



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I682976 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：106105455

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 18 日

(51)Int. Cl. : C09D4/00 (2006.01)

C09D125/02 (2006.01)

C09D125/00 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

C08G18/40 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/02 美國

62/302,286

(71)申請人：阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：史帕格諾拉 麗莎 M. SPAGNOLA, LISA M. (US)；克蘭 傑佛瑞 A. KLANG, JEFFREY A. (US)；古普塔 曼裘里 GUPTA, MANJULI (US)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

US 6335381B1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

雙固化型軟觸感塗層

(57)摘要

一種具有適合的”軟觸感”特徵及耐久性組合之塗層，其係藉由包括可自由基固化的乙烯化不飽和化合物、多元醇及聚異氰酸酯之雙固化型組成物獲得。

Coatings having a favorable combination of “soft touch” characteristics and durability are obtained by dual curing compositions containing free radical-curable ethylenically unsaturated compound(s), polyol(s) and polyisocyanate(s).



申請日：

IPC分類： 02.18

I682976 請案號：106105455

【發明摘要】

【中文發明名稱】

雙固化型軟觸感塗層

【英文發明名稱】

DUAL CURE SOFT TOUCH COATINGS

【中文】

一種具有適合的”軟觸感”特徵及耐久性組合之塗層，其係藉由包括可自由基固化的乙烯化不飽和化合物、多元醇及聚異氰酸酯之雙固化型組成物獲得。

【英文】

Coatings having a favorable combination of “soft touch” characteristics and durability are obtained by dual curing compositions containing free radical-curable ethylenically unsaturated compound(s), polyol(s) and polyisocyanate(s).

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】
(無)

【特徵化學式】
(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

雙固化型軟觸感塗層

【英文發明名稱】

DUAL CURE SOFT TOUCH COATINGS

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明係關於一種能有用地在基材表面上形成具有軟觸感或感覺的耐用塗層之可固化型組成物，和製得此可固化型組成物及固化塗層的方法。

【先前技術】

【0002】發明背景

想要具有軟感塗層或軟觸感塗層的產品，因為此等塗層對塑膠、金屬或其它硬質基材提供更合心意、豪華的感覺。習知的軟感塗層係以具有異氰酸酯基底的化學物質之溶劑性或水載性二部分系統為主。雖然此等塗層在感覺方面上優良，但此等塗層遭遇到包括調配困難、閑置壽命有限、固化時間長及諸如耐沾污、化學、磨損及擦傷性之保護性質差的缺點。因此，將想要改良此等塗層，特別是提高其保護性質，同時維持其優良的觸覺屬性。已証明此等目標之達成充滿挑戰，因為改變此二部分異氰酸酯系統調配物來增加由彼獲得的固化塗層之某些性質，諸如耐沾污、化學及磨損性時，通常趨向於失去該塗層的軟感。

【0003】技藝中已知的塗佈調配物之典型實施例可

概述如下：

【0004】 DE 202012012632 揭示出一種用於筆握器 (pen grips) 之可UV固化的軟感塗層。在實施例中，此公告係針對一種可輻射固化、使用二官能基寡聚物與單官能基單體的混合物所獲得之軟感塗層。

【0005】 JP 5000123 揭示出一種胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物之合成，其能使用來產生一可輻射固化的塗層。

【0006】 CN 104830218 揭示出一種聚酯與丙烯酸樹脂之混合物，其係與自由態異氰酸酯進行混合。將該混合物噴灑到基材上，然後進行熱固化。

【0007】 WO 2012089827 揭示出一種多元醇與異氰酸酯之摻合物，其在熱固化後形成一非水解性軟感塗層。

【0008】 對進一步改良軟感塗層的技術有重大興趣，特別是發展出具高度耐用性(例如，比習知胺基甲酸酯基底塗層更具耐沾污、磨損、化學性等等)及更具有可與使用習知胺基甲酸酯基底塗層所獲得的那些比較之觸覺性質的塗層。

【發明內容】

【0009】 發明概要

現在已發現，如與在缺乏該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物下固化該至少一種聚異氰酸酯及至少一種多元醇所獲得之塗層的保護性質比較，結合至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種聚異氰酸酯及至少一種多元醇提供一塗層組成物，其當藉由多元醇

與聚異氰酸酯之反應及藉由自由基聚合二者來固化時具有改良的保護性質。但是，併入該可自由基固化的乙烯化不飽和化合物並不明顯影響該固化塗層之想要的觸覺屬性。也就是說，雖然該可自由基固化的乙烯化不飽和化合物存在，但實質上保留獨自以胺基甲酸酯為基底(聚異氰酸酯與多元醇之反應產物)的固化塗層之想要的”軟觸感”或”軟感”特徵。此結果係出乎意料，因為透過例如額外的交聯來增加經固化以胺基甲酸酯為基底的塗層之耐久性時，典型會在塗層的觸覺性質上具有副作用(即，該固化塗層感覺較不軟及觸摸起來不合心意)。

【0010】不意欲由理論界限，咸信在塗佈組成物中使用一或多種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物可導致製造出一種塗層，其一旦固化將具有比從不包含此化合物之塗佈組成物所製備的類似塗層高之交聯程度，及其中此交聯可是根據本發明所製備的塗層之耐久性提高的原由。正常來說，聚合物組成物的交聯增加會使該固化組成物之軟感變少；因此，本發明之發明家在塗佈組成物中內含乙烯化不飽和化合物不會相反地衝擊觸覺性質的研究結果驚人。

【0011】本發明亦解決當使用胺基甲酸酯基底的”軟觸感”塗佈組成物時經常會遇到之加工問題。在習知的實行中，該二部分胺基甲酸酯塗佈組成物係藉由結合包含多元醇的第一部分與包含聚異氰酸酯的第二部分獲得。將因此獲得的塗佈組成物施加至基材表面。雖然該二部分一旦

結合，該多元醇與聚異氰酸酯通常馬上開始反應形成胺基甲酸酯，但該塗層之完全固化(硬化)通常需要在高溫下一段延長的烘烤。因此，在烘烤前，該塗層易受損傷及污染物影響(例如，粉塵可黏住該未固化/部分固化塗層之黏表面)。根據本發明，該塗層的中間性質可藉由在已經將該組成物施加至基材表面後，但是於烘烤前，對該包含可自由基固化的乙烯化不飽和化合物、多元醇及聚異氰酸酯之塗佈組成物進行輻射或其它自由基固化而改良。此程序有利地提供一種在該組成物達成完全固化前具有比使用習知二部分胺基甲酸酯塗佈技術可達成者較快初步達成抗粉塵及污物性塗層表面之方法。

【0012】根據本發明的具體實例之多種合適、非為限制的實施例可描述如下：

1.一塗佈組成物，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物、至少一種多元醇及至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成。

2.如具體實例1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種具有一或多個選自於由乙烯基(例如，烯丙基)、丙烯酸酯基團、甲基丙烯酸酯基團及其組合所組成之群的官能基之化合物。

3.如具體實例1或2之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯或其衍生物。

4.如具體實例1-3之任一項的塗佈組成物，其中該至少

一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。

5.如具體實例1-4之任一項的塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯或其衍生物與至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。

6.如具體實例1-5之任一項的塗佈組成物，其中該至少一種乙烯化不飽和化合物包括至少一種含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯。

7.如具體實例1-6之任一項的塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種含異氰酸酯反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯。

8.如具體實例1-7之任一項的塗佈組成物，額外包含至少一種光起始劑。

9.如具體實例1-8之任一項的塗佈組成物，額外包含至少一種自由基起始劑，其當加熱時或於加速劑存在下會分解。

10.如具體實例1-9之任一項的塗佈組成物，額外包含至少一種消光劑。

11.如具體實例1-10之任一項的塗佈組成物，額外包含至少一種非反應性溶劑。

12.如具體實例1-10之任一項的塗佈組成物，其中該塗佈組成物係無非反應性溶劑。

13.如具體實例1-10或12之塗佈組成物，其中該塗佈

組成物具水載性。

14.如具體實例1-13之任一項的塗佈組成物，其中該至少一種多元醇包括一或多種選自於由下列所組成之群的多元醇：聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚烯烴多元醇及其組合。

15.如具體實例1-14之任一項的塗佈組成物，其中該至少一種聚異氰酸酯包括一或多種選自於由下列所組成之群的聚異氰酸酯：芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯及環脂族聚異氰酸酯。

