



(21)申請案號：103118947

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F2/26 (2006.01)

C08F283/00 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08G18/34 (2006.01)

(71)申請人：展華化學工業股份有限公司(中華民國) CHAMPWARD CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (TW)

臺中市西屯區工業區十二路1號

(72)發明人：廖德章 LIAW, DER JANG (TW)；胡繼光 HU, CHI KUANG (TW)；王俊欽 WANG, CHUN CHIN (TW)

(74)代理人：游永誼

(56)參考文獻：

CN 101429270B

審查人員：丁玫珊

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 18 頁

(54)名稱

以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法

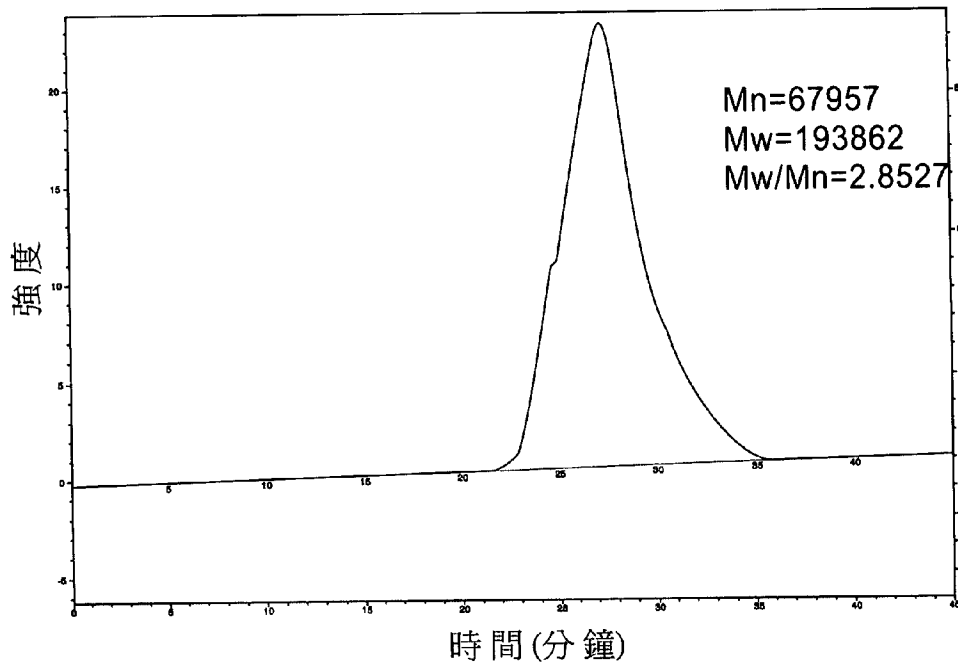
PREPARING METHOD FOR AQUEOUS EMULSION VIA WATER DISPERSIBLE POLYURETHANE GRAFTED ACRYLATE COPOLYMERIZATION

(57)摘要

提供一種以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法，其係先以異氰酸酯 2~8wt%與多元醇 7~15wt%、帶有多元醇的親水性羧基單體 0.3~1.0wt%及具有含羥基之丙烯酸酯類 0.1~2.0wt%，反應成帶有不飽和雙鍵之聚胺酯預聚物，其 NCO 含量約 2~8%，接著導入鹼性中和劑 0.3~1.0wt%進行中和反應，再以純水 25~40wt%進行水分散後，加入鏈延長劑 0.1~0.5wt%，形成帶有乙烯基之不飽和水分散性 PU；對由上述帶有乙烯基之不飽和水分散性 PU，加入去離子水 40~60wt%、甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體 20~30wt%而成的反應系，採用過硫酸鹽作為起始劑 0.1~2.0wt%，進行乳化聚合，而得水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製得的水性乳化液，具環保型無溶劑、無公害之水性樹脂。其分子量高，比重約為 1.03~1.07 稍大於水，儲藏安定性優越，滲透性佳容易施工。其乾燥塗膜之耐水性佳，高伸長率，抗拉強度優良，密著佳且耐磨耗性優越。

