



88.9.-9修正
充

申請日期	86.4.22
案 號	86105197
類 別	C09D163/00, 177/00, 133/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

462981

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可輻射固化之塗料組成物 (88年9月 修正)
	英 文	RADIATION CURABLE COATING COMPOSITIONS
二、發明人 創作	姓 名	1. 米格爾 A. 當尼斯 Miguel A. DONES 2. 賽里薩 M. 米勒 Theresa M. MILLER
	國 籍	1. 美國 2. 美國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州 PA 19440 帽田傑恩大道 2673 號 2. 美國賓州 PA 19462 聖彼得士郵政信箱 97 號
	姓 名 (名稱)	亨克爾公司 HENKEL CORPORATION
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕法尼亞州 19462 普里茅斯廣場 德國村公路 140 號 150 室
三、申請人	代 表 人 姓 名	韋恩 C. 雅斯茄克 Wayne C. Jaeschke

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
 美 1996年4月8日 08/631,291(無主張優先權)
 1996年4月23日 08/636,298(主張優先權)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明()

相關申請案：

本申請案是衍自1996年4月8日所申請美國專利之一部份，其序號為(代理人檔號：M5809 EPD/COIN，標題「輻射可固化的流變改質劑」，由米格爾當尼斯與賽里薩米勒所發明)，該案之所揭示列供本案參考。

發明範圍

本發明係關於可輻射固化之組成物，以及該等組成物之製備與用途。

發明背景

採用丙烯酸酯配製可輻射固化之塗料與油墨被普遍探討於聚合物科學與工程百分全書(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)第11冊，第204-205頁(John Wiley & Sons 紐約公司，紐約，1988)。揭示低分子量丙烯酸酯，包括單丙烯酸酯，被用於調配以液態施用之塗料之黏度而無需溶劑。

發明概述

本發明關係於一種可用以製備可輻射固化塗料之組成物，包含一重環氧成份與一種含烯鍵不飽和羧酸或其反應衍生物所作用之生成物，其係在有由脂肪酸聚合而成之聚醯胺存在中反應。該聚醯胺以具有數目平均分子量小於約10,000克/莫耳為特點。本發明亦關係於一種摻合物，由(a)一種環氧成份與一種含烯鍵不飽和羧酸或其反應衍生物作用之生成物，與(b)一種由脂肪酸聚合而成之聚醯胺所組成。本發明亦關係於一種包含上述組

五、發明說明(2)

成物以及一反應性稀釋劑之可聚合組成物。本發明亦關係於一種塗覆基質之方法，包含將含有上述反應生成物之組成物施加於一基質上，並將該組成物曝於輻射而使組成物固化。

發明詳細說明

有用之環氧化物為多元酚與多元醇兩者之縮水甘油醚，環氧化之脂肪酸或乾性油酸、環氧化二烯烴、環氧化二-不飽和酸酯，以及環氧化不飽和聚酯，較佳為每一分子含有平均一個以上之環氧基。較佳之環氧成分須具有平均環氧官能度約大於1.5，以約自2至約為8為特點。在某些具體例中，環氧成分主要含有二環氧化物，因此，環氧成分之環氧官能度將自約1.8至約2.4為特點。在其他具體例中，環氧成分主要應包含較高之環氧化物(例如環氧化亞麻子油)，因此，環氧成分之環官能度將由約2.6變動以至約為6。依環氧樹脂實質上為單體或聚合至某種程度而定，較佳之環氧化合物應具有自約300至約600之分子量，以及約為150與約1,200之間的環氧當量。

環氧化物之代表性實例包括多元酚與(甲基)1,2-環氧3-氯丙烷之縮合生成物。對於多元酚，可以列出雙酚a、2,2'-雙(4-羥苯基)甲烷(雙酚F)、鹵化雙酚A、間苯二酚、四羥苯基乙烷、線型酚樹脂(phenol novolac)、線型甲酚樹脂、線型雙酚A樹脂和線型雙酚F(樹脂)。也可以列出從多元醇之如亞烴基二醇和聚亞烴基二醇，例

五、發明說明 (3)

如乙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、甘油、聚乙二醇、聚丙二醇和雙酚的氯化亞煙基加合物、和(甲基)1,2-環氧-3-氯丙烷；從苯胺所獲得之縮水甘油胺如二胺基二苯基甲烷，二胺基苯基磺和對胺基酚，與(甲基)-1,2-環氧-3-氯丙烷；以酸酐為基料之縮水甘油酯如酞酸酐和四氫-或六氫-酞酸酐者；以及脂環環氧化物之如3,4-環氧-6-甲基環己基甲基及3,4-環氧-6-甲環己基之羧酸酯。

多元酚的縮水甘油聚醚是製自多元酚與表鹵醇(epihalohydrin)或二氯甘油之反應，其中並以足量之苛性鹼與鹵代醇中之鹵素化合。多元醇的縮水甘油醚則製自以至少約2莫耳表鹵醇與1莫耳之多元醇如乙二醇、季戊四醇者反應，繼之以脫鹵化氫之步驟而成。

聚環氧化物除由醇或酚與表鹵醇製成外，也可由公知之過酸法製成。不飽和酯、聚酯、二烯烴等的環氧化物可以用不飽和化合物與過酸反應而製成。製備環氧化物所用過酸法見於各種刊物和專利，而且丁二烯、亞油酸乙酯，以及二-或三-不飽和乾性油或乾性油酸、酯及聚酯等化合物均可被轉化成聚環氧化物。環氧化的乾性油也屬習知，這些聚環氧化物通常是以一種過酸之如過乙酸或過甲酸者與不飽和之乾性油反應而依美國專利第2,569,502製備。

