

205063

公告本

申請日期	81.11.19
案 號	81109258
類 別	(09D) 123/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作名稱	中 文	塗層組成物
	英 文	Coating Composition
二、發明 創作人	姓 名	1. 福島洋 2. 田村操 3. 竹本修 4. 河口貴司
	籍 貫 (國籍)	1-4 皆屬日本
	住、居所	1. 愛知縣名古屋市東區砂田橋四丁目1番60號 三菱レイヨン株式會社商品開發研究所內 2-4 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	(三菱レイヨン株式會社) 三菱麗陽股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區京橋二丁目3番19號
	代表人 姓 名	永井彌太郎

經濟部中央標準局印製

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明是關於一種塗層組成物，當其塗佈到基質表面並且以光化輻射曝照之後，可以使得形成的交聯及硬化薄膜具備極佳的耐磨性、表面光滑性、耐熱性、耐化學性、耐久性、耐候性以及與基質表面之附著性。

現有技術描述

以聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚甲基丙烯酸亞胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂和AS樹脂等製成之合成樹脂模製品不僅重量輕、耐衝擊性極佳，同時還具備高透明度，因此近年來被廣泛應用為汽車塑膠零件（例如頭燈），砑光，及儀器罩套，等等。但是此類合成樹脂模製品表面之耐磨性卻不足，因此在與其他較硬物品接觸，或碰到磨擦及刮割時都很容易遭到損傷。此類合成樹脂模製品表面只要有任何損傷，其商業價值即會顯著降低和／或在短期內即不堪使用。因此改良此類物品表面之耐磨性的需求是相當迫切的。此外，當其做為汽車零件時，耐候性也是相當重要的考慮因素之一。

為克服上述合成樹脂模製品之缺點，已有很多研究提出。例如，美國專利U.S. Patent 4006271號提出一種改良合成樹脂模製品耐磨性之方法，包括在合成樹脂模製品表面上塗佈矽酮或蜜胺樹脂組成物，然後熱縮合形成交聯薄膜。雖然此方法形成的薄膜可以獲致高耐磨性，但是其與模製品表面的附著性卻不夠。為提高附著性，

五、發明說明(2)

必須使用丙烯酸聚合物或矽酮做為底塗層。這是相當不利的，因為這需要比較複雜的處理程序。此外，其硬化時間也相當長，以致其經濟性和生產力都大為降低。

為克服這些缺點，也有很多方法被提出來，例如將由自由基聚合性單體組成物之樹脂組成物塗佈在基質上，然後以光化輻射曝照而形成交聯薄膜（美國專利 U.S. Patent 3518341 號，4041120 號，4291097 號和 4367245 號）。

這些方法能夠以快速及高生產力的方式製成高耐磨性合成樹脂模製品。但是當其做為汽車的外部塑膠零件等使用時，其耐久性、耐化學性和耐候性等卻都無法令人滿意。

如果合成樹脂模製品是由原本耐候性就差的材料製成時（例如聚碳酸酯樹脂），為使其具備良好的耐候性，必須經由光化輻射處理（例如紫外光），如此基質很易損傷。結果將使得模製品產生明顯的黃變現象和／或在基質上形成的硬化薄膜很容易碎裂或剝離。

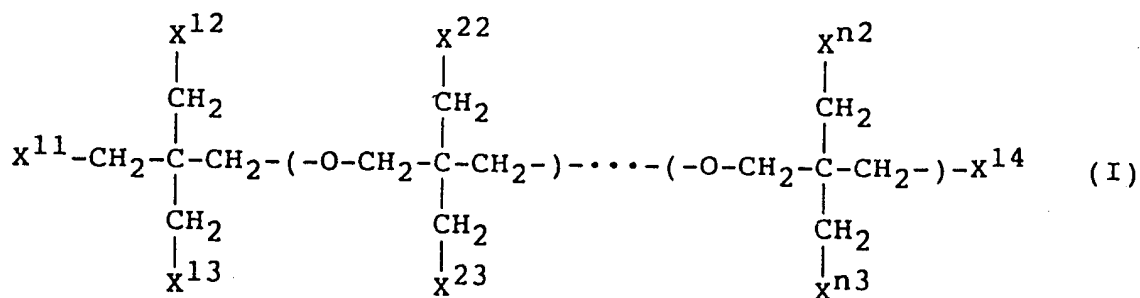
發明簡述

本發明的目的是提供一種塗層組成物，當其塗佈到基質表面上時，可以使得形成的交聯薄膜具備極佳的耐磨性、表面光滑性、耐熱性、耐化學性、耐久性、耐候性以及與基質表面之附著性。

本發明所提供的塗層組成物之組成包括：

五、發明說明(3)

