现超常的耐擦伤性，但是，这类涂料在固化前甚至在溶剂挥发后不能被印刷。此外，上述涂料在通过暴露于活化能量下固化后，
5 没有足够的模塑性。

本发明的一个目的是提供一种液体可固化树脂组合物，由该液体可固化树脂组合物得到的固化涂层具有超常耐擦伤性、优异的耐磨性、对基体超常的粘合性和/或良好的外观。该液体可固化树脂组合物当通过除去溶剂蒸发干燥时可以形成涂层，这种涂层在被活化能量
10 辐射之前可以印刷或压花，并且该组合物在被活化能量辐射之后仍然可以被模塑。

本发明另一个目的是提供一种液体可固化树脂组合物，该组合物特别适用作硬涂层用于转印箔膜、塑料光学部件、触摸板、液晶膜元件、塑料模制品等，和作为室内地板材料、防污和/或防擦伤的墙壁
15 材料等。

本发明的其他的目的和优点通过下面的描述将是显而易见的。

发明简述

本发明的上述目的和优点可以通过液体的可固化树脂组合物达到，该组合物包含：

20 (A) 分子中含有至少三个(甲基)丙烯酰基的多官能的(甲基)丙烯酸类化合物(本文称为“组分(A)”)，

(B) 可交联的无机颗粒，具体地说，是表面上带有包含可辐射固化基团的硅烷化合物的二氧化硅颗粒(本文称为“组分(B)”)，

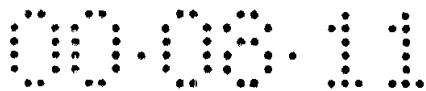
25 (C) 具有 Tg 为 50℃ 或更高的可辐射固化的丙烯酸类树脂，(本文称为“组分(C)”)，(其中所述可辐射固化的丙烯酸类树脂优选含有羧酸基团)；和任选的，

(D) 辐射聚合引发剂(本文称为“组分(D)”)，和/或

(E) 溶剂。

还有一个实施方案涉及带有通过涂敷可辐射固化的树脂组合物和蒸发溶剂(E)得到的涂层的基材。还有一个实施方案涉及在辐照
30 所述树脂组合物后得到的固化涂层。

发明详述和优选的实施方案



组分 A

组分 A 是分子中含有至少三个 (甲基) 丙烯酰基的多官能的 (甲基) 丙烯酸类化合物。组分 A 一般含少于 12 个, 优选少于 8 个 (甲基) 丙烯酰基。组分 A 的分子量一般小于 1000。

5 分子中含有至少三个 (甲基) 丙烯酰基的多官能的 (甲基) 丙烯酸类化合物的实例包括三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙基酯、三 (甲基) 丙烯酸三 (2-羟乙基) 异氰脲酸酯、三 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、四 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、六 (甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯等。

10 分子中含有至少三个 (甲基) 丙烯酰基的多官能单体的市售品的例子包括 Kayarad DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、D-310、D-330、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330 (日本 Kayaku 公司生产), Aronix M-315、M-325 (Toagosei 公司生产), 等。

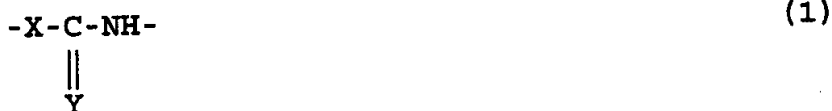
15 在本发明的组合物中, 组分 (A) 的存在量优选为组分 (A)、(B) 和 (C) 总量的 5-30% (重量)。如果这个量小于 5% (重量), 涂层的形成和所得涂层的硬度就会不足。另一方面, 如果这个量大于 30% (重量), 干燥的涂层就会发粘。

组分 B

20 一般地, 本发明的组分 B 包含可交联的无机颗粒, 这种无机颗粒优选是表面上带有包含可辐射固化基团的硅烷化合物的二氧化硅颗粒。

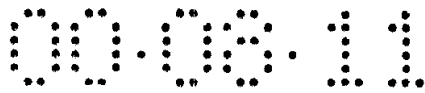
优选地, 化合物 B 含有硅烷化合物, 它是无机颗粒与带有式 (1) 所代表的连接基团的烷氧基硅烷化合物的反应产物,

25



其中 X 代表二价的基团, 包括 -NH-、-O- 或 -S-, Y 代表氧原子或硫原子, 条件是当 X 是 -O- 时, Y 是硫原子;

此外, 化合物 B 优选含有包含式 (1) 所代表的连接基团和氨基



甲酸酯连接基团-C(O)NH-的烷氧基硅烷化合物；

5 优选的烷氧基硅烷化合物可以通过带巯基的烷氧基硅烷，具体为巯基烷氧基硅烷，和多异氰酸酯化合物加成反应形成。更优选的烷氧基硅烷化合物还可以通过将上述具有至少一个游离异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物与可与异氰酸酯基反应的、带活性氢的可聚合不饱和化合物进行反应得到。

作为烷氧基硅烷化合物制备方法的实例，可以给出下面的方法(A)和(B)。

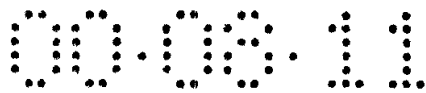
10 方法(A)：得到烷氧基硅烷化合物的方法是通过使巯基烷氧基硅烷和多异氰酸酯化合物的加成产物反应，制备分子中含烷氧基甲硅烷基、-S(C=O)NH-基和异氰酸酯基的中间产物，然后使含活性氢基的可聚合的不饱和化合物与中间产物中的异氰酸酯残基反应，经由氨基甲酸酯基使这些化合物键合。

15 方法(B)：得到烷氧基硅烷化合物的方法是通过使多异氰酸酯化合物和含活性氢基的可聚合的不饱和化合物的加成产物反应，制备分子中含可聚合的不饱和基团、氨基甲酸酯基和异氰酸酯基的中间产物，然后使巯基烷氧基硅烷与中间产物反应，经由-S(C=O)NH-基使这些化合物键合。

20 在上述方法(A)或(B)中，可以使用分子中含两个或多个与异氰酸酯基反应的活性氢的线性、环状或支化的化合物作为扩链剂。扩链剂与多异氰酸酯化合物反应经由氨基甲酸酯键延长分子链。

作为可以通过与多异氰酸酯化合物反应形成-S(C=O)NH-键的烷氧基硅烷的例子，可以给出的是分子中含一个或几个烷氧基甲硅烷基和一个或几个巯基的化合物。

25 作为这种化合物的例子，可以给出巯基烷氧基硅烷，如
巯基丙基三甲氧基硅烷，
巯基丙基三乙氧基硅烷，
巯基丙基甲基二乙氧基硅烷，
巯基丙基二甲氧基甲基硅烷，
30 巯基丙基甲氧基二甲基硅烷，
巯基丙基三乙氧基硅烷，
巯基丙基三苯氧基硅烷和