在某些具體例中，環氧化物是一種含不飽和脂肪酸的環氧化三甘油酸酯。環氧化的三甘油酸酯可由源自植物

五、發明說明(4)

或動物之一或多種三甘油酸酯經環氧化而製成。起始原料也可以含有飽和成分。然而，脂肪酸甘油酯之環氧化物正常為採用具有碘值為50至150者，較佳為85至115。例如以含有2至10重量%之環氧化氫之環氧三甘油酸酯為適合。環氧化氫含量可以利用碘值較低之三甘油酸酯作為起始原料並使其澈底環氧化，或以高碘值之三甘油酸酯作為起始原料而僅局部反應使成環氧化物而建立。這些產品可以產自後列油脂（依其起始碘值等級排列）：牛油、棕樹油、豬油、蓖麻子油、花生油、菜子油以及較佳之棉子油、黃豆油、鯨骨油、葵花子油、亞麻子油、環氧化油之典型實例為環氧化黃豆油而具環氧值5.8至6.5者；環氧化葵花子油而具有環氧值為5.6至6.6者；環氧化亞麻仁油而具環氧值為8.2至8.6者；以及環氧化鯨骨油而具環氧值為6.3至6.7者。

聚環氧化物之其他實例包括二乙二醇或二丙二醇之二縮水甘油醚，聚丙二醇之二縮水甘油醚而具例如最高約為2000之分子量者，甘油之三縮水甘油醚、間二酚之二縮水甘油醚、4,4'-異亞丙基二酚之二縮水甘油醚、環氧線性酚醛樹脂，諸如4,4'-甲基二酚與1,2-環氧-3-氯丙烷縮合及由4,4'-異亞丙基二酚與1,2-環氧-3-氯丙烷之縮合者，價如果油、環氧化黃豆油、環氧化不飽和聚酯、二氯化乙烯基環己烯、二氯化二環戊二烯、二氯化二戊烯、環氧化聚丁二烯，和環氧化醛縮合物之如3,4-環氧環己基甲基3,4'-環氧環己烷之羧酸酯等之

五、發明說明(5)

縮水甘油醚。

特別優異之環氧化物為雙酚之縮水甘油醚，是由一對酚基經由一個中間的脂肪性橋連接而成的一類化合物。雖然任何雙酚都可採用，然而較佳者為市面可廣泛供應之2,2-雙(對-羥基苯基)丙烷，習稱為雙酚A者。雖然聚縮水甘油醚也可被採用，二縮水甘油醚則較佳。特別優異者為液態雙酚A-1-氯-2,3-環氧丙烷之縮合物而具有約由300至約600之分子量範圍。

酸成份為含有烯鍵之不飽和酸。特別適合之含烯鍵不飽和單羧酸為 α ， β -不飽和一價酸。此種一價羧酸單體包括例如丙烯酸、 β -丙烯氧基丙酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和 α -氯丙烯酸。較佳者為丙烯酸和甲基丙烯酸。酸成份也可含有其他羧酸。在某些具體例中，酸成份應含有少量之脂肪酸，例如總酸當量小於約50%，較佳者之總酸當量為小於約20%。脂肪酸為飽和及/或不飽和脂肪族一價羧酸而含8至24個碳原子，或為飽和或不飽和之羥基羧酸而含8至24個碳原子者。羧酸及/或羥基羧酸可得自天然及/或合成來源。適當一價羧酸之實例為辛酸、2-乙基己酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、棕櫚腦酸、硬脂酸、異硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、亞油酸、亞麻酸、桐酸、Conjuene脂肪酸、(順)蓖麻酸，阿拉伯糖酸、廿碳烯酸、廿二碳烷酸、(順)廿二烯〔13〕酸和(順)廿二烯〔12〕酸，以及其中之技術性混合物，例如在天然油脂加壓水解，以Roelen之氯代合成法對醛類之氯化、或在脂肪酸雙聚化中的單體部份

五、發明說明 (b)

等之所得。在一特佳之具體例中，源自上述脂肪酸技術性混合物之脂肪酸，其為可在動、植油脂之加壓水解後油脂化學中典型所發生之技術性混合物形狀而獲得，此類動、植物油脂源如椰子油、棕櫚仁油、葵花子油、菜油、菜子油和芫荽油和牛油。然而，脂肪酸也可能含有一種支鏈脂肪酸之殘留物，例如2-乙基己酸，異棕櫚酸或異硬脂酸之殘留物。

較佳之脂肪酸為得自天然來源者之混合物，例如棕櫚油、棕櫚仁油、椰子油、菜子油（從陳老之高（順）廿二烯〔13〕酸植物或由新的低（順）廿二烯〔13〕酸植物 a, k, a canola 油取得）、葵花子油（從陳老之低油植物或由新的高油植物取得、蓖麻子油、黃豆油、棉子油、花生油、橄欖油、橄欖仁油、芫荽油、草地泡沫油（Meadowfoam oil）、晁模油（Chaulmoogra oil）、茶子油、亞麻子油、牛油、豬油、魚油等等。天然存在之脂肪酸典型者以脂肪酸混合物之三甘油酸酯存在，其中脂肪酸有偶數碳原子，而且有一以酸重量計之主要部份具有12至18個碳原子，且為飽和或單-、雙-、或三-不飽和鍵。