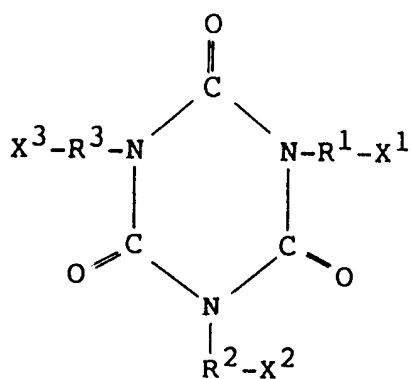
(A) 10-70 份重至少一由以下通式所示的單或聚異戊四醇之聚(甲基)丙烯酸酯中選出之單體：



其中， X^{11} ， X^{12} ， X^{13} ， X^{22} ， X^{23} ， $\dots$ ， X^{n2} ， X^{n3} 和 X^{14} 中至少有三個為 $CH_2=CR-COO-$ 基，其餘為 $-OH$ 基， n 為整數 1-5， R 為氫原子或甲基，

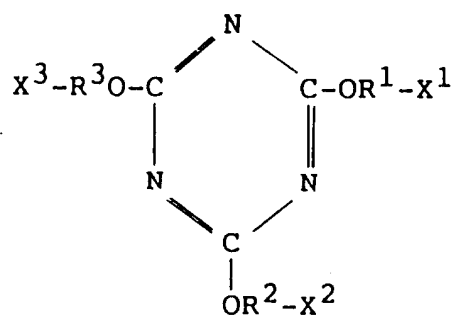
(B) 5-50 份重至少一在其分子中至少具有兩個自由基聚合性不飽和雙鍵之胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯，

(C) 5-50 份重如以下通式所示之聚[(甲基)丙烯醯氧烷基](異)三聚氰酸酯，



(II)

或



(III)

其中， X^1 ， X^2 和 X^3 代表丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氫原子或烷基，並且其中至少需有兩個為(甲基)丙烯

五、發明說明(4)

醯基，至於 R^1 ， R^2 和 R^3 則代表含 1-4 個碳原子的單鍵或氧亞烴基，

(D) 2-30 份重的紫外線吸收劑，

(E) 0.1-10 份重的光聚合引發劑，以及

(F) 0.1-5 份重的受阻胺型光安定劑，

規定成分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 和 (F) 之總量為 100 份重。

當此塗層組成物塗佈到合成樹脂模製品表面並以光化輻射曝照之後，即可使得塗層組成物具備厚 $1-30 \mu$ 之交聯及硬化薄膜塗層，此塗層並且具備極佳的耐磨性、耐熱性、耐化學性、耐久性以及耐候性。

較佳實施例描述

以下將明確描述本發明塗層組成物之各種成分。

做為成分 (A) 使用的單或聚異戊四醇之聚(甲基)丙烯酸酯在以光化輻射曝照時具備良好的可聚合性，並且可以產生具備高交聯密度的高耐磨性聚合物，因此可以在基質表面上形成耐磨性極佳的交聯薄膜。

成分 (A) 的特例包括：異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三

五、發明說明(5)

異戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、和三異戊四醇八(甲基)丙烯酸酯。其中以二異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、和二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯較佳。

成分(A)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底，是介於10-70份重之間，而以介於25-50份重之間較佳。如果成分(A)含量少於10份重，則所形成的硬化薄膜將無法具備足夠的耐磨性。如果其含量高於70份重，則所形成的硬化薄膜很容易碎裂，並且在做耐久性及耐候性試驗之後會產生裂痕。此外，如此形成的硬化薄膜之耐熱性也會降低。

做為成分(B)使用的在其分子中至少具有兩個自由基聚合性不飽和雙鍵之胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯，其作用是可以改良所形成的硬化薄膜之韌性、撓曲性、耐熱性和耐候性。此胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯可以為由含羥基的(甲基)丙烯酸酯與在其分子中含有兩個以上異氰酸基之異氰酸鹽化合物(亦即聚異氰酸鹽)之胺基甲酸乙酯化反應產物，也可以為聚異氰酸鹽與聚醇先反應形成加成物，然後再將含羥基的(甲基)丙烯酸酯加到加成物之殘留異氰酸基中所得到的胺基甲酸乙酯化反應產物。後一胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯較佳，因為其所形成的硬化薄膜之韌性和撓曲性都可以獲得較大幅度的改良。此外，較佳的胺基甲酸乙酯

五、發明說明(6)

聚(甲基)丙烯酸酯是分子量介於1000-5000之間者，因為其可以提高硬化薄膜與基質表面之附著性。

聚異氰酸鹽的特例包括：聚異氰酸鹽單體，例如：二異氰酸亞苳酯、二異氰酸乙烯酯、1,2-二異氰酸根丙烷、1,3-二異氰酸根丙烷、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、二異氰酸苯二甲酯、二異氰酸四甲基苯二甲酯、六亞甲基二異氰酸酯、雙(4-異氰酸根環己基)甲烷、甲環己烷2,4-二異氰酸酯、甲環己烷2,6-二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯和2-異氰酸乙基2,6-二異氰酸根己酸酯；上述單體之二縮脛和三聚物；上述單體與各種聚醇之加成物。其中以六亞甲基二異氰酸酯、雙(4-異氰酸根環己基)甲烷、異佛爾酮二異氰酸酯和1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷較佳。

