

發明專利說明書

PD1073227

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096142455

※申請日期：96.11.9

※IPC 分類：

C08F 220/10 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

活性能量線硬化型水性樹脂組成物、活性能量線硬化型塗料、
及硬化塗膜之形成方法

AN ACTINIC RAY CURABLE AQUEOUS RESIN COMPOSITION, AN ACTINIC RAY
CURABLE COATING, AND CURABLE COATING FILM FORMING METHOD

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

大日本油墨化學工業股份有限公司(大日本インキ化学工業株式会社)
DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文)

小江紘司/OE, KOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58 號
35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 伊藤正廣(伊藤正広)/ITOU, MASAHIRO
2. 谷本洋一/TANIMOTO, YOUICHI

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006 年 11 月 9 日 特願 2006-303891

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

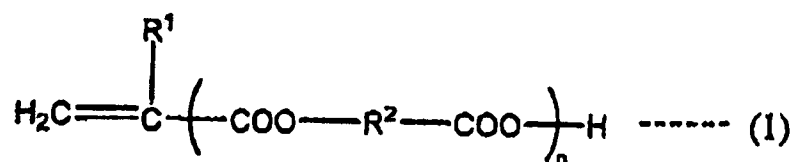
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

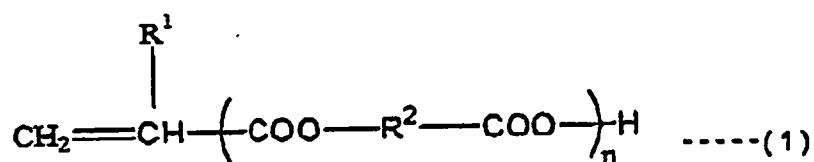
本發明的目的係提供一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其外觀良好、且能夠得到耐磨耗性、耐水性優良的硬化塗膜，又，硬化前的儲存安定性亦優良。爲了達成該目的，本發明提供一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物，係在使用 2～15 重量%下述通式(1)所示聚合性單體、及 55～70 重量%甲基丙烯酸甲酯來得到含有 1.3～2.7 毫莫耳/克被中和的羧基之丙烯酸樹脂(A)、溶解或分散於水中而成爲樹脂溶液，並在該樹脂溶液中使含有 8.6～10.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物(B)分散而構成，且丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比 [(B)/(A)] 以重量換算爲 1.5～6。



(R^1 係氫原子或甲基， R^2 係碳原子數 2～8 的伸烷基， n 係 1～10 的整數)

六、英文發明摘要：

The object of present invention is to provide an actinic ray curable aqueous resin composition with well storage stability before curing and produces curable coating film having good appearance, well wearing resistance, and well water resistance. In order to achieve the object, provided an actinic ray curable aqueous resin composition, which is obtained by disperse a composition (B), which contains 8.6-10.5 mmol/g of polymerise unsaturated double bond, in a resin solution, wherein the resin solution is formed by using 2-15 wt. % of polymerise monomer of formula (1) and 55-70 wt. % of methylmethane acrylate to obtain 1.3-2.7mmol/g of acryl resin (A) with neutralized carboxyl group, then dissolved or dispersed in water. The containing ratio of acryl resin (A) and composition (B) is 1.5-6 based on weight.



(R₁ is hydrogen atom or methyl, R₂ is 2-8 carbon atoms of alkylene, and R is 1-10 of integer.)

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物、含有該組成物之活性能量線硬化型塗料、及使用該塗料的硬化塗膜之形成方法及配置有塗料的硬化塗膜之物品，該活性能量線硬化型水性樹脂組成物係使用於塑膠、薄膜等塗布劑，其儲存安定性優良，又，其硬化塗膜的外觀良好、且耐磨耗性及耐水性優良。

【先前技術】

活性能量線硬化型組成物對塗飾基材的熱經歷較少、且具有塗膜硬度或擦傷性優良的特點，所以被使用作為家電製品、行動電話等的塑膠基材用硬塗劑。此種活性能量線硬化型組成物可舉出例如含有具有聚合性不飽和雙鍵的聚合物(例如，丙烯酸丙烯酸酯等)或實質上未具有聚合性不飽和雙鍵的聚合物(例如，丙烯酸酯等)、聚合性單體與有機溶劑(作為稀釋劑)之活性能量線硬化型樹脂組成物(非水系的活性能量線硬化型組成物)等。將該活性能量線硬化型樹脂組成物使用作為例如噴霧塗飾用的活性能量線硬化型塗料時，以該塗料的重量作為基準時，前述有機溶劑係大量地含有 50～90 重量%。因此，使用含有該樹脂組成物之活性能量線硬化型塗料在塑膠等基材表面形成硬化塗膜時，由於該塗料中的有機溶劑揮發，會有使作業環境變差的問題。又，該揮發的有機溶劑亦成為大氣污染的原因。

因此，正研討含有水作為稀釋劑之活性能量線硬化型水性組成物。具體上，例如有揭示一種水性感光性塗料組成物(例如，參照專利文獻 1)，係在平均粒徑為 10~100 奈米的水性樹脂分散體(1)，調配在分子內至少具有一個以上的碳-碳雙鍵之感光性低聚物(2)、及在分子內至少具有一個以上的碳-碳雙鍵之感光性單體(3)而成。具體上，例如專利文獻 1 的實施例 1 揭示一種感光性塗料組成物，係在 100 重量份丙烯酸系微粒子乳液[例如，東洋 INK 製造(股)製的 NANOCRYL BCX-2914 等]，含有 2.3 重量份水溶性胺基甲酸酯、及 2.3 重量份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯而構成。

又，亦有揭示一種乳化狀態的紫外線硬化型水性塗料組成物(例如，參照專利文獻 2)，係含有含(甲基)丙烯酸鹽基水溶性樹脂(A)、多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(B)、及光聚合引發劑。具體上，可舉出例如將含有羧基之丙烯酸樹脂(以甲基丙烯酸甲酯作為必要成分而得到)的羧基中和而得到的水分散性丙烯酸樹脂及丙烯酸胺基甲酸酯低聚物分散在水中而構成之乳液。

但是，前述專利文獻 1 所使用的丙烯酸系微粒子乳液，其將三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等疏水性聚合性單體分散的能力(分散力)或安定性不充分。因此，使用該丙烯酸微粒子來得到活性能量線硬化型樹脂組成物，為了提高耐磨耗性、耐水性，係藉由並用有效的疏水性聚合性單體、水溶性丙烯酸胺基甲酸酯或自乳化性丙烯酸胺基甲酸酯，使水溶性丙烯酸胺基甲酸酯或自乳化性丙烯酸胺基甲酸酯

補充該丙烯酸系微粒子乳液的分散力或安定性，來使疏水性的聚合性單體分散在水中。因此期待提升耐磨耗性、耐水性之效果的疏水性的聚合性單體無法充分地發揮，所以使用專利文獻 1 的水性感光性塗料組成物所得到的硬化塗膜之耐磨耗性、耐水性不充分。

又，前述專利文獻 2 所揭示的紫外線硬化型水性塗料組成物，係使用疏水性的丙烯酸胺基甲酸酯低聚物作為多官能(甲基)丙烯酸酯，藉此來謀求改良硬化塗膜的耐擦傷性、耐水性。但是，即便該紫外線硬化型水性塗料組成物使用的含(甲基)丙烯醯基之水溶性樹脂(A)，亦無法具有能夠使疏水性的丙烯酸胺基甲酸酯低聚物分散在水中之充分的分散力，在水中即便欲使多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(B)分散在前述含(甲基)丙烯醯基之水溶性樹脂(A)中，會有無法良好地分散、或是多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(B)的一部分會立刻分離掉之問題。因此，在硬化塗膜容易產生收縮斑或橘皮樣皺紋(orange peel)等缺陷。又，該紫外線硬化型水性塗料組成物之儲存安定性亦不充分。

[專利文獻 1] 特開平 9-302266 號公報

[專利文獻 2] 特開 2004-010779 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明的課題係提供一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物、含有該組成之活性能量線硬化型塗料、及使用該塗料的硬化塗膜之形成方法及配置有塗料的硬化塗膜之物

品，該活性能量線硬化型水性樹脂組成物係使用於塑膠、薄膜等的塗布劑，其儲存安定性優良，又，其硬化塗膜的外觀良好、且耐磨耗性及耐水性優良。

[解決課題之手段]

本發明者進行專心研討，結果發現了以下的見識。

(1)以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 2～15 重量 % 自由基聚合性單體 (含有碳原子數 2～8 的伸烷基、且在該伸烷基的末端加添有羧基)、及以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55～70 重量 % (甲基)丙烯酸甲酯而得到，且含有 1.3～2.7 毫莫耳 / 克被中和的羧基之丙烯酸樹脂 (親水性丙烯酸樹脂)，其使疏水性的聚合性單體分散之分散力強，在大幅度減少有機溶劑的水中，連疏水性的聚合性單體都能夠使其良好地分散。

(2)前述活性能量線硬化型水性樹脂組成物藉由親水性丙烯酸樹脂的強而有力的分散力，即便聚合性單體係使用疏水性的聚合性單體時，亦能夠長期間安定地分散。結果使該活性能量線硬化型水性樹脂組成物具有良好的儲存安定性。