巯基丙基三丁氧基硅烷。这些化合物中优选的是巯基丙基三甲氧基硅烷和巯基丙基三乙氧基硅烷。巯基烷氧基硅烷的市售品的例子包括 SH6062 (Toray-Dow Corning Silicone 公司生产) 等。这些巯基烷氧基硅烷既可以单独使用也可以两种或几种合并使用。此外, 作为巯基烷氧基硅烷的例子, 也可使用氨基取代的烷氧基硅烷与环氧基取代的硫醇的加成产物, 和环氧硅烷与 α, ω -二巯基化合物的加成产物。用于制备烷氧基硅烷化合物的多异氰酸酯化合物可以选自线形饱和的烃类多异氰酸酯化合物、环状饱和的烃类多异氰酸酯化合物、芳族的烃类多异氰酸酯化合物。这些化合物既可以单独使用也可以两种或几种合并使用。在一个分子上异氰酸酯基的数目通常为 2-29, 优选 2-9 个。如果数目在 30 个或以上, 则反应产物的粘度增加, 从而时常损害其加工性能。

多异氰酸酯化合物的例子包括: 线形烃类多异氰酸酯化合物如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和 2, 2, 4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯; 环状饱和烃类多异氰酸酯化合物如异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、氢化二苯甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯和 1, 3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷; 芳族烃类多异氰酸酯化合物如 2, 4-亚甲苯基二异氰酸酯、2, 6-亚甲苯基二异氰酸酯、1, 3-亚二甲苯基二异氰酸酯、1, 4-亚二甲苯基二异氰酸酯、二异氰酸对-亚苯基酯、3, 3'-二甲基-4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯、二苯甲烷-4, 4'-二异氰酸酯、4, 4'-双亚苯基二异氰酸酯、6-异丙基-1, 3-苯基二异氰酸酯、4-二苯基丙烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、1, 5-萘二异氰酸酯、多二苯基甲烷的多异氰酸酯。

在这些化合物中环状饱和烃类多异氰酸酯化合物和芳族烃类多异氰酸酯化合物是优选的, 特别优选是环状饱和烃类多异氰酸酯化合物。异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯和氢化甲苯二异氰酸酯是环状饱和烃类多异氰酸酯化合物的具体例子。多异氰酸酯市售品的例子包括 TDI-80/20、TDI-100、MDI-CR100、MDI-CR300、MDI-PH、NDI (Mitsui Nisso Urethane 公司生产), Coronate T、Millionate MT、Millionate MR、HDI (日本聚氨酯工业公司生产) 和 Takenate 600 (TAKEDA 化学工业公司生产)。在上述方法 (A) 中, 多异氰酸酯

化合物的用量是使得：对于巯基烷氧基硅烷的 1 当量巯基，含于多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的当量数为 0.1-100，优选 0.5-10，特别优选 0.9-1.2。如果异氰酸酯基的当量数小于 0.1，则有 0.9 当量的巯基硅烷没有反应，这样形成的涂层时常表现为耐磨性不足。另一方面，如果异氰酸酯基的当量数大于 100，则过量的异氰酸酯基没有反应，这样形成的涂层有时表现为耐气候性差。

在上述方法 (B) 中，多异氰酸酯的用量是使得：对于在含活性氢基团的可聚合不饱和化合物中的 1 当量活性氢基团，含于多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的当量数为 0.1-100，优选 0.5-10，特别优选 0.9-1.2。

在方法 (A) 和 (B) 中可以加入催化剂来减少反应时间。所用的这些催化剂可以是碱性催化剂或酸性催化剂。作为碱性催化剂的例子，可以给出的是胺类如吡啶、吡咯、三乙胺、二乙胺、二丁胺和氨，及磷类如三丁基磷和三苯基磷。这些化合物中优选的是叔胺如吡啶和三乙胺。酸性催化剂的例子包括金属烷氧化物如环烷酸铜、环烷酸钴、环烷酸锌，1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、甲基 DABCO、三丁氧基铝、四丁氧基三钛和四丁氧基锆；路易斯酸如三氟硼二乙基醚合物和氯化铝；和锡化合物如 2-乙基己酸锡、三月桂酸辛基锡、二月桂酸二丁基锡和二乙酸辛基锡。这些催化剂中，优选是酸性催化剂。在酸性催化剂中，锡化合物是优选的，特别优选是三月桂酸辛基锡、二月桂酸二丁基锡和二乙酸辛基锡等。这些催化剂的加入量是对于 100 重量份多异氰酸酯化合物 0.01-5 重量份，优选 0.1-1 重量份。如果加入量低于 0.01 重量份，则加入催化剂仅使反应时间略有减少。另一方面，如果量超过 5 重量份，则反应产物的储存稳定性会变坏。

在制备烷氧基甲硅烷基化合物时，可通过加成反应经由氨基甲酸酯键与多异氰酸酯化合物结合的可聚合不饱和化合物的例子是：分子中含有一个或几个活性氢原子，该活性氢原子可以与异氰酸酯基通过加成反应形成氨基甲酸酯键，分子中还含有一个或几个可聚合的不饱和基团的化合物。这些化合物既可以单独使用，也可以两个或多个合并使用。

上述化合物的例子是含羧酸的可聚合不饱和化合物和含羟基的可聚合不饱和化合物。含羧酸的可聚合不饱和化合物的例子是不饱和

脂族羧酸如(甲基)丙烯酸、衣康酸、肉桂酸、马来酸、富马酸、六
 氢邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧丙基酯、六氢邻苯二甲酸 2-(甲
 基)丙烯酰氧乙基酯; 不饱和芳族羧酸如邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯
 酰氧丙基酯和邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧丙基乙基酯等。含羟基
 5 的可聚合不饱和化合物的例子是含羟基的丙烯酸酯、含羟基的甲基丙
 烯酸酯和含羟基的苯乙烯如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯
 酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-
 苯氧基丙酯、单(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、磷酸 2-羟烷基(甲
 基)丙烯酰基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基环己酯、单(甲基)丙烯酸
 10 新戊基二醇酯、(甲基)丙烯酸聚(五亚甲基氧羧酸酯)乙氧基酯、
 羟基苯乙烯、羟基- α -甲基苯乙烯、羟乙基苯乙烯、带端羟基的聚乙
 二醇苯乙烯基醚、带端羟基的聚丙二醇苯乙烯基醚、带端羟基的聚 1,
 4-丁二醇苯乙烯基醚、带端羟基的(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、带
 端羟基的(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、带端羟基的(甲基)丙烯酸聚
 15 1,4-丁二醇酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷
 单(甲基)丙烯酸酯、EO-改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、
 PO-改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季
 戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、单(甲基)丙烯酸季戊四
 醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸二季戊四
 20 醇酯、三(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸二季戊四
 醇酯和单(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯。