用以合成加成物之聚醇的類型並沒有特別的限制。其特例包括烷基聚醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、三甲醇丙烷、異戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇和甘油，以及衍生自上述諸物之聚醚聚醇；以多元醇和多元酸合成得到之聚醚聚醇；聚酯聚醇，例如聚己內酯聚醇；和聚醯胺聚醇。其中以乙二醇、丙二醇、丁二醇和聚酯聚醇較佳。

含羟基的(甲基)丙烯酸鹽的特例包括：(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4-羟丁酯。此外，其也包括單環氧基

五、發明說明(7)

化合物(例如丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚和甲基丙烯酸縮水甘油酯)與(甲基)丙烯酸之加成產物;聚乙二醇和聚丙二醇的單(甲基)丙烯酸酯;和聚己內酯二醇的單(甲基)丙烯酸酯。其中以丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯、丙烯酸4-羥丁酯。和甲基丙烯酸4-羥丁酯較佳。

條件為使得反應物中異氰酸基和羥基含量大致相等,並且在錫觸媒(例如二正丁錫二月桂酸酯)存在的情況下於60-70℃範圍內加熱數小時。由於此種反應混合物通常會變得相當黏稠,因此在反應過程中或反應完成之後最好能以有機溶劑或其他稀釋單體予以稀釋。

成分(B)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底,是介於5-50份重之間,而以介於15-35份重之間較佳。如果成分(B)含量少於5份重,則所形成的硬化薄膜將無法具備足夠的韌性和耐候性。此外,如此製成的塗層組成物在大氣中的可硬化性也不佳。如果其含量高於50份重,則所製成的硬化薄膜之耐磨性會降低。

本發明是以如通式(II)或(III)所示之聚[(甲基)丙烯酸酯氧烷基](異)三聚氰酸酯做為成分(C),當其以光化輻射曝照時顯示良好的可聚合性,其可以使得製成的硬化薄膜之韌性和耐熱性獲得改良,同時也不致傷害到高耐磨性。

成分(C)的特例包括:異三聚氰酸雙(2-丙烯酸酯氧乙基)羥乙酯、三(2-丙烯酸酯氧乙基)異三聚氰酸酯、異三

五、發明說明(8)

聚氰酸雙(2-丙烯醯氧丙基)脛丙酯、三(2-丙烯醯氧丙基)異三聚氰酸酯，其中以異三聚氰酸雙(2-丙烯醯氧乙基)脛乙酯、和三(2-丙烯醯氧丙基)異三聚氰酸酯較佳。

成分(C)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底，是介於5-50份重之間，而以介於10-40份重之間較佳。如果成分(C)含量少於5份重，則所形成的硬化薄膜將無法具備足夠的韌性和耐熱性。此外，如此製成的塗層組成物在大氣中的可硬化性也不佳。如果其含量高於50份重，則所製成的硬化薄膜之耐磨性會降低。

做為成分(D)使用之紫外線吸收劑並沒有特別的制限，只要其可以均勻地溶解在塗層組成物中並使其具備良好的耐候性即可。但是，如果紫外線吸收劑是衍生自二苯甲酮、苯并三氮唑、水楊酸苯酯和苯甲酸苯酯，並且其最大吸收帶是在240-380nm波長範圍內則較佳，因為其在塗層組成物中具備良好的溶解性並且可以有效改良耐候性。其中以衍生自二苯甲酮和苯并三氮唑之紫外線吸收劑為特佳，因為衍生自二苯甲酮者可以大量包含在塗層組成物中，而衍生自苯并三氮唑者，可以防止例如聚碳酸酯之類的基質材料產生黃變現象。因此，最好的是此兩種紫外光吸收體之結合體。

成分(D)的特例包括：2-羥基-二苯甲酮、5-氯-2-羥基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮、4-十二氧基-2-羥基-二苯甲酮、2-羥基-4-十八氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧

五、發明說明(9)

基二苯甲酮、水楊酸苯酯、水楊酸對第三丁基苯酯、水楊酸對(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酯、苯甲酸3-羥苯酯、1,3-二苯甲酸仲苯酯、2-(2-羥基-5-甲基苯基)苯并三氮唑、2-(2-羥基-5-第三丁基苯基)-5-氯苯并三氮唑、2-(2-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)苯并三氮唑、2-(2-羥基-5-第三丁基苯基)苯并三氮唑、2-(2-羥基-4-辛基苯基)苯并三氮唑。其中以衍生自二苯甲酮之2,4-二羥基二苯甲酮和2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮以及衍生自苯并三氮唑之2-(2-羥基-5-第三丁基苯基)苯并三氮唑和2-(2-羥基-4-辛基苯基)苯并三氮唑為特佳。這些紫外光吸收體若能兩種以上混合使用將更佳。