(3)如前述，前述丙烯酸樹脂能夠使疏水性的聚合性單體分散。因此，藉由使用含有此等之活性能量線硬化型水性塗料，能夠得到不容易產生收縮斑或橘皮樣皺紋之硬化塗膜。

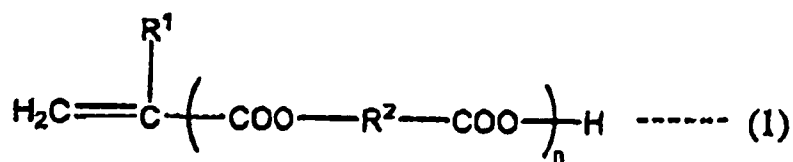
(4)而且，使用前述活性能量線硬化型塗料所得到的硬化塗膜具有優良的耐磨耗性、耐水性。

(5)將前述活性能量線硬化型塗料塗布在基材表面後，藉由照射活性能量線來使所塗布的活性能量線硬化型塗料硬化，能夠容易地得到耐擦傷性、耐水性優良的硬化塗膜。

(6)在表面配置前述活性能量線硬化型塗料的硬化塗膜的表面而構成的物品，因為其表面係被無收縮斑或橘皮樣皺紋的硬化塗膜所覆蓋，外觀美麗。又，因為係具有耐擦傷性、耐水性的硬化塗膜，能夠提升物品的耐久性。因此，能夠提高物品的價值。又，將該活性能量線硬化型塗料使用作為中間塗層的塗料時，亦能夠藉由具有耐擦傷性、耐水性的中間塗層來提升物品的耐久性。

本發明係基於上述的見識而完成。

亦即，本發明提供一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其特徵係以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 2～15 重量%下述通式(1)所示的自由基聚合性單體、及以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55～70 重量%甲基丙烯酸甲酯而得到，且含有 1.3～2.7 毫莫耳/克被中和的羧基之丙烯酸樹脂(A)溶解於水中而成為樹脂溶液樹脂溶液中或使該丙烯酸樹脂(A)分散於水中而成的樹脂分散液中，使含有 8.6～10.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物(B)分散而構成，其中該丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比 $[(B)/(A)]$ 以重量換算為 1.5～6。



(R^1 係氫原子或甲基， R^2 係碳原子數 2~8 的伸烷基， n 係 1~10 的整數)

又，本發明提供一種活性能量線硬化型塗料，其特徵係含有前述活性能量線硬化型水性樹脂組成物。

又，本發明提供一種硬化塗膜的形成方法，其特徵係在基材塗布前述活性能量線硬化型塗料後，照射活性能量線來使所塗布的活性能量線硬化型塗料硬化。

而且，本發明提供一種物品，其特徵係配置前述活性能量線硬化型塗料的硬化塗膜而構成。

[發明之效果]

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物具有優良的儲存安定性，又，其硬化塗膜的外觀良好、且耐磨耗性、耐水性優良。又，藉由使用本發明的活性能量線硬化型塗料，能夠得到硬化塗膜的外觀良好、且耐磨耗性、耐水性優良的硬化塗膜。又，本發明的硬化塗膜之外觀良好、且能夠容易地得到耐磨耗性、耐水性優良的硬化塗膜。而且，本發明的物品具有耐磨耗性、耐水性優良的硬化塗膜。

【實施方式】

本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係前述通式(1)所示的自由基聚合性單體以樹脂形成成分的重量作為基準能夠使

用 2~15 重量%，甲基丙烯酸甲酯以樹脂形成成分的重量作為基準能夠使用 55~70 重量%，且含有 1.3~2.7 毫莫耳/克被中和的羧基。通式(1)所示的自由基聚合性單體的使用量以樹脂形成成分的重量作為基準係使用小於 2 重量%的丙烯酸樹脂時，因為分散安定性不充分會產生沈澱物或分離等問題，而成為儲存安定性不充分的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，乃是不佳。通式(1)所示的自由基聚合性單體以樹脂形成成分的重量作為基準係使用大於 15 重量%的丙烯酸樹脂時，因為會成為只能夠得到柔軟且耐磨耗性不充分的硬化塗膜之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，乃是不佳。本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係前述通式(1)所示的自由基聚合性單體以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 3~10 重量%時所得到的丙烯酸樹脂，因為成為儲存安定性良好的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，乃是較佳。

又，以樹脂形成成分的重量作為基準時使用甲基丙烯酸甲酯少於 55 重量%之丙烯酸樹脂時，因為分散安定性不充分會產生沈澱物或分離等問題，而成為儲存安定性不充分的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，乃是不佳。以樹脂形成成分的重量作為基準時使用甲基丙烯酸甲酯的使用量大於 70 重量%之丙烯酸樹脂時，因為丙烯酸樹脂的流動性下降且調平性下降，導致產生塗膜外觀變差，所得到的丙烯酸樹脂黏度變為非常高，而成為處理困難的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，乃是不佳。本發明所使用的丙

烯酸樹脂(A)係甲基丙烯酸甲酯以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55~65 重量%時所得到的丙烯酸樹脂，因為成為儲存安定性良好的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，且所得到的硬化塗膜的外觀及基材黏附性優良，乃是較佳。

又，本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係以 1.3~2.7 毫莫耳/克的範圍含有被中和的羧基。使用被中和的羧基的含量小於 1.3 毫莫耳/克之丙烯酸樹脂時，導致本發明的活性能量線硬化型樹脂組成物或是活性能量線硬化型塗料的儲存安定性不充分，乃是不佳。使用被中和的羧基的含量大於 2.7 毫莫耳/克之丙烯酸樹脂時，導致本發明的活性能量線硬化型樹脂組成物或是活性能量線硬化型塗料的耐水性降低，乃是不佳。本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係以 1.5~2.2 毫莫耳/克的範圍含有被中和的羧基之丙烯酸樹脂時，因為成為保存安定性優良的活性能量線硬化型樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料、且能夠得到耐水性優良的硬化塗膜，乃是較佳，以 1.6~2.2 毫莫耳/克的範圍含有被中和的羧基之丙烯酸樹脂為更佳。

前述被中和的羧基的含量(莫耳量)係以與從中和所使用的鹼性化合物的胺價所算出的鹼性化合物的莫耳量相同(同莫耳量)的方式來求得。在此，中和所使用的鹼性化合物的胺價係將 1.0 克鹼性化合物試料溶解於 5 毫升四氫呋喃，並使用溴酚藍作為指示劑且使 0.5 莫耳/升鹽酸溶液進行中和滴定來求得。

在本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係例如能夠藉由以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 2~15 重量%前述通式(1)所示聚合性單體、及以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55~70 重量%甲基丙烯酸甲酯而得到，且合成含有羧基之丙烯酸樹脂(a)後，使用鹼性化合物將丙烯酸樹脂(a)中的羧基中和而得到。

在本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係以 1.3~2.7 毫莫耳/克的範圍含有前述被中和的羧基。得到此種丙烯酸樹脂(A)，係例如能夠藉由使用以 1.3~2.7 毫莫耳/克的範圍含有羧基的丙烯酸樹脂作為丙烯酸樹脂(a)，並將該丙烯酸樹脂(a)的羧基全部使用鹼性化合物加以中和之方法(中和率100%)、或是含有 2.7 毫莫耳/克以上含有羧基的丙烯酸樹脂作為丙烯酸樹脂(a)，並將該丙烯酸樹脂(a)的羧基的一部分使用鹼性化合物加以中和之方法來得到。使用鹼性化合物中和該羧基的一部分中和之方法的具體例，可舉出例如將酸價 100 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂(a)的羧基的一部分、例如 85%加以中和，以使在該樹脂中被中和的羧基的含量成為 1.5 毫莫耳/克的方式來調製，或是將酸價 90 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂(a)中的羧基全部加以中和，以使在該樹脂中被中和的羧基的含量成為 1.6 毫莫耳/克的方式等來調製。

在本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)係使用以 1.3~2.7 毫莫耳/克的範圍含有羧基之丙烯酸樹脂，並將該樹脂的羧基全部中和而得到的丙烯酸樹脂，因為能夠得到儲存安定

性優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，乃是較佳。因此，調製本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)時所使用的丙烯酸樹脂(a)亦是以 1.3~2.7 毫莫耳/克的範圍含有羧基之丙烯酸樹脂為佳。又，丙烯酸樹脂(a)係以酸價 75~150 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂為佳。

在本發明，含有羧基之丙烯酸樹脂(a)等的酸價能夠藉由將 1.0 克樹脂試料溶解於 1.5 毫升與 3.5 毫升的甲醇的混合溶液，並使用酚酞作為指示劑且使用 0.1 毫莫耳/升的氫氧化鉀/乙醇溶液進行中和滴定來求得。

含有羧基之丙烯酸樹脂(a)例如能夠藉由使用以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 2~15 重量%前述通式(1)所示自由基聚合性單體、及以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55~70 重量%甲基丙烯酸甲酯、及含有羧基之乙烯性不飽和單體作為必要成分，而且按照必要混合其他的聚合性單體而成的混合物，並在溶劑中且聚合引發劑的存在下使該混合物進行自由基聚合反應之溶液聚合法等來合成。該反應係在常壓下、高壓下進行都可以，又，調整分子量係例如可以藉由調整聚合引發劑的添加量來進行。

前述通式(1)所示之自由基聚合性單體可舉出例如 ϵ -羧基聚己內酯(甲基)丙烯酸酯等。具體上，可舉出例如 ϵ -羧基聚丙烯酸己內酯、 ϵ -羧基聚甲基丙烯酸己內酯等。其中，就市場能夠穩定地供給、容易取得而言，以 ϵ -羧基聚丙烯酸己內酯為佳。