这些化合物中, 优选的是不饱和脂族羧酸和含羟基丙烯酸酯化合
 物, 特别优选的是含羟基丙烯酸酯化合物。这些化合物的具体例子是
 丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、三丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯
 25 酸二季戊四醇酯等。

可聚合不饱和化合物通常的用量是使得在通过巯基烷氧基硅烷
 与多异氰酸酯化合物加成反应得到的中间产物中, 对于一当量的残留
 异氰酸酯基, 活性氨基团的当量数为 1 或更高。如果当量数小于 1,
 因为活性异氰酸酯基仍然留在烷氧基甲硅烷基化合物中, 可能会出现
 30 通过与水反应而引起的诸如起泡、粘度增加和着色等不希望有的现
 象。

在制备烷氧基甲硅烷基化合物时, 为了改进涂层的韧性和对基材

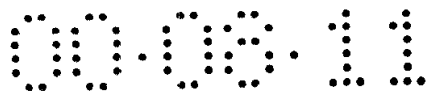
的粘合性，可以通过与多异氰酸酯化合物的加成反应，在烷氧基甲硅烷基和可聚合不饱和基团之间引入二价的有机基团。作为二价有机化合物单元前体的例子，可以使用分子中含有两个或多个活性氢的线形、环状或支化的有机化合物，该活性氢可以通过加成反应与异氰酸酯基反应。含活性氢的基团的例子是羟基、羧基、巯基、氨基、磺基、磷酸基、硅烷醇基等。这些有机化合物含有两个或多个，优选 2-9 个，特别优选 2 个活性氢。含有活性氢的化合物的分子量通常为 50-100,000，优选 100-50,000，更优选 500-10,000。这种二价有机化合物的例子是聚亚烷基二醇、聚亚烷基硫二醇、聚酯二醇、聚酰胺、聚碳酸酯二醇、聚亚烷基二胺、聚亚烷基二羧酸、聚亚烷基二硫醇等。这些化合物中，优选聚亚烷基二醇。聚亚烷基二醇的例子是聚乙二醇、聚丙二醇、聚 1,4-丁二醇、聚 1,4-己二醇、上述带有两个或多个聚亚烷基二醇的化合物的共聚物等。这些化合物既可以单独使用，也可以两个或多个合并使用。该化合物市售品的例子包括 UNISAFE DC 1100、UNISAFE DC 1800、UNISAFE DCB 1100、UNISAFE DCB 1800（日本油脂公司生产），PPTG4000、PPTG2000、PPTG1000、PTG2000、PTG3000、PTG650、PTGL2000、PTGL1000（Hodogaya 化学公司生产），EXENOL1020（Asahi Glass 公司生产），PBG3000、PBG2000、PBG1000、Z3001（Daiichi Kogyo Seiyaku 公司生产）等。

具有聚亚烷基二醇作为二价有机基团的含可聚合不饱和基团的烷氧基硅烷是按下面的方法（C）和（D）制备。

方法（C）：将聚亚烷基二醇加到巯基烷氧基硅烷与含活性异氰酸酯端基的多异氰酸酯化合物的加成产物中，制备带一个端羟基的烷氧基硅烷，然后该烷氧基硅烷，与另外制备的带端羟基的可聚合不饱和化合物与多异氰酸酯化合物的加成产物反应，使其中两个基团经由一个氨基甲酸酯键键合。

方法（D）：将带活性异氰酸酯端基的巯基烷氧基硅烷与多异氰酸酯化合物的加成产物，和另外制备的带活性端羟基的聚亚烷基二醇多异氰酸酯化合物与含羟基的可聚合不饱和化合物的加成产物反应，使其中两个基团经由一个氨基甲酸酯键键合。

在上述方法（C）和（D）中，形成氨基甲酸酯键的反应条件与方法（A）和（B）的相同，并且对参与该键形成的 1 当量带活性异氰酸



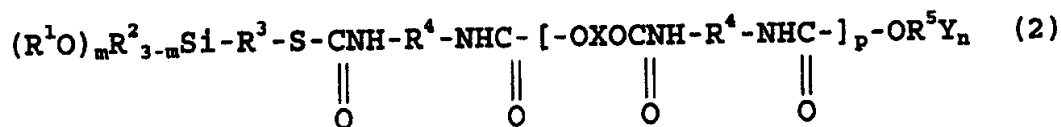
酯端基的化合物，带端羟基化合物的当量数为 1.0-1.2。如果当量数少于 1.0，会由于未反应的异氰酸酯基的存在而出现着色和粘度增加的现象。

在制备烷氧基硅烷化合物时，与其他有机的烷氧基硅烷的水解产物可以用作含可聚合不饱和基团的烷氧基硅烷的水解产物。例如，可以使用与烷基烷氧基硅烷，如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷的缩合产物。水解反应的水用量对于全部烷氧基量通常为 0.5-1.5 当量，通过水解制备缩合聚合物时，是在有或无溶剂存在下，于 0℃ 至组分沸点的温度下搅拌 24 小时进行的。在上述方法中，可以使用酸性催化剂或碱性催化剂以减少反应时间。

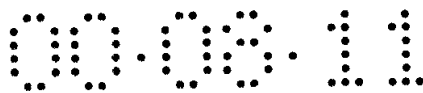
优选地，本发明的烷氧基硅烷化合物分子中含有至少一个可聚合不饱和基团、一个氨基甲酸酯键基团、一个上述式 (1) 所代表的有机基团和一个烷氧基甲硅烷基团。烷氧基甲硅烷基团通过水解和缩合反应键合到无机颗粒优选二氧化硅颗粒的表面上的硅烷醇基上。可聚合不饱和基团是在活性自由基的存在下通过加成聚合而化学交联分子的组分。二价有机基团 $-X(C=Y)NH-$ (式 (1)) 和氨基甲酸酯键基团是一种将含烷氧基甲硅烷基基团的分子片段直接或经由其他的分子片段结合在含可聚合不饱和基团的分子片段上的基团。同时，这些基团通过氢键产生适当的分子间内聚力，所以本发明组合物的固化产物呈现高的机械强度、对基材的超常粘合力 and 优异的耐热性等性能。