成分(D)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底，是介於2-30份重之間，而以介於5-15份重之間較佳。如果成分(D)含量少於2份重，則所形成的硬化薄膜將無法具備足夠的耐候性並且無法在光化輻射時有效保護基質。如果其含量高於30份重，則所製成的硬化薄膜無論韌性、耐熱性和耐磨性都會降低。

適用為成分(E)的光聚合引發劑之例子包括：羰基化合物，例如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻異丙醚、乙偶姻雙苄醚、二苯甲酮、對甲氧基二苯甲酮、二乙氧基苯乙酮、雙苄醚二甲基縮酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羥環己基苯基酮、苯乙醛酸甲酯、苯乙醛酸乙酯和2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮；硫化合物，例如單硫化

五、發明說明(10)

四甲硫胺甲醯基和二硫化四甲硫胺甲醯基；以及醯基磷氧化物，例如2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷氧化物。這些光聚合引發劑不管是單獨使用或混合使用均可。其中以二苯甲酮、苯偶姻異丙醚、苯乙醛酸甲酯和雙苯醯二甲基縮酮較佳。

成分(E)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底，是介於0.1-10份重之間，而以介於1-5份重之間較佳。如果成分(E)含量少於0.1份重，則所製成的塗層組成物將無法具備足夠的可硬化性。如果其含量高於10份重，則所製成的硬化薄膜會有著色方面的問題並且耐候性也會降低。

適用為成分(F)之受阻胺型光安定劑包括：雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)2-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)-2-正丁基丙二酸酯、琥珀酸二甲酯-1-(2-羥乙基)-4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶聚縮物、1-{2-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙醯氧基]乙基}-4-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙醯氧基]-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基、(混合1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基/十三基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、混合{1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基/ β , β , β' , β' -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷]二乙基}1,2,3,4-丁烷四羧酸酯和肆(2,2,6,6-

五、發明說明(11)

四甲基-4-六氫吡啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯。其中以雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯和雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯為特佳。

成分(F)之含量相對於成分(A)到(F)總共100份重之重量基底，是介於0.1-5份重之間，而以介於0.5-2份重之間較佳。如果成分(F)含量少於0.1份重，則所製成的塗層組成物將無法具備足夠的耐候性和耐久性。如果其含量高於5份重，則塗膜的硬化程度會不夠，而導致形成的硬化薄膜無論韌性、耐熱性和耐磨性都會降低。

本發明塗層組成物是由上述成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)組成。如有必要，可以再加入各種添加劑，例如有機溶劑、抗氧化劑、抗黃變劑、藍化劑、顏料、調平劑、防沫劑、增稠劑、抗沉降劑、抗靜電劑和防霧劑。有機溶劑應根據基質材料而定。例如，如果基質材料為聚碳酸酯，則應選用醇類溶劑(例如異丁醇)，酯類溶劑(例如乙酸正丁酯或二甘醇乙酸酯)和賽路蘇(cellosolve)溶劑(例如乙基賽路蘇)之混合物。有機溶劑之用量相對於100份重塗層組成物基底，是介於20-800份重之間。

本發明塗層組成物塗佈到基質之技術有很多種，例如刷式塗佈、噴霧塗佈、浸漬式塗佈、旋轉塗佈和簾狀塗佈。塗佈時最好能用有機溶劑幫助，因為如此則塗層組

五、發明說明(12)

成物之塗佈性質、塗膜之平滑性和均勻性以及硬化薄膜與基質間的附著性都將可以獲得改良。

本發明塗層組成物在塗佈到基質之後，即可以利用光化輻射曝照產生交聯而形成硬化薄膜。更明確的說，本發明塗層組成物塗佈到基質上形成厚度介於 $1-50\mu\text{m}$ 之間的塗層（以介於 $3-20\mu\text{m}$ 之間較佳），然後利用高壓汞蒸氣燈或金屬鹵化物燈曝照紫外光（波長範圍 $100-400\text{nm}$ ），直到光照能量達 $1000-5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止。曝照紫外線的氣氛可以在空氣中也可以在惰性氣體中（例如氮氣或氬氣）。

本發明塗層組成物可以用以改良由各種合成樹脂模製品組成的基質之表面性質。此類合成樹脂模製品包括由各種熱塑性和熱固性樹脂形成的合成樹脂模製品，其可以改良耐磨性、耐候性和當前甚為需要之其他性質。此類材料的特例包括：聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚（聚酯）碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、聚甲基丙烯酸醯亞胺樹脂和聚（丙烯酸二乙二醇碳酸酯）樹脂。其中聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂和聚甲基丙烯酸醯亞胺樹脂可以有效做為本發明塗層組成物之基質材料使用，因為其具備高透明度，並且可以符合優異耐磨性之需求。所謂“合成樹脂模製品”代表以這些樹脂所形成之各種模製品，包括板狀模

五、發明說明(13)