較佳之環氧樹脂，亦即製自雙酚 A 者，其每分子中應有兩個環氧基。所以，與丙烯酸或甲基丙烯酸作用之生成物將含有一種環氧（甲基）丙烯酸酯化合物，其中分別具有聚環氧化物之主鏈和兩個（甲基）丙烯酸酯終端基。因此，形成二丙烯酸酯加合物之丙烯酸之化學計量應係每兩個環氧基有兩莫耳之酸。然而實際上，較佳為使用稍微超量之酸以供涵蓋兩個環氧基之需要。所以，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

對每兩個環氧基被反應之丙烯酸量典型為在約2.001莫耳至約2.1莫耳之間，而且更特別者為在約2.01與2.05莫耳之間。

在某些具體例中，環氧化物與酸之反應發生於存在有基於經聚合脂肪酸的聚醯胺之中。在其他具體例中，聚醯胺在反應之後與反應生成物摻合。如果聚醯胺的熔點高於室溫，最好在將其與反應生成物混合之際或之前先予熔融，以助其形成聚醯胺與反應生成物之摻合物。

較佳之聚醯胺具有約小於10,000克／莫耳之數目平均分子量。低熔點之聚醯胺樹脂在大約90℃至約130℃之範圍內熔融者可以製自聚合的脂肪酸和脂肪族聚胺。典型可用之聚胺為乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、1,4-二胺基丁烷、1,3-二胺基丁烷、六亞甲基二胺、3-(N-異丙基胺)-丙基胺、3,3'-亞胺基雙丙基胺等等、這些低熔點聚醯胺之較佳者為衍生自聚合之脂肪酸及乙二胺，在室溫為固態者。

適用之此等聚醯胺在市場上有以商用代號VERSAMID聚醯胺樹脂，亦即VERSAMID 335、750和744，且為琥珀色樹脂而具有最高為10,000之數平均分子量，較佳為自1000至4,000，而軟化點約由低於室溫至190℃。

較佳之聚醯胺為VERSAMID 335聚醯胺，其係在商場上由Henkel公司供應，其胺值為3，數目平均分子量為1699，是以凝膠滲透色溶分析法用聚苯乙烯標準所測得，多分散度為1.90。

五、發明說明(8)

此種 VERSAMID 聚醯胺樹脂之製備方法為習知，且以改變聚醯胺之酸及/或官能度而能獲得在黏度和分子量的多樣性，並沿樹脂分子獲得以活性胺基間隔之各種水準。典型者，VERSAMID 聚醯胺樹脂之有利者為具由 0 至 25 之胺值，較佳為 0 至 10，更佳為 0 至 5；黏度為約自 1 至 30 泊（於 160℃），且聚合分散度小於 5。聚醯胺之胺值和數平均分子量可以依美國專利第 4,652,492 號（Seiner 等人）所述而測定，揭示於此列供參考。

不論存在於反應之中，或於其後與反應生成物摻合，聚醯胺配入組成物中之量，基於環氧化物和酸成分和聚醯胺之合計重量，不超過 50%。較佳者，不超過 25 重量% 之量而最佳者為由約 5 至約 15 重量%。

環氧化物與酸之間的反應可以在寬廣之溫度範圍中，亦即約自 40℃ 至約 150℃，更具特色者為自約 50℃ 至約 130℃，且較佳為約 90℃ 與約 110℃ 之間，於大氣、次於大氣或超大氣之壓力進行，較佳為在惰氣氣氛中進行。酯化反應繼續進行至酸數為約 5 至約 15 為止。此種反應正常為在約 8 至約 15 小時中發生。為防生成物或反應物之過早作用或有非預期之聚合作用，最好對反應混合物加入一種乙烯基抑制劑。適合之乙烯基聚合抑制劑包括第三-丁基苯鄰二酚、氫醌、2,5-二第三丁基氫醌、氫醌單乙基醚等。較好為將抑制劑包含於反應混合物之中，其濃度為各反應用劑總重量中約為 0.005 至約 0.1%。

如果未用觸媒，環氧化物與酸之間的反應進行緩慢，

五、發明說明(9)

如用適當觸媒則可加速，其較佳者可用例如第三鹼如三甲基胺、三丁基胺、吡啶、二甲基苯胺、三(二甲基胺基甲基)-酚、三苯基磷、三丁基磷、三丁基三苯乙烯；醇化物如甲醇鈉、丁醇鈉、甲氧基二醇鈉等；第四化合物如溴化四甲基銨、氯化四甲基銨、氯化苄基-三甲基銨等。此種觸媒在各反應劑之總重量中至少為0.01%，較佳為至少0.1%。

