

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中文)	4. 瑞斯克 5. 那喬克 6. 費勒
	姓 名 (英文)	4. Thorsten RISCHE 5. Karin NAUJOKS 6. Thomas FELLER
	國 籍 (中英文)	4. 5. 6.
	住居所 (中 文)	4. 德國尤納市薩費路3號 5. 德國歐登特市斯奧朵路2號 6. 德國蘇林格市哥塔路24號
	住居所 (英 文)	4. Am Sudfriedhof 3, 59423 Unna, Germany 5. Theodor-Storm-Weg 2, 51519 Odenthal, Germany 6. Goudastr. 24, 42659 Solingen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中文)	7. 馬薩尼
	姓 名 (英文)	7. Jan MAZANEK
	國 籍 (中英文)	7.
	住居所 (中 文)	7. 德國科隆市雷歐普路44號
	住居所 (英 文)	7. Leopold-Gmelin-Str. 44, 51061 Koln, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2002/06/17

10226932.7

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

相關專利申請之交互參考

本申請案件聲稱先前於 2002 年 6 月 17 日所申請之德國專利申請案號 10226932.7，35 U.S.C. § 119 (a)-(d) 下之權利。

5

發明背景

發明領域

本發明係有關於以聚胺基甲酸酯分散液為基質，於高能量輻射影響下固化之水性塗覆組成物，其製備方法，與其用途。

10

相關技藝之敘述

由舊有技藝已知：水性單組份(1K)塗覆組成物，其包括一種包含活性氫原子之黏結劑與一種交聯劑者，係藉熱活化予以交聯與固化，然而，這些系統之缺點為固化十分緩慢，並且需要高溫。

15

同樣已知者為水性塗覆組成物，其為物理地固化，相當於藉成膜以固化塗覆物，於此種系統中，一般未使用交聯劑。物理固化可藉空氣中之氧，經化學交聯予以促進。

20

實質上較快速者為將以可輻射固化之聚胺基甲酸酯分散液為基質之塗覆物固化，亦即：包含可聚合基團之聚胺基甲酸酯分散液，此類分散液敘述於如：EP-A 0942022，其所具有之一項缺點為：可輻射固化之塗覆物，僅當其以特定劑量與強度輻照時，如：使用紫外光，方能完全地固

五、發明說明(2)

化，若欲塗覆具有複雜幾何圖形之物件時，則會發生困難，例如：於塗覆物之陰暗部位，產生高度之化學與物理抗性。

WO-A 00/59978 揭示一種水性塗覆物料，其可進行熱
5 固化與/或使用光化的輻射，並包括一種包含活性氫原子
之聚胺基甲酸酯，以具有反式/反式含量至多為 30 重量%
之雙(4-異氰酸酯環己基)甲烷為基質，與以二異氰酸酯為
基質，做為黏結劑，以及至少一種交聯劑。將未飽和基團
10 加至聚胺基甲酸酯之側面或末端，經由低分子量之異氰酸
酯-反應性化合物，例如：三甲基醇丙烷單丙烯酸酯。於此
之一缺點為使用單體未飽和單元，如：單官能化單元，其
會限制聚胺基甲酸酯之分子量，或如：純二官能化分子，
如：三甲基醇丙烷單丙烯酸酯，則十分昂貴。

EP-A 0952170 敘述一種塗覆系統，其包括一種包含
15 游離 NCO 基團之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、一種光引
發劑、與一種或多種包含活性氫原子之水性黏結劑。此系
統之固化同時包括經由異氰酸酯與黏結劑中活性氫原子反
應之交聯，與經由胺基甲酸酯甲基丙烯酸酯紫外線固化之
交聯，此法之缺點為：由於雙鍵密度較低，故具有相對較
20 低的紫外線反應性，以及由於相對較低之胺基甲酸酯甲基
丙烯酸酯分子量，故於紫外線固化前具有較差之起始物理
乾燥。

發明概要

五、發明說明(3)