製品、薄膜狀模製品、各種射出成型模製品，等等。

本發明將藉著以下各例子及各比較例做更詳盡之說明，其中的份數是以重量為基準。在這些例子中製成的硬化薄膜依下述程序評估其性質。

(1) 硬化薄膜之外觀

當塗層組成物塗佈到基質上並且硬化之後，即利用肉眼評估製成的硬化薄膜之外觀。如果硬化薄膜之表面光滑並且透明，則評定為良好(○)；如果有部份濁化，則評定為普通(△)；如果已完全白化或濁化，則評定為不佳(×)。

(2) 耐磨性

將一片#000鋼絲絨黏附到直徑25mm之圓筒末端，使其與平行放置的樣品接觸，以1kg的荷重前後反覆移動50次。測量其擴散傳送程度(或濁度(haze))即可以評定其耐磨性。耐磨性的評定標準如下：

良好(○)：濁度增加程度在0-0.5的範圍內，實際上沒有看到刮痕。

普通(△)：濁度增加程度在0.5-3.0的範圍內，可看到些微刮痕。

不佳(×)：濁度增加程度大於3.0，可看到很多刮痕。

(3) 附著性

在硬化薄膜上以1mm的間隔做十字型切割直透到基質

五、發明說明(14)

表面，在硬化薄膜中劃成總共100個面積均為 1mm^2 的正方形。將一片賽路凡膠帶黏貼到表面上，然後快速剝開，計算基質上被扯掉的正方形數目。如果都正方形一個也沒有被扯掉，評定為良好(O)；扯掉正方形的數目如為1-50時，評定為普通(Δ)；扯掉正方形的數目如為51-100時，評定為不佳。

(4) 耐熱性

塗膜板樣品置放在 120°C 熱空氣乾燥烘箱中靜置24小時之後用肉眼觀察硬化薄膜外觀之變化。如果硬化薄膜之外觀沒有改變，則評為良好(O)；如果看到微小的裂痕，則評為普通(Δ)；如果裂痕遍佈硬化薄膜板整個表面，則評為不佳($\times$)。

(5) 耐候性

使用黑盤溫度(black panel temperature)為 $63\pm 3^\circ\text{C}$ 之日照碳耐候試驗計(sunshine carbon weatherometer, 型號WEL-SUN-HC-B; Suga Testing Machines Co., Ltd. 製造)，塗膜板樣品交替地先以水噴霧12分鐘，然後人工日照48分鐘，如此進行曝照試驗。經1000小時及2000小時曝照之後分別檢查硬化薄膜之外觀並試驗其附著性。

(a) 就褪色程度來看，如果硬化薄膜完全沒有褪色，則評為良好(O)；如果有些微黃變，則評為普通(Δ)；如果有顯著黃變，則評為不佳($\times$)。

五、發明說明 (15)

(b) 就裂痕及薄膜剝離程度來看，如果硬化薄膜沒有看到裂痕，也沒有剝離，則評為良好 (○)；如果有看到裂痕和 / 或看到薄膜剝離，則評為不佳 (×)。

例 1-6 和比較例 1-6

按表 1 和表 2 所示配方製備塗層組成物，然後利用噴霧塗佈方法在 3mm 厚聚碳酸酯樹脂板上 (General Electric Company 產品，商標名稱為 Lexan LS-II) 形成厚 $8\mu\text{m}$ 之硬化薄膜。利用加熱方法將有機溶劑急驟蒸發掉，然後在空氣中使用高壓汞蒸氣燈對塗層薄膜曝照紫外光，直到波長 340-380nm 的光之累積光照能量達 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止。製成的硬化薄膜之試驗結果示於表 1 及表 2 中。

例 7 和比較例 7

按表 1 和表 2 所示配方製備塗層組成物，然後利用噴霧塗佈方法在 3mm 厚聚碳酸酯樹脂板上 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 商標名稱為 Acripet VH) 形成厚 $8\mu\text{m}$ 之硬化薄膜。利用加熱方法將有機溶劑急驟蒸發掉，然後在空氣中用高壓汞蒸氣燈對塗層薄膜曝照紫外光，直到波長 340-380nm 的光之累積光照能量達 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止。製成的硬化薄膜之試驗結果示於表 1 及表 2 中。

例 8 和比較例 8

按表 1 和表 2 所示配方製備塗層組成物，然後利用噴霧塗佈方法在 3mm 厚聚碳酸酯樹脂板上 (Mitsubishi

五、發明說明(16)

Rayon Co., Ltd. 商標名為 PMI) 形成厚 $8\mu\text{m}$ 之硬化薄膜。利用加熱方法將有機溶劑急驟蒸發掉，然後在空氣中用高壓汞蒸氣燈對塗層薄膜曝照紫外光，直到波長 $340\text{--}380\text{nm}$ 的光之累積光照能量達 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止。製成的硬化薄膜之試驗結果示於表 1 及表 2 中。