典型實例中適合之單體而可用在反應之際或之前加至反應混合物，或在反應之後加入作為反應性稀釋劑者，為含烯鍵不飽和之乙烯基或亞乙烯基單體，且為能與本發明組成物行共聚合者，為苯乙烯、乙烯基甲苯、第三丁基苯乙烯、 α -甲基-苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙基乙烯基苯、二異丙烯基苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基酯類，如乙酸乙烯酯及飽和與不飽和之脂肪族單基與多基酸之單乙烯基酯，其如後列各酸之乙烯基酯：丙酸、異丁酸、己酸、油酸、硬脂酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、衣康六氫化苯酸、檸檬酸、酒石酸等，以及如上各種酸相對應之烯丙基、甲代烯丙基等酯類，衣康酸之單酯或二酯如甲基、乙基、丁基酯等；馬來及富馬酸單酯、二酯類及其醯胺與腈化合物，如馬來酸二乙酯、馬來醯四甲基二醯胺、富馬醯二腈、富馬酸二甲酯；氰尿酸衍生物之至少有一可共聚合之不飽和基直接

五、發明說明(10)

或間接接於三嗪環者如氰尿酸烯丙基乙基酯、氰尿酸三烯丙基酯等，Chlorendic酸二烯丙基酯、四氯酞酸二烯丙基酯、四溴酞酸二烯丙基酯、丙烯酸二溴炔丙基酯，以及上列單體中可局部熔合或可溶解聚合之聚合物。

在製備本發明之可聚合組成物中，用含有本發明之反應生成物與一或多種上列單體，單體之相對用量可以從寬移動。然而一般所用一或多種單體為少於組成物之約50重量%，典型範圍為約1至約30重量%，較好之範圍為約5至約15重量%。

本發明之新穎衍生物為可以固化或轉化成不可熔狀態，其為在單獨或與其他單體或聚合物混合而單只曝於輻射或兼有產生基團之觸媒存在之時，其如苯偶煙，苯偶煙醚、和米雪拉(Michler)酮等。自由基引發劑之存在典型者為可輻射固化成分之重量中自約0.01至約20%。可用之輻射實例包括紫外光和離子化輻射如以X光機產生者；電子加速器如van der Graf所製，前途波線形加速器，特別是美國專利第2,736,609號所述之型式，天然和合成之放射性物質，例如鈷60等。為確使組合物不會過早聚合，自由基引發劑可以加至可聚合之組成物。合用之引發劑如氫醌和其甲基醚或丁醇化羥基甲苯，其用量自約5ppm至約2000ppm，以可聚合成分之重量計。特別有用之添加物為延長組成物之保存期限(Shelf life)者，也可以用例如紫外光穩定劑如得自Kromachem之Florstab UV-II。

五、發明說明 (11)

本發明之組成物為有益於模塑、鑄件、積層和塗複製品如接著劑、浸漬劑和保護性塗層等之製備，可以單獨使用，也可用填料、染料、顏料、遮光劑、潤滑劑、助塑劑、天然或合成樹脂或其他改質物合併使用。

根據本發明塗複一基質之方法，以適當含有一光引發劑之組成物，施於基質之表面，隨後曝於輻射源以至於在基質上形成一黏著而乾的經聚合膜層。適於引發配料固化之輻射能源已廣泛見於文獻之記述並為業者所熟知，包括各種粒子和目粒子輻射源，產生之波長一般短於700微毫米。特別有用者為在180-440微毫米範圍之光化輻射，其為可以用一或數個市面有售特別供此用途之紫外光源而可輕易獲得。這些光源包含低、中和高壓水銀蒸汽燈、氬-鎘和氬雷射、氬弧光燈等。對此皮帶之光具有相當敏感性之光引發劑系統被配置於配料之中，經過照射使生成反應物種而能引發自由基聚合反應。相似者，自由基聚合反應也可以藉將配料曝仿電子束不需光引發劑而發生。能夠產生能量在150與300仟電子伏特(keV)之間之電子幕之裝置特別適合本發明之目的，而且其用法已在文獻中有完整之記述。

特佳之輻射源發射出電磁射線而以紫外頻帶為主。當使用如此之射源時，可聚合之組成物最好含有一對紫外射線敏感之光引發劑，例如苯偶煙、苯偶煙醚、 α, α -二甲氧基- α -苯基乙醯苯、二乙氧基乙醯苯、 α -羥基- α, α -二甲基乙醯苯、和1-苯醯基環己醇。

五、發明說明 (12)

固化組合物所需輻射量當然隨曝於輻射之角度，所施塗層厚度，和在塗複組成物中可聚合之基團之量，以及引發自由基之觸媒是存在與否等因素而定。對任何已知之組成物，以實驗決定對輻射敏感之 π 鍵而未被熱化者之量，而後曝於輻射源，是為決定所需輻射量與期間之最佳方法。典型者，波長在200與420微毫米間之紫外光源（例如經過濾之水銀弧光燈）直接照射在輸送系統之已塗表面，設定經過紫外光源之適當速率，配合組成物對輻射之吸收規劃（其規劃是受所預期之固化程度、受固化塗層之厚度、和組成物之聚合速率等所影響）。

組成物是有效配置於廣泛之基質上，包括紙、硬質和彈性塑膠、金屬基質、水泥、玻璃、石棉製品、木材等。配製種類之實例包括如下，但非以此為限：用於紙及紙板的套印漆料；平版、網版、凸板、彈性版、和凹版印刷之油墨；立體平版澆液；壓感和組合接著劑；乙烯樹脂地板；著色和不著色木器加工；光纖塗層；水性噴塗塗層；硬質和彈性塑膠的底塗和頂塗；蝕刻和熔焊光罩。