前述 ϵ -羧基聚(甲基)丙烯酸己內酯例如藉由在酸觸媒

的存在下混合、攪拌(甲基)丙烯酸及 ϵ -己內酯，並在 40～150℃ 使其反應而得到。

前述酸觸媒可舉出例如對甲苯磺酸、苯磺酸、氯化鋁、氯化錫等。相對於 100 重量份(甲基)丙烯酸，酸觸媒以在 1～20 重量份的範圍使用為佳。

前述含有羧基之乙烯性不飽和單體可舉出例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基六氫酞酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基戊二酸酯；順丁烯二酸(酐)、反丁烯二酸、伊康酸(酐)之二羧酸及其酐；一甲基順丁烯二酸、一乙基順丁烯二酸、一丁基順丁烯二酸、一辛基順丁烯二酸、一甲基反丁烯二酸、一乙基反丁烯二酸、一丁基反丁烯二酸、一辛基反丁烯二酸、一甲基伊康酸、一乙基伊康酸、一丁基伊康酸、及一辛基伊康酸等的二羧酸的一烷基酯等。含有羧基之乙烯性不飽和單體以丙烯酸、甲基丙烯酸等的(甲基)丙烯酸為佳。含有羧基之乙烯性不飽和單體可單獨使用 1 種，亦可並合使用 2 種以上。在含有羧基之乙烯性不飽和單體之中，因為能夠得到低黏度且分散性優良的丙烯酸樹脂(A)，以丙烯酸為佳。以樹脂形成成分的重量作為基準時丙烯酸、甲基丙烯酸等的(甲基)丙烯酸的使用量以 10～15 重量%為佳。

前述其他的乙烯性不飽和單體可舉出例如丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(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、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸二十二烷酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苈酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、及(甲基)丙烯酸環烷酯等的(甲基)丙烯酸烷酯；

(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、及(甲基)丙烯酸羥基丁酯等的(甲基)丙烯酸羥基烷酯或是對此等單體加添 ϵ -己內酯或 γ -戊內酯等的內酯類而成的加成物等含有羧基之乙烯性不飽和單體；

苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的芳香族乙烯基化合物；

2-甲氧基(甲基)丙烯酸乙酯、4-甲氧基(甲基)丙烯酸丁酯等的 ω -烷氧基(甲基)丙烯酸烷酯；N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺等含有第 3 級胺基之乙烯系單體類；甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸等的具有聚氧化烯結構之乙烯系單體；如正羥甲基(甲基)丙烯醯胺、正甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、正乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、正丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、及異丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺等的烷氧基甲基(甲基)丙烯醯胺；

(甲基)丙烯酸正甲基胺基乙酯等的含有二級胺基之乙烯系單體；乙醯乙酸乙烯酯、2-乙醯乙醯氧基(甲基)丙烯酸乙酯等具有活性亞甲基之乙烯系單體；乙烯基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等具有加水分解性矽烷基之乙烯系單體；

(甲基)丙烯酸三甲基矽烷酯等含有矽烷酯基之乙烯系單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸甲基環氧丙酯、3,4-環氧基(甲基)丙烯酸環己酯、環氧丙基乙烯基醚、烯丙基環氧丙基醚等含有環氧基之乙烯系單體；異氰酸異丙酯(2-isocyanatopropane)、2-異氰酸乙基乙烯基醚、2-異氰酸乙基甲基丙烯酸酯、間異丙烯基- α 、 α -二甲基苄基異氰酸酯等含異氰酸酯基之乙烯系單體等。此等可單獨使用，亦可並合使用2種以上。

因為能夠緩和硬化收縮而得到基材黏附性優良的硬化塗膜，本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)以未具有聚合性不飽和鍵之丙烯酸樹脂為佳。調製前述通式(1)所示自由基聚合性單體、甲基丙烯酸甲酯、含有羧基之乙烯性不飽和單體及其他的聚合性單體作為原料時，為了調製未具有聚合性不飽和鍵的丙烯酸樹脂，例如能夠藉由使用含有一個乙烯性不飽和單體的單體作為含有羧基乙烯性不飽和單體及其他的聚合性單體而得到。

因為能夠得到黏附性優良、且外觀亦良好的硬化塗膜之活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)以在側鏈具有烷基之丙烯酸樹脂為佳。因為能夠得黏附性優良、且外觀亦良好的硬化塗膜，且能夠得到保存性亦優良之活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，前述烷基中，以碳原子數2~8的烷基可舉出例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、及2-

乙基己基等。

爲了得到在側鏈具有烷基的丙烯酸樹脂作爲丙烯酸樹脂(A)，例如能夠藉由在合成丙烯酸樹脂(a)時並用具有烷基的乙烯性不飽和單體而得到。具有烷基的乙烯性不飽和單體可舉出前述(甲基)丙烯酸烷酯類等。在合成丙烯酸樹脂(a)時所使用具有烷基的乙烯性不飽和單體的使用量，係以樹脂形成成分的重量作爲基準時爲 1~25 重量%，因爲能夠得到儲存安定性優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，且所得到的硬化塗膜與基材的黏附性亦良好、外觀亦優良，乃是較佳，以 3~20 重量%爲更佳。具有烷基的乙烯性不飽和單體之中，因爲能夠得到儲存安定性更優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，以(甲基)丙烯酸正丁酯爲佳。

本發明所使用的丙烯酸樹脂(A)之中，其中尤其以具有羥基之丙烯酸樹脂爲佳，且爲了能夠得到儲存安定性優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料。具有羥基之丙烯酸樹脂之中，以羥基價爲 15~100 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂爲佳，以羥基價爲 25~65 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂爲更佳。

在丙烯酸樹脂(A)之中，具有羥基的丙烯酸樹脂例如前述丙烯酸樹脂(a)能夠藉由使用以樹脂形成成分的重量作爲基準時使用 2~15 重量%前述通式(1)所示聚合性單體，以樹脂形成成分的重量作爲基準時使用 55~70 重量%甲基丙烯酸甲酯、及以含有羧基之乙烯性不飽和單體和含有羥

基之乙烯性不飽和單體作為必要成分，並按照必要更混合其他的聚合性單體而成的混合物，並在溶劑中且聚合引發劑的存在下使該混合物進行自由基聚合反應之溶液聚合法等來合成丙烯酸樹脂後，使用鹼性化合物中和該丙烯酸樹脂中的羧基而得到。

前述含羥基之乙烯性不飽和單體可舉出例如(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯等。其中，因為能夠得到儲存安定性優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，以(甲基)丙烯酸羥基乙酯為佳。

調製具有羥基的丙烯酸樹脂作為丙烯酸樹脂(a)時，前述含羥基之乙烯性不飽和單體的使用量係以樹脂形成成分的重量作為基準時，以3~20重量%為佳。

又，丙烯酸樹脂(A)等的羥基價，能夠藉由在10.0克樹脂試料添加25毫升乙酸酐/吡啶溶液(體積比1/19)，並加熱1小時來進行反應後，使用酚酞作為指示劑並以0.5莫耳/升的氫氧化鉀/乙醇溶液進行中和滴定而求得。

合成前述丙烯酸樹脂(a)時所使用的溶劑，係以不會與水分離而混合之水混和性有機溶劑為佳，其中，以在25℃對水的溶解度(溶解於100克水中之有機溶劑的克數)為3克以上的有機溶劑為佳。此等水混合性有機溶劑可舉出例如甲醇、乙醇、丙醇、及丁醇等的醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等的酮系溶劑；乙二醇一甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇一乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇一丙基醚、乙

二 醇 一 異 丙 基 醚、一 丁 基 醚、二 甘 醇 一 甲 基 醚、二 甘 醇 二 甲 基 醚、二 甘 醇 一 乙 基 醚、二 甘 醇 二 乙 基 醚、二 甘 醇 一 異 丙 基 醚、二 甘 醇 一 丁 基 醚、三 甘 醇 一 甲 基 醚、三 甘 醇 二 甲 基 醚、丙 二 醇 一 甲 基 醚、丙 二 醇 二 甲 基 醚、丙 二 醇 一 丙 基 醚、丙 二 醇 一 丁 基 醚、二 伸 丙 甘 醇 一 甲 基 醚、及 二 伸 丙 甘 醇 二 甲 基 醚 等 甘 醇 醚 系 溶 劑 等。此 等 水 混 合 性 有 機 溶 劑 係 各 自 可 單 獨 使 用，亦 可 並 用 2 種 以 上。

前 述 水 混 合 性 有 機 溶 劑 能 夠 按 照 必 要 並 用 其 他 的 有 機 溶 劑，可 舉 出 例 如 甲 苯、二 甲 苯 等 的 芳 香 族 烴 系 溶 劑；己 烷、庚 烷、辛 烷、及 癸 烷 等 脂 肪 族 烴 系 溶 劑；乙 酸 甲 酯、乙 酸 乙 酯、乙 酸 異 丙 酯、乙 酸 丁 酯、乙 酸 戊 酯、甲 酸 乙 酯、丙 酸 丁 酯 等 酯 系 溶 劑 等，從 臭 氣 等 會 使 作 業 環 境 降 低 而 言，使 用 其 等 並 不 佳，必 要 時 相 對 於 水 性 樹 脂 組 成 物 的 總 量 以 1%以 下 為 佳。又，前 述 芳 香 族 烴 系 溶 劑 之 中，混 合 芳 香 族 烴 系 溶 劑 可 舉 出 例 如 SOLUBESO#100、SOLUBESO#150 等 的 市 售 品。