表 1 和表 2 中縮寫符號意義如下：

- DPPA: 二異戊四醇五丙烯酸酯
- TAIC: 三(2-丙烯酸酯氧乙基)異三聚氰酸酯
- UA1: 以 3 莫耳雙(4-異氰酸根環己基)甲烷，2 莫耳壬基丁二醇和 2 莫耳丙烯酸 2-羥乙酯合成製得之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯，分子量為 2500。
- UA2: 以 2 莫耳異佛爾酮二異氰酸酯，1 莫耳 2,2'-(羥乙基氧苯基)丙烷和 2 莫耳丙烯酸 2-羥丙酯合成製得之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯，分子量為 2200。
- TMPTA: 三甲醇丙烷三丙烯酸酯
- BIP: 苯偶姻異丙醚
- BPN: 二苯甲酮
- MPG: 苯乙醛酸甲酯
- HBPB: 2-(2-羥基-5-第三丁基苯基)苯并三氮唑
- HOBP: 2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮
- DHBP: 2,4-二羥基二苯甲酮
- BPMS: 雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯

五、發明說明(17)

BTMS: 雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯

PC: 聚碳酸酯

PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯

PMI: 聚甲基丙烯酸亞胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

表 1

		例 1	例 2	例 3	例 4
塗層 組成物	基質材料	PC	PC	PC	PC
	成分(A) (份重)	DPPA 40	DPPA 58	DPPA 35	DPPA 32
	成分(B) (份重)	UA1 24	UA1 18	UA1 45	UA1 10
	成分(C) (份重)	TAIC 23	TAIC 10	TAIC 7	TAIC 45
	成分(D) (份重)	HBPB 9	HBPB 10	HBPB 9.5	DHBP 9.5
	成分(E) (份重)	BNP 3	BNP 3	BNP 3	BNP 3
	成分(F) (份重)	BTMS 1	BPMS 1	BTMS 0.5	BPMS 0.5
	(合計)	100	100	100	100
有溶 劑	異丁醇	140	140	140	140
	乙酸正丁酯	50	50	50	50
	丁基賽珞絲	20	20	20	20
	賽珞絲乙酸酯	10	10	10	10
	(合計)	220	220	220	220
最性 初能	(總計)	320	320	320	320
	1)外觀	○	○	○	○
	2)耐磨性	○	○	○	○
	3)附著性	○	○	○	○
	4)耐熱性	○	○	○	○
耐候性	1000 小時	a)外觀	○	○	○
		b)裂痕	○	○	○
		c)附著性	○	○	○
	2000 小時	a)外觀	○	○	○
		b)裂痕	○	○	○
		c)附著性	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

表 1(續)

		例 5	例 6	例 7	例 8
塗層組成物	基質材料	PC	PC	PMMA	PMI
	成分(A) (份重)	DPPA 45	DPPA 42	DPPA 42	DPPA 42
	成分(B) (份重)	UA2 17	UA1 24	UA1 26	UA1 24
	成分(C) (份重)	TAIC 25	TAIC 23	TAIC 26	TAIC 24
	成分(D) (份重)	HBPB 9	HBPB(4) DHPB(3.5)	HBPB 1	HBPB 5
	成分(E) (份重)	MPG 3	BNP(1) MPG(2)	BNP 3	BNP 3
	成分(F) (份重)	BTMS 1	BJMS 0.5	BTMS 2	BJMS 2
	(合計)	100	100	100	100
有溶劑	異丁醇	140	140	140	140
	乙酸正丁酯	50	50	50	50
	丁基賽路蘇	20	20	20	20
	賽路蘇乙酸酯	10	10	10	10
	(合計)	220	220	220	220
最性初能	(總計)	320	320	320	320
	1)外觀	○	○	○	○
	2)耐磨性	○	○	○	○
	3)附著性	○	○	○	○
	4)耐熱性	○	○	○	○
耐候性	1000 小時	a)外觀	○	○	○
		b)裂痕	○	○	○
		c)附著性	○	○	○
	2000 小時	a)外觀	○	○	○
		b)裂痕	○	○	○
		c)附著性	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
塗層 組成物	基質材料	PC	PC	PC	PC
	成分(A) (份重)	DPPA 5	DPPA 4	DPPA 5	DPPA 42
	成分(B) (份重)	UA1 37	—	UA1 32	UA1 24
	成分(C) (份重)	TAIC 45	TAIC 42	—	TMPTA 23
	成分(D) (份重)	HBPB 9	HBPB 9	HBPB 9	HBPB(4) DHBP(4)
	成分(E) (份重)	BNP 3	BNP 3	BNP 3	BNP(1) MPG(2)
	成分(F) (份重)	BTMS 1	BTMS 1	BTMS 1	—
	(合計)	100	100	100	100
有溶 劑	異丁醇	140	140	140	140
	乙酸正丁酯	50	50	50	50
	丁基賽路蘇	20	20	20	20
	賽路蘇乙酸酯	10	10	10	10
	(合計)	220	220	220	220
	(總計)	320	320	320	320
最性 初能	1)外觀	○	○	○	○
	2)耐磨性	×	○	△	○
	3)附著性	○	△	○	○
	4)耐熱性	○	×	×	○
耐候性	1000 小時	a)外觀	○	○	○
		b)裂痕	○	△	△
		c)附著性	○	△	○
	2000 小時	a)外觀	○	△	△
		b)裂痕	○	×	×
		c)附著性	○	×	×