本發明可聚合組成物之較佳用途為可輻射固化油墨之配製。當配置於油墨之中，由反應生成物和稀釋劑之可聚合組成物可以是油墨在其重量上的主要部份或少量部份。

以下各實施例充份說明本發明，然而並非限制本發明之範圍，而且對熟悉之量者顯然可作無數變化。在本說

五、發明說明(13)

明書中；下列各實施例中所有數，比率和百分比，除另有指定者，均以重量為基礎。

實施例

實施例 1

以 49.99 重量份雙酚 A 之二縮水甘油醚，由 Dow 化學公司以 DER383 供應；0.36 重量份之三苯基磷作為酯化觸媒，和 10 重量份經聚合之脂肪酸基聚醯胺，其胺值為 3 而數目平均分子量為約 1699，由 Henkel 公司以 VERSAMID 335 聚醯胺樹脂出售，加入至一反應鍋中。在一分離之容器中，預混 18.23 重量份丙烯酸，0.28 重量份由 Kromachem 供應之 Florstab UV-II 紫外光穩定劑，和 0.05 重量份作為抑制劑之氫醌單甲基醚。加熱於反應鍋及其內容物至 90℃，並予維持。開始將預混物加入反應鍋中。預混物為在室溫，而加入歷經兩小時之時間。在一分離容器中，預混 5.61 重量份之月桂酸和 0.36 重量份之三苯基磷作為增加之觸媒。當預混物完全加入，加熱於反應鍋和內容物至 110-115℃ 並予維持。當內容物之酸值小於 5 毫克 KOH/克時反應即已完成。當反應完成且在 110℃ 時，加入三莫耳丙氧化甘油之三丙烯酸酯，由 Henkel 公司以 Photomer 4094 供應，以 15 重量份之量作為單體稀釋劑，以及由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應之額外紫外光穩定劑，用 0.12 重量之量，然後在包裝前予以冷卻。

一種藍色油墨製自前述之組成物，以混合 20 重量份上述組成物與 27.5 重量份衍自一種低分子量芳香族環氧樹

五、發明說明 (14)

脂之二官能基丙烯酸酯 (由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應), 10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯 (由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應), 13 重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯 (賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應), 18 重量份之藍色顏料, 2 重量份之滑石, 5 重量份之黏土, 2 重量份光引發劑, 由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應, 及 2 重量份之光引發劑, 由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應。一種黑色油墨可以用上述組成物製成, 以混合 20 重量份之組成物, 與 33.5 重量份衍自低分子量芳香族環氧樹脂之二官能丙烯酸酯 (由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應), 10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯 (由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應), 14 重量份之丙氧化甘油基之三丙烯酸酯 (賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應), 15 重量份之黑色顏料, 2 重量份之滑石, 1 重量份之光引發劑, 由 Aceto 化學公司以 Quantacure ITX 供應, 3 重量份之光引發劑, 由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應, 和 1 重量份之光引發劑, 由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應。

實施例 2

以實施例 1 之程序, 採用 51.02 wt% 之雙酚 A 之二縮水甘油醚, 由 Dow 化學公司以 DER 383 供應; 作為環氧化合物; 一種胺值為 3 而數目平均分子量約為 1699 以經過聚合之脂肪酸為基礎之聚醯胺 (0.04 wt%), 由 Henkel 公司

五、發明說明 (15)

以 VERSAMID 335 聚醯胺樹脂出售，作為抑制劑，用三苯基磷作為酯化觸媒，總量為 0.74 重量份，和 18.61 重量份之丙烯酸。在加入丙烯酸之後，再加入 5.73 重量份之月桂酸並使反應。反應完全後加入一種由三莫耳丙氧化甘油所成之三丙烯酸酯，由 Henkel 公司以 Photomer 4094 供應，以 15 重量份之量作為單體稀釋劑，並加入由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應之紫外光穩定劑，用量為 0.38 重量份。

一種藍色油墨可以用上列之組成物製成，混合 20 重量份之組成物與 27.5 重量份之二官能基丙烯酸酯，其為衍生自一種低分子量芳香族環氧樹脂（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應），10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應），13 重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯（賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應），18 重量份之藍色顏料，2 重量份之滑石，5 重量份之黏土，2 重量份，由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應之光引發劑，和 2 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應之光引發劑。一種黑色油墨可以用前列之組成物製成，其為混合 20 重量份之組成物與 33.5 重量份之二官能基丙烯酸酯，其為衍生自一低分子量芳香族環氧樹脂（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應），10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應），14 重量份之丙氧化甘油基

五、發明說明(16)

之三丙烯酸酯(賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應), 15 重量份之黑色顏料, 2 重量份之滑石, 1 重量份由 Aceto 化學公司以 Quantacure ITX 供應之光引發劑, 3 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應之光引發劑和 1 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應之光引發劑。

實施例 3

加入 52.87 重量份之雙酚 A 二縮水甘油醚, 由 Dow 化學公司以 DER 383 供應作為環氧化合物, 0.19 重量份之三苯基磷作為酯化觸媒, 10 重量份以經聚合之脂肪酸為基礎之聚醯胺, 其胺值為 3 而數目平均分子量為約 1699, 由 Henkel 公司以 VERSAMID 335 聚醯胺樹脂出售, 以及 0.05 重量份之氫醌單乙基醚作為抑制劑, 於一反應鍋中。在一分離之容器中, 預混 21.39 重量份之丙烯酸, 0.3 重量份之紫外光穩定劑, 由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應, 和 0.1 重量份之三苯基磷作為另加之酯化觸媒。加熱於反應鍋及其內容物至 90℃ 並予維持。開始加入預混物進入反應鍋。預混物為在室溫, 而以經兩小時時間加入。當預混物之加入完成時, 加熱於反應鍋及內容物至 110-115℃ 並予維持。當內容物之酸值低於 5 毫克 KOH/克時反應完成。當反應完成並在 110℃ 時, 加入三莫耳丙烯酸化甘油之三丙烯酸酯, 由 Henkel 公司以 Photomer 4094 供應, 以 15 重量份之量作為單體稀釋劑, 並另以 0.1 重量份之量加入由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應