藉 由 前 述 溶 液 聚 合 法 等 合 成 丙 烯 酸 樹 脂 (a)時 能 夠 使 用 的 自 由 基 聚 合 引 發 劑，可 舉 出 例 如 2,2'-偶 氮 雙 (異 丁 腈)、2,2'-偶 氮 雙 (2-甲 基 丁 腈)、偶 氮 雙 氰 基 戊 酸 等 偶 氮 化 合 物；過 氧 化 三 甲 基 乙 酸 第 三 丁 酯、過 氧 化 苯 甲 酸 第 三 丁 酯、過 氧 化 2-乙 基 己 酸 第 三 丁 酯、過 氧 化 二 第 三 丁 酯、氫 過 氧 化 異 丙 苯、過 氧 化 苯 甲 醯、第 三 丁 基 過 氧 化 氫 等 有 機 過 氧 化 物；及 過 氧 化 氫、過 硫 酸 銨、過 硫 酸 鉀、過 硫 酸 鈉 等 的 無 機 過 氧 化 物，此 等 可 單 獨 或 並 用 2 種 以 上。相 對 於

構成丙烯酸樹脂的總量，前述自由基聚合引發劑以在 0.1 ~ 10 重量 % 範圍內使用為佳。

進行前述溶液聚合時，反應容器中的不揮發分以 30 ~ 90 重量 % 為佳，以 50 ~ 80 重量 % 為更佳。

為了中和丙烯酸樹脂 (a) 中的羧基所使用的中和劑 (鹼性化合物) 可舉出例如一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺、一丙胺、二丙胺、及三丙胺等烷基胺；一乙醇胺、二乙醇胺、一異丙醇胺、二異丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、2-胺基-2-甲基丙醇、2-(二甲胺基)-2-甲基丙醇、及 N-甲基二乙醇胺等的烷醇胺；伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、及四伸乙五胺等多元胺等的有機胺或氨 (水)。鹼性化合物之中，因為揮發性高，能夠得到不容易殘留在硬化塗膜、且耐水性優良的硬化塗膜，以氨水、三甲胺為佳。中和劑 (鹼性化合物) 可單獨使用，亦可並用 2 種以上。

又，例如藉由在含有羧基之丙烯酸樹脂添加 ϵ -己內酯，能夠得到具有由通式 (1) 所示化合物的重複單位及直接與其鍵結的氫原子所構成的結構之丙烯酸樹脂。

從得到儲存安定性優良、且黏度亦不會過度上升的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料而言，本發明所使用的丙烯酸樹脂 (a) 的數量平均分子量 (M_n) 以 5,000 ~ 30,000 為佳，其中以 8,000 ~ 25,000 為更佳。

從得到儲存安定性優良、且黏度亦不會過度上升的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料

而言，本發明所使用的丙烯酸樹脂(a)的重量平均分子量(Mn)以 10,000 ~ 100,000 為佳，其中以 30,000 ~ 80,000 為更佳。

在本發明，測定含有羧基之丙烯酸樹脂(a)等樹脂的數量平均分子量及重量平均分子量，係使用凝膠滲透色譜儀並以下述的條件，藉由換算聚苯乙烯且除去分子量 1000 以下的成分而求得。

測定裝置：TOSOH 股份公司製 HLC-8220

柱：TOSOH 股份公司製 GUARD COLUMN HXL-H
+ TOSOH 股份公司製 TSKgel G5000HXL
+ TOSOH 股份公司製 TSKgel G4000HXL
+ TOSOH 股份公司製 TSKgel G3000HXL
+ TOSOH 股份公司製 TSKgel G2000HXL

檢測器：RI(差示折射計)

數據處理：TOSOH 股份公司製 SC-8010

測定條件：柱溫度 40℃

溶劑 四氫呋喃

流速 1.0 毫升/分鐘

標準：聚苯乙烯

試料：使用微濾器過濾換算樹脂固體成分為 0.4 重量%的四氫呋喃溶液而成之物(100 微升)。

為了得到耐磨耗性及基材黏附性優良的硬化塗膜，本發明所使用的含有羧基之丙烯酸樹脂(a)的玻璃轉移溫度以 30℃ ~ 100℃ 為佳。在合成如此的丙烯酸樹脂(a)時，以

適當地選擇組合原料成分，來使玻璃轉移溫度為 60℃ ~ 90℃ 為佳。

丙烯酸樹脂 (a) 等樹脂的玻璃轉移溫度係依據 JIS-K-7121，測定差示掃描熱量 (DSC) 來求得。

測定裝置：TA INSTRUMENTS 製 DSCQ-100

容器：鋁製連續氣泡型

升溫速度：20℃ / 分鐘

前述丙烯酸樹脂 (a) 等樹脂的玻璃轉移溫度亦可藉由下述來求得。又，下述式的玻璃轉移溫度係絕對溫度 (°K)。

$$T_g^{-1} = \sum X_i \cdot T_{gi}^{-1}$$

在此，樹脂係 $i=1 \sim n$ 之 n 個單體成分共聚合。 X_i 係第 i 個單體的重量分率， T_{gi} 係第 i 個單體的同元聚合物的玻璃轉移溫度。單體的同元聚合物的玻璃轉移溫度能夠使用 Polymer Handbook (4th Edition) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke 著 (Wiley Interscience) 所記載的值。

又，調製丙烯酸樹脂 (A) 係以合成含有羧基之丙烯酸樹脂 (a) 後，使用鹼性化合物將羧基的全部或一部分中和為佳，但是預先將合成含有羧基之丙烯酸樹脂 (a) 所使用的含有羧基之乙烯性不飽和單體的全部或一部分，預先使用鹼性化合物加以中和而成的單體，不經過丙烯酸樹脂 (a) 而直接調製丙烯酸樹脂 (A) 亦可。

在本發明所使用的化合物 (B) 必須具有 8.6 ~ 10.5 毫莫耳 / 克聚合性不飽和雙鍵。聚合性不飽和雙鍵的含量小於 8.6 毫莫耳 / 克時，會因交聯不足而成為硬化塗膜的耐磨耗

性及耐水性不充分的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，乃是不佳。聚合性不飽和雙鍵的含量大於 10.5 毫莫耳/克，因為所得到的硬化塗膜對基材的黏附性降低，乃是不佳。因為能夠得到耐磨耗性、耐水性、及黏附性優良的活性能量線硬化型水性樹脂組成物活性能量線硬化型塗料，以化合物(B)以具有 9.0~10.2 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物為佳，以具有 9.0~9.8 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物為更佳。

在本發明使用之 8.6~10.5 毫莫耳/克具有聚合性不飽和雙鍵之化合物(B)可單獨使用，但是以使用混合具有聚合性不飽和雙鍵之化合物並使其成為聚合性不飽和雙鍵的平均含量為 8.6~10.5 毫莫耳/克之混合物為佳。此時所使用具有聚合性不飽和雙鍵之化合物，以使用以 8.6~10.5 毫莫耳/克的含量含有聚合性不飽和雙鍵之物為佳，亦可使用以小於 8.6 毫莫耳/克的含量含有聚合性不飽和雙鍵之物，亦可使用大於 10.5 毫莫耳/克的含量含有聚合性不飽和雙鍵之物。

含有 8.6~10.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物能夠單獨使用作為化合物(B)。此種化合物可舉出例如 1,6-二(甲基)丙烯酸己二酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：8.8 毫莫耳/克)、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：9.3 毫莫耳/克)、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：9.4 毫莫耳/克)、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：10.1 毫莫耳/克)、三

羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：10.1 毫莫耳/克)、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：10.1 毫莫耳/克)、二-參羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：8.6 毫莫耳/克)、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：9.5 毫莫耳/克)、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：10.4 毫莫耳/克)等。又，亦可混合此等的化合物而使用作為調製化合物(B)時的原料。

混合而調製化合物(B)時所使用作為具有聚合性不飽和雙鍵的化合物，可舉出例如(甲基)丙烯酸異苄酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：4.8 毫莫耳/克)、(甲基)丙烯酸二環戊酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：4.9 毫莫耳/克)等的一(甲基)丙烯酸酯類；

三伸丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：6.7 毫莫耳/克)、雙酚 A 二環氧丙基醚二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：3.3 毫莫耳/克)、羥基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：6.4 毫莫耳/克)、三環癸烷二甲醇(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：6.6 毫莫耳/克)、環氧乙烷重複單位數為 9 的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：3.8 毫莫耳/克)、環氧乙烷重複單位數為 13 的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：2.9 毫莫耳/克)、環氧丙烷重複單位數為 7 的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：3.8 毫莫耳/克)、新

戊四醇二(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：8.2毫莫耳/克)、二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：8.5毫莫耳/克)等的二(甲基)丙烯酸酯類；

參(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：5.6毫莫耳/克)、每1分子具有3個環氧乙烷鏈的環氧乙烷改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：7.0毫莫耳/克)等的三(甲基)丙烯酸酯類；

新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：11.4毫莫耳/克)、己內酯改性二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：6.5毫莫耳/克)等的聚(甲基)丙烯酸酯類或丙烯醯基咪啉(聚合性不飽和雙鍵的含量：7.1毫莫耳/克)等。

其中，因為能夠得到耐磨耗性優良的塗膜，以使用二新戊四醇五丙烯酸酯為佳，以二新戊四醇五丙烯酸酯與二新戊四醇六丙烯酸酯的混合物為更佳。

又，化合物(B)可舉出二異氰酸甲苯酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、二異氰酸降萘烷酯等的二異氰酸酯化合物，而且有由此等二異氰酸酯化合物與多元醇所得到的異氰酸酯預聚物，而且有由此等二異氰酸酯化合物所得到的三聚異氰酸體或縮二脲體之三異氰酸酯化合物與2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