作为 $-X(C=Y)NH-$ 基团优选是 $-S(C=O)NH-$ 基团。

优选的烷氧基硅烷化合物可以通过下面的通式 (2) 表示：



在上面的式 (2) 中， R^1 代表氢原子或 1-8 个碳原子的单价有机基团，优选为甲基、乙基、丙基、丁基、苯基或辛基。 R^2 代表氢原子或 1-3 个碳原子的单价烷基基团。 m 代表 1-3 的整数。在上述式 (2) 中以 $(R^1O)_m R^2_{3-m} Si-$ 代表的烷氧基甲硅烷基的例子包括三甲氧基甲硅

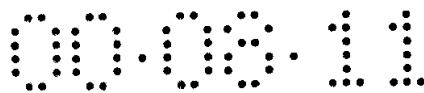


烷基、三乙氧基甲硅烷基、三苯氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、二甲基甲氧基甲硅烷基等。这些化合物中，优选三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷。R³是1-3个碳原子的二价有机基团。

以 $-\text{[OXO(C=O)NH-R}^4\text{-NH(C=O)]}_p$ 代表的结构单元被引入以提供上述式(2)结构扩展的分子链。R⁴是一个二价有机基团，可以与R³相同或不同。R⁴是选自分子量通常为14-10,000，优选78-1,000的二价有机基团。该有机基团的例子包括：线形的聚亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、1,6-亚己基、1,6-亚辛基和十二亚烷基；脂环的或多环的二价有机基团如亚环己基和亚降冰片基；二价的芳族基团如1,2-亚乙烯基、亚苯基、亚萘基、亚联苯基和聚亚苯基；和上述基团的烷基或芳基的取代产物。这些二价的有机基团可以含有由除碳原子和氢原子外的元素组成的原子基团。在上述式(2)中，P是0或1，X是二价的有机基团，更具体地说，X是由分子中含两个或多个活性氢原子的化合物衍生的二价有机基团，该活性氢原子能与异氰酸酯基通过加成反应进行反应。该二价有机基团的例子是从聚亚烷基二醇、聚亚烷基硫二醇、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚亚烷基二胺、聚亚烷基二羧酸、聚亚烷基二醇和聚亚烷基二硫醇等化合物中除去两个活性氢原子而衍生的二价有机基团。R⁵是(n+1)价的有机基团。R⁵所代表的有机基团优选自由线形、支化或环状的饱和烃基、不饱和烃基和脂环基组成的基团。n是优选1-20，更优选1-10，特别优选3-5，的整数。上述式中，Y是分子中含有可聚合不饱和基团的单价有机基团，该可聚合不饱和有机基团可以在分子中有活性自由基的存在下交联分子。Y所代表的有机基团的例子是丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、丙烯基、丁二烯基、苯乙烯基、乙炔基、肉桂酰基、马来酸酯基、丙烯酰胺基等。这些化合物中优选是丙烯酰氧基。

优选地，用于作为本发明组分(B)的反应产物的制备方法包括将烷氧基硅烷化合物与无机颗粒混合。附着到无机颗粒上的烷氧基硅烷化合物残基的含量优选0.01% (重量)或以上，更优选0.1% (重量)或以上，特别优选1% (重量)或以上。这个重量百分数是相对于表面处理的颗粒在干燥后(即除去过量的烷氧基硅烷)的重量。

如果附着到无机颗粒上的烷氧基硅烷化合物残基的含量低于0.01% (重量)，则在组合物中的无机颗粒的分散性、透明度和耐磨

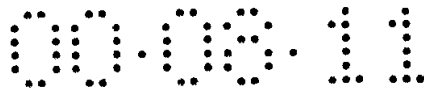


性会不足。

制备组分(B)的溶剂基的原料组合物含有,相对于包括溶剂在内的总原料组合物,5%(重量)或以上,优选20%(重量)或以上的烷氧基硅烷化合物。如果该烷氧基硅烷化合物的比例低于5%(重量),则本发明的组合物的涂料成形性变差。组分(B)[这是无溶剂的原料]中无机颗粒在原料组合物中的比例优选95%或以下,特别优选80%(重量)或以下。如果该比例大于95%(重量)则本发明组合物的分散性、透明度和耐磨性会不足。

用于制备组分(B)的无机颗粒优选包括平均粒径优选0.001-20 μm 的粉末状或胶体状二氧化硅。采用本发明的组合物形成透明膜时,二氧化硅颗粒的粒径优选0.01-2 μm ,更优选0.01-0.05 μm 。二氧化硅颗粒的形态可以是球形、中空状、多孔状、棒状、片状、纤维状或无定形的。这些形态中,优选是球形的。二氧化硅颗粒的比表面积优选0.1-3000 m^2/g ,更优选10-1500 m^2/g 。这些二氧化硅颗粒可以干燥粉末状态使用,或可以分散在水或有机溶剂中使用。也可以使用本领域已知的称为胶体二氧化硅的细二氧化硅颗粒的液体分散体。如果透明度有特别的要求,可优选使用胶体二氧化硅。当胶体二氧化硅的分散介质是水的时候,采用pH优选为2-10,更优选3-7的酸性胶体二氧化硅。当胶体二氧化硅的分散介质是有机溶剂的时候,则有机溶剂的例子包括甲醇、异丙醇、乙二醇、丁醇、乙二醇单丙醚、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯和二甲基甲酰胺及与这些溶剂互溶的有机溶剂。这些溶剂可以作为与水的混合物使用。优选的分散介质是甲醇、异丙醇、甲乙酮或二甲苯。二氧化硅颗粒市售品的例子包括胶体二氧化硅如甲醇二氧化硅溶胶(Methanol Silica Sol)、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50和ST-OL(Nissan化学工业公司生产);和二氧化硅粉如AEROSIL 130、300、380、TT600和OX50(日本Aerosil公司生产),Sildex H31、H32、H51、H52、H121、H122(Asahi Glass公司生产),E220A、E220(日本二氧化硅工业公司生产),Silicia 470(Fuji Silycia化学公司生产)和SG Flake(日本玻璃板公司生产)。

附着在二氧化硅颗粒上的烷氧基硅烷化合物的量通常可以借



助，例如在室温至 800℃ 空气中热重量分析法，通过干燥的颗粒在空气中完全燃烧时的失重百分数来确定。

5 在制备组分 (B) 时烷氧基硅烷化合物水解消耗的水量要使得在 1 分子中硅上至少有一个烷氧基可以被水解。水解时加入或存在的水量优选为硅上烷氧基总摩尔数的 1/3 或以上，更优选 1/2 或以上，但是小于 3 倍。将上述式 (2) 的烷氧基硅烷化合物与二氧化硅颗粒在无水的情况下混合，得到烷氧基硅烷化合物仅物理附着在其表面的二氧化硅颗粒。这种组分不能生产出呈现低耐磨性的组合物，而呈现低耐磨性正是本发明组合物的目的之一。