To provide a preparing method for aqueous emulsion via water dispersible polyurethane grafted acrylate copolymerization, which is characterized in previously preparing an ethylenically unsaturated water borne polyurethane prepolymer by reacting isocyanate in 2-8 wt%, polyol in 7-15 wt%, polymerizable hydrophilic carboxylic monomer having polyol in 0.3-1.0 wt%, and polymerizable functional monomer having hydroxyl α , β carbon-carbon double bond in 0.1~2.0 wt% to get polyurethane prepolymer having unsaturated double bond, then to introduce alkalic neutralizer in 0.3-1.0 wt% to proceed neutralization reaction and add deionized water in 25-40 wt% to proceed water dispersion, add chain transfer agent in 0.1-0.5 wt% to get an ethylenically unsaturated water dispersible polyurethane prepolymer; Then, to a reaction system which

is composed of the said ethylenically unsaturated water dispersible polyurethane in 10~20 wt%, deionized water in 40-60wt%, and methyl methacrylate or acrylate monomer in 20~30 wt%, adding peroxides of sulphate as initiator in 0.1~2.0 wt% to proceed emulsion polymerization. The obtained aqueous emulsion having specific gravity is about 1.03~1.07 that is a little greater than water. Excellent in storage stability and having good permeability to be easily coated. The dried film of this polyurethane grafted acrylate emulsion having nice water resistance, excellent in tensile strength and abrasion resistance.



縱座標 . . . 強度
橫座標 . . . 時間(分
鐘)

圖 1

發明摘要

※ 申請案號：(103)118947

※ 申請日：103.5.30

※IPC 分類：

C08F2/26(2006.01)
C08F283/00(2006.01)
C08G18/12(2006.01)
C08G18/32(2006.01)
C08G18/34(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法

PREPARING METHOD FOR AQUEOUS EMULSION VIA WATER

DISPERSIBLE POLYURETHANE GRAFTED ACRYLATE

COPOLYMERIZATION

【中文】

提供一種以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法，其係先以異氰酸酯2~8wt%與多元醇7~15wt%、帶有多元醇的親水性羧基單體0.3~1.0 wt%及具有含羥基之丙烯酸酯類0.1~2.0wt%，反應成帶有不飽和雙鍵之聚胺酯預聚物，其NCO含量約2~8%，接著導入鹼性中和劑0.3~1.0wt%進行中和反應，再以純水25~40wt%進行水分散後，加入鏈延長劑0.1~0.5wt%，形成帶有乙烯基之不飽和水分散性PU；對由上述帶有乙烯基之不飽和水分散性PU，加入去離子水40~60 wt%、甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體20~30 wt%而成的反應系，採用過硫酸鹽作為起始劑0.1~2.0 wt%，進行乳化聚合，而得水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製得的水性乳化液，具環保型無溶劑、無公害之水性樹脂。其分子量高，比重約為1.03~1.07稍大於水，儲藏安定性優越，滲透性佳容易施工。其乾燥塗膜之耐水性佳，高伸長率，抗拉強度優良，密著佳且耐磨耗性優越。

【英文】

To provide a preparing method for aqueous emulsion via water dispersible polyurethane grafted acrylate copolymerization ,which is characterized in previously preparing an ethylenically unsaturated water borne polyurethane prepolymer by reacting isocyanate in 2-8 wt%, polyol in 7-15 wt%,polymerizable hydrophilic carboxylic monomer having polyol in 0.3-1.0 wt%,and polymerizable functional monomer having hydroxyl α, β carbon-carbon double bond in 0.1~2.0 wt% to get polyurethane prepolymer having unsaturated double bond , then to introduce alkalic neutralizer in 0.3-1.0 wt% to proceed neutralization reaction and add deionized water in 25-40 wt% to proceed water dispersion , add chain transfer agent in 0.1-0.5 wt% to get an ethylenically unsaturated water dispersible polyurethane prepolymer;Then, to a reaction system which is composed of the said ethylenically unsaturated water dispersible polyurethane in 10~20 wt%,deionized water in 40-60wt%,and methyl methacrylate or acrylate monomer in 20~30 wt%, adding peroxides of sulphate as initiator in 0.1~2.0 wt% to proceed emulsion polymerization. The obtained aqueous emulsion having specific gravity is about 1.03~1.07 that is a little greater than water . Excellent in storage stability and having good permeability to be easily coated. The dried film of this polyurethane grafted acrylate emulsion having nice water resistance, excellent in tensile strength and abrasion resistance.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

縱座標：強度

橫座標：時間（分鐘）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法

PREPARING METHOD FOR AQUEOUS EMULSION VIA WATER

DISPERSIBLE POLYURETHANE GRAFTED ACRYLATE

COPOLYMERIZATION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於以水分散性聚胺酯(Polyurethane,以下簡稱 PU)樹脂，與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法。特別是關於一種在水分散性聚胺酯長鏈上側接壓克力單體之共聚合方法，可提供環保無公害的水分散性聚胺基甲酸酯共聚合壓克力乳液，帶有 PU 及壓克力之特性。其樹脂乳液分子量大且分佈均勻外觀良好，比重稍大於水，儲藏安定性優越，滲透性佳容易施工。其乾燥塗膜之耐水性佳，高伸長率，抗拉強度優良，密著佳且耐磨耗性優越。