五、發明說明(21)

表 2(續)

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
塗層組成物	基質材料	PC	PC	PMMA	PMI
	成分(A) (份重)	DPPA 44	DPPA 28	DPPA 42	DPPA 42
	成分(B) (份重)	UA1 26	UA1 17	UA1 27	UA1 25
	成分(C) (份重)	TAIC 25	TAIC 17	TAIC 27	TAIC 25
	成分(D) (份重)	HBPB 1	HBPB 35	HBPB 1	HBPB 5
	成分(E) (份重)	BNP 3	BNP 3	BNP 3	BNP 3
	成分(F) (份重)	BTMS 1	—	—	—
	(合計)	100	100	100	100
有溶劑	異丁醇	140	140	140	140
	乙酸正丁酯	50	50	50	50
	丁基賽路蘇	20	20	20	20
	賽路蘇乙酸酯	10	10	10	10
	(合計)	220	220	220	220
最性初能	(總計)	320	320	320	320
	1)外觀	○	×	○	○
	2)耐磨性	○	○	○	○
	3)附著性	○	△	○	○
	4)耐熱性	○	×	○	○
耐候性	1000 小時	a)外觀	△	×	○
		b)裂痕	×	×	△
		c)附著性	×	×	×
	2000 小時	a)外觀	×	×	△
		b)裂痕	×	×	×
		c)附著性	×	×	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：塗層組成物)

本發明提出一種塗層組成物，其組成包括：(A) 10-70份重的單或聚異戊四醇之聚(甲基)丙烯酸酯，(B) 5-50份重在其分子中至少具有兩個不飽和雙鍵之胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯，(C) 5-50份重的聚[(甲基)丙烯酸酯氧烷基](異)三聚氰酸酯，(D) 2-30份重的紫外線吸收劑，(E) 0.1-10份重的光聚合引發劑，以及(F) 0.1-5份重的受阻胺型光安定劑，規定成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)之總量為100份重。此塗層組成物所形成的交聯及硬化薄膜具備極佳的耐磨性、表面光滑性、耐熱性、耐化學性、耐久性、耐候性以及對基質表面之附著性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

附註：本案已向 日本 國(地區) 申請專利，申請日期：
1991年11月21日 特願平3-306260號

案號：

四、英文發明摘要(發明之名稱:Coating Composition)

Disclosed is a coating composition comprising (A) 10 to 70 parts by weight of a poly(meth)acrylate of mono- or poly(pentaerythritol), (B) 5 to 50 parts by weight of a urethane poly(meth)acrylate having at least two unsaturated double bonds in the molecule, (C) 5 to 50 parts by weight of a poly[(meth)acryloyloxyalkyl] (iso)cyanurate, (D) 2 to 30 parts by weight of an ultraviolet absorber, (E) 0.1 to 10 parts by weight of a photopolymerization initiator, and (F) 0.1 to 5 parts by weight of a hindered amine type light stabilizer, provided that the combined amount of components (A) to (F) is 100 parts by weight. This coating composition can form a crosslinked and cured film having excellent abrasion resistance, surface smoothness, thermal resistance, chemical resistance, durability, weather resistance and adhesion to the substrate.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

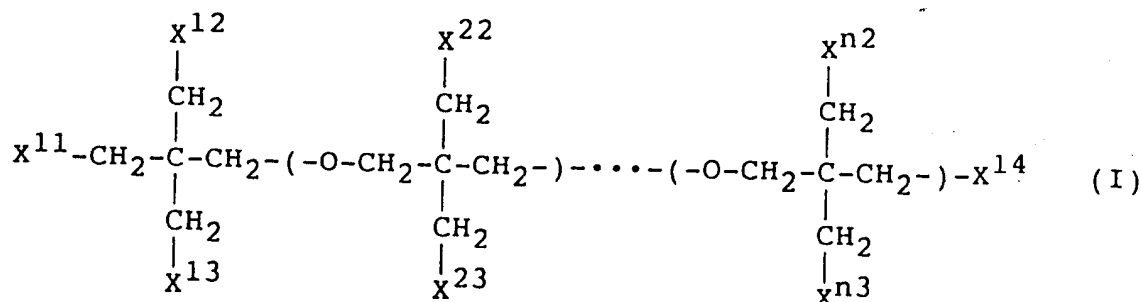
訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種塗層組成物，其組成包括：

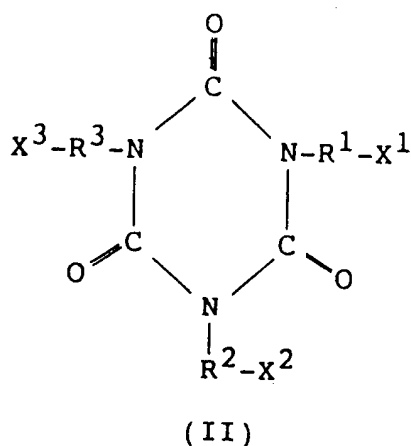
(A) 10-70 份重至少一由以下通式所示的單或聚異戊四醇之聚(甲基)丙烯酸酯中選出之單體：