五、發明說明(17)

之紫外光穩定劑，然後在包裝前予以冷卻。

一種藍色油墨可以用上述組成物製成，混合20重量份組成物與27.5重量份之一種衍生自低分子量芳香族環氧樹脂的二官能基丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 3016供應)，10重量份乙氧化雙酚A之二丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4028供應)，13重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4094供應)，18重量份之藍色顏料，2重量份之滑石，5重量份之黏土，2重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 907供應之光引發劑和2重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 369供應之光引發劑。一種黑色油墨可以用前述之組成物製成，混合20重量份之組成物與33.5重量份衍生自一低分子量芳香族環氧樹脂之二官能基丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 3016供應)，10重量份乙氧化雙酚A之二丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4028供應)，14重量份之丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4094供應)，15重量份之黑色顏料，2重量份之滑石，1重量份由Aceto化學公司以Quantacure ITX供應之光引發劑，3重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 907供應之光引發劑和1重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 369供應之光引發劑。

實施例4

以42.21重量份雙酚A之二縮水甘油醚，由Dow化學公

五、發明說明(18)

公司以 DER383 供應；和 7.40 重量份之 1,4-丁烯二醇之二縮水甘油醚作為環氧化合物，0.15 重量份之三苯基磷作為酯化觸媒，10 重量份以經聚合之脂肪酸基礎之聚醚胺，其胺值為 3 而數目平均分子量約為 1699，由 Henkel 公司以 VERSAMID 335 聚醚胺樹脂出售，0.05 重量份之氫醌單甲基醚作為抑制劑，和 2.16 重量份之丙烯酸，加入一反應鍋中。在另一容器中，預混 19.48 重量份丙烯酸，0.27 重量份由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應之紫外光穩定劑，和 0.07 重量份之三苯基磷作為另外之酯化觸媒。加熱於反應鍋及內容物至 90℃ 並予維持。開始將預混物加至反應鍋中。預混物為在室溫並歷兩小時之期間加入。當預混物加完時，加入 0.09 重量份之三苯基胺作為額外之酯化觸媒，加熱於反應鍋及內容物至 110-115℃ 並予維持。當內容物之酸值小於 5 毫克 KOH/克時反應即已完成。當反應完成並在 110℃ 之時，加入三莫耳丙氧化甘油之三丙烯酸酯，由 Henkel 公司以 Photomer 4094 供應，以 15 重量份之量作為稀釋劑，並增加 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應之紫外光穩定劑，用 0.12 重量之量，然後在包裝前予以冷卻。

一種藍色油墨可以用上列之組成物製成，混合 20 重量份之組成物與 27.5 重量份衍生自低分子量芳香族環氧樹脂之二官能基丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應），10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應

五、發明說明(19)

), 13重量份之丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州 Ambler 之 Henkel公司以 PHOTOMER 4094供應), 18重量份之藍色顏料, 2 重量份之滑石, 5 重量份之黏土, 2 重量份由 Ciba-Geigy以 Irgacure 907供應之光引發劑和2 重量份由 Ciba-Geigy以 Irgacure 369供應之光引發劑。一種黑色油墨可以用上述組成物製成, 混合20重量份之組成物與33.5重量份衍生自低分子量芳香族環氧樹脂之二官能丙烯酸酯(由賓州 Ambler之 Henkel公司以 PHOTOMER 3016供應), 10重量份乙氧化雙酚A 之二丙烯酸酯(由賓州 Ambler之 Henkel公司以 PHOTOMER 4028供應), 14重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州 Ambler之 Henkel公司以 PHOTOMER 4094供應), 15重量份之黑色顏料, 2重量份滑石, 1 重量份由 Aceto化學公司以 Quantacure ITX供應之光引發劑, 3 重量份由 Ciba-Geigy以 Irgacure 907供應之光引發劑和1 重量份由 Ciba-Geigy以 Irgacure 369供應之光引發劑。

實施例5

用60.28重量份具有環氧化物氧含量為6.5至7.0%之經環氧化黃豆油作為環氧化合物, 0.19重量份之三苯基磷作為酯化觸媒, 10重量份以經聚合之脂肪酸為基礎之聚醯胺, 其胺值為3 而數目平均分子量為約1699, 由 Henkel公司以 VERSAMID 335聚醯胺樹脂供應, 0.05重量份之氯醌單甲基醚作為抑制劑, 和0.62重量份之丙烯酸, 加至一反應鍋中。在另一容器中, 預混12.35重量份

五、發明說明(20)