16.如具體實例1-15之任一項的塗佈組成物，其中該(多元醇+聚異氰酸酯)：可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之重量比率係1：1至10：1。

17.如具體實例1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物係包含下列、基本上由下列組成或由下列組成：至少一種多元醇、至少一種聚異氰酸酯、至少一種非反應性溶劑、至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯、至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、至少一種消光劑及至少一種光起始劑。

18.如具體實例1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物係包含下列、基本上由下列組成或由下列組成：至少一種多元醇、至少一種聚異氰酸酯、至少一種非反應性溶劑、至少一種含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯、至少一種消光劑及至少一種光起始劑。

19.如具體實例1-18之任一項的塗佈組成物，其中該塗

佈組成物係以如下的二個分開部分之形式進行包裝：

a-1)部分A-1，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成；及

b-1)部分B-1，其包含至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成；或

a-2)部分A-2，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成；及

b-2)部分B-2，其包含至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成。

【0013】在此等具體實例中，對多元醇及聚異氰酸酯分開包裝將較佳(例如，部分A-1不包括多元醇，部分B-1不包括聚異氰酸酯；部分A-2不包括聚異氰酸酯，部分B-2不包括多元醇)。

20.一種在基材表面上形成一塗層的方法，其包括下列步驟：對該基材表面施加至少一層如具體實例1-19之任一項的塗佈組成物，將該塗佈組成物曝露至一輻射及/或熱的量，該量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化，及讓該至少一種多元醇與至少一種聚異氰酸酯進行反應。

21.如具體實例20之方法，其中該塗佈組成物係藉由混合包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物及至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成的第一部

分，與包含至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成的第二部分；或藉由混合包含至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成的第一部分，與包含至少一種聚異氰酸酯及至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之第二部分來製備。

22.如具體實例20或21之方法，其中該塗佈組成物係在施加至基材表面後進行加熱。

23.如具體實例20-22之任一項的方法，其中該塗佈組成物係在將該塗佈組成物曝露至一輻射量後進行加熱，該量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化。

24.如具體實例20-22之任一項的方法，其中該塗佈組成物係在加熱該塗佈組成物後曝露至一輻射量，該量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化。

25.一種前驅物組成物，其當與至少一種多元醇結合時能有用地形成一塗佈組成物，其中該前驅物組成物包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種聚異氰酸酯、基本上由其組成或由其組成。此前驅物組成物可無任何多元醇。

26.一種前驅物組成物，其當與至少一種聚異氰酸酯結合時能有用地形成一塗佈組成物，其中該前驅物組成物包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種多元醇、基本上由其組成或由其組成。此前驅物組成物

可無任何聚異氰酸酯。

27.一種對形成一塗佈組成物有用的二部分系統，其包含下列、實質上由下列組成或由下列組成，如為分開包裝的組分：

a-1)部分A-1，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成；及

b-1)部分B-1，其包含至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成；或

a-2)部分A-2，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種多元醇、實質上由其組成或由其組成；及

b-2)部分B-2，其包含至少一種聚異氰酸酯、實質上由其組成或由其組成。

【0014】在此等具體實例中，多元醇及聚異氰酸酯分開進行包裝將較佳(例如，部分A-1不包括多元醇，部分B-1不包括聚異氰酸酯；部分A-2不包括聚異氰酸酯，部分B-2不包括多元醇)。

28.一種製造塗層的方法，其包含下列、實質上由下列組成或由下列組成：結合具體實例26的部分A-1與部分B-1或結合具體實例27的部分A-2與部分B-2以形成一塗佈組成物，將該塗佈組成物施加至基材表面，及固化所施加的塗佈組成物。

29.一種塗層，其包含至少一層如具體實例1-19之任一

項的塗佈組成物、基本上由其組成或由其組成，其中該塗佈組成物係經固化。

30.一種包含基材的物件製造，其中該基材表面係以如具體實例1-19之任一項的塗佈組成物進行至少部分塗佈。

31.如物件製造具體實例30，其中該基材表面包含至少一種選自於由下列所組成之群的材料：熱固性塑膠、熱塑性塑膠、金屬、木頭、皮革、玻璃、紙、硬紙板及其組合。

【0015】在某些具體實例中，本發明提供一種雙固化型塗層組成物，其摻合一可自由基固化的乙烯化不飽和組分(例如，一或多種(甲基)丙烯酸酯官能化的單體及/或寡聚物)與一二部分胺基甲酸酯(第一部分包括一或多種多元醇及第二部分包括一或多種聚異氰酸酯)。此等組成物可指為”雙固化型”或”可雙固化”，此係由於在形成具有想要的持久性及觸覺(”軟觸感”)性質組合之固化塗層期間發生二種固化模式：多元醇與聚異氰酸酯的固化，及由於包括乙烯化不飽和化合物之自由基聚合或其它反應的乙烯化不飽和化合物之固化。可在周溫或接近周溫下，諸如在10-35℃之範圍內將該組成物的塗層施加至基材表面。一旦施加，該組成物可使用自由基固化及在胺基甲酸酯反應中之多元醇的羥基與聚異氰酸酯的異氰酸酯基團反應(其可藉由觸媒促進及/或在高溫下加熱)二者來進行雙固化。該自由基固化技術未特別限制及可包括將該塗佈組成物曝露至聚合加速劑之技術。此技術可包括曝露至輻射能量，諸如

可見光輻射、UV輻射及LED輻射；或曝露至電子束輻射；或曝露至化學物質(例如，當加熱時或於加速劑存在下會分解的自由基起始劑)。該胺基甲酸酯反應可在室溫下進行，但是較佳為至少部分在高溫下實行及/或完成。該胺基甲酸酯反應之範例性非為限制的反應條件有在溫度範圍50℃至80℃下一段15分鐘至75分鐘的時間週期範圍。

【0016】一旦將一可雙固化型組成物塗層施加例如至基材，可藉由自由基聚合及藉由該組成物之經經基與異氰酸酯官能化的組分之反應(二部分胺基甲酸酯反應)二者來固化該塗層。包括自由基固化及二部分胺基甲酸酯反應的雙固化型方法之成功不具順序相依性，但是，首先使用自由基聚合(固化)可授予足夠的表面固化而產生具有足夠的耐粉塵及擦傷性之中間塗層。該自由基聚合可藉由曝露至輻射能量(例如UV光、可見光及/或LED光)或電子束能量或化學物質(例如，自由基起始劑，其當加熱時或於諸如過氧化物之加速劑存在下會分解及引發自由基反應)一段能有效造成該可自由基固化的乙烯化不飽和化合物組分交聯/聚合之時間而發生。可如想要般調整該輻射能量的強度及/或波長以達成想要的固化程度。該曝露的時間週期不特別限制，只要該時間週期能有效將該塗佈組成物固化成可行的物件。該曝露至能量以造成足夠交聯的時間幀未特別限制及可從數秒至數分鐘。在本發明的某些具體實例中，一旦該多元醇與聚異氰酸酯混合，該二部分胺基甲酸酯反應可開始(即，可對該多元醇及異氰酸酯進行選擇，使得彼

此在進行混合的溫度下具反應性；亦可存在有一或多種觸媒以加速該胺基甲酸酯反應)。在塗佈後，該胺基甲酸酯反應可藉由在烘箱中烘烤而曝露至熱能量而進行加速。該時間幀係與該胺基甲酸酯反應的動力學相依，但是典型在高溫(50至150℃)下進行的多元醇與聚異氰酸酯之固化將花費數分鐘至數小時。

【0017】在多個具體實例中，於本文中所描述之可雙固化型塗佈組成物的製造及使用方法可包括：1)使用例如頂上混合器與螺旋槳葉片，將一或多種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物併入含聚異氰酸酯組分(或含多元醇組分)中以獲得第一混合物；2)將光起始劑及/或分散劑加入該第一混合物以獲得第二混合物；3)將消光劑加入該第二混合物，伴隨著攪動直到分散而獲得第三混合物；4)將含多元醇組分(或若在步驟1中係併入含多元醇組分中時，含聚異氰酸酯組分)加入該第三混合物，伴隨著固定攪動以獲得該塗佈組成物；5)讓該塗佈組成物垂伸在基材表面上；6)移除在該塗佈組成物中的任何溶劑或水；7)藉由下列方式固化該塗佈組成物：A)加熱該塗佈組成物，例如，在約70℃下60分鐘，然後B)將該塗佈組成物曝露至輻射，例如，使用至少一個400瓦/英吋的汞弧燈照射及輸送帶速度50 fpm，或以倒轉順序進行步驟A及B；及選擇性，7)讓該經塗佈的基材擱置過夜。