10 在制备本发明的组分 (B) 时，可以采用下面的方法：在加热的同时，搅拌已单独水解的式 (2) 所代表的烷氧基硅烷化合物与粉末状二氧化硅颗粒或胶体二氧化硅的混合物；式 (2) 所代表的烷氧基硅烷化合物在二氧化硅颗粒的存在下水解；二氧化硅颗粒在其他组分如多官能不饱和有机化合物、单价不饱和有机化合物和光引发剂等的存在下进行表面处理。这些方法中，式 (2) 所代表的烷氧基硅烷化合物在二氧化硅颗粒的存在下水解是优选的。组分 (B) 的制备通常可以在温度 20-150℃ 下，进行 5 分钟至 24 小时。

20 已知二氧化硅颗粒含有在常规储存时吸附在颗粒表面的水。例如，市售的分散在有机溶剂中的胶体二氧化硅，其含水量通常约为 0.5 %。所以可以利用含在原料中的水，采用在加热的同时，搅拌烷氧基硅烷化合物与粉末二氧化硅颗粒的混合物的方法制备组分 (B)。

25 在制备本发明的组分 (B) 时，可以加入与水互溶的有机溶剂，以保证二氧化硅粉末与烷氧基硅烷化合物平稳均匀地反应。作为这种有机溶剂的例子，优选是醇类、酮类、醚类和酰胺类。具体的例子包括：醇类如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇；酮类如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮；醚类如乙二醇单甲醚和乙二醇单丁醚；酰胺类如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和γ-丁内酯。这些溶剂的用量没有限制，只要可以确保平稳和均匀的反应。

30 在制备组分 (B) 时，为了促进反应可以加入酸或碱作为催化剂。酸的例子是无机酸如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸；有机酸如甲磺酸、甲苯磺酸、邻苯二甲酸、丙二酸、甲酸、乙酸和草酸；不饱和有机酸如甲基丙烯酸、丙烯酸和衣康酸；和铵盐如四甲铵盐酸化物和四丁铵盐



酸化物等。碱的例子是脂族的伯、仲或叔胺如氨水、二乙胺、三乙胺、二丁胺、环己胺；芳胺如吡啶；和氢氧化季铵如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲铵、氢氧化四丁铵等。这些化合物中，有机酸和不饱和有机酸，叔胺或氢氧化季铵分别是优选的酸和碱。这些酸和碱的加入量是每 100 重量份烷氧基硅烷化合物 0.01-1.0 重量份，优选 0.01-0.1 重量份。

组分 (B) 的用量优选 20-85% (重量)，相对于本发明组合物的组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的总量。如果该量低于 20% (重量)，则得到的涂层硬度不足并且耐磨性差。另一方面如果该量大于 85% (重量)，则涂料的成形不充分。

组分 (C)

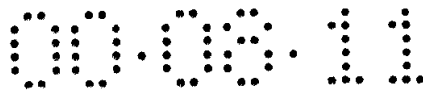
用作本发明组分 (C) 的可辐射固化的丙烯酸类树脂具有 T_g 为 50 $^{\circ}\text{C}$ 或更高，并优选包含至少一个羧基。

组分 (C) 的用量优选为本发明组合物的组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 总重量的 10-50% (重量)。如果该量小于 10% (重量)，则干燥的涂层发粘。另一方面，如果该量大于 50% (重量)，得到涂层的硬度会不足。

组分 (C) 将描述如下。

用作组分 (C) 的可辐射固化的丙烯酸类树脂可通过，例如，将 (a) 含有羧基团的丙烯酸类聚合物与 (b) 分子中含有环氧基和不饱和键的化合物反应的方法制备。

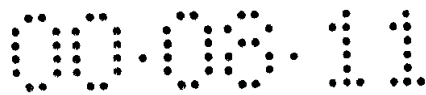
含羧基团的丙烯酸类树脂 (a) (本文称为“丙烯酸类聚合物 (a)”) 的例子包括：含不饱和基团和羧基团的聚合物，例如，丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物；丙烯酸改性的不饱和羧酸的聚合物，其中不饱和基团和羧基之间的分子链被延长，如 (甲基) 丙烯酸 β -羧乙基酯；含有酯键的不饱和羧酸的聚合物，例如内酯改性的 (甲基) 丙烯酸 β -羧乙基酯；含有醚键的改性不饱和羧酸的聚合物，例如 EO-或 PO-改性的 (甲基) 丙烯酸 β -羧乙基酯；和，如果需要，通过这些不饱和羧酸与其他乙烯基不饱和单体共聚合得到的乙烯基共聚物。上述改性不饱和羧酸的例子可以通过下面的式 (3) 和 (3') 表示：



其中 R_1 代表氢原子或甲基, R_2 代表 2-6 个碳原子的亚烷基, 每个 R_3 独立地代表 3-10 个碳原子的亚烷基, R_4 既可以直接代表直接键, 也可以代表 $(m+1)$ 价的 1-50 个碳原子的线形或支化的烃基, n 是 1-10 的整数, m 是 1-5 的整数。

通式 (3) 代表的化合物的例子包括通过用内酯如 δ -戊内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、3,3,5-三甲基己内酯和 3,5,5-三甲基己内酯改性 (甲基) 丙烯酸得到的化合物。通式 (3') 代表的化合物的例子包括通过用内酯改性 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯得到的化合物等等, (甲基) 丙烯酸羟烷基酯如 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丁酯和 (甲基) 丙烯酸 2-羟戊酯, 内酯如 δ -戊内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、3,3,5-三甲基己内酯和 3,5,5-三甲基己内酯, 其带有用多元酸或多元酸酐进行酸改性的端羟基。可以采用的多元酸或多元酸酐没有特定限制, 只要它们是二价或二价以上。多元酸或多元酸酐的例子包括马来酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯四酸、衣康酸、四氢化邻苯二甲酸、草酸、己二酸、富马酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸和这些酸相应的酸酐等。这些多元酸或多元酸酐既可以单独使用, 也可以两种或几种结合使用。

以上其他乙烯基不饱和单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯和 (甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯; (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯; (甲基) 丙烯酰胺; 甲基丙烯酸氨基烷基酯如 (甲基) 丙烯酸氨基甲酯、(甲基) 丙烯酸 N -甲氨基甲酯和 (甲基) 丙烯酸 N,N -二甲氨基甲酯; 苯乙烯类单体如苯乙烯、乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯; 乙酸乙烯基酯等。此外, 如果需要, 可以使用含羟基的单乙烯基不饱和单体。这些单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯如 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯和 (甲基) 丙烯酸 2-羟