因此本發明提供水性紫外線固化之聚胺基甲酸酯分散液，其具有快速固化之機理，並能令不易照明之部位得到適當的交聯。

5 已發現包含可聚合基團之水性紫外線固化聚胺基甲酸酯分散液，其包含少數或無活性氫原子之可聚合基團者，可與聚異氰酸酯進行後交聯。本發明之聚胺基甲酸酯分散液可為二組份(2K)或單組份(1K)系統之形態，於 1K 系統之案例中，異氰酸酯存在於黏結劑之側邊，因此以封端形態使用為較佳。本發明黏結劑較純粹的紫外線黏結劑具有較佳之黏著性，較非紫外線系統具有較佳之反應性，並對
10 沾污之液體具有較佳之抗性。

本發明提供水性塗覆組成物，其包括：

- (I) 至少一種聚異氰酸酯(A)，
- (II) 至少一種聚胺基甲酸酯(B)，其包含可游離基聚合之基團，與至高為 0.53 毫莫耳/公克，如：自 0
15 至 0.53 毫莫耳/公克，以至高 0.4 毫莫耳/公克為較佳；如：自 0 至 0.4 毫莫耳/公克，以至高 0.25 毫莫耳/公克為最佳，如：自 0 至 0.25 毫莫耳/公克之包含 Zerevitinov-活性氫原子基團，與
- (III) 一種引發劑(C)，其能引發游離基聚合反應。
20

為了本發明目的，包含 Zerevitinov-活性氫原子之基團為羥基，一級或二級胺，或硫醇基團。

發明詳述

五、發明說明 (4)

依本發明塗覆組成物之聚異氰酸酯(A)，可使用未封端聚異氰酸酯(A')或封端聚異氰酸酯(A'')之形態。

5 依本發明聚胺基甲酸酯為於水性聚胺基甲酸酯之分散液、乳液、或溶液形態，其製備係將二異氰酸酯或二級聚異氰酸酯(組份 a)與異氰酸酯-反應性化合物(組份(b1)至(b5))進行聚合加成反應。

適合的二級聚異氰酸酯(a)為芳族、芳脂肪族、脂肪族、或環脂肪族聚異氰酸酯，亦可使用此類聚異氰酸酯之混合物。適合的聚異氰酸酯實例為：伸丁基二異氰酸酯、
10 六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-與/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構之雙(4,4'-異氰酸酯環己基)甲烷、或其任何所欲異構物含量之混合物、異氰酸酯甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-環伸己基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-與/或
15 2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯、或其衍生物具有胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、脲二酮、與/或亞胺噁二嗪二酮之結構，與其混合物，較佳者為：六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、與異構之雙(4,4'-異氰酸酯環己基)甲烷、與其混合物。
20

於本發明水性塗覆組成物中存在之聚胺基甲酸酯(B)為下者之反應產物：

(a) 一種或多種二級聚異氰酸酯

五、發明說明 (5)

- (b1) 一種或多種親水性化合物，其包含非離子基團、與/
或離子性基團、與/或可轉化成離子性基團之基團，
(b2) 一種或多種化合物，其包含可游離基聚合之基團，
(b3) 若意欲，一種或多種多元醇化合物，其具有平均分
子量自 50 至 500，以 80 至 200 為較佳，與羥基官能
性大於或等於 2，與低於或等於 3，
(b4) 若意欲，一種或多種多元醇化合物，其具有平均分
子量自 500 至 13000 公克/莫耳，以 700 至 4000 公克
/莫耳為較佳，具有平均羥基官能性自 1.5 至 2.5，以
1.8 至 2.2 為較佳，以 1.9 至 2.1 為最佳。
(b5) 若意欲，一種或多種二-或聚胺。

組份(b1)包含離子性基團，其本性可為陽離子或陰離子與/或非離子親水性基團，陽離子、陰離子或非離子性分散化合物為那些包含如：銨、鎂、鋁、羧酸酯、磺酸酯、磷酸酯基團，或是基團，可藉生成鹽將其轉化成前述基團(潛在之離子性基團)者、或聚醚基團，並可經由所存在之異氰酸酯-反應性基團，加至大分子中。適合並較佳之異氰酸酯-反應性基團為羥基基團與胺基團。