的反應生成物之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯等，或是多元酸與(甲基)丙烯酸羥基烷酯的單、雙、參或其以上的聚酯，或是如雙酚 A 型環氧丙烯酸酯、酚醛清漆型環氧丙烯酸酯之具有聚合性不飽和雙鍵的低聚物類或預聚物類等。此等聚合性不飽和雙鍵若是 8.6~10.5 毫莫耳/克時可單獨使用 1 種，亦可並用 2 種以上。又，在此等具有聚合性不飽和雙鍵的化合物、且具有聚合性不飽和雙鍵係少於 8.6 毫莫耳/克的化合物或係大於 10.5 毫莫耳/克之化合物，若並用其他具有聚合性不飽和雙鍵的化合物而使平均聚合性不飽和雙鍵為具有 8.6~10.5 毫莫耳/克時亦可使用。又，(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯係以二異氰酸酯化合物與新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的反應生成物之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯為佳。

混合 2 種以上具有聚合性不飽和雙鍵的化合物而作為本發明所使用的化合物(B)，例如能夠使二新戊四醇六丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：10.4 毫莫耳/克)與三伸丙甘醇二丙烯酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：6.7 毫莫耳/克)以重量比 80：20 混合。藉此，混合物係具有 9.6 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵，能夠使用作為化合物(B)。

前述化合物(B)各自可單獨使用，亦可並用 2 種以上。

為了能夠成為可得到耐磨耗性優良的硬化塗膜之活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，本發明所使用的化合物(B)係以二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、及(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯的混合

物爲更佳。該混合物之中，以含有具有 5.5～9.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯之混合物爲佳。而且，該混合物的平均聚合性不飽和雙鍵的濃度以 9.0～10.2 毫莫耳/克爲佳。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物必須使前述丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比 $[(B)/(A)]$ ，以重量換算在 1.5～6 的範圍。含量比 $[(B)/(A)]$ 小於 1.5 時因爲硬化塗膜的耐磨耗性及耐水性不足，乃是不佳。含量比 $[(B)/(A)]$ 大於 6 時因爲儲存安定性不足，乃是不佳。含量比以 $[(B)/(A)]$ 係 1.8～4 爲佳，以 2～3.5 爲特佳。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物的製法沒有特別限定，可舉出例如以下的方法等。

(1) 將中和丙烯酸樹脂(a)中的羧基而成的樹脂(A)及化合物(B)，溶解於水混合性有機溶劑而溶解成爲溶液後，與水混合來使樹脂(A)溶解或分散於含有水混合性有機溶劑的水性介質中、並使化合物(B)分散在溶解有樹脂(A)的樹脂溶液、或分散在水中分散樹脂(A)而成的樹脂分散液中之方法。

(2) 將中和丙烯酸樹脂(a)中的羧基而成的樹脂(A)及化合物(B)與含有水混合性有機溶劑的水性介質混合，來使來使樹脂(A)溶解或分散於水性介質中、並使化合物(B)分散在溶解有樹脂(A)的樹脂溶液、或分散在分散有樹脂(A)的樹脂分散液中之方法。

(3) 使丙烯酸樹脂(a)及化合物(B)溶解於水混合性有

機溶劑而成為溶劑後，混合該溶液及鹼性化合物來進行中和丙烯酸樹脂(a)中的羧基而到丙烯酸樹脂(A)後，將該含有丙烯酸樹脂(A)及具有聚合性不飽和雙鍵的化合物(B)之該水混合性有機溶劑與水混合，來使樹脂(A)溶解或分散於水性介質中、並使化合物(B)分散在溶解有丙烯酸樹脂(A)的樹脂溶液、或分散在水中分散樹脂(A)的樹脂分散液中之方法。

(4) 使丙烯酸樹脂(a)及化合物(B)溶解於水混合性有機溶劑而成為溶劑後，混合該溶液與含有鹼性化合物的水，藉由鹼性化合物進行中和丙烯酸樹脂(a)中的羧基，來使樹脂(A)溶解或分散於水性介質中、並使化合物(B)分散在溶解有樹脂(A)的樹脂溶液、或分散在水中分散樹脂(A)而成的樹脂分散液中之方法。

前述的方法之中，因為能夠簡便地得到活性能量線硬化型水性樹脂組成物，以前述(1)或(3)的方法為佳。又，丙烯酸樹脂(a)或丙烯酸樹脂(A)及化合物(B)溶解於水混合性有機溶劑不必同時進行，例如可以是將丙烯酸樹脂(a)或丙烯酸樹脂(A)溶解在水混合性有機溶劑後，與化合物(B)混合並使化合物(B)分散的方法。而且，如此進行，將中和丙烯酸樹脂(a)羧基而成的丙烯酸樹脂(A)溶解於水中而成的樹脂溶液中、或將丙烯酸樹脂(A)分散在水中而成的樹脂分散液中，分散化合物(B)而得到活性能量線硬化型水性樹脂組成物後，亦可按照必要除去水混合性有機溶劑的一部分或全部，本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活

性能量線硬化型塗料，不必除去有機溶劑，有機溶劑的含量與先前的噴霧塗布條件比較時亦能夠在 1/10 以下。因此，極不容易產生因揮發的有機溶劑引起大氣污染而造成作業環境變差等問題。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物通常含有光(聚合)引發劑。光(聚合)引發劑能夠使用各種物。例如乙醯苯類、二苯基酮衍生物、米其勒酮、苯炔、苯偶醯衍生物、苯偶姻衍生物、苯偶姻甲基醚類、 α -醯氧基酯、噻噸酮類、蒽醌類及其等的各種衍生物等，可舉出例如 4-二甲基胺基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸酯、烷氧基乙醯苯、苄基二甲基縮酮、二苯基酮、苯甲醯基苯甲酸烷酯、雙(4-二烷胺基苯基)酮、苯偶醯、苯偶姻、苯偶姻苯甲酸酯、苯偶姻烷酯、2-羥基-2-甲基丙醯苯、1-羥基環己基二苯基酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-2-羥基-2-丙基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、噻噸酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉苯基)-丁酮-1-酮等。此等可單獨使用，亦可並用 2 種以上。又，光(聚合)引發劑通常為油性，但是引發劑在水中亦安定地呈分散狀態。

相對於本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物的固體成分，光(聚合)引發劑為 0.05~20 重量%、以在 0.5~10 重量%的範圍內添加為佳。

又，除了光(聚合)引發劑以外，亦可並用各種光敏化劑。光敏化劑可舉出例如胺類、尿素類、含硫化合物、含

磷化合物、及含氮化合物或腈類或其他的含氮化合物等。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物係在使丙烯酸樹脂(A)溶解於水中而成樹脂溶液中、或該丙烯酸樹脂(A)分散在水中而成的樹脂分散液中，分散化合物(B)而構成的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比 $[(B)/(A)]$ 以重量換算為 1.5~6 時即可，丙烯酸樹脂(A)的一部分呈溶解於水的狀態亦可，且化合物(B)的一部分呈溶解於水的狀態亦可。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物係按照必要在不損害本發明的硬化的範圍，亦可使用乳化劑。藉由使用乳化劑能夠提升丙烯酸樹脂(A)及化合物(B)在水中的分散安定性。

前述乳化劑可舉出例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚等的非離子系乳化劑、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鹽等陰離子系乳化劑、及 4 級銨鹽等的陽離子系乳化劑等。使用乳化劑時為了不使硬化塗膜的耐水性下降，以盡可能少量為佳，以不使用為更佳。

在製造前述本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物，將丙烯酸樹脂(a)、丙烯酸樹脂(A)、及化合物(B)溶解、分散於水混合性有機溶劑之機械手段能夠使用各種的手段。例如能夠在攪拌葉使用渦輪攪拌葉、麥克斯混合攪拌葉、Hi-F 攪拌器等來混合溶解及/或分散的方法、或使用均化器、高壓均化器(Sonolator)、分散器、及攪拌器等來混

合溶解及/或分散的方法。

本發明的活性能量線硬化型塗料含有本發明的活性能量線硬化型樹脂組成物。本發明的活性能量線硬化型塗料例如能夠藉由混合本發明的活性能量線硬化型樹脂組成物、光引發劑、及按照必要的調平劑、消泡劑、及流變控制劑等來得到。

前述調平劑可舉出例如聚醚改性聚二甲基矽氧烷、具有丙烯醯基的聚醚改性聚二甲基矽氧烷等的矽系調平劑、及丙烯酸系調平劑等。前述消泡劑可舉出例如矽系消泡劑、礦油系消泡劑、及聚合物系消泡劑等。前述流變控制劑可舉出例如鹼潤脹型流變控制劑、鹼潤脹締合型流變控制劑、胺基甲酸酯締合型流變控制劑等。此等能夠按照必要適當地選擇而使用。

而且，本發明的活性能量線硬化型塗料能夠按照必要調配具有前述聚合性不飽和雙鍵的化合物的乳化物、或胺基甲酸酯樹脂或環氧樹脂等的乳化物或自己乳化物或水溶性樹脂等。

本發明的硬化塗膜的形成方法，其特徵係在基材上塗布本發明的活性能量線硬化型塗料後，照射活性能量來使塗布的活性能量線硬化型塗料硬化。塗布能夠藉由例如凹版塗布法、輥塗布法、狹縫塗布法、刮刀式塗布法、旋轉塗布法、浸漬法等塗布法、凹版印刷法、網版印刷法等印刷法來進行。基材可舉出例如塑膠、金屬或金屬蒸鍍面、玻璃、木材、及紙等。