【0018】在多個具體實例中，於本文中所描述的塗佈組成物在周溫(25℃)下係液體，其具有黏度少於4000

cPs，或少於3500 cPs，或少於3000 cPs或少於2500 cPs。該組成物在25℃下可具有黏度範圍約500 cPs至約4000 cPs，或約1000 cPs至約3000 cPs，或約1500 cPs至約2500 cPs，如使用型號DV-II的Brookfield回轉式黏度計，使用27號轉軸(其轉軸速度依黏度典型在50至200 rpm間變化)進行測量。於本文中所描述的塗佈組成物之此黏度使得該組成物容易展佈在基材上用於作為塗層及膜的應用。可在該塗佈組成物中包括有效量的水、非反應性溶劑及/或反應性稀釋劑以將黏度減低至想要的值。

【0019】該塗佈組成物可以任何已知的習知方式施加至基材表面，例如，噴灑法、刮刀塗佈法、輥塗法、流延法、鼓塗法(drum coating)、浸泡法及其類似方法、及其組合。亦可使用轉印方法之間接施加法。該基材可係任何商業有關聯的基材，諸如高表面能量基材或低表面能量基材，其各別有諸如金屬基材或塑膠基材。該基材可包括金屬、紙、硬紙板、玻璃；熱塑性塑膠，諸如聚烯烴、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)及其摻合物；複合物、木頭、皮革及其組合。

【0020】將可自由基固化的乙烯化不飽和化合物併入二部分胺基甲酸酯系統中可導致塗層具有提高的耐久性性質，同時維持想要的軟感性質。該提高的耐久性(如與不包括可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之類似組成物比較)可在改良的性質中明顯，諸如增加防沾污性、增加抗磨性、增加耐擦傷性及/或增加耐溶劑性。

可自由基固化的乙烯化不飽和化合物

【0021】在本發明中，合適於使用的乙烯化不飽和化合物包括包含至少一個碳碳雙鍵，特別是能參與自由基反應的碳碳雙鍵之化合物。此等反應可造成聚合或固化，藉此該乙烯化不飽和化合物變成聚合物基質或聚合物鏈的部分。在本發明的多個具體實例中，該乙烯化不飽和化合物可每分子包括一、二、三、四、五或更多個碳碳雙鍵。可在本發明的塗佈組成物中使用包含不同碳碳雙鍵數目之多重乙烯化不飽和化合物的組合。該碳碳雙鍵可呈現如為 α,β -不飽和羰基部分的部分，例如， α,β -不飽和酯部分，諸如丙烯酸酯官能基或甲基丙烯酸酯官能基。該碳碳雙鍵亦可以乙烯基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 之形式（諸如烯丙基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）存在於該乙烯化不飽和化合物中。可於該乙烯化不飽和化合物中存在有二或更多個不同型式包含碳碳雙鍵的官能基。例如，該乙烯化不飽和化合物可包括二或更多個選自於由下列所組成之群的官能基：乙烯基（包括烯丙基）、丙烯酸酯基團、甲基丙烯酸酯基團及其組合。

【0022】在多個具體實例中，本發明的塗佈組成物可包括一或多種能進行自由基聚合（固化）的（甲基）丙烯酸酯官能性化合物。如於本文中所使用，用語“（甲基）丙烯酸酯”指為甲基丙烯酸酯 $(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ 和丙烯酸酯 $(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 官能基。合適之可自由基固化的（甲基）丙烯酸酯包括每分子包含一、二、三、四或更多個（甲

基)丙烯酸酯官能基之化合物，該可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯可係寡聚物或單體。

【0023】 咸信在該塗佈組成物中，該可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之總量相對於所存在的多元醇及聚異氰酸酯之總量非為特別關鍵，但是通常對其進行選擇，使得其量能有效改良藉由固化該塗層組成物所獲得的固化塗層之至少一種特徵，如與包含相同組分但沒有任何可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化塗層比較。該改良的特徵可包括下列之任何一或多種：

- a)改良防沾污性；
- b)改良抗磨性；
- c)改良耐擦傷性；
- d)改良抗化性。

【0024】 在本發明的多個具體實例中，該(多元醇+聚異氰酸酯)：可自由基固化的乙烯化不飽和化合物(例如，(甲基)丙烯酸酯)之重量比率係例如1：1至10：1，或1.5：1至6：1，或2：1至5：1。在其它具體實例中，該塗佈組成物包括5至50重量%，或10至40重量%，或10至35重量%之總可自由基固化的乙烯化不飽和化合物(例如，(甲基)丙烯酸酯)，此量係以該塗佈組成物除了可存在的任何非反應性溶劑或水外之總重量為基準。

可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯寡聚物

【0025】 合適之可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯寡聚

物包括例如聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及其組合。

【0026】 範例性聚酯(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與羥基終端的聚酯多元醇之反應產物。可進行該反應方法，使得在聚酯(甲基)丙烯酸酯中餘留明顯的殘餘羥基濃度；或可進行其，使得聚酯多元醇的全部或基本上全部羥基已經(甲基)丙烯酸化。該聚酯多元醇可藉由多羥基官能性組分(特別是，雙醇)與多元羧酸官能性化合物(特別是，二羧酸及酐)之縮聚反應製得。該多羥基官能性及多元羧酸官能性組分各者可具有線性、分枝、環脂族或芳香族結構及可各別地或如為混合物進行使用。

【0027】 合適的環氧基(甲基)丙烯酸酯之實施例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與縮水甘油基醚或酯的反應產物。

【0028】 合適的聚醚(甲基)丙烯酸酯包括但不限於丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與係聚醚多元醇的聚醚醇之縮合反應產物。合適的聚醚醇可係包含醚鍵與終端羥基的線性或分枝物質。該聚醚醇可藉由諸如四氫呋喃或環氧烷烴的環狀醚與起始劑分子之開環聚合來製備。合適的起始劑分子包括水、羥基官能性材料、聚酯多元醇及胺。

【0029】 能使用在本發明的塗佈組成物中之聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(有時亦指為”胺基甲酸酯(甲基)丙

烯酸酯”)包括以脂肪族及/或芳香族聚酯多元醇及聚醚多元醇與帽蓋(甲基)丙烯酸酯末端基團的脂肪族及/或芳香族聚酯二異氰酸酯及聚醚二異氰酸酯為主之胺基甲酸酯。

【0030】在多個具體實例中，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可藉由下列方法製備：讓脂肪族及/或芳香族二異氰酸酯與OH基團終端的聚酯多元醇(包括芳香族、脂肪族及混合的脂肪族/芳香族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚二甲基矽氧烷多元醇、或聚丁二烯多元醇、或其組合進行反應以形成異氰酸酯官能化的寡聚物，然後讓其與諸如丙烯酸羥乙酯或甲基丙烯酸羥乙酯之經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯進行反應以提供終端(甲基)丙烯酸酯基團。例如，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可每分子包括二、三、四或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基。

【0031】在本發明的某些具體實例中，使用一或多種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。例如，該塗佈組成物可包含至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯，其包含二官能基芳香族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物、二官能基脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物及其組合。在某些具體實例中，可使用諸如可從Sartomer USA, LLC(Exton, Pennsylvania)以CN9782之商品名稱獲得的二官能基芳香族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物作為該至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。在其它具體實例中，可使用諸如可從Sartomer USA, LLC以CN9023之商品名稱獲得的二官能基脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡

聚物作為該至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。CN9782、CN9023、CN978、CN965、CN9031、CN8881及CN8886全部可從Sartomer USA, LLC獲得，其全部可有利地使用在本發明的塗佈組成物中作為胺基甲酸酯二丙烯酸酯。

【0032】在本發明的多個具體實例中，該至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯可以總量約1%至約30重量%，或約5%至約25重量%，或約10%至約20重量%存在於該塗佈組成物中(此量係以該塗佈組成物除了可存在的任何非反應性溶劑或水外的全部組分之總重量為基準)。