【先前技術】

【0002】

傳統上，水性聚胺酯乳液係於異氰酸酯與多元醇所生成的預聚物中，採用低分子量乳化劑，以高剪切力攪拌混合裝置，直接乳化而成，但其穩定性較差。如果需要穩定性較高的水性聚胺酯乳液，將多元異氰酸酯與多元醇與帶有多元醇的親水性羧基單體進行反應，形成以異氰酸為末端基且含有親水性官能基之聚胺酯預聚物，在高速攪拌下分散於水中，在添加二胺類化合物作為鏈延長劑，乳化而成。

【0003】

壓克力乳液係以丙烯酸類單體於水溶液中，採用低分子量乳化劑經乳化聚合反應，對單體、水或溶劑、起始劑、乳化劑，在乳化劑的作用及機械攪拌下，使單體在水或其他溶劑中分散成乳液狀進行自由基聚合而得。但是如果需要製得聚合物固體時，則須破乳，洗滌，脫水，乾燥等多步手續，生產成本高；且所得的聚合物乳液中之雜質不易除盡，而影響電氣性能，且在低溫易變脆，在高溫易發黏的缺點，並不合適。

【0004】

聚胺酯具有優良的低溫柔韌性、耐磨性、良好的彈性等性質，但有對非極性基材之潤濕性差、不耐高溫、耐水性不佳、耐候性差等缺點，壓克力則具有良好的耐水性、耐候性，但有低溫易變脆，高溫易發黏的缺點，如何結合聚胺酯與壓克力之優點以克服各該的缺點以截長補短即為本發明亟待解決之課題。

【發明內容】**【0005】**

有鑑於上述問題點，本發明之目的即在於合成出具有優良的低溫柔韌性、耐磨性、良好的彈性、耐水性、耐候性，潤濕性滲透性極強的、穩定性更好的聚胺酯壓克力共聚合物乳液。

【0006】

本發明人等精心檢討研究的結果，發現以異氰酸酯2~8wt%與多元醇7~15wt%、帶有多元醇的親水性羧基單體0.3~1.0 wt%及具有含羥基之丙烯酸酯類0.1~2.0wt%，反應成帶有不飽和雙鍵之水性聚胺酯預聚物，帶有多元醇的親水性羧基單體可與異氰酸酯聚合，使預聚物可分散於水中，而具有含羥基之丙烯酸酯類，因羥基可與異氰酸脂聚合，而使預聚物帶有不飽和雙鍵，可與甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體聚合，接著導入鹼性中和劑0.3~1.0wt%進行中和反應，再以純水25~40wt%進行水分散後，加入鏈延長劑0.1~0.5wt%，形成帶有乙烷基之不飽和水性PU。

【0007】

接著取上述帶有乙烷基之不飽和水性PU，加入去離子水40~60 wt%、甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體20~30 wt%，採用過硫酸鹽起始劑0.1~2.0 wt%，進行乳化聚合，製得的水性樹脂乳化液具環保型無溶劑、無公害之水性樹脂。此高分子量乳液其接枝之共聚合體分子量可高達20萬，其乾燥塗

膜之吸水率低、耐水性佳，三日後之吸水率在1.2%以下，高伸長率可達1000%以上，抗拉強度優良可達100kgf/cm²以上，且耐磨耗性優越最低可至1.5mg。

【0008】

本發明於乳液聚合時，以異氰酸酯與具有含羥基之丙烯酸酯類，因羥基可與異氰酸酯反應，而使預聚物帶有不飽和雙鍵，可與甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體共聚合，待完成水性聚胺酯步驟後，再以過硫酸鹽類作為起始劑，對此水性聚胺酯中含碳-碳雙鍵的側鏈，以供後續接枝壓克力單體，亦即使具有含羥基之丙烯酸酯類，主鏈接水性聚胺酯，側鏈接壓克力形成共聚合，而使水性聚胺酯帶有壓克力樹脂之特性。