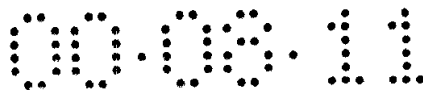
戊酯，以及这些单体的内酯改性的单体等。

在制备丙烯酸类聚合物(a)时，虽然(甲基)丙烯酸和其他乙烯基不饱和单体的聚合比例可以根据引入到可辐射固化丙烯酸类树脂(组分(C))中的双键数目或所需要的酸值确定，但是，优选所确定的比例使得丙烯酸类聚合物(a)的酸值为 50-650 KOH mg/g。如果丙烯酸类聚合物(a)的酸值低于 50 KOH mg/g，因为可加到丙烯酸类树脂(a)中的分子中含环氧基和不饱和键的化合物(b)(本文称为“化合物(b)”)的量减少，所以不能得到性能完全的可辐射固化树脂。如果酸值大于 650 KOH mg/g，则可用的溶剂有限。酸值是用 KOH 根据 JIS K1557 的方法测定。

丙烯酸类聚合物(a)的合成方法没有特定限制，只要可以得到上述的树脂。但是，从易于反应等观点考虑，优选在适当的反应溶剂中进行聚合(溶液聚合)。反应溶剂的例子包括：醇类如甲醇和乙醇；环醚如四氢呋喃和二噁烷；溶纤剂酯类如乙酸甲基溶纤剂；多元醇类如乙二醇的烷基醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇丙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚和二丙二醇单甲醚；芳烃如甲苯和二甲苯；酮类如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮；酯类如乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,3-丙二醇单甲基醚乙酸酯和乳酸乙酯等。这些溶剂中，环醚、多元醇类的烷基醚和酯类是优选的。这些溶剂既可以单独使用，也可以两种或几种合并使用。

至于自由基聚合的聚合催化剂，可以使用通常的自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂的例子包括偶氮化合物如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)和 2,2'-偶氮双-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，有机过氧化合物和过氧化氢，过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧戊酸叔丁酯和 1,1'-双-(叔丁基过氧)-环己烷等。此外，过氧化物可以与还原剂结合作为氧化还原自由基聚合引发剂。

可辐射固化的丙烯酸类树脂，即本发明的组分(C)，可以通过含环氧基的自由基聚合化合物(b)与丙烯酸类聚合物(a)的羧酸基反应得到，反应时，优选采用铵催化剂如溴化四丁铵。含环氧基的自由基聚合化合物(b)的例子包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 α -乙基缩水甘油酯、丙烯酸 α -正丙基缩水甘油酯、丙烯酸 α -正丁基缩水



甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸 6,7-环氧庚酯、丙烯酸 6,7-环氧庚基- α -乙酯和环烯化氧(甲基)丙烯酸酯等。这些化合物中,特别优选是分子中含脂族环氧基和不饱和化合物的化合物如环己烯化氧(甲基)丙烯酸酯等。

5 优选地,本发明组分(C)的 T_g ,当以可辐射固化丙烯酸类树脂的均聚物形式测定时,必须为 50°C 或更高,优选 100°C 或更高。 T_g 的上限通常低于约 400°C 。

如果可辐射固化丙烯酸类树脂,组分(C),的 T_g 低于 50°C ,则在暴露于活化辐射能量之前不能进行印刷、压花等工序,因为通过涂敷液体树脂到基材上并使溶剂干燥后得到的涂层仍然是粘性的。

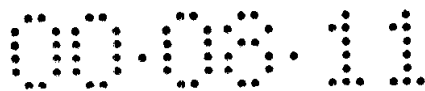
组分(C)的酸值优选为 20-650 KOH mg/g,特别优选 50-300 KOH mg/g。如果组分(C)的酸值低于 20 KOH mg/g,因为组分(C)不能溶于极性溶剂如甲醇中,所以液体树脂在溶剂中的储存稳定性变坏。如果组分(C)的酸值大于 650 KOHmg/g,则组分(C)不能溶于非极性溶剂,但仅能溶于高极性溶剂如甲醇中。此外,固化涂层吸水性的增加会引起不希望的结果如表面硬度下降。酸值是用 KOH 根据 JIS K1557 的方法测定。

上述含不饱和基的可辐射固化树脂的市售品有 Cyclomer ACA-200、ACA-200M、ACA-250、ACA-210P (Daicel 化学工业公司生产)等。

组分(D)

用作本发明组分(D)的是辐射聚合引发剂,可以使用通过自身分解引发聚合和通过辐射产生自由基的辐射聚合引发剂。此外,如果需要,可以与光敏剂结合使用。在本发明中,“辐射”包括红外线、可见光、紫外线、深紫外线、X射线、电子束、 α -射线、 β -射线、 γ -射线等。优选是紫外线(UV)和可见光。

上述辐射聚合引发剂的具体例子包括:乙酰苯、乙酰苯苄基缩酮、蒽醌、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、咕吨酮化合物、三苯胺、咔唑、3-甲基乙酰苯、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、咔唑、咕吨酮、1,1-二甲氧基脱氧苯偶姻、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻



吨酮化合物、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-(4-十二烷基-苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-甲基-1-4-(甲硫基)苯基-2-吗啉基-丙-1-酮、三苯胺、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、
5 双酰基氧化膦、苄基甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、茚酮、茚、苯甲醛、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、二苯甲酮、米蚩酮、二苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-
10 丁-1-酮、3-甲基乙酰苯、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮(BTTB)、BTTB与染料增感剂如咕吨、噻吨、香豆素和酮香豆素(ketocumarin)的结合等。

这些化合物中，苄基甲基缩酮、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、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁-1-酮等是优选的。

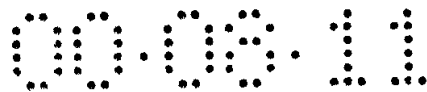
15 辐射聚合引发剂的市售品的例子有 Irgacure 184、651、500、907、369、784、2959(Ciba 特种化学品公司生产), Lucirine TPO(BASF 生产), Darocur 1116、1173(Ciba 特种化学品公司生产), Ubecryl P36(UCB 公司生产), Escacure KIP 150、KIP 100F(Lamberti 生产)等。

20 光敏剂的例子包括三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲氨基苯甲酸、4-甲基二甲氨基苯甲酸酯、4-乙基二甲氨基苯甲酸酯、4-异戊基二甲氨基苯甲酸酯等，其市售品如 Ubecryl P102、103、104、105(UCB 公司生产)。