可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯單體

【0033】合適的可自由基固化的單體之闡明性實施例包括二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸己二醇酯、烷氧基化的脂肪族二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸十二烷酯、二(甲基)丙烯酸環己烷二甲醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸正烷烴酯、聚醚二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸三環癸烷二甲醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、二(甲

基)丙烯酸三丙二醇酯、四(甲基)丙烯酸雙三羥甲基丙烷酯、五(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、乙氧基化的四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、乙氧基化的三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、烷氧基化的三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、高度丙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、異氰脲酸三(甲基)丙烯酸三(2-羥基乙基)酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸月桂酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸酚酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氫糠酯、己內酯(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲醛(甲基)丙烯酸酯、環脂族丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸二環戊二烯酯、(甲基)丙烯酸二甘醇甲基醚酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸(4)壬基酚酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸壬基酚酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸辛基癸酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、及/或(甲基)丙烯酸三甘醇乙基醚酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯

酸烷酯、二(甲基)丙烯酸二環戊二烯酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸壬基酚酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙醇酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸蘿烷酯、(甲基)丙烯酸二甘醇乙基醚酯、(甲基)丙烯酸二甘醇丁基醚酯、(甲基)丙烯酸三甘醇甲基醚酯、二(甲基)丙烯酸十二烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸十二烷酯、五/六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、乙氧基化的四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、乙氧基化的三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸雙三羥甲基丙烷酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、及異氰脲酸三(甲基)丙烯酸三(2-羥基乙基)酯、及其組合。

【0034】在本發明的多個具體實例中，該塗佈組成物有利地包括一或多種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯或異氰脲酸酯之(甲基)丙烯酸化的衍生物(諸如衍生自異氰脲酸酯的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)。例如，該塗佈組成物可包含異氰脲酸三丙烯酸三(2-羥基乙基)酯。在本發明的某些具體實例中，該至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯係以約1%至約50重量%(或約2%至約20重量%)之量存在於該組成物中，以該塗佈組成物除了可存在的任何水或非反

應性溶劑外之組分的總重量為基準。

【0035】在本發明中，合適於使用之異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯可藉由技藝已知的任何方法製備，或可從商業來源獲得，諸如例如，由Sartomer USA，LLC以SR368之商品名稱出售的異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯產品(異氰脲酸三丙烯酸三(2-羥乙基)酯)。由Sartomer USA，LLC以CN9008之商品名稱出售的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯係衍生自異氰脲酸酯的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之實施例。

【0036】在某些具體實例中，該塗佈組成物除了異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯(及選擇性，胺基甲酸酯二丙烯酸酯)外不包括任何可自由基固化的組分；或除了異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯(及選擇性，胺基甲酸酯二丙烯酸酯)外，尚包括少於5%或少於1重量%之總可自由基固化的組分。

雙官能基的乙烯化不飽和化合物

【0037】亦合適於使用在本發明的組成物中者有如上所述之單體及寡聚物，其包括：A.每分子一或多個異氰酸酯官能基及每分子一或多個(甲基)丙烯酸酯官能基二者；或B.每分子一或多個羥基官能基及每分子一或多個(甲基)丙烯酸酯官能基二者。

【0038】此雙官能基單體及寡聚物之闡明性實施例包括但不限於：A.單異氰酸酯-(甲基)丙烯酸酯單體，諸如

丙烯酸2-異氰酸基乙酯及甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯；和B.環氧基(甲基)丙烯酸酯(其中諸如二環氧化物之環氧化合物的環氧基已經藉由與諸如(甲基)丙烯酸之不飽和羧酸進行反應而開環)。合適於使用在本發明中之可商業購得的經基官能化的(甲基)丙烯酸酯包括但不限於由Sartomer USA, LLC以SR495、CN152、CN132、CN133、CN120、CN104及CN110之商品名出售的產品。

【0039】在本發明的某些具體實例中，該一或多種異氰酸酯官能化的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯係以單獨可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯或以與一或多種其它型式可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯組合使用在該塗佈組成物中。該異氰酸酯官能化的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可例如藉由讓聚異氰酸酯與包含諸如經基之異氰酸酯反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯以一比率進行反應而製備，如此在由此反應所製造之分子中餘留至少一個異氰酸酯基團(例如，藉由相對於異氰酸酯反應性基團具有過量的異氰酸酯基團)。由Sartomer USA, LLC以CN9302之商品名稱出售的產品係合適於使用在本發明中之經異氰酸酯官能化的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之實施例。

多元醇

【0040】本發明的塗佈組成物包括至少一種多元醇，其可定義為每分子包含二或更多個能與聚異氰酸酯組分的異氰酸酯基團進行反應而形成聚胺基甲酸酯之經基官

能基的有機化合物。在某些具體實例中，該多元醇具寡聚性。在某些其它具體實例中，該多元醇具二官能基(即，該多元醇每分子在線性或分枝寡聚性骨架的每個末端處包括二個羥基，特別是一個羥基)。合適的多元醇可包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯/醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚烯烴多元醇、及其組合。在一個特別有用的具體實例中，該塗佈組成物之多元醇組分包含線性脂肪族聚酯多元醇，其可單獨或以與其它多元醇的摻合物使用。在本發明的某些具體實例中，該多元醇可具有每當量100至1500克的羥基當量範圍，諸如每當量150至500克。在本發明的多個具體實例中，該多元醇可具有玻璃轉換溫度低於60℃，諸如低於40℃，或低於22℃，或低於0℃。在某些具體實例中，本發明之組成物具有總多元醇含量40至75重量%，諸如50至75重量%的多元醇，以該塗佈組成物除了可存在的任何非反應性溶劑或水外之總重量為基準。

【0041】在某些具體實例中，該多元醇可係聚丙烯酸多元醇或聚丙烯酸多元醇之組合。例如，此等多元醇(其通常不包括任何乙烯系不飽和位置)可藉由聚合可聚合的乙烯化不飽和單體而製備，其中該單體之至少一種係經羥基官能化的乙烯化不飽和單體，諸如一或多種(甲基)丙烯酸的羥烷基酯。可合適地與經羥基官能化的乙烯化不飽和單體共聚合之乙烯化不飽和單體包括例如(甲基)丙烯酸；(甲

基)丙烯酸的烷基酯，包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及己基丙烯酸2-乙酯；及乙烯基芳香族化合物，諸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯。

【0042】在其它具體實例中，該多元醇可係聚酯多元醇。該聚酯多元醇的實施例包括例如多羥醇與多元羧酸之縮合產物。合適的多羥醇包括乙二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷及新戊四醇。合適的多元羧酸包括脂肪族及芳香族多元羧酸，諸如己二酸、1,4-環己基二羧酸及六氫酞酸。除了上述提及的多元羧酸外，可使用該等酸之官能性同等物，諸如酐，若其存在的話；或該等酸之低級烷基酯，諸如甲基酯。同樣地，可使用小量的單羧酸，諸如硬脂酸。可對反應物的比率及反應條件進行選擇以產生具有想要的羥基官能基及羥基當量之聚酯多元醇。

【0043】在其它具體實例中，該多元醇可係聚胺基甲酸酯多元醇。例如，該聚胺基甲酸酯多元醇可藉由讓多元醇(包括於本文中所描述的任何型式，諸如聚醚多元醇及聚酯多元醇)與聚異氰酸酯進行反應而形成，其化學計量係經控制以便形成具有羥基官能基之聚胺基甲酸酯聚合物。合適的聚異氰酸酯之實施例有芳香族異氰酸酯，諸如二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯、二異氰酸1,3-伸苯酯及二異氰酸甲苯酯；及脂肪族聚異氰酸酯，諸如二異氰酸1,4-四伸甲酯及二異氰酸1,6-己二酯。亦可使用環脂族二異氰酸酯，諸如二異氰酸1,4-環己酯及二異氰酸異佛爾酮酯。

【0044】在其它具體實例中，該多元醇可係聚醚多元醇或聚醚多元醇之組合。合適的聚醚多元醇之實施例包括聚伸烷基醚多元醇。範例性聚伸烷基醚多元醇包括聚(氧基四伸甲基)二醇類、聚(氧基伸乙基)二醇類、聚(氧基-1,2-伸丙基)二醇類、聚(氧基伸乙基/氧基伸丙基)二醇類及聚(氧基-1,2-伸丁基)二醇類。