前述塑膠可舉出例如丙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚對酞酸乙二酯(PET)、聚對酞酸丁二酯(PBT)、三乙酸纖維素(TAC)等或是此等複合物等。前述金屬可舉出例如鋁、不鏽鋼、錫、及鍍錫鐵皮等。

前述該等的基材可預先將本發明的活性能量線硬化型塗料塗布後，照射活性能量線來使活性能量線硬化型塗料硬化而成爲具有硬化塗膜之基材，亦可預先塗布本發明的活性能量線硬化型塗料以外的塗料並按照必要乾燥後，硬化而成爲具有硬化塗膜之基材。

又，基材可以是各種任何的形狀。例如可以是具有厚度的形狀或薄片狀、薄膜狀。而且亦進而在基材表面施加凹凸等的圖案設計。

本發明的硬化塗膜的成型方法可舉出例如由以下製所構成的形成方法。首先在基材塗布本發明的活性能量線硬化型塗料。隨後，進行預乾燥。預乾燥後例如將塗布後的基材靜置在 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的環境下 $1 \sim 30$ 分鐘。隨後，照射活性能量線。例如基材係塑膠時，預乾燥係 70°C 5 分鐘左右。

活性能量線可舉出例如電子射線、紫外線、 γ 射線等。活性能量線的照射條件係取決於所使用的活性能量線硬化型塗料的組成，通常以累計光量爲 $50 \sim 5000 \text{mj/cm}^2$ 的方式照射爲佳，以累計光量爲 $200 \sim 3000 \text{mj/cm}^2$ 的方式照射爲更佳。

藉由本發明的硬化塗膜的形成方法來進行修補住宅的地板，例如可以將本發明的活性能量線硬化型塗料塗布於地板並使用電風扇乾燥後，並使用手提型紫外線照射機照射紫外線，來使塗膜硬化。

本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料，亦可按照噴霧塗飾等的塗布性能而適當地含有水混合性有機溶劑。又，本發明的活性能量線硬化型水性樹脂組成物或活性能量線硬化型塗料中的丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的合計固體成分含有率，因為黏度適當且作為塗布劑時處理容易，以 10～70 重量%為佳，以 20～50 重量%為更佳。

配置本發明的活性能量線硬化型塗料的硬化塗膜而構成的物品，係具有優良的耐磨耗性、耐水性之硬化塗膜。該硬化塗膜可配置在物品表面，亦可作為基礎塗飾(base coat)或中間塗飾而配置在物品上。作為基礎塗飾(base coat)或中間塗飾而配置在物品上亦能夠補充表面硬化塗膜的耐擦傷性或耐水性，來延長物品的耐用期限。又，藉由預先在基材上形成基礎塗飾，亦能夠防止在下一個製程之前產生基材的受傷。

[實施例]

以下，具體地說明合成例、實施例及比較例所示的本發明。各例中的「份」及「%」若未預先告知時係重量基準。

合成例 1[丙烯酸樹脂(A)的合成]

在具備有回流冷卻器、攪拌機及氮氣導入管之 1 升的反應容器，加入 280 克丙二醇一丙基醚而開始攪拌，並升溫至 120℃。在此，在氮氣流下將由 434 克甲基丙烯酸甲酯、21 克甲基丙烯酸丁酯、84 克丙烯酸、105 克甲基丙烯酸羥基乙酯、及 35.0 克 ACRONIX M-5300[東亞合成股份公司製、 ω -羧基聚丙烯酸己內酯]所構成的單體混合物、與使用 20 克丙二醇一丙基醚溶解 12.6 克過氧化 2-乙基己酸第三丁酯而成的引發劑溶液，以 4 小時同時添加。在同溫度進而連續聚合反應 8 小時後，結束反應而得到丙烯酸樹脂(a-1)的溶液。該丙烯酸樹脂(a-1)的樹脂固體成分的酸價為 102 毫克 KOH/克、羥基價為 64 毫克 KOH/克、數量平均分子量為 15,000、重量平均分子量為 45,000、玻璃轉移溫度為 72℃。接著，對該溶液添加 38.9 克三乙胺、61.1 克 25% 氨水並進行中和，使用丙二醇一丙基醚調整而得到丙烯酸樹脂(A-1)的溶液。該丙烯酸樹脂(A-1)的溶液的不揮發分為 70%、被中和的羧基量為 1.83 毫莫耳/克。將該丙烯酸樹脂(A-1)的特性值與丙烯酸樹脂(a-1)的物性值一同如表 1 所示。

合成例 2～9(同上)

依照合成例 1 的方法，使用表 1 所示的單體混合物及聚合引發劑的使用量，得到丙烯酸樹脂(A-2)的溶液及丙烯酸樹脂(A-9)溶液。將丙烯酸樹脂(A-2)的溶液及丙烯酸樹脂(A-9)的特性值與丙烯酸樹脂(a-1)～丙烯酸樹脂(a-9)的物性值一同如表 1 及表 2 所示。

合成例 10～15[比較對照用丙烯酸樹脂(a)的合成]

依照合成例 1 的方法，使用表 1 所示的單體混合物及聚合引發劑的使用量，得到比較對照用丙烯酸樹脂(A' -1)的溶液～比較對照用丙烯酸樹脂(A' -6)的溶液。丙烯酸樹脂(a' -1)及丙烯酸樹脂(a' -6)的特性值係如表 3 所示。

合成例 16[化合物(B)的合成]

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 104 克六亞甲基二異氰酸酯、0.2 克甲氧基苯酚、及 0.2 克二月桂酸二甲基錫而開始攪拌，並升溫至 60℃。在同溫度，將 645 克 ACRONIX M305(東亞合成股份公司製、新戊四醇三丙烯酸酯/新戊四醇四丙烯酸酯、羥基價 110 毫克 KOH/克)分成 10 次每 10 分鐘加入一次。進而繼續反應 10 小時，確認在紅外線光譜 2250cm^{-1} 的異氰酸酯基的吸收消失而結束反應，得到丙烯酸胺基甲酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：7.8 毫莫耳/克)與新戊四醇四丙烯酸酯的混合物之化合物(BB-1)。化合物(BB-1)的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 9.0 毫莫耳/克。

合成例 17(同上)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 128 克異佛爾酮二異氰酸酯、0.2 克甲氧基苯酚、及 0.2 克二月桂酸二甲基錫而開始攪拌，並升溫至 60℃。在同溫度，將 621 克 ACRONIX M305 分成 10 次每 10 分鐘加入一次。進而繼續反應 10 小時，確認在紅外線光譜 2250cm^{-1} 的異氰酸酯基的吸收消失而結束反應，得到丙烯酸胺基甲酸酯(聚合性不飽和雙鍵的含量：7.3 毫莫耳/克)與新戊四醇四丙烯酸酯的混

合物之化合物(BB-2)。化合物(BB-2)的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 8.6 毫莫耳/克。

合成例 18(化合物(B)的合成)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 250 克 RUMICURE DPA600(大日本油墨化學工業股份有限公司製、二新戊四醇五丙烯酸酯/二新戊四醇六丙烯酸酯、羥基價 50 毫克 KOH/克)、50 克 RUMICURE DTA400(大日本油墨化學工業股份有限公司製的二-三羧基丙烷四丙烯酸酯)、及 200 克化合物(BB-1)，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物(B-1)。化合物(B-1)的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 9.5 毫莫耳/克。

合成例 19(同上)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 450 克 RUMICURE DPA600 及 50 克化合物(BB-1)，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物(B-2)。化合物(B-2)的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 10.0 毫莫耳/克。

合成例 20(同上)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 150 克 RUMICURE DPA600、75 克 ACRONIX M350(東亞合成股份有限公司製的環氧乙烷改性三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、及 275 克化合物(BB-2)，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物(B-3)。化合物(B-3)的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 8.8 毫莫耳/克。

合成例 21(同上)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 225 克 RUMICURE DPA620(大日本油墨化學工業股份有限公司製、二

新戊四醇五丙烯酸酯/二新戊四醇六丙烯酸酯、羟基價 25 毫克 KOH/克)、250 克 ACRONIX M305、及 25 克化合物 (BB-1)，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物 (B-4)。化合物 (B-4) 的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 10.4 毫莫耳/克。

合成例 22[比較對照用化合物(B)的合成]

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 75 克 RUMICURE DPA600、150 克 ACRONIX M309、及 275 克化合物 (BB-2)，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物 (b-1)，化合物 (b-1) 的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 8.4 毫莫耳/克。

合成例 23(同上)

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 75 克 RUMICURE DPA620、425 克 ACRONIX M305，在 40℃ 進行攪拌而得到化合物 (b-2)，化合物 (b-2) 的聚合性不飽和雙鍵的濃度為 10.6 毫莫耳/克。

實施例 1

在具備攪拌機之 1 升的反應容器，加入 97 份在合成例 1 所得到的丙烯酸樹脂 (A-1) 的溶液、147 克合成例 8 所得到的丙烯酸胺基甲酸酯 (B-1)，開始攪拌並升溫至 70℃ 來攪拌混合。接著邊在 40℃ 進行攪拌、邊將 340 克離子交換水分成 10 次加入，並在丙烯酸樹脂 (A-1) 的溶液中使丙烯酸胺基甲酸酯 (B-1) 分散。接著，添加混合 10.5 克 IRGACURE500 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS 製的光聚合引發劑)、2.1 克矽系調平劑 (BYK 製、BYK-333)，並使用離子交換水來調整，調整成為不揮發分為 35%、PH 7.8 的活性能量線硬