之丙烯酸，0.3重量份由Kromachem以Florstab UV-II供應之紫外光穩定劑，和1.11重量份之三苯基磷作為增加之酯化觸媒。加熱於反應鍋及內容物至90℃，並予維持。開始將預混物加至反應鍋。預混物是在室溫在兩小時期間被加入。當預混物加入完成時，加熱於反應鍋及內容物至110-115℃並予維持。當內容物之酸值小於5毫克KOH/克時則反應完全。當反應完成且在110℃時，加入一種三莫耳丙烯酸化甘油之三丙烯酸酯，由Henkel公司以Photomer 4094供應，以15重量份之量作為單體稀釋劑，並增加由Kromachem以Florstab UV-II供應之紫外光穩定劑，用0.1重量份之量，然後在包裝前冷卻。

一種藍色油墨可以用前述之組成物製成，混合20重量份之組成物與27.5重量份衍生自一種低分子量芳香族環氧樹脂之二官能基丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 3016供應)，10重量份乙氧化雙酚A之二丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4028供應)，13重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4094供應)，18重量份之藍色顏料，2重量份之滑石，5重量份之黏土，2重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 907供應之光引發劑和2重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 369供應之光引發劑。一種黑色油墨可以用前述組成物製成，混合20重量份之組成物與33.5重量份衍生自一種低分子量芳香族環氧樹脂之二官能丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER

五、發明說明 (21)

3016供應), 10重量份乙氧化雙酚A之二丙烯酸酯(由賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4028供應), 14重量份之丙氧化甘油基之三丙烯酸酯(賓州Ambler之Henkel公司以PHOTOMER 4094供應), 15重量份之黑色顏料, 2重量份之滑石, 1重量份由Aceto化學公司以Quantacure ITX供應之光引發劑, 3重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 907供應之光引發劑1重量份由Ciba-Geigy以Irgacure 369供應之光引發劑。

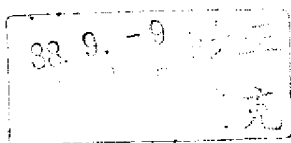
實施例6

用60.43重量份具有環氧化物氧含量為8.5至9.5%(以重量計)經環氧化亞麻仁油作為環氧化合物, 0.18重量份之三苯基磷作為酯化觸媒, 10重量份以經聚合之脂肪酸為基礎之聚醯胺, 其胺值為3而數目平均分子量約為1699, 由Henkel公司以VERSAMID 335聚醯胺樹脂出售, 0.05重量份之氫醯單甲基醚作為抑制劑, 和1.13重量份之丙烯酸, 加入一反應鍋中。在一分離容器中, 預混12.28重量份之丙烯酸, 0.3重量份由Kromachem以Florstab UV-II供應之紫外光穩定劑和0.53重量份之三苯基磷作為增加之酯化觸媒。加熱於反應鍋及內容物至90℃並予維持。開始加入預混物至反應鍋中。預混物是在室溫歷兩小時被加入。當預混物加完時, 加熱於反應鍋及其內容物至110-115℃並予維持。當內容物之酸值小於5毫克KOH/克時則反應完成。當反應完成並在110℃時, 加入三莫耳丙氧化甘油之三丙烯酸酯, 由Henkel公

五、發明說明(22)

司以 Photomer 4094 供應，以 15 重量份之量作為單體稀釋劑，並增加由 Kromachem 以 Florstab UV-II 供應之紫外光穩定劑，用 0.1 重量份之量，然後在包裝前冷卻。

一種藍色油墨可以用前述之組成物製成，混合 20 重量份之組成物與 27.5 重量份衍生自低分子量芳香族環氧樹脂之二官能基丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應），10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應），13 重量份丙氧化甘油基之三丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應），18 重量份之藍色顏料，2 重量份之滑石，5 重量份之黏土，2 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應之光引發劑，和 2 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應之光引發劑。一種黑色油墨可以用前述組成物製成，混合 20 重量份之組成物與 33.5 重量份衍生自低分子量芳香族環氧樹脂之二官能丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 3016 供應），10 重量份乙氧化雙酚 A 之二丙烯酸酯（由賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4028 供應），14 重量份之丙氧化甘油基之三丙烯酸酯（賓州 Ambler 之 Henkel 公司以 PHOTOMER 4094 供應），15 重量份之黑色顏料，2 重量份之滑石，1 重量份由 Aceto 化學公司以 Quantacure ITX 供應之光引發劑，3 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 907 供應之光引發劑和 1 重量份由 Ciba-Geigy 以 Irgacure 369 供應之光引發劑。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：可輻射固化之塗料組成物)

提供一種有利於製備可輻射固化之塗料組成物，該組成物包含一種由環氧成份與含烯鍵不飽和羧酸或其反應衍生物在有由脂肪酸聚合而成之聚醯胺存在中反應而成之生成物，聚醯胺較佳具有少於約10,000克／莫耳之數目平均分子量。並提供一種可聚合之組成物，含有反應生成物、聚醯胺、和一種反應性稀釋劑。也提供一種塗複基質之方法，其係包括於一基質上施以一種組成物，包含該反應生成物和聚醯胺，並將該組成物曝於輻射以固化該組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：RADIATION CURABLE COATING COMPOSITIONS)

A composition that is useful in the preparation of radiation curable coatings is provided. The composition comprises the reaction product of an epoxy component and an acid component comprised of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or reactive derivative thereof, reacted in the presence of, or post-reaction blended with, a polyamide based on a polymerized fatty acid. The polyamide preferably has a number average molecular weight of less than about 10,000 g/mole. Also provided is a polymerizable composition comprised of the composition comprised of the reaction product, the polyamide, and a reactive diluent. A method of coating a substrate is also provided which comprises applying to a substrate a composition comprised of the reaction product and the polyamide and exposing said composition to radiation to cure said composition.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 86105197 號「可輻射固化之塗料組成物」專利案