● 【0009】

適用於本發明所採用的異氰酸酯，可舉出有甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate，以下簡稱為 TDI)，二苯基甲烷二異氰酸酯(methylene diisocyanate，以下簡稱為 MDI)，1,6-己二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate，以下簡稱為 HDI)，異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate，以下簡稱為 IPDI)，多苯基多異氰酸酯(polyphenylene polyisocyanate，以下簡稱為 PAPI)，1,5 萘二異酸酯(1,5-naphthalene diisocyanate，以下簡稱為 NDI)，4,4-二環乙基甲烷二異氰酸酯(hydrogenated diisocyanate，以下簡稱為 H-12MDI)，4,6-二甲苯二異氰酸酯(xylene diisocyanate，以下簡稱為 XDI)，對苯二異氰酸酯(para phenylene diisocyanate，以下簡稱為 PPDI)等。

【0010】

適用於本發明所採用的多元醇，可舉出有聚酯多元醇類，聚醚多元醇類，聚己內酯多元醇，胺基聚醚多元醇，聚乙二醇，聚烯烴二醇類等。

【0011】

適用於本發明所採用具有多元醇的親水性羧基單體，可舉出有二羥甲

基丙酸(Dihydroxymethyl propanic acid，以下簡稱為 DMPA)，二乙烯三胺(Diethylenetriamine，以下簡稱為 DETA)，甲基二乙醇胺(Methyldiethanolamine，以下簡稱為 MDEA)等。

【0012】

適用於本發明所採用的具有含羥基之丙烯酸酯類單體，係甲基丙烯酸 2-羥乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate，以下簡稱為 HEMA) 丙烯酸 2-羥乙酯 (Hydroxyethyl acrylate，以下簡稱為 HEA)。

【0013】

起始劑，雖然可採用常規的苯甲醯過氧化物 (BPO)，偶氮異丁腈 (AIBN)，過硫酸銨，過硫酸鉀，過硫酸鈉，過氧化氫之過氧化物而成的群體選出之一種或一種以上者作為起始劑予以起始化。但是於本發明宜為採用過硫酸鹽類，例如過硫酸鉀 (Potassium Peroxydisulfate，以下簡稱為 $K_2S_2O_8$)，過硫酸銨 (ammonium persulfate，以下簡稱為 $(NH_4)_2S_2O_8$)，過硫酸鈉 (Sodium Peroxydisulfate，以下簡稱為 $Na_2S_2O_8$)。

【0014】

至於本發明所用的壓克力單體，係由考慮所得的水性壓克力乳液之黏著性、該乳化液之黏度或安定性等予以決定，需將各該玻璃轉移溫度 (T_g) 設定於特定範圍內者。壓克力單體成分之 T_g 設定於 $-20\sim 40^\circ C$ ，宜為 $15\sim 35^\circ C$ 。

【0015】

乳液之固體含量以設定成 40~ 60% 為宜，可容易抑制製造水性乳化液時的黏度，且可使凝集強度提高，且所得的水性乳液之形態，並不含有機溶劑。

【0016】

適用於本發明方法之壓克力單體，雖未予特別限制，其中甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體，例如可舉出由甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate，以下簡稱為 MMA)、甲基丙烯酸乙基酯 (ethyl methacrylate，以下簡稱為 EMA)、甲基丙烯酸正丁酯 (n-butyl methacrylate，以下簡稱為 n-BMA)、甲基丙烯酸異丁酯 (i-butyl methacrylate，以下簡稱為 i-BMA)、甲基丙烯酸第三丁酯 (t-butyl methacrylate，以下簡稱為 t-BMA)、丙烯酸甲酯 (methyl acrylate，以下簡稱為 MA)、丙烯酸乙酯 (ethyl acrylate，以下簡稱為 EA)、丙烯酸正丁酯 (n-butyl acrylate，以下簡稱為 n-BA)、丙烯酸異丁酯 (i-butyl acrylate，以下簡稱為 i-BA)、丙烯酸第三丁酯 (t-butyl acrylate，以下簡稱為 t-BA)、丙烯酸 2-乙己酯 (2-ethyl hexyl acrylate，以下簡稱為 2-EHA)、甲基丙烯酸 2-乙己酯 (2-ethyl hexyl methylacrylate，以下簡稱為 2-EHMA)、甲基丙烯酸月桂酯 (lauric methyl acrylate，以下簡稱為 LMA)、甲基丙烯酸環氧丙酯 (glyceryl methacrylate，以下簡稱為 GMA) 而成的群體選出之一種或一種以上者。且視必要時，亦可合併使用醋酸乙烯酯、苯乙烯等丙烯酸酯系單體以外的單體。

【0017】

由本發明方法而得之樹脂乳化液，與傳統方式而得之水性聚胺酯乳液比較時，有優良的低溫柔韌性、耐磨性、耐水性、耐候性，極強的潤濕性、滲透性、穩定性更好的聚胺酯壓克力共聚合物乳液，可改善對非極性基材之潤濕性差、不耐高溫、耐水性不佳、耐候性差等缺點。