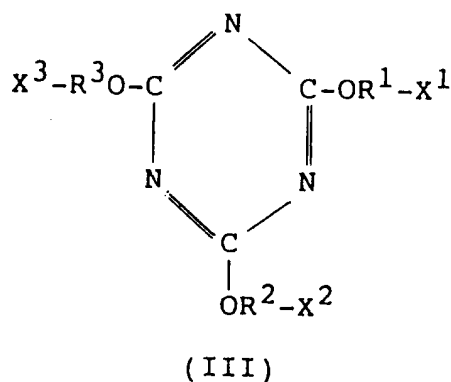
其中， X^{11} ， X^{12} ， X^{13} ， X^{22} ， X^{23} ， $\dots$ ， X^{n2} ， X^{n3} 和 X^{14} 中至少有三個為 $CH_2=CR-COO-$ 基，其餘為 $-OH$ 基， n 為整數1-5， R 為氫原子或甲基，

(B) 5-50份重至少一在其分子中至少具有兩個自由基聚合性不飽和雙鍵之胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯，

(C) 5-50份重如以下通式所示之聚[(甲基)丙烯醯氧烷基](異)三聚氰酸酯，



或



六、申請專利範圍

其中， X^1 ， X^2 和 X^3 代表丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氫原子或烷基，並且其中至少需有兩個為(甲基)丙烯醯基，至於 R^1 ， R^2 和 R^3 則代表含 1-4 個碳原子的單鍵或氧亞烴基，

(D) 2-30 份重的紫外線吸收劑，

(E) 0.1-10 份重的光聚合引發劑，以及

(F) 0.1-5 份重的受阻胺型光安定劑，

規定成分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 和 (F) 之總量為 100 份重。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塗層組成物，其中，通式

(I) 所示單體為二異戊四醇四丙烯酸酯，二異戊四醇五丙烯酸酯，或二異戊四醇六丙烯酸酯。

3. 如申請專利範圍第 1 項之塗層組成物，其中胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯 (B) 為含羥基的(甲基)丙烯酸酯與聚異氰酸鹽之反應產物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之塗層組成物，其中用以合成胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯 (B) 之聚異氰酸鹽為六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯或 1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷。

5. 如申請專利範圍第 3 項之塗層組成物，其中用以合成胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯 (B) 之含羥基的(甲基)丙烯酸酯為丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙

六、申請專利範圍

酯、丙烯酸 2-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 4-羥丁酯或甲基丙烯酸 4-羥丁酯。

6. 如申請專利範圍第 3 項之塗層組成物，其中胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)之分子量介於 1000-5000 之間。
7. 如申請專利範圍第 1 項之塗層組成物，其中胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)為將含羥基的(甲基)丙烯酸酯加到聚醇與聚異氰酸鹽的加成物中之後製得的反應產物。
8. 如申請專利範圍第 7 項之塗層組成物，其中用以合成胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)之聚異氰酸鹽為六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯或 1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷。
9. 如申請專利範圍第 7 項之塗層組成物，其中用以合成胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)之聚醇為乙二醇、丙二醇、丁二醇或聚醚聚醇。
10. 如申請專利範圍第 7 項之塗層組成物，其中用以合成胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)之含羥基的(甲基)丙烯酸酯為丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 4-羥丁酯或甲基丙烯酸 4-羥丁酯。
11. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項之塗層組成物，其

六、申請專利範圍

中胺基甲酸乙酯聚(甲基)丙烯酸酯(B)之分子量介於1000-5000之間。

12. 如申請專利範圍第1項之塗層組成物，其中，通式(Ⅱ)或(Ⅲ)所示單體為異三聚氰酸雙(2-丙烯醯氧乙基)羥乙酯或三(2-丙烯醯氧乙基)異三聚氰酸酯。
13. 如申請專利範圍第1項之塗層組成物，其中紫外線吸收劑(D)為2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-(2-羥基-5-第三丁基苯基)苯并三氮唑或2-(2-羥基-5-辛基苯基)苯并三氮唑。
14. 如申請專利範圍第1項之塗層組成物，其中光聚合引發劑(E)為二苯甲酮、苯偶姻異丙醚、苯乙醛酸甲酯或雙苄醯二甲基縮酮。
15. 如申請專利範圍第1項之塗層組成物，其中受阻胺型光安定劑(F)為雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯或雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯。
16. 一種耐磨性合成樹脂模製品，其至少有一個表面塗佈如申請專利範圍第1項之塗層組成物。
17. 如申請專利範圍第16項之耐磨性合成樹脂模製品，其中用以形成此合成樹脂模製品之材料選自：聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂和聚甲基丙烯酸亞胺樹脂。
18. 如申請專利範圍第16項之耐磨性合成樹脂模製品，其中該合成樹脂模製品為透明的。