(90 年 9 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種可輻射固化之塗料組成物，包括一種摻合物由下列所組成：

(a) 5 至 95 重量 % 的環氧成份與酸成份之反應產物，該環氧成份係選自於二環氧化物、環氧化三甘油酸酯和縮水甘油醚，該二環氧化物、環氧化三甘油酸酯和縮水甘油醚係屬於一選自於多元醇、亞烴基二醇和聚亞烴基二醇的成員，該酸成份係一選自於丙烯酸和甲基丙烯酸的烯鍵不飽和羧酸，及

(b) 95 至 5 重量 % 的聚醯胺，其衍生自聚合的脂肪酸和乙二胺且具有 1,000 至 4,000 的數量平均分子量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中二環氧化物為一種二元酚之二縮水甘油醚。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種雙酚之雙酚之二縮水甘油醚。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種雙酚 A 之二縮水甘油醚。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種選自於亞烴基二醇和聚亞烴基二醇中的成員之二縮水甘油醚。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種選自於乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-

六、申請專利範圍

丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、聚乙二醇和聚丙二醇中的成員之二縮水甘油醚。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含含有不飽和脂肪酸之一種環氧化三甘油酸酯。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含含有 2 至 10 重量%之環氧化氧之不飽和脂肪酸之經環氧化三甘油酸酯。
9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種選自於衍自牛油、棕櫚油、豬油、蓖麻子油、花生油、菜子油、棉子油、黃豆油、鯨骨油、葵花子油和亞麻子油之油脂群中之環氧化油。
10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份包含一種選自於黃豆油、鯨骨油、葵花子油、和亞麻子油之油脂群中之環氧化油。
11. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中酸成份更包含一選自於含 8 至 24 個碳原子的飽和脂肪族單羧酸者、含 8 至 24 個碳原子的不飽和脂肪族單羧酸、含 8 至 24 個碳原子的飽和羥基羧酸、及 8 至 24 個碳原子的不飽和羥基羧酸中之一成員。
12. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中酸成份更包含一選自於具有偶數個碳原子之脂肪酸群中之一成員，且該酸的主要重量部份具有 12 至 18 個碳原子，其中所有之脂肪酸為飽和或單-、二-、或三-不飽和者。
13. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中酸成份更包

六、申請專利範圍

含月桂酸。

14. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中聚醯胺之熔點為在 90℃至 130℃範圍內之內。
15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中聚醯胺具有 0 至 25 之胺值。
16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中聚醯胺具有 0 至 5 之胺值。
17. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份具有 1.8 至 2.4 之平均環氧官能度。
18. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中環氧成份具有 2.6 至 6 之平均環氧官能度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備



88.9.-9修正
充

申請日期	86.4.22
案 號	86105197
類 別	C09D163/00, 177/00, 133/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

462981

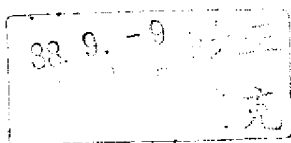
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可輻射固化之塗料組成物 (88年9月 修正)
	英 文	RADIATION CURABLE COATING COMPOSITIONS
二、發明人 創作	姓 名	1. 米格爾 A. 當尼斯 Miguel A. DONES 2. 賽里薩 M. 米勒 Theresa M. MILLER
	國 籍	1. 美國 2. 美國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州 PA 19440 帽田傑恩大道 2673 號 2. 美國賓州 PA 19462 聖彼得士郵政信箱 97 號
	姓 名 (名稱)	亨克爾公司 HENKEL CORPORATION
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕法尼亞州 19462 普里茅斯廣場 德國村公路 140 號 150 室
三、申請人	代 表 人 姓 名	韋恩 C. 雅斯茄克 Wayne C. Jaeschke

裝

訂

線



四、中文發明摘要 (發明之名稱：可輻射固化之塗料組成物)

提供一種有利於製備可輻射固化之塗料組成物，該組成物包含一種由環氧成份與含烯鍵不飽和羧酸或其反應衍生物在有由脂肪酸聚合而成之聚醯胺存在中反應而成之生成物，聚醯胺較佳具有少於約 10,000 克 / 莫耳之數目平均分子量。並提供一種可聚合之組成物，含有反應生成物、聚醯胺、和一種反應性稀釋劑。也提供一種塗複基質之方法，其係包括於一基質上施以一種組成物，包含該反應生成物和聚醯胺，並將該組成物曝於輻射以固化該組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：RADIATION CURABLE COATING COMPOSITIONS)

A composition that is useful in the preparation of radiation curable coatings is provided. The composition comprises the reaction product of an epoxy component and an acid component comprised of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or reactive derivative thereof, reacted in the presence of, or post-reaction blended with, a polyamide based on a polymerized fatty acid. The polyamide preferably has a number average molecular weight of less than about 10,000 g/mole. Also provided is a polymerizable composition comprised of the composition comprised of the reaction product, the polyamide, and a reactive diluent. A method of coating a substrate is also provided which comprises applying to a substrate a composition comprised of the reaction product and the polyamide and exposing said composition to radiation to cure said composition.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線