25 辐射聚合引发剂，本发明的组分(D)，在本发明组合物中的比例通常为0.01-10%(重量)，优选0.5-7%(重量)，特别优选1-5%(重量)。如果该比例超过10%(重量)，则组合物的储存稳定性、固化产物的性能等要变差。另一方面，如果该比例小于0.01%(重量)，则有时可降低固化速度。

30 在本发明中，包含乙烯基或(甲基)丙烯酰基的可聚合单体除了用于组分(A)外，可以用作任选的组分。这些单体既可以是单官能的单体，也可以是多官能的单体。

上述单官能单体的例子包括：含乙烯基的单体如N-乙烯基己内酯



胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶和乙烯基吡啶、丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛酯、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸异冰片基氧乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙基二乙二醇酯、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸四氯苯酯、(甲基)丙烯酸 2-四氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸四溴苯酯、(甲基)丙烯酸 2-四溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-三氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸 2-三溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸五氯苯酯、(甲基)丙烯酸五溴苯酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸甲基三亚乙基二甘醇酯等。这些化合物中，N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰基吗啉、N-乙烯基吡啶、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等是优选的，并且 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸异冰片酯和丙烯酰基吗啉是特别优选的。在这些优选的化合物中，丙烯酰基吗啉更适合使用。

这些单官能单体市售品的例子包括 Aronix M-111、M-113、M-117 (Toagosei 公司生产), Kayarad TC110S、R-629、R-644 (日本 Kayaku 公司生产), Viscoat 3700 (Osaka 有机化学工业公司生产) 等。

多官能单体的例子包括含(甲基)丙烯酰基的单体如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸二基二亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、三亚丙基二丙烯酸酯、新戊基二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚 A 的双端基(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚 A 的双端基(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成四溴双酚 A 的双端基(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二环氧甘油醚的双端基(甲基)丙烯酸酯、四溴双酚 A 二环氧甘

油醚的双端基(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

5 这些化合物中,优选是环氧乙烷加成双酚A的双端基(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A的双端基(甲基)丙烯酸酯、三环癸二基二亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

10 多官能单体市售品的例子包括Yupimer UV、SA1002(三菱化学公司生产),Viscoat 700(Osaka有机化学工业公司生产),Kayarad R-604(日本Kayaku公司生产),Aronix M-210(Toagosei公司生产),等。

用作任选组分的可聚合单体加入比例优选为本发明组分(A)、(B)、(C)和(D)总重量的0-10%(重量)。

15 在本发明中,如果需要可以加入各种添加剂。这些添加剂的例子包括抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂、防老剂、热聚合引发剂、着色剂、均化剂、表面活性剂、防腐剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、无机填料、有机填料、湿润性改进剂、涂层表面改进剂等。

20 抗氧化剂市售品的例子有Irganox 1010、1035、1076、1222(Ciba特种化学公司生产)等。UV吸收剂市售品的例子有Tinuvin P、234、320、326、327、328、213、400(Ciba特种化学公司生产),Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(Sumitomo化学工业公司生产)等。光稳定剂市售品的例子有Tinuvin 292、144、622LD(Ciba-Geigy生产),Sanol LS-770、765、292、2626、1114、25 744(Sankyo化学公司生产)等。硅烷偶联剂市售品的例子有 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、SH6062、SZ6030(Toray-Dow Corning silicone公司生产),KBE903、KBM803(Shin-Etsu Silicone公司生产)等。防老剂市售品的例子有Antigene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW 30 (Sumitomo化学工业公司生产)等。

此外,可聚合化合物如环氧树脂、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、丙烯基醚和马来酸衍生物,聚合物或低聚物如聚酰胺、聚



酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氨酯、聚丁二烯、氯丁二烯、聚醚、聚酯、戊二烯衍生物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物、石油树脂、二甲苯树脂、酮树脂、含氟低聚物、含硅低聚物和聚硫低聚物也可以加到本发明的组合物中作为其他的添加剂。

组分 (E)

液体可固化组合物含有非反应性溶剂。优选地，该溶剂是一类在 UV 光辐照或在室温下不与其他组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 反应的溶剂。更优选地，该溶剂是一类不与使用的基材起化学反应的溶剂。因而，对于塑料基材，链烷醇如乙醇、丙醇、丁醇等是适合的。本发明的树脂组合物一个优点是，液体可固化树脂组合物可含有可以保持长适用期并且不与塑料基材起化学反应的溶剂。

优选的溶剂是比较有极性的溶剂如链烷醇类、链烷醇-醚类、二元醇类、酮类等。

优选的溶剂的例子是乙醇、甲醇、丁醇、叔丁醇、甘油、丙酮、乙二醇甲醚、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等。

非反应性溶剂的量可以在宽的范围内变动，一般约为组合物 A + B + C + D 的约 20-400% (重量)，优选约为 A-D 的约 50-200% (重量)。

当制备化合物 (B) 时，所用的溶剂优选是-至少部分是-溶剂 (E)。

本发明另一个优点是，非反应性溶剂蒸发后，形成的涂层是可处理的、可印刷的，并且可以例如压花。

通过固化本发明的可辐射固化组合物，可以得到在 23°C 的铅笔硬度 H-7H 的固化产物。伴随固化的固化收缩率通常为 10% 或更低，优选 6% 或更低。此外，得到的固化产物还呈现超常的耐擦伤性等。

本发明的固化组合物优选没有可见的缺陷，根据下面讨论的耐擦伤性试验测定，基本上无擦伤，和/或根据下面讨论的耐磨性试验测定，光雾度值低于 20，更优选低于 10。

实施例

本发明现在将通过实施例进行详述，这些实施例不应该构成对本发明的限制。

烷氧基硅烷化合物的制备

制备 1

在 50℃ 的干燥气氛中搅拌的同时，将 20.6 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯于 1 小时内滴加到 7.8 重量份的巯基丙基三甲氧基硅烷和 0.2 重量份二月桂酸二丁基锡的溶液中。混合物在 60℃ 下搅拌 3 小时。然后在 30℃ 于 1 小时内将 71.4 重量份的季戊四醇三丙烯酸酯滴加到混合物中，并且将该混合物在 60℃ 下搅拌 3 小时，制备是烷氧基硅烷化合物的硅烷化合物（本文称为“硅烷化合物（A）”）。得到产物的分析表明残留异氰酸酯的量为 0.1% 或更低，可见反应几乎是定量终止的。