【0045】亦有用的有從多種多元醇的氧基烷基化形成之聚醚多元醇，例如，二醇類，諸如乙二醇、1,6-己二醇、雙酚A及其類似物；或其它高級多元醇，諸如甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇及其類似物。可如所指示出般使用的較高官能基之多元醇可例如藉由氧基烷基化諸如蔗糖或山梨糖醇的化合物製得。通常使用的氧基烷基化方法有於酸性、鹼性或其它合適的觸媒存在下，讓多元醇與例如環氧丙烷及/或乙烷的環氧烷烴進行反應。

聚異氰酸酯

【0046】可使用每分子包含二或更多個異氰酸酯官能基的任何有機化合物作為本發明的塗佈組成物之聚異氰酸酯組分。此等聚異氰酸酯可各別或組合著使用。二異氰酸酯、三異氰酸酯或其組合特別合適於使用。

【0047】例如，該聚異氰酸酯可係芳香族、脂肪族及/或環脂族本質且具有分子量126-1000。這些亦可包括含醚或酯基團的二異氰酸酯。合適的二異氰酸酯之實施例有二異氰酸三伸甲酯、二異氰酸四伸甲酯、二異氰酸五伸甲

酯、二異氰酸己二酯、二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸仲丙酯、二異氰酸仲乙酯、二異氰酸2,3-二甲基仲乙酯、二異氰酸1-甲基三仲甲酯、二異氰酸1,3-仲環戊酯、二異氰酸1,4-仲環己酯、二異氰酸1,2-仲環己酯、二異氰酸1,3-仲苯酯、二異氰酸1,4-仲苯酯、二異氰酸2,4-仲苳酯、二異氰酸2,6-仲苳酯、4,4'-二異氰酸二苯基醚、二異氰酸1,5-二丁基五仲甲酯、2,3-雙(8-異氰酸辛基)-4-辛基-5-己基環己烷、異氰酸3-異氰酸基甲基-1-甲基環己酯及/或己酸2,6-二異氰酸基甲酯、及其異構物及其組合。該聚異氰酸酯可經封端或未經封端。其它合適的聚異氰酸酯之實施例包括異氰脲酸酯三聚體、脲甲酸酯、及二異氰酸酯與聚碳化二醯亞胺之脲二酮類。在特別的具體實例中，該聚異氰酸酯係二異氰酸己二酯之異氰脲酸酯(即，二異氰酸異氰脲酸己二酯)。

【0048】通常來說，該聚異氰酸酯的使用量將係足以與在該塗佈組成物中之多元醇上的至少部分羥基或當存在時的其它羥基官能性組分進行交聯。與聚異氰酸酯(及其它異氰酸酯官能性組分)比較，該多元醇及其它羥基官能性組分的相對量可由反應性異氰酸酯基團(包括任何端罩或封端的異氰酸酯基團)對反應性羥基之莫耳比率表示。例如，以NCO：OH比率為基準，該聚異氰酸酯可以約0.5：1至約4：1之比率呈現。

【0049】本發明的塗佈組成物可包括一定量之一或多種能催化該異氰酸酯/羥基反應之觸媒。有用的觸媒可包

括三級胺，諸如三仲乙基二胺、N-甲基嗎福啉、N-乙基嗎福啉、二乙基乙醇胺、1-甲基-4-二甲基胺基乙基哌啶、3-甲氧基-N-二甲基丙基胺、N-二甲基-N'-甲基異丙基仲丙基二胺、N,N-二乙基-3-二乙基胺基丙胺、N,N-二甲基苄基胺、二環己基甲基胺、2,4,6-三二甲基胺基甲基酚、N,N-二甲基環己胺、三乙基胺、三正丁基胺、1,8-二吡-二氯[5,40]-十一烯-7 N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基環己胺、N, N,N',N'-四甲基-乙二胺、1,4-二吡-雙環-[2,2,2]-辛烷N-甲基-N-二甲基胺基乙基-哌啶、雙-(N,N-二乙基胺基乙基)-己二酸酯、N,N-二乙基苄基胺、五甲基二仲乙基三胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁烷二胺、1,2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑；錫化合物，諸如氯化亞錫、二-2-乙基己酸二丁基錫、辛酸亞錫、二月桂酸二丁基錫、氫氧化三甲基錫、二氯化二甲基錫、二醋酸二丁基錫、氧化二丁基錫、醋酸三丁基錫、四甲基錫、二甲基二辛基錫、乙基己酸錫、月桂酸錫、順丁烯二酸二丁基錫、二醋酸二辛基錫；其它有機金屬物，諸如辛酸鋅、丙酸苯基汞、辛酸鉛、環烷酸鉛及環烷酸銅。

溶劑

【0050】在本發明的某些具體實例中，該塗佈組成物可包括一或多種溶劑，特別是一或多種有機溶劑，其可係非反應性有機溶劑。在多個具體實例中，該溶劑可具相當揮發性，例如，該溶劑在大氣壓下具有沸點不高於150℃。

在其它具體實例中，該溶劑可在大氣壓下具有沸點至少40℃。

【0051】可對該溶劑進行選擇，以便其能溶解該塗佈組成物之一或多種組分及/或調整該塗佈組成物的黏度或其它流變學性質。

【0052】本發明的塗佈組成物可進行調配，以便包括些微或無非反應性溶劑，例如，少於10%、或少於5%、或甚至0%的非反應性溶劑，以該塗佈組成物之總重量為基準。可使用多種組分來調配此無溶劑或低溶劑組成物，包括例如低黏度反應性稀釋劑及/或水，其經選擇以便提供該組成物的黏度足夠低，甚至沒有溶劑存在，其中該組成物可在合適的施加溫度下容易地施加至基材表面而形成一相當薄的均勻塗層。

【0053】合適的溶劑可包括例如有機溶劑，諸如酮類(開鏈式酮及環狀酮二者)，諸如丙酮、甲基乙基酮、異丁基乙基酮及環戊酮；酯類，諸如醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸乙二醇甲基醚酯、醋酸乙二醇單乙基醚酯、醋酸乙二醇單丁基醚酯及醋酸丙二醇甲基醚酯；碳酸酯類，諸如碳酸二甲酯、碳酸丙二醇酯及碳酸乙二醇酯；醇類，諸如乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇、異丙醇及雙丙酮醇；芳香族溶劑，諸如二甲苯、苯、甲苯及乙基苯；烷烴，諸如己烷類及庚烷；二醇醚類，諸如乙二醇單丁基醚(丁基賽珞蘇)、乙二醇單甲基醚(2-甲氧基乙醇)、乙二醇單乙基醚(2-乙氧基乙醇)、乙

二醇單丙基醚(2-丙氧基乙醇)、乙二醇單異丙基醚(2-異丙氧基乙醇)、乙二醇單苯基醚(2-苯氧基乙醇)、乙二醇單苄基醚(2-苄基氧基乙醇)、二甘醇單甲基醚(甲基卡必醇)、二甘醇單乙基醚(卡必醇賽珞蘇)、二甘醇單正丁基醚(2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇)、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚及乙二醇二丁基醚；醚類，諸如四氫呋喃、二甲基醚、二乙基醚；和醯胺類，諸如NMP及DMF；和其組合。

【0054】在多個具體實例中，該塗佈組成物係包含至少一種選自於由下列所組成之群的溶劑：酮類、酯類、碳酸酯類、醇類、烷烴、芳香烴、醚類、醯胺類及二醇醚類及其組合。根據本發明的某些態樣，包含足夠量的至少一種溶劑以便提供於本文中所描述的塗佈組成物可充分地流動而施加至基材。例如，在本發明的多個具體實例中，於本文中所描述的塗佈組成物具有黏度少於4000 cPs，或少於3500 cPs，或少於3000 cPs或少於2500 cPs，如在25℃下使用型號DV-II的Brookfield回轉式黏度計，使用27號轉軸(其轉軸速度依黏度典型在50至200 rpm間變化)進行測量。

【0055】在特別的具體實例中，於起始固化前，藉由曝露至能量來源(輻射、熱)從本文所描述的塗佈組成物移除至少一種溶劑。例如，可在能量引發固化前藉由蒸發移除溶劑。若如此想要時，可加熱一表面具有一或多層所施加的塗佈組成物之基材及/或讓其接受氣體流及/或放置在真空下，以便使溶劑蒸發容易。加熱該經塗佈的基材將亦