【0018】

104年2月9日

本發明方法中所採用作中和劑，可列舉有：三甲胺（trimethyl amine，以下簡稱為 TMA）、二乙基胺（diethylamine，以下簡稱為 DEA）、三乙基胺（triethylamine，以下簡稱為 TEA）、三丁胺(tributylamine，以下簡稱為 TBA)、三丙胺(tripropylamine，以下簡稱為 TPA)氫氧化鈉(以下簡稱為 NaOH)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(以下簡稱為 AMP-95)等。

【0019】

由本發明方法聚合製備而得的聚胺酯壓克力接枝共聚合物乳液，具有極強的潤濕性、滲透性、儲存安定性且成本低廉。其乾燥塗膜具有優良的機械物性(含伸長率、抗拉強度、撕裂強度)、耐磨性、耐水性、耐候性。

【0020】

本發明係關於水性聚胺酯接枝壓克力乳液之聚合方法，特別是關於一種在水性聚胺酯長鏈上側接壓克力單體之共聚合方法，係以異氰酸酯 2~8wt%與多元醇7~15wt%、帶有多元醇的親水性羧基單體0.3~1.0wt%及具有含羥基之丙烯酸酯類單體0.1~2.0wt%，反應成帶有不飽和雙鍵之水性聚胺酯預聚物，接著導入鹼性中和劑0.3~1.0wt%進行中和反應，再以純水25~40wt%進行水分散後，加入鏈延長劑0.1~0.5wt%，形成帶有乙烷基之不飽和水性PU。

【0021】

取上述帶有乙烷基之不飽和水性PU，加入去離子水40~60 wt%、甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體20~30 wt%，採用過硫酸鹽類作為起始劑0.1~2.0 wt%，乳化劑等進行乳化聚合，製得的水性樹脂乳化液具環保型無溶劑、無公害之水性樹脂。此高分子量乳液其接枝之共聚合體分子量可高達20萬，其乾燥塗膜之吸水率低、耐水性佳，三日後之吸水率在1.2%以下，高伸長

以上，抗拉強度優良可達100kgf/cm²以上，且耐磨耗性優越最低可至1.5mg。

【0022】

首先秤取異氰酸酯、多元醇、帶有多元醇的親水性羧基單體、具有含羥基之丙烯酸酯類單體，開始以轉速約 150~300 RPM 攪拌，維持於 80~100°C 後，待反應至實測 NCO% 值與理論 NCO% 值近似後，將溫度降至 50~70°C 之間，加入中和劑、繼續反應 30 分鐘，再開始降溫至 30~40°C，以轉速約 500~700 RPM 攪拌，並加入去離子水進行水分散，去離子水加完後，開始緩慢滴定鏈延長劑，待延長劑滴定完後，再反應 1 小時，反應完成後，加入水與起始劑，以轉速約 150~300 RPM 攪拌，並將溫度提高至 70~90°C，開始緩慢滴加壓克力單體並於 50~180 分鐘內完成滴加，並保持溫度及轉速下繼續反應約 30~50 分。關閉加熱器繼續攪拌使其自然降溫，下降至常溫，即可得聚胺酯壓克力共聚合物乳液。

【0023】

何以本發明方法可形成聚胺酯壓克力共聚合物乳液，其主要原因在於使用具有含羥基之丙烯酸酯類單體，其中羥基與異氰酸酯反應，形成水性聚胺酯主鏈，並於主鏈端上有一帶有碳-碳雙鍵之側鏈，可供接枝壓克力用，再通過壓克力合成而形成水性聚胺酯接枝壓克力之共聚合物乳液。

【0024】

本發明係關於水性聚胺酯接枝壓克力之共聚合方法，特別是關於一種在水性聚胺酯長鏈上側接壓克力單體之共聚合方法，係由對去離子水 40~60 wt %、水性聚胺酯 10~20 wt %、及甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體 20~40 wt % 為主成分而成的反應系，不採用有機溶劑或助溶劑或兩性溶劑。

【0025】

近年環境保護意識的抬頭，傳統型油性聚胺酯產品逐漸為水性聚胺酯所取代，水性聚胺酯之技術應用或各種機能性材料之開發的觀點而言，環境友善型製程與低成本合成法之開發正予期待著。