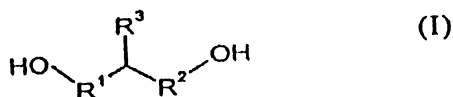
適合的離子性或潛在的離子性化合物(b1)如：單-與二羥基羧酸、單-與二胺基羧酸、單-與二羥基磺酸、單-與二胺基磺酸、與單-與二羧基磷酸、或單-與二胺基磷酸、與其鹽類，如：二甲基醇丙酸、二甲基醇丁酸、羥基特戊酸、N-(2-胺基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-胺基乙基胺基)-乙烷磺酸、乙二胺-丙基-或丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙

五、發明說明(6)

基磺酸、馬來酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、胺基乙酸、丙
 氨酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸、一種 IPDI
 與丙烯酸之加合物(EP-A 0916647, 實例 1)、與其鹼金屬
 與/或銨鹽、亞硫酸氫鈉與 2-伸丁基-1,4-二醇、聚醚磺酸
 5 酯之加合物、2-伸丁基二醇與亞硫酸氫鈉之丙氧化加合
 物,敘述於如:DE-A 2446440(第 5 至 9 頁,式 I 至 III),
 與可轉化至陽離子基團之單元,如:N-甲基二乙醇胺,做
 為親水性合成組份。較佳之離子性或潛在離子性化合物為
 那些具有羧基或羧酸酯、與/或磺酸酯基團、與/或銨基團
 10 者,最佳之離子性化合物為那些包含羧基與/或磺酸酯基
 團之陰離子或潛在離子性基團,如下者之鹽類:N-(2-胺基
 乙基)- β -丙氨酸、2-(2-胺基乙基胺基)-乙烷磺酸、或 IPDI
 與丙烯酸之加合物(EP-A 0916647, 實例 1)、與二甲基醇
 丙酸。

15 適合的非離子親水性化合物如:包含至少一個羥基或
 胺基基團之聚氧基伸烷基醚,這些聚醚包括一部份,自
 30 重量%至 100 重量%衍生自環氧乙烷之單元,其適合地
 包括具有官能性於 1 與 3 間之直鏈聚醚,以及具通式(I)之
 化合物

20



其中

五、發明說明 (7)

R^1 與 R^2 各自獨立地個別代表一具有 1 至 18 個碳原子之
二價脂肪族、環脂肪族、或芳族游離基，其可被
氧與/或氮原子中斷，與

R^3 代表一烷氧基-端基之聚氧化乙烯基團。

5 非離子親水性化合物之實例亦包括一元之聚伸烷基氧
化物聚醚醇類，其每個分子平均包含 5 至 70，以 7 至 55
為較佳，之環氧乙烷單元，一般係將由適合的起始分子經
烷氧化獲得(例如:於 Ullmanns 工業化學百科全書，第 4
版，第 19 冊，化學出版社，Weinheim，第 31 至 38 頁)。

10 適合的起始分子實例為飽和的一元醇，如:甲醇、乙
醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、戊醇
之諸異構物、己醇、辛醇、與壬醇、正癸醇、正十二烷
醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、異
構之甲基環己醇或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基三
15 亞甲基氧、或四氫糠醇、二乙二醇單烷基醚，如:二乙
醇單丁基醚、未飽和醇類，如:烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇
或油醇、芳族醇，如:酚、異構之甲酚或甲氧基酚、芳脂
肪族醇，如:苻醇、茴香醇、或肉桂醇、二級單胺，如:
二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙
20 基己基)胺、N-甲基-與 N-乙基-環己胺或二環己胺、以及
雜環二級胺，如:嗎啉、吡咯烷、哌啶、或 1H-吡唑。較
佳之起始分子為飽和一元醇，最佳者為使用二乙二醇單丁
基醚做為起始分子。

適合用於烷氧化反應之伸烷基氧化物，特別是環氧乙烷

五、發明說明(8)