化型水性樹脂組成物 1。活性能量線硬化型水性樹脂組成物 1 的平均粒徑為 320 奈米。

又，活性能量線硬化型水性樹脂組成物 1 中的平均粒徑係使用 MICROTAC 公司製 NANOTRAC 150 來測定(以下同樣)。

活性能量線硬化型水性樹脂組成物 1 中的 PH 係使用堀場製作所股份公司製 PH METER-D-51、電極型式 9621C 來測定(以下同樣)。

對所得到的活性能量線硬化型水性樹脂組成物 1 的儲存安定性及硬化塗膜的外觀評價、耐磨耗性、鉛筆硬度、及對基材的黏附性及耐溫水性進行評價。硬化塗膜的製造方法及各試驗的評價方法係如下述。

硬化塗膜(試驗塗飾板)的製造方法。

在 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)板上，以乾燥後膜厚度為 10 微米的方式進行噴霧塗飾，並在乾燥機中進行預乾燥 70℃ 10 分鐘後，使用 80W/cm 的高壓水銀燈，進行 1000mJ/cm² 的紫外線射，來製造試驗塗飾板。又，黏附性試驗、耐溫水黏附性試驗、耐水性試驗係進而製造以 ABS(丙烯-丁烯-苯乙烯共聚物)及 PC(聚碳酸酯)作為基材之試驗塗飾板，並且亦使用該等進行試驗。

儲存安定性試驗：將密封於 200 毫升的玻璃容器之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，在 40℃ 靜置，並藉由目視判定外觀評價。

◎：2 個月以上未分離沈澱。

○：1 個月以上未分離沈澱。

△：1 星期～1 個月內分離沈澱。

×：小於 1 星期分離沈澱。

外觀評價：藉由目視判定試驗塗飾板的外觀。

◎：平滑且未觀察到收縮斑。

○：雖平滑，但是能夠確認有少許收縮斑。

△：能觀察到少許凹凸。

×：能觀察到大的凹凸。

耐磨耗性試驗：依據 JIS-K5600-5-10 在試驗塗飾板的塗飾面於 #0000 的鋼絲棉施加 1 公斤負荷往復摩擦 50 次後，藉由測定試驗部的霧度值來判定。又，霧度值的測定係使用 SUGA 試驗機股份公司製 DIGITAL HAZE COMPUTER。

◎：小於 3.5。

○：3.5 以上～小於 5.0。

△：5.0 以上～小於 15.0。

×：15.0 以上。

鉛筆硬度試驗：對試驗塗飾板使用依據 JIS-S-6006 規定的高級鉛筆，並依照 JIS-K-5400 調查未受傷的硬度。

黏附性試驗：依據 JIS-K5600-5-6，試驗塗飾板(基材係使用 PMMA、ABS 及 PC 的試驗塗飾板)的塗飾面以 1 毫米寬度進行棋盤格的切入來製造 100 個方格，使用賽璐珞膠黏帶進行剝離試驗，並以殘留的棋盤格數目來進行判定。

◎：在全部的試驗塗飾板為 100 個。

○：在全部的試驗塗飾板為 80 個以上，且一個或二個

的試驗塗飾板係 100 個。

△：在全部的試驗塗飾板為 80～99 個。

×：在任一個試驗塗飾板為 79 個以下。

耐溫水黏附性試驗：將試驗塗飾板(基材係使用 PMMA、ABS 及 PC 的試驗塗飾板)浸漬在 70℃ 的溫水中 5 小時後，進行前述黏附性試驗。

◎：在全部的試驗塗飾板為 100 個。

○：在全部的試驗塗飾板為 80 個以上，且一個或二個的試驗塗飾板係 100 個。

△：在全部的試驗塗飾板為 80～99 個。

×：在任一個試驗塗飾板為 79 個以下。

耐水性試驗：將試驗塗飾板(基材係使用 PMMA、ABS 及 PC 的試驗塗飾板)浸漬在 40℃ 的溫水中浸漬 24 小時後，目視判定塗飾後的白化狀態。

◎：在全部的試驗塗飾板 72 小時後無變化。

○：在全部的試驗塗飾板 24 小時後雖無變化，但是在至少 1 個試驗塗飾板於 72 小時後，可觀察到部分性白化或膨脹。

△：在全部的試驗塗飾板 24 小時後可觀察到部分性白化或膨脹。

×：在全部的試驗塗飾板 24 小時後可觀察到全面性白化或膨脹。

實施例 2～4、比較例 1～10

依照實施例 1 的方法，使用表 2 所示原料組成而得到

活性能量線硬化型水性樹脂組成物 2～10 及比較對照用活性能量線硬化型水性樹脂組成物 1'～10'。與實施例 1 同樣地進行各試驗，其評價結果如表 8～表 11 所示。

[表 1]

	合成例				
	1	2	3	4	5
丙烯酸樹脂(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
・單體混合物(份)					
MMA	434	434	434	388.5	486.5
BMA	21	36.4	18.9	89.6	
EA		14	14	18.9	
BA	21				10.5
2EHA					21
AA	84	87.5	66.5	84	84
MAA					
M-5300	35	16.1	103.6	35	35
HEA					63
HEMA	105	112	63	84	
・FM-1					
・引發劑(份)	12.6	9.8	12.6	14.0	15.4
三乙胺	38.9	38.4	64.1	25.9	64.8
25%氨水	61.1	60.4	43.1	69.8	43.6
通式(1)所示之自由 基聚合性單體 的使用量(%)	5	2.3	14.8	5	5
甲基丙烯酸甲酯 的使用量(%)	62	62	62	55.5	69.5
被中和的羧基量 (毫莫耳/克)	1.83	1.81	1.81	1.83	1.83
調製丙烯酸樹脂(A)所使用的丙烯酸樹脂(a)的物性值					
丙烯酸樹脂(a)	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5
數量平均分子量	15000	16000	17000	13000	11000
重量平均分子量	45000	62000	55000	38000	32000
不揮發分(%)	65	65	65	65	65
固體成分酸價	102	101	101	102	102
固體成分羥基價	64	69	38	51	43
玻璃轉移溫度(℃)	72	76	64	67	60

[表 2]

	合成例			
	6	7	8	9
丙烯酸樹脂	A-6	A-7	A-8	A-9
・單體混合物(份)				
MMA	434	434	462	434
BMA	87.5	31.5	7	
EA				
BA	10.5			
2EHA		14		
AA	63	115.5	70	84
MAA				
M-5300	35	35	84	35
HEA				
HEMA	70	70	28	105
FM-1			14	42
・引發劑(份)	12.6	8.4	12.6	11.2
三乙胺	50.1	0	37.9	38.9
25%氨水	33.7	117	59.6	61.1
通式(1)所示之自由 基聚合性單體 的使用量(%)	5	5	12	5
甲基丙烯酸甲酯 的使用量(%)	62	62	66	62
被中和的羧基量 (毫莫耳/克)	1.42	2.46	2.37	1.83
調製丙烯酸樹脂(A)所使用的丙烯酸樹脂(a)的物性值				
丙烯酸樹脂(a)	a-6	a-7	a-8	a-9
數量平均分子量	13000	18000	16000	15000
重量平均分子量	42000	75000	55000	56000
不揮發分(%)	65	65	65	65
固體成分酸價	79	137	133	102
固體成分羥基價	43	48	22	78
玻璃轉移溫度(℃)	69	74	72	73

[表 3]

	合成例					
	10	11	12	13	14	15
丙烯酸樹脂(A)	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4	A'-5	A'-6
・單體混合物(份)						
MMA	434	434	381.5	493.5	434	434
BMA	32.9	28	66.5	7	55.3	14
EA	28					
BA		28	28		14	7
2EHA						
AA	87.5	66.5	84	84	56.7	140
MAA						
M-5300	12.6	108.5	35	35	35	35
HEA						
HEMA	105	35	105	80.5	105	70
FM-1						
・引發劑(份)	12.6	12.6	14.0	12.6	12.6	12.6
三乙胺	38.1	38.9	38.9	38.9	27.4	62.5
25%氨水	59.8	61.2	61.1	61.1	43.0	98.1
通式(1)所示之自由 基聚合性單體 的使用量(%)	1.8	15.5	5	5	5	5
甲基丙烯酸甲酯 的使用量(%)	62	62	54.5	70.5	62	62
被中和的羧基量 (毫莫耳/克)	1.8	1.84	1.83	1.83	1.29	2.94
通式(1)所示之自由 基聚合性單體 的使用量(%)	1.8	15.5	5	5	5	5
調製丙烯酸樹脂(A')所使用的丙烯酸樹脂(a')的物性值						
丙烯酸樹脂(a)	a'-1	a'-2	a'-3	a'-4	a'-5	a'-6
數量平均分子量	13000	16000	13000	15000	15000	15000
重量平均分子量	41000	56000	39000	45000	51000	45000
不揮發分(%)	65	65	65	65	65	60
固體成分酸價	100	103	102	102	72	165
固體成分羥基價	73	30	73	49	69	45
玻璃轉移溫度(℃)	75	58	68	81	73	77