幫助促進該塗佈組成物之多元醇與聚異氰酸酯組分的固化(反應)。

水載性系統

【0056】在本發明的某些具體實例中，該塗佈組成物經調配以包括水而不是非反應性溶劑。此等組成物可指為水載性系統，其中該組成物之一或多種或全部組分係以在水中的分散液呈現。可使用乳化劑及/或分散劑來產生及維持該多元醇、聚異氰酸酯、可自由基固化的乙烯化不飽和化合物及/或其它組成物組分之穩定的水載性分散液。在某些具體實例中，該組成物組分之一或多種可自分散。在此系統中，可使用經封端及/或端罩的聚異氰酸酯來避免或最小化水與該異氰酸酯進行反應。可將此水載性組成物施加至基材表面，其中該水提供減低該組成物之黏度。然後，可對所施加的塗層進行處理(例如，藉由蒸發)以移除水，之後，將該塗層維持在有效造成該經端罩或封端的聚異氰酸酯與該組成物之多元醇組分進行反應而導致該塗層固化的溫度下。可在水蒸發後及在該多元醇與聚異氰酸酯熱固化前或後進行固化該組成物的(甲基)丙烯酸酯組分(例如，藉由適當能量來源照射該塗層)。

光起始劑

【0057】在本發明的某些具體實例中，於本文中所描述的組成物包括至少一種光起始劑及可以輻射能量進行固

化。例如，該光起始劑可選自於由下列所組成之群： α -羥基酮、苯基乙醛酸類、苄基二甲基縮酮類、 α -胺基酮、單醯基磷、雙醯基磷、氧化磷、金屬茂及其組合。在特別的具體實例中，該至少一種光起始劑可係1-羥基-環己基-苯基-酮及/或2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

【0058】合適的光起始劑包括但不限於2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-氯蒽醌、2-苄基蒽醌、2-三級丁基蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、苄基、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、Michler's酮、二苯基酮、4,4'-雙-(二乙基胺基)二苯基酮、乙醯苯、2,2-二乙基氧基乙醯苯、二乙基氧基乙醯苯、2-異丙基噻噸酮、噻噸酮、二乙基噻噸酮、1,5-萘乙酮(acetonaphthlene)、乙基-對-二甲基胺基苯甲酸酯、二苯乙二酮酮、 α -羥基酮基、氧化2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷、苄基二甲基縮酮、二苯乙二酮縮酮(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮)、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎福啉并丙酮-1,2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙酮、寡聚性 α -羥基酮、氧化苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)磷、乙基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苄醯基)苯基酯、大茴香偶姻、蒽醌、蒽醌-2-磺酸、鈉鹽單水合物、(苯)三羰基鉻、二苯乙二酮、安息香異丁基醚；二苯基酮/1-羥基環己基苯基酮，50/50摻合物；3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、4-苄醯基聯苯、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎福啉基苯丁酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基

酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、苕醌、2-氯硫吡啶-9-酮、二苯并環庚烯酮(dibenzosuberone)、4,4'-二羥基二苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、4-(二甲基胺基)二苯基酮、4,4'-二甲基二苯乙二酮、2,5-二甲基二苯基酮、3,4-二甲基二苯基酮；氧化二苯基(2,4,6-三甲基苄醯基)膦/2-羥基-2-甲基丙醯苯，50/50摻合物；4'-乙氧基苯乙酮、氧化2,4,6-三甲基苄醯基二苯基膦、氧化苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦、二茂鐵、3'-羥基乙醯苯、4'-羥基乙醯苯、3-羥基二苯基酮、4-羥基二苯基酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-甲基二苯基酮、3-甲基二苯基酮、苄醯基甲酸甲酯、2-甲基-4'-(甲硫基)-2-嗎福啉并丙醯苯、菲醌、4'-苯氧基乙醯苯、六氟磷酸(茴香素)環戊二烯基鐵(ii)、9,10-二乙氧基及9,10-二丁氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、硫吡啶-9-酮及其組合。

【0059】該光起始劑的量不視為關鍵，但是除了別的因素以外，其可依所選擇的光起始劑、存在於該塗佈組成物中之可自由基固化的乙烯化不飽和化合物量、所使用之輻射來源及輻射條件而適當地改變。但是，典型來說，該光起始劑的量可係0.05%至5重量%，以該塗佈組成物之總重量(不包括可存在的任何水或非反應性溶劑)為基準。

其它固化方法

【0060】在本發明的某些具體實例中，於本文中所描述的塗佈組成物不包括任何起始劑及可以電子束能量進行

固化。在其它具體實例中，於本文中所描述的塗佈組成物包括至少一種自由基起始劑，其當加熱時或於加速劑存在下會分解及可化學地固化(即，不需將該塗佈組成物曝露至輻射)。該至少一種當加熱時或於加速劑存在下會分解的自由基起始劑可例如包含過氧化物或偶氮化合物。用於此目的之合適的過氧化物可包括任何化合物，特別是包括至少一個過氧(-O-O-)部分之任何有機化合物，諸如例如，二烷基、二芳基及芳基/烷基過氧化物、氫過氧化物、過碳酸酯、過氧酸酯、過酸、醯基過氧化物及其類似物。該至少一種加速劑可包含例如至少一種三級胺，及/或一或多種以金屬鹽(諸如例如，過渡金屬的羧酸鹽，諸如鐵、鈷、錳、釩及其類似金屬及其組合)為主的其它還原劑。可對該加速劑進行選擇，以便促進該自由基起始劑在室或周溫下分解而產生活性自由基物種，如此達成該塗層組成物之固化而不需加熱或烘烤該塗佈組成物。在其它具體實例中，無加速劑存在，並將該塗佈組成物加熱至有效造成該自由基起始劑分解及產生能引發固化存在於該塗佈組成物中之可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之自由基物種的溫度。

【0061】因此，在本發明的多個具體實例中，於本文中所描述的塗佈組成物可藉由選自於由下列所組成之群的技術進行固化：輻射固化(UV輻射或電子束固化)、電子束固化、化學固化(使用當加熱時或於加速劑存在下會分解的自由基起始劑，例如，過氧化物來進行固化)、熱固化或其組合。

聚合物小珠/蠟

【0062】在本發明的某些具體實例中，該塗佈組成物包括一或多種型式之聚合物蠟及/或聚合物小珠。例如，該小珠可係微米尺寸小珠，其輔助對該塗佈組成物之固化塗層授予軟感。此聚合物小珠可包含例如選自於由下列所組成之群的聚合物：聚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚烯烴(例如，聚乙烯類)、PTFEs及其組合。

消光劑

【0063】本發明的塗佈組成物可選擇性包括一或多種消光劑，也就是說，當在基材表面上固化時能對該塗佈組成物授予霧面，或當在基材表面上固化時減低該塗佈組成物的光澤之組分。消光劑(matting agents)有時亦指為”消光劑 (flatting agents)”或”消光劑 (flattening agents)”。消光劑通常係一種不溶於水且有效減低光澤的小固體顆粒材料。較佳的是，該消光劑顆粒具有尺寸約0.05至約50微米。在某些具體實例中，該消光劑顆粒係以凝結成塊或團聚物之形式團聚。該消光劑顆粒可係無機或有機。合適的無機消光劑之實施例包括矽酸鹽，諸如滑石；及多種二氧化矽形式，諸如非晶相、氣凝膠、矽藻、水凝膠及煙燻二氧化矽。合適的有機消光劑之實施例包括不溶的尿素-甲醛樹脂、聚乙烯、聚丙烯、纖維素纖維及聚胺基甲酸酯/聚尿素共聚物。可使用聚合物蠟及小珠作為消光

劑。加入至該塗佈組成物的消光劑量依想要的最後光澤程度而定。在某些具體實例中，可加入一定量的消光劑以提供該塗佈組成物當固化時在60度角下測量具有光澤係少於5。

其它添加劑

【0064】取代或除了上述提及之成份外，本發明的塗佈組成物可選擇性包括一或多種添加劑。此等添加劑包括但不限於抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、發泡抑制劑、流動或平整劑、著色劑、顏料、分散劑(潤溼劑)、助滑添加劑或其它多種添加劑，包括在塗佈技藝中習知使用的任何添加劑。