【0026】

水性聚胺酯乳液應用於無公害型的黏接劑、黏合劑、油墨工業、紡織工業、皮革工業、建築塗料、木器漆等方面。本發明係為水性聚胺酯接枝壓克力之共聚合方法，可提供環保無公害的水分散性聚胺酯共聚合壓克力乳液，使兼具聚胺酯及壓克力之特性且分子量高，可改善水性聚胺酯耐水性及耐候性不佳的問題，亦可降低水性聚胺酯之成本，同時提高固體含量，可應用於上述領域。

【0027】

(試驗方法)

(乳液物性)

1.玻璃轉移溫度 $T_g(^{\circ}\text{C})$

利用 METTLER-TOLEDO 儀器公司製造的示差掃描熱量計 (Differential scanning calorimeters ; DSC)予以測定 T_g 點。

2.比重

取用製得的乳化液，依日本工業規格 (JIS) K7232 規定的方法製備試樣並予測定。

3.pH 值

取用製得的乳化液，依日本工業規格 (JIS) K0400 第 12 部第 10 節規定

的方法製備試樣並予測定。

4.儲存安定性

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K5600 第 2 部第 7 節規定的方法製備試樣並予測定。

5.凍結安定性

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K5600 第 2 部第 6 節規定的方法製備試樣並予測定。

● （乳液化性）

NCO%值

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K1556-2006 規定的方法製備試樣並予測定。

（乳液塗膜物性）

1.抗拉強度

● 取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K6251 規定的方法製備試樣並予測定。

2.撕裂強度

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K6252 規定的方法製備試樣並予測定。

3.伸長率

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K6251 規定的方法製備試樣並予測定。

4.塗膜之硬度

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K6253 規定的方法製備試樣並予測定。

5.吸水率

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K7112 規定的方法製備試樣並予測定。

6.耐磨耗性

取用製得的乳化液，依日本工業規格（JIS）K5600 規定的方法製備試樣並予測定。

【圖式簡單說明】

【0028】

圖 1 係本發明方法所得到的水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液中之聚合物分子量的分布曲線。

【實施方式】

【0029】

茲以下列實例予以詳細說明與本發明有關的一種水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液之共聚合方法，唯並不意味本發明僅侷限於此等實例所揭示的內容。

〔關於實施例 1~4〕

實施例 1~2 採用相同異氰酸酯，但採用不同玻璃轉化溫度(Tg)。

實施例 2~3 採用相同玻璃轉化溫度(Tg)，但採用不同異氰酸酯。

實施例 2、4 則採用相同玻璃轉化溫度(Tg)，但採用混合異氰酸酯。

104年2月9日

實施例 2、4 則採用相同玻璃轉化溫度(T_g)，但採用混合異氰酸酯。

所得的水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液，基本組成及乳液物性、塗膜物性及乳液作業性，如表 1 所示。

【0030】

【實施例 1~4】

依表 1 內之基本組成所示，秤取異氰酸酯（實施例 1 及 2 為 IPDI (BAYER 製造銷售的 DESMODUR I)；實施例 3 為 H-12MDI (BAYER 製造銷售的 DESMODUR W)；實施例 4 為混合異氰酸酯)、多元醇(採用 BAYER 製造銷售的 DIOL1021)、帶有多元醇的親水性羧基單體（採用 GEO SPECIALITY CHEMICALS Inc. 製造銷售的 DMPA）、具有含羥基之丙烯酸酯類單體（單體 A 採用 KAO HSIUNG MODUMER CO. LTD 製造銷售的 HEMA），開始攪拌，維持於 80~100°C 後，待反應至實測 NCO% 值與理論 NCO% 值近似後，將溫度降至 50~70°C 之間，加入中和劑、繼續反應 30 分鐘，再開始降溫至 30~40°C，提高轉速攪拌，並加入去離子水進行水分散，去離子水加完後，開始緩慢滴定鏈延長劑反應 1 小時後，加入水與起始劑、乳化劑等，以轉速約 150~300 RPM 攪拌，並將溫度提高至 70~90°C，於 50~180 分鐘滴加完成丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯單體，反應約 30~50 分。關閉加熱器繼續攪拌，待降至室溫，即可得聚胺酯壓克力共聚合物乳液。

從所得到的水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液中之分子量分布曲線，可以直接得出分子量的分布情況。其代表圖如圖 1 所示。