表 1 的 注 腳

MMA：甲 基 丙 烯 酸 甲 酯

BMA：甲 基 丙 烯 酸 丁 酯

EA：丙 烯 酸 乙 酯

BA：丙 烯 酸 丁 酯

2EHA：丙 烯 酸 2-乙 基 己 酯

AA：丙 烯 酸

MAA：甲 基 丙 烯 酸

HEA：丙 烯 酸 羥 基 乙 酯

HEMA：甲 基 丙 烯 酸 羥 基 乙 酯

M-5300：ACRONIX M-5300[東亞合成股份有限公司製、 ω -羧基
聚丙烯酸己內酯]

FM-1：PLAKCEL FM-1[DAICEL 化學工業(股)製、甲 基 丙
烯 酸 羥 基 乙 酯 的 1 莫 耳 己 內 酯 加 成 物]

[表 4]

	實施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成物(份)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A-1 溶液	97								
A-2 溶液		97							
A-3 溶液			97						
A-4 溶液				97					
A-5 溶液					97				
A-6 溶液						97			
A-7 溶液							97		
A-8 溶液								97	
A-9 溶液									97
B-1	147	147	147	147	147	147	147	147	147
B-2									
B-3									
B-4									
離子交換水	340	340	340	340	340	340	340	340	340
IRGACURE500	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
矽系調平劑	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
不揮發分(%)	35	35	36	34	35	35	34	35	36
PH	7.8	7.7	7.4	8.1	8.1	7.5	7.6	7.2	8.1
平均粒徑(奈米)	320	340	390	330	350	420	310	340	360
(B)/(A)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

[表 5]

	實施例				
	10	11	12	13	14
組成物(份)	10	11	12	13	14
A-1 溶液	97	97	97	122.8	48.5
A-2 溶液					
A-3 溶液					
A-4 溶液					
A-5 溶液					
A-6 溶液					
A-7 溶液					
A-8 溶液					
A-9 溶液					
B-1				130.2	178.5
B-2	147				
B-3		147			
B-4			147		
離子交換水	340	340	340	330	360
IRGACURE500	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
矽系調平劑	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
不揮發分(%)	35	35	35	36	34
PH	7.6	7.3	7.2	8.9	7.1
平均粒徑(奈米)	340	310	340	220	480
(B)/(A)	2.3	2.3	2.3	1.6	5.7

[表 6]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
比較對象組成物(份)	1'	2'	3'	4'	5'	6'
A'-1 溶液	97					
A'-2 溶液		97				
A'-3 溶液			97			
A'-4 溶液				97		
A'-5 溶液					97	
A'-6 溶液						105
B-1	147	147	147	147	147	147
B-2						
B-3						
B-4						
離子交換水	340	340	340	340	340	340
IRGACURE500	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
矽系調平劑	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
不揮發分(%)	34	35	35	35	35	34
PH	7.3	7.5	7.4	7.9	8.2	7.3
平均粒徑(奈米)	330	390	490	350	480	290
(B)/(A)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

[表 7]

	比較例			
	7	8	9	10
比較對象組成物(份)	7'	8'	9'	10'
A-1 溶液	97	97	136	40.4
B-1			122	183.8
b-1	147			
b-2		147		
離子交換水	340	340	325	360
IRGACURE500	10.5	10.5	10.5	10.5
矽系調平劑	2.1	2.1	2.1	2.1
不揮發分(%)	35	35	34	35
PH	7.1	7.6	8.2	7.1
平均粒徑(奈米)	340	350	220	490
(B)/(A)	2.3	2.3	1.4	7.0

表 4～表 7 的注腳

IRGACURE500：CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製的

光聚合引發劑

矽系調平劑：BYK 製、BYK-333

[表 8]

	實施例						
	1	2	3	4	5	6	7
組成物	1	2	3	4	5	6	7
儲存安定性試驗	◎	○	◎	○	◎	○	◎
外觀評價	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
耐磨耗性試驗	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
鉛筆硬度試驗	5H	5H	3H	4H	5H	5H	5H
黏附性試驗	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
耐溫水黏附性試驗	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
耐水性試驗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

[表 9]

	實施例						
	8	9	10	11	12	13	14
組成物	8	9	10	11	12	13	14
儲存安定性試驗	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
外觀評價	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐磨耗性試驗	○	◎	◎	○	◎	○	◎
鉛筆硬度試驗	5H	5H	5H	4H	5H	4H	5H
黏附性試驗	◎	○	○	◎	○	◎	○
耐溫水黏附性試驗	◎	○	○	◎	○	○	○
耐水性試驗	◎	○	◎	◎	○	○	○

[表 10]

	比較例				
	1	2	3	4	5
組成物	1'	2'	3'	4'	5'
儲存安定性試験	△	◎	△	◎	x
外觀評價	◎	◎	◎	◎	◎
耐磨耗性試験	◎	△	○	◎	◎
鉛筆硬度試験	5H	2H	4H	5H	5H
黏附性試験	◎	◎	◎	△	◎
耐溫水黏附性試験	◎	◎	◎	△	◎
耐水性試験	◎	◎	◎	△	◎

[表 11]

	比較例				
	6	7	8	9	10
組成物	6'	7'	8'	9'	10'
儲存安定性試験	◎	◎	◎	◎	x
外觀評價	◎	◎	◎	○	◎
耐磨耗性試験	◎	x	◎	x	◎
鉛筆硬度試験	5H	3H	5H	3H	5H
黏附性試験	◎	○	△	◎	△
耐溫水黏附性試験	△	○	△	△	△
耐水性試験	△	○	△	△	△

【圖式簡單說明】

無。

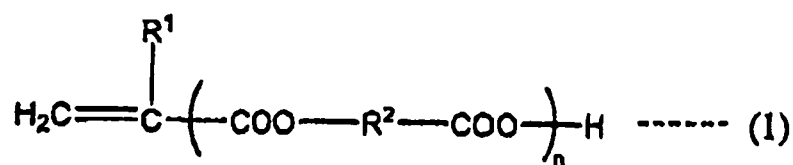
【元件符號說明】

無。

2013 年 6 月 20 日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其特徵係在以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 2~15 重量%下述通式(1)所示之自由基聚合性單體、及以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55~70 重量%甲基丙烯酸甲酯來得到，並且含有 1.3~2.7 毫莫耳/克被中和的羧基之丙烯酸樹脂(A)溶解於水中而成的樹脂溶液中或使該丙烯酸樹脂(A)分散於水中而成的樹脂分散液中，使含有 8.6~10.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物(B)分散而構成，其中該丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比[(B)/(A)]以重量換算為 1.5~6；其中該化合物(B)係選自 1,6-二(甲基)丙烯酸己二酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-參羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、及二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯之群組中之至少 1 種之化合物；



(R^1 係氫原子或甲基， R^2 係碳原子數 2~8 的伸烷基， n 係 1~10 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組

成物，其中該通式(1)所示的自由基聚合性單體係 ϵ -羧基聚(甲基)丙烯酸己內酯。

3.如申請專利範圍第 2 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 3.0~10.0 重量% ϵ -羧基聚(甲基)丙烯酸己內酯，以樹脂形成成分的重量作為基準時使用 55~65 重量%甲基丙烯酸甲酯而得到，且含有 1.6~2.2 毫莫耳/克被中和的羧基之丙烯酸樹脂。

4.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係在側鏈含有碳原子數 2~8 的烷基之丙烯酸樹脂。

5.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係羥基價 15~100 毫克 KOH/克的丙烯酸樹脂。

6.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係使用以樹脂形成成分的重量作為基準時 3~10 重量% ϵ -羧基聚(甲基)丙烯酸己內酯，以樹脂形成成分的重量作為基準時 55~65 重量%甲基丙烯酸甲酯，以樹脂形成成分的重量作為基準時 3~20 重量%(甲基)丙烯酸羥基乙酯，以樹脂形成成分的重量作為基準時 1~25 重量%(甲基)丙烯酸丁酯，及以樹脂形成成分的重量作為基準時 10~15 重量%丙烯酸而得到之物。

7.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組

成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係未含有聚合性不飽和雙鍵之丙烯酸樹脂。

8.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係將數量平均分子量為 5,000~30,000、重量平均分子量為 10,000~100,000、且酸價為 75~150 毫克 KOH/克之含有羧基的丙烯酸樹脂中和而得到的丙烯酸樹脂。

9.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)係含有 1.5~2.2 毫莫耳/克被中和的羧基之樹脂。

10.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該化合物(B)係含有 9.0~10.2 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物。

11.如申請專利範圍第 9 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中含有 9.0~10.2 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵之化合物係二新戊四醇六丙烯酸酯與二新戊四醇五丙烯酸酯的混合物。

12.如申請專利範圍第 11 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該化合物(B)係更含有具有 5.5~9.5 毫莫耳/克聚合性不飽和雙鍵的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯之混合物，且該混合物的平均聚合性不飽和雙鍵的濃度為 9.0~10.2 毫莫耳/克。

13.如申請專利範圍第 12 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯係二異氰酸酯化合

物與新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的反應生成物之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯。

14. 如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物，其中該丙烯酸樹脂(A)與化合物(B)的含量比 $[(B)/(A)]$ 為 2 ~ 3.5。

15. 一種活性能量線硬化型塗料，其特徵係含有如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之活性能量線硬化型水性樹脂組成物。

16. 一種硬化塗膜的形成方法，其特徵係在基材塗布如申請專利範圍第 15 項之活性能量線硬化型塗料後，照射活性能量線來使所塗布的活性能量線硬化型塗料硬化。