範例性調配物

【0065】在本發明的某些具體實例中，該塗佈組成物可包含下列組分、基本上由其組成或由其組成，其中所描述的量係以重量百分比計，以總”固體”含量為基準(即，不包括可存在的任何水及/或非反應性溶劑)：

組分	重量%
多元醇	25-80%
聚異氰酸酯	5-40%
乙烯化不飽和化合物	5-50%
消光劑	0-10%
光起始劑	0-5%

【0066】此外，於本發明的多個具體實例中，可存在有最高70重量%的水及/或非反應性溶劑，此量係以在該塗佈組成物中的全部”固體”之總重量為基準來計算。

【0067】在本發明的其它具體實例中，該塗佈組成物係一種含非反應性溶劑的組成物，其可包含下列組分、基本上由其組成或由其組成，其中所描述的量係以重量百分比計，以總”固體”含量(即，不包括存在的非反應性溶劑)為基準：

組分	重量%
多元醇	45-75%
聚異氰酸酯	5-20%
乙烯化不飽和化合物	10-40%
消光劑	2-8%
光起始劑	1-3%

【0068】此外，存在有30至50重量%的一或多種非反應性溶劑，此量係以在該塗佈組成物中的全部”固體”之總重量為基準來計算。

【0069】在上述提及的範例性調配物之某些具體實例中，該調配物的乙烯化不飽和化合物組分可包含至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯及至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、基本上由其組成或由其組成。在上述提及的範例性調配物之某些其它具體實例中，該調配物的乙烯化不飽和化合物組分可包含至少一種含異氰酸酯官能基的胺基

甲酸酯丙烯酸酯、基本上由其組成或由其組成。在上述提及的範例性調配物之又其它具體實例中，該調配物的乙烯化不飽和化合物組分可包含至少一種含異氰酸酯反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯、基本上由其組成或由其組成。

基材

【0070】可施用及固化根據本發明的塗佈組成物之基材可係任何商業有關聯的基材，諸如高表面能量基材或低表面能量基材，其各別有諸如金屬基材或塑膠基材。該等基材可包含鋼或其它金屬、紙、硬紙板、玻璃；熱塑性塑膠，諸如聚烯烴、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯或其摻合物；複合物、木頭、皮革及其組合。

施用及固化該塗層組成物的範例性方法

【0071】在多個具體實例中，使用於本文中所描述的塗佈組成物來塗佈基材之方法可包括將該組成物施加至基材(其中例如所施加的組成物係呈在基材表面上的層形式)及固化該組成物、由其組成或基本上由其組成，其中該固化包括藉由將該塗佈組成物曝露至可見光輻射、UV輻射、LED輻射、電子束輻射、藉由曝露至化學物質或藉由加熱而固化。在本發明的多個具體實例中，該塗佈組成物可藉由選自於由下列所組成之群的方法施加至基材：噴灑法、刮刀塗佈法、輥塗法、流延法、鼓塗法、浸泡法及其組合。可將複數層根據本發明的塗佈組成物施加至基材表

面；該複數層可同步固化(例如，藉由曝露至單一輻射劑量)，或每層可在施加額外的塗佈組成物層前相繼地固化。

【0072】從本發明的塗佈組成物所製備之塗層的厚度可如特別的末端使用應用所想要般變化，但是典型範圍將在10微米至200微米內。

範例性末端使用應用

【0073】在本發明的多個具體實例中，可使用於本文中所描述的塗佈組成物來提供塗層及/或膜，諸如用於下列的塗層及/或膜：汽車及其它機動車(例如，作為在肘靠、儀表板、座位、開關、控制器及其它內部構件上的塗層)、航空構件、小家電、包裝(例如，化粧品包裝)、印刷增益物(printing enhancements)(油墨)、在皮革及合成皮及/或消費性電子產品上的塗層。例如，該塗佈組成物可在使用於此末端使用應用作為塗層及/或膜前固化。

【實施方式】

【0074】較佳實施例之詳細說明
實施例

對使用於本文中所描述的可雙固化型組成物之實施例其與感覺、硬度、黏附力、抗磨性及防沾污性相關的性質進行報導。該等實施例所報導的性質係使用一些已知技術決定。根據ASTM D3363-05決定鉛筆硬度(耐擦傷性)。根據ASTM D3359-09決定黏附力。根據ASTM F2357-10決定抗磨性。根據ASTM D5402-06決定耐MEK(溶劑)

性。根據ANSI/KCMA A161.1抗化性測試與 ΔE 測量來決定防沾污性。亦根據General Motors遮光劑及耐驅蟲劑性測試程序，例如，GMW14445來決定防沾污性。除了GMW14445(在80℃下進行)外，前述提及的測試皆在室溫及周圍濕度下進行。

【0075】對每個實施例來說，該組成物以36微米之標的厚度施加在基材上。所使用的基材型式依欲進行的特別測試而定。使用ABS面板來評估黏附力及感覺，使用玻璃來評估磨損及鉛筆硬度，使用金屬遮蓋力卡紙(leneta)來評估防沾污性，及使用鋁來評估耐MEK性。所施加的組成物係使用該二部分(多元醇+聚異氰酸酯)胺基甲酸酯反應與自由基固化之組合來進行雙固化。對該塗佈面板進行熱固化，即，烘烤，以加速該胺基甲酸酯反應，同時使用UV光完成該自由基固化。藉由在70℃下加熱該樣品60分鐘達成熱固化。使用一根600瓦/英吋的H-電子管燈，以每分鐘50呎施予UV固化二次。該經塗佈的ABS面板在固化後顯示出具有特徵為”像天鵝絨般”或”橡膠似”的軟感、在ABS上有好的黏附力(6x6交叉排線)及好的耐污物及溶劑性。該等實施例的塗層係與可商業購得而沒有可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯之二部分胺基甲酸酯軟感塗層比較，及由有經驗的觀察員評估相關的感覺型式(橡膠似、像天鵝絨般、毛茸狀)及柔軟(1=無軟感，5=最好軟感)。

【0076】下列表1列出實施例1-3的組成物，藉此提供所加入的成份及各別主體。額外地，表2提供以實施例1-3

的總調配物重量為基礎之重量百分比，其包括併入該二部分胺基甲酸酯中的溶劑。起始測試包括實施例1及2之調配物。隨後，改變調配物1以產生具有減少加入之可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯含量之實施例3。調配物2具有減少的二部分胺基甲酸酯固化劑含量，允許該二部分胺基甲酸酯多元醇樹脂的殘餘羥基含量與含異氰酸酯的胺基甲酸酯丙烯酸酯進行反應。

【0077】表1。可雙固化型調配物的組成物，以重量計。

產物	實施例 1	實施例 2	實施例 3
二部分胺基甲酸酯多元醇樹脂(聚酯二醇)	25 克	25 克	25 克
二部分胺基甲酸酯異氰酸酯硬化劑(二異氰酸己二酯聚合物)	6.30 克	3.15 克	6.3 克
胺基甲酸酯二丙烯酸酯(CN9782，Sartomer USA，LLC 的產品)	4.49 克	0 克	2.60 克
三異三聚氰酸酯衍生物(SR368，Sartomer USA，LLC 的產品)	2.99 克	0 克	1.74 克
含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯(CN9302，Sartomer USA，LLC 的產品)	0 克	5.31 克	0 克
消光劑(Acematt®3300，經處理的二氧化矽)	0.64 克	0.45 克	0.64 克
光起始劑(1-羥基-環己基苯基-酮)	0.374 克	0.265 克	0.217 克

【0078】 表2。可雙固化型調配物的組成物，以重量百分比計。

產物	實施例 1	實施例 2	實施例 3
二部分胺基甲酸酯多元醇樹脂固體(聚酯二醇)	35.7%	41.5%	38.9%
二部分胺基甲酸酯異氰酸酯硬化劑固體(二異氰酸己二酯聚合物)	8.0%	4.7%	8.8%
併入溶劑的二部分胺基甲酸酯(溶劑混合物)	34.9%	36.2%	38.1%
胺基甲酸酯二丙烯酸酯(CN9782，Sartomer USA，LLC的產品)	11.3%	0.0%	7.1%
三異三聚氰酸酯衍生物(SR368，Sartomer USA，LLC的產品)	7.5%	0.0%	4.8%
含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯(CN9302，Sartomer USA，LLC的產品)	0.0%	15.5%	0.0%
消光劑(Acematt®3300，經處理的二氧化矽)	1.6%	1.3%	1.8%
光起始劑(1-羟基-環己基苯基-酮)	0.9%	0.8%	0.6%