此高分子量乳液其接枝之共聚合體分子量可高達 20 萬，其乾燥塗膜之吸水率低、耐水性佳，三日後之吸水率在 1.2% 以下，高伸長率可達 1000% 以上，

104年2月9日

抗拉強度優良可達100kgf/cm²以上，且耐磨耗性優越最低可至1.5mg。

表 1：實施例之乳液組成、乳液物性、乳液作業性及塗膜物性

實施例 編號		1	2	3	4
基 本 組 成	異氰酸酯 (wt%)	IPDI (3)	IPDI (3)	H-12MDI (3.2)	IPDI:H-12MDI (1.4:1.6)
	多元醇 (wt%)	DIOL1021 (9)	DIOL1021 (9)	DIOL1021 (9)	DIOL1021 (9)
	具有多元醇的親水性 羧基單體 (wt%)	DMPA (0.4)	DMPA (0.4)	DMPA (0.4)	DMPA (0.4)
	中和劑 (wt%)	三乙胺 (0.1)	三乙胺 (0.1)	三乙胺 (0.1)	三乙胺 (0.1)
	去離子水 (wt%)	59.2	60.6	60.3	60.3
	鏈延長劑 (wt%)	乙二胺 (0.5)	乙二胺 (0.5)	乙二胺 (0.5)	乙二胺 (0.5)
	乳化劑 (wt%)	十二烷基磺酸 鈉(0.9)	十二烷基磺 酸鈉(0.9)	十二烷基磺 酸鈉(0.9)	十二烷基磺 酸鈉(0.9)
	起始劑 (wt%)	K ₂ S ₂ O ₈ (0.2)	K ₂ S ₂ O ₈ (0.2)	K ₂ S ₂ O ₈ (0.2)	K ₂ S ₂ O ₈ (0.2)
	單 體	A (wt%)	HEMA (0.1)	HEMA (0.1)	HEMA (0.1)
B (wt%)		MMA (6.6)	MMA (0.6)	MMA (0.6)	MMA (0.6)
C (wt%)		n-BMA (20.0)	n-BMA (24.6)	n-BMA (24.6)	n-BMA (24.6)
D (wt%)		--	2-EHA (0.1)	2-EHA (0.1)	2-EHA (0.1)
乳 液 物 性	壓克力玻璃轉移溫度 T _g (°C)	35	15	15	15
	固體含量 (%)	40.8	39.4	39.7	39.7
	比重	1.03	1.05	1.04	1.07
	pH 值	6.72	6.05	6.86	6.69
	儲存安定性 (0°C~45 °C)	◎	◎	◎	◎
	凍結安定性 (反覆解凍 6 次)	◎	◎	◎	◎
塗 膜 物 性	撕裂強度(kgf/cm)	24.53	11.42	53.81	42.14
	抗拉強度(kgf/cm ²)	140.0	32.42	80.41	75.54
	伸長率 (%)	67.8	1006	374	473
	硬度 (蕭氏硬度 A)	73	48	75	73

104年2月9日

三日吸水率(%)	0.6	1.2	1.1	1.2
耐磨耗(mg)	1.5	5.2	2.9	2.3

由表 1 可知本發明方法製得的水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液，如實施例 2、3、4 之玻璃轉移溫度較低（15.0℃），實施例 1 之玻璃轉移溫度較高（35.0℃）之差別，但可因應塗膜製品之物性要求，予以調合使用。本發明方法聚合製備而得水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液具有高分子量及優良耐磨性、耐水性、耐候性，潤濕性滲透性極強可適用於各類建築之塗料。

不論所採用的異氰酸酯或具有含羥基之丙烯酸酯類單體所進行的乳液聚合方式，由本發明方法而得之水分散性聚胺酯接枝壓克力乳液，其儲存安定性、凍結安定性良好，可適用各種作業環境使用。且因不含有機溶劑，對使用作塗料者而言，在安全衛生方面係較宜的。尤其最適宜使用在黏著強度、機械強度較高的製品中嚴格要求殘留溶劑之建材方面。

【符號說明】

【0031】

縱座標：強度

橫座標：時間（分鐘）

申請專利範圍

1. 一種以水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製備水性乳液之方法，係包括下述步驟(1)~(3)：

(1)先以選自甲苯二異氰酸酯，二苯基甲烷二異氰酸酯，1,6-己二異氰酸酯，異佛爾酮二異氰酸酯，多苯基多異氰酸酯，1,5-萘二異氰酸酯，乙苯二異氰酸酯，4,4-二環乙基甲烷二異氰酸酯，4,6-二甲苯二異氰酸酯，對苯二異氰酸酯而成的群體中選出之一種或一種以上的異氰酸酯2~8wt%與選自聚醚多元醇類，聚醚多元醇類，聚己內酯，氨基聚醚多元醇，聚乙二醇，聚烯烴二醇類而成的群體中之一種或一種以上的多元醇7~15wt%、選自二羥甲基丙酸，二乙烯三胺，甲基二乙醇胺而成的群體中之一種或一種以上的帶有多元醇的親水性羧基單體0.3~1.0 wt%及選自由甲基丙烯酸羥乙酯，丙烯酸-2-羥乙基酯，丙烯酸-2-羥丙基酯，甲基丙烯酸環氧丙酯而成的群體中之一種或一種以上的具有含羥基之丙烯酸酯類0.1~2.0wt%，反應成帶有不飽和雙鍵之聚胺酯預聚物，其NCO含量約2~8%；