组分（B）的制备

10 制备 2

往 8.1 重量份的制备 1 中制备的硅烷化合物（A）中加入 90.5 重量份的甲醇硅胶（Nissan 化学工业公司生产，甲醇分散的胶体二氧化硅（平均粒径 0.01-0.02μm；二氧化硅浓度 30 wt%））和 0.1 重量份的离子交换水，并在 60℃ 下搅拌 3 小时。然后，加入 1.3 重量份的甲酸甲酯，混合物在同样的温度下搅拌 1 小时，得到透明的分散液体。在分散液体中连接到二氧化硅颗粒上的烷氧基硅烷化合物残留物的含量约为 20%（重量）（本文称为分散液体 1a）。

组合物合并的实施例

20 本发明组合物的制备方法将描述如下。配制在组合物中各组分的量如表 1 所示。

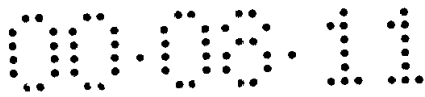
实施例 1

在室温下于一个屏蔽紫外线的容器内将 60 重量份的制备 2 中制备的分散液体 1a，10 重量份二季戊四醇六丙烯酸酯，5 重量份丙烯酸异冰片酯，3 重量份 1-羟基环己基苯基酮和 20 重量份 Cyclomer ACA-210P（酸值：125mg/g）的混合物搅拌 30 分钟，得到如表 1 所示的实施例 1 组合物的均匀溶液。实施例 2-4 和比较例 1-3 的组合物（如表 1 所示）按同样的操作方法得到。

测试实施例

30 由各实施例得到的树脂组合物根据下面的方法制备测试样品。液体树脂的储存稳定性、已干燥涂层的表干测试、耐擦伤性、耐磨性、与基材的粘合力 and 涂层外观的评估方法如下。结果如表 2 所示。

测试样品的制备



采用绕线棒控刮涂器 (No. 10) 将各实施例和比较例得到的树脂组合物涂敷到市售 PET (厚度 188 μ m) 上, 涂层厚度约 5 μ m. 在置于 40 $^{\circ}$ C 的红外干燥箱 1 分钟后, 于空气中用剂量 0.3 J/cm² 的紫外线辐照涂层得到固化的涂层. 然后, 固化的涂层在 23 $^{\circ}$ C 和 50% 相对湿度下保持 24 小时, 制备测试试样.

液体树脂的储存稳定性

评估 (试样制备后 100 小时)

○: 未观察到浑浊现象.

△: 观察到略白色的浑浊.

10 ×: 观察到白色浑浊和沉淀.

干燥涂层的表干测试

采用绕线棒控刮涂器 (No. 10) 将各实施例和比较例得到的树脂组合物涂敷到市售 PET (厚度 188 μ m) 膜上, 涂层厚度约 5 μ m. 在使涂层置于 40 $^{\circ}$ C 的红外干燥箱 1 分钟后, 通过手指接触涂层的方法评估涂层的粘合性能.

评估

○: 未感到粘合性 (不发粘)

×: 感到粘合性 (发粘)

耐擦伤性测试

20 将测试试样置于根据日本科学研究促进协会推荐的耐磨试验机上, 用 # 0000 钢丝棉在 200g 负荷下进行往复摩擦. 用肉眼观察摩擦的结果.

评估

○: 未观察到擦伤.

25 ○: 观察到 1-3 处擦伤.

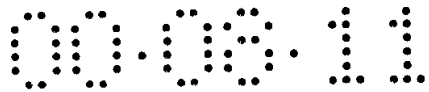
△: 观察到 4-10 处擦伤.

×: 观察到 10 处以上擦伤.

耐磨测试

30 根据 JIS R3221, 在采用 Taber 耐磨测试机 (砂轮: CS-10F, 负荷: 500g, 旋转: 100) 进行 Taber 耐磨测试后, 测定测试试样的光雾度值 (ΔH).

与基材的粘合性



根据 JIS K5400, 在测试试样的表面切划成 100 个 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的格子, 得到 11×11 根划线。将市售的玻璃纸胶带贴到每个涂层的表面, 当胶带被快速揭起后, 计算残留在膜上的 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 方形格子的数目 (X), 并以 $X/100$ 表示。

5 外观

用肉眼观察表面上的裂纹、发白和起雾的情况。

评估

○: 未观察到缺陷。

△: 观察到轻微的裂纹和起雾。

10 ×: 外观明显差。

表 1

实施例	实施例					比较例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
组分 (B) 分散液体 1a	62	62	67	67		77	62			62
组分 (A) DPHA ¹⁾ TMPTA ²⁾	10	10	10	10		15	10			10
组分 (C) ACA-210P ³⁾ ACA-250 ⁴⁾ B-3004 ⁵⁾ AP-2150 ⁶⁾	20	20	20	20					20	20
Tg (°C)										
	140									
	136									
	-10									
	70									
组分 (D) 光聚合引发剂 ⁷⁾	3	3	3	3		3	3			3
IBA ⁸⁾	5	5	0	0		5	5			5



1) 二季戊四醇六丙烯酸酯

2) 季戊四醇三丙烯酸酯

3) Cyclomer ACA-210P (酸值: 125 KOHmg/g) (Daicel 化学工业公司生产)

5 4) Cyclomer ACA-250 (酸值: 75 KOHmg/g) (Daicel 化学工业公司生产)

5) Uniresin B-3004 (酸值: 5 KOHmg/g 或更低) (Shin-Nakamura 化学公司生产)

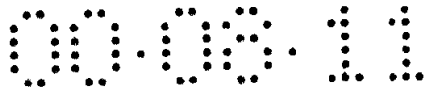
10 6) Uniresin AP-2150 (酸值: 5 KOHmg/g 或更低) (Shin-Nakamura 化学公司生产)

7) 羟基环己基苯基酮

8) 丙烯酸异冰片酯

表 2

	实例例				比较例			
	1	2	3	4	1	2	3	
结合实例例								
液体树脂储存稳定性	○	○	○	○	○	△	△	△
干燥后的表干试验	○	○	○	○	X	X	○	○
耐擦伤性	◎	◎	◎	◎	◎	X	△	△
耐磨性	3	3	6	6	3	50	30	
对基体的粘合力	○	○	○	○	○	○	○	○
外观	○	○	○	○	△	△	△	△



本发明的效果

5 本发明的液体可固化树脂组合物可以提供呈现超常耐擦伤性、优异的耐磨性、对基体超常的粘合性和在塑料模制品和漆膜等表面有良好外观的固化涂层。该液体可固化树脂组合物在暴露于活化能量之前可以印刷或压花，因为当溶剂干燥时可以形成涂层，并且在暴露于活化能量之后可以被模塑。更具体地说，本发明的液体可固化树脂组合物可以用作硬涂层用于转印箔膜、塑料光学部件、触摸板、液晶膜元件、塑料模制品等，可用作室内地板材料，以及作为防污或防擦伤的墙壁涂层。