【0079】 亦提供比較例，其係一種在溶劑中包含多官能基異氰酸酯及二官能基多元醇的二部分系統。該比較例使用87.45克的ST2010透明樹脂(可從Alsa Corporation獲得)與22.05克ST2010硬化劑(亦可從Alsa Corporation獲得)。使用與使用實施例1-3的可雙固化型組成物來塗佈基材類似之方式來製備比較例之使用二部分可固化型組成物進行塗佈的基材。

【0080】 下列提供表3及其包括實施例1-3及比較例

關於某些性質的測試結果，諸如感覺、光澤、鉛筆硬度及黏附力。

【0081】表3。二部分可固化型調配物及比較例的膜性質。

調配物	感覺型式	感覺等級(5=最好)	光澤	鉛筆	黏附力
比較例	像天鵝絨般	4	2.2	7B	100
實施例 1	橡膠似的	2	30.9	2B	100
實施例 2	像天鵝絨般	3	1.6	B	100
實施例 3	像天鵝絨般	4	1.3	3B	100

【0082】下列提供表4及其包括實施例1-3及比較例關於對多重產物之防沾污性及耐化學(MEK)性的測試結果。

【0083】表4。實施例1-3及比較例的耐抗性質。

調配物	咖 啡 沾 污 ΔE	芥 菜 沾 污 ΔE	番 茄 醬 沾 污 ΔE	紅 酒 沾 污 ΔE	耐 MEK 性(雙 摩 擦)
比較例	13.80	15.86	8.85	12.80	24
實施例 1	10.74	14.62	12.18	8.62	79
實施例 2	10.74	14.62	12.18	8.62	79
實施例 3	5.1	2.64	6.35	23.55	47

【0084】下列提供表5及其包括對實施例3及比較例的測試結果，其描繪出由於進行雙固化的順序之性質變化。額外地，表6闡明遍及二者變數在多個點處之固化等級，其闡明出首先以輻射固化者具較少黏性。固化等級範圍係1-5：1表示低固化表面，其由棉花棒(cotton tip)完全

壓印及缺乏耐擦傷性；同時5表示完全固化的塗層，其不容易由棉花棒壓印或不容易由木製刮刀損傷。

【0085】 表5。實施例3(以二種可能的順序進行雙固化)及比較例(僅有熱固化)之性質。

調配物	二部分固化順序	感覺等級 (5=最好)	Persoz	鉛筆	光澤	耐殺蟲劑性
比較例	N/A	4	139	7B	2.2	失敗
實施例 3	UV-烘烤	4	74	5B	1.3	通過
實施例 3	烘烤-UV	4	75	3B	1.3	通過

【0086】 表6。遍及雙固化型方法，在UV-烘烤及烘烤-UV二者順序中，實施例3的固化等級及Persoz硬度。

實施例 3：UV 固化接著烘烤		實施例 3：烘烤接著 UV 固化	
固化步驟	固化等級	固化步驟	固化等級
UV 固化	2	烘烤 30 分鐘	1
烘烤 15 分鐘	3	烘烤 45 分鐘	2
烘烤 45 分鐘	3	烘烤 1 小時	2
烘烤 1 小時(最後)	4 Persoz: 30	UV (x2)	5 Persoz: 29
隔天	5 Persoz: 55	隔天	5 Persoz: 58

【0087】 如可從表3-5看見，於本文中所描述的可雙固化型組成物顯示出增加的耐久性及某些防沾污性性質，同時保留比較例之軟感特徵。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種塗佈組成物，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物、至少一種多元醇及至少一種聚異氰酸酯，其中該塗佈組成物包括5至50重量%之可自由基固化的乙烯化不飽和化合物，及40至75重量%之多元醇，上述量係以該塗佈組成物除了可存在的任何非反應性溶劑或水外之總重量為基準；以及該(多元醇+聚異氰酸酯)：可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之重量比率係自1：1至10：1。

【第2項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種具有一或多個選自於由下列所組成之群的官能基之化合物：乙烯基、丙烯酸酯基團、甲基丙烯酸酯基團及其組合。

【第3項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯或其衍生物。

【第4項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。

【第5項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯或其衍生物與至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯。

【第6項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一

第 106105455 號專利申請案申請專利範圍替換本 108.11.12

種乙烯化不飽和化合物包括至少一種含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯。

【第7項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物包括至少一種含異氰酸酯反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯。

【第8項】 如請求項1之塗佈組成物，額外包含至少一種光起始劑。

【第9項】 如請求項1之塗佈組成物，額外包含至少一種自由基起始劑，其當加熱時或於加速劑存在下會分解。

【第10項】 如請求項1之塗佈組成物，額外包含至少一種消光劑。

【第11項】 如請求項1之塗佈組成物，額外包含至少一種非反應性溶劑。

【第12項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物係無非反應性溶劑。

【第13項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物具水載性。

【第14項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種多元醇包括一或多種選自於由下列所組成之群的多元醇：聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚烯烴多元醇及其組合。

【第15項】 如請求項1之塗佈組成物，其中該至少一種聚異氰酸酯包括一或多種選自於由下列所組成之群的聚

第 106105455 號專利申請案申請專利範圍替換本 108.11.12

異氰酸酯：芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯及環脂族聚異氰酸酯。

【第16項】如請求項1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物包含至少一種多元醇、至少一種聚異氰酸酯、至少一種非反應性溶劑、至少一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯、至少一種異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、至少一種消光劑及至少一種光起始劑。

【第17項】如請求項1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物包含至少一種多元醇、至少一種聚異氰酸酯、至少一種非反應性溶劑、至少一種含異氰酸酯官能基的胺基甲酸酯丙烯酸酯、至少一種消光劑及至少一種光起始劑。

【第18項】如請求項1之塗佈組成物，其中該塗佈組成物係如下以二個分開部分之形式進行包裝：

a-1)部分A-1，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種聚異氰酸酯；及

b-1)部分B-1，其包含至少一種多元醇；或

a-2)部分A-2，其包含至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物與至少一種多元醇；及

b-2)部分B-2，其包含至少一種聚異氰酸酯。

【第19項】一種在基材表面上形成一塗層的方法，其包括下列步驟：將至少一層如請求項1之塗佈組成物施加至基材表面，將該塗佈組成物曝露至一輻射及/或熱量，該輻射及/或熱量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化，及讓該至少一種多元醇與至少

第 106105455 號專利申請案申請專利範圍替換本 108.11.12

一種聚異氰酸酯進行反應。

【第20項】如請求項19之方法，其中該塗佈組成物係藉由下列方式製備：混合包含該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物及至少一種多元醇之第一部分與包含該至少一種聚異氰酸酯的第二部分；或混合包含該至少一種多元醇的第一部分與包含該至少一種聚異氰酸酯及至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之第二部分。

【第21項】如請求項19之方法，其中該塗佈組成物係在施加至基材表面後進行加熱。

【第22項】如請求項19之方法，其中該塗佈組成物係在將該塗佈組成物曝露至一輻射量後進行加熱，該輻射量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化。

【第23項】如請求項19之方法，其中該塗佈組成物係在加熱該塗佈組成物後曝露至一輻射量，該輻射量能有效引發該至少一種可自由基固化的乙烯化不飽和化合物之固化。

【第24項】一種製造塗層的方法，其包括結合如請求項18之部分A-1與部分B-1或結合如請求項18之部分A-2與部分B-2以形成一塗佈組成物；將該塗佈組成物施加至基材表面；及固化所施加的塗佈組成物。

【第25項】一種包含至少一層如請求項1之塗佈組成物的塗層，其中該塗佈組成物係經固化。

【第26項】一種包含基材的製造物件，其中該基材的

第 106105455 號專利申請案申請專利範圍替換本 108.11.12

表面係以如請求項1之塗佈組成物至少部分地塗佈。

【第27項】如請求項26之物件製造，其中該基材表面包含至少一種選自於由下列所組成之群的材料：熱塑性塑膠、熱固性塑膠、金屬、木頭、皮革、玻璃、紙、硬紙板及其組合。