(2)接著導入選自三甲胺、二乙基胺、三乙基胺、三丁胺、三丙胺、氫氧化鈉、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、醇胺類而成的群體中之一種或一種以上的鹼性中和劑0.3~1.0wt%進行中和反應，再以純水25~40wt%進行水分散後，加入選自胍、乙二胺、異佛爾酮二胺、1,4環己烷二胺、乙二醇、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺而成的群體中之一種或一種以上的鏈延長劑0.1~0.5wt%，形成帶有乙烯基之不飽和水分散性PU；

(3)對由上述帶有乙烯基之不飽和水分散性PU10~20 wt%，加入去離子水40~60 wt%、選自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、

甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸月桂酯而成的群體中之一種或一種以上的甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯單體20~30 wt%而成的反應系，採用過硫酸鹽起始劑0.1~2.0 wt%，乳化劑等進行乳化聚合，而得水分散性聚胺酯樹脂與丙烯酸酯類單體利用接枝共聚合技術製得的水性樹脂乳化液。

圖式

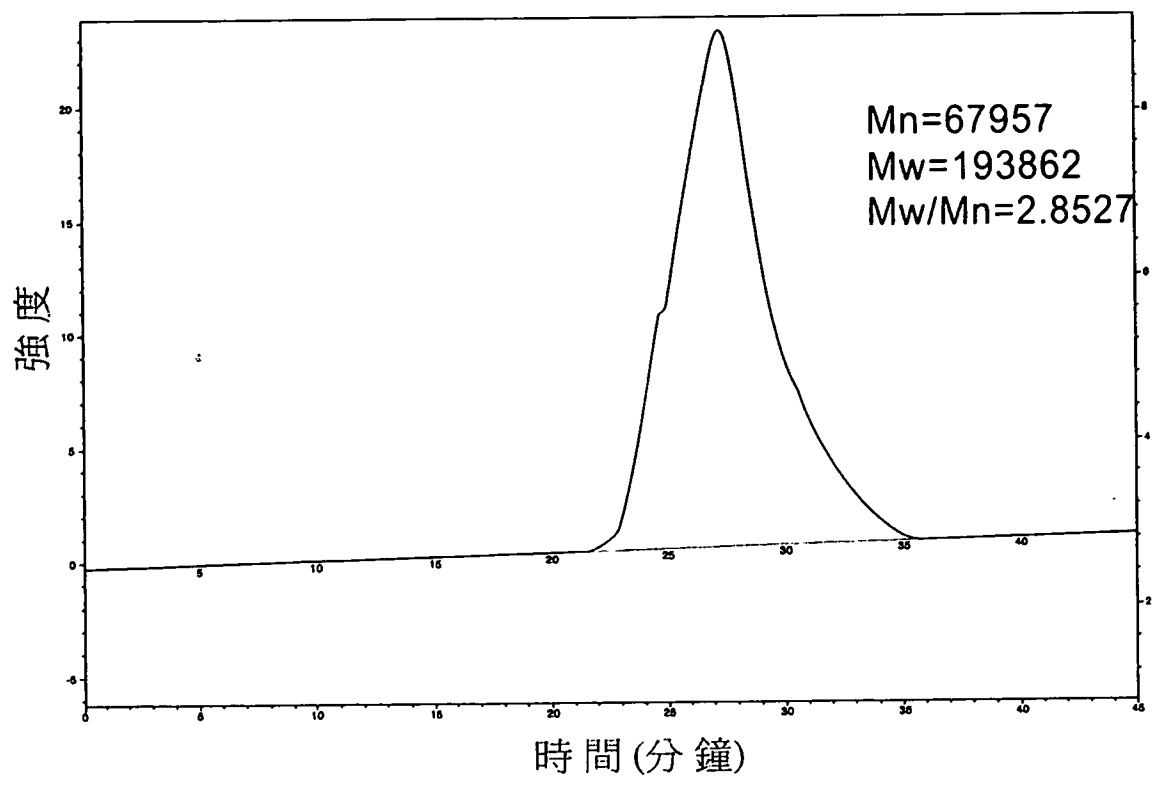


圖 1