與環氧丙烷，其可於烷氧化反應以任何順序使用，或以混合物使用。

5 聚伸烷基氧化物聚醚醇類，可為純聚氧化乙烯聚醚或混合的聚伸烷基氧化物聚醚，其伸烷基氧化物單元至少有30 莫耳%，以 40 莫耳%為較佳，由環氧乙烷單元組成。較佳之非離子化合物為單官能性混合的聚伸烷基氧化物聚醚，其包含至少 40 莫耳%環氧乙烷與不多於 60 莫耳%之環氧丙烷單元。

10 較佳之組份(b1)為一種非離子與離子性親水劑之結合體，最佳者為非離子與陰離子親水劑之結合體。

組份(b2)包含可游離基聚合之雙鍵，以羥基-官能化之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯為較佳，其實例為：2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚氧化乙烯單(甲基)丙烯酸酯、聚氧化丙烯單(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷基氧化物單(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯，例如：Tone[®] M100(聯合碳化物公司，美國)、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、下列多元醇之單-、二-或四丙烯酸酯，如：三甲基醇丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧化、丙氧化或烷氧化之三甲基醇丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、或其工業級混合物，較佳者為丙烯酸酯化之一元醇。同樣適合者為醇類，其為將包含雙鍵之酸類與選擇地包含雙鍵之單體環氧化物化合物，進行反應獲得，例如：(甲基)丙烯酸與縮水甘油(甲基)丙烯酸酯、或與

15
20

五、發明說明(9)

Versatic 酸之縮水甘油酯之反應產物。

此外，包含丙烯酸酯與/或甲基丙烯酸酯基團之異氰酸酯-反應性寡聚或聚合的未飽和化合物，亦可單獨地使用或與前述之單體化合物併用。對於組份(b2)，較佳者為使用包含羥基之聚酯丙烯酸酯，其具有 OH 含量自 30 至 300 毫克氫氧化鉀/公克，以 60 至 200 為較佳，以 70 至 120 為最佳。製備羥基-官能化之聚酯丙烯酸酯，可使用總計 7 群組之單體組份：

1. (環)烷二醇，如：二元醇類，其包含(環)脂肪族接附、分子量範圍自 62 至 286 之羥基基團，例如：乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,2-
 10 2. 1,3-與 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-與 1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、包含醚氧之二醇，如：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙烯、聚丙烯、或聚丁烯二醇，其具有分子量自 200 至 4000，以 300 至 2000 為較佳，以 450 至 1200 為最佳，前述二醇與 ϵ -己內酯或其他內酯之反應產物，亦同樣可用做二
 15 醇。
 20 3. 具有官能性為 3 或更高，分子量範圍自 92 至 254 之醇類，如：甘油、三甲基醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、與山梨糖醇、或由這些醇類起始製備之聚醚，如：1 莫耳三甲基醇丙烷與 4 莫耳環氧乙烷之反應產物。
 4. 一元醇，如：乙醇、1-與 2-丙醇、1-與 2-丁醇、1-己

五、發明說明 (10)

醇、2-乙基己醇、環己醇、與苺醇。

- 5 5. 分子量範圍自 104 至 600 之二羧酸與/或其酐，如酞酸、酞酸酐、異酞酸、四氫酞酸、四氫酞酸酐、六氫酞酸、六氫酞酸酐、環己烷二羧酸、馬來酸酐、富馬酸、丙二酸、丁二酸、丁二酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、氫化之脂肪酸二聚物。
6. 較高多官能化之羧酸與/或其酐，如：苯偏三酸與苯偏三酸酐。
- 10 7. 單羧酸，如：苯甲酸、環己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、天然與合成之脂肪酸。
8. 丙烯酸、甲基丙烯酸、與/或二聚之丙烯酸。

適合的包含羥基之聚酯丙烯酸酯包括下者之反應產物：至少一個得自群組 1 或 2 之成份，與至少一個得自群組 4 或 5 之成份，與至少一個自群組 7 之成份。

- 15 於適宜之處，亦可將舊有技藝所眾知具有分散作用之群組，加至這些聚酯丙烯酸酯中，例如：做為醇組份，可依比例地使用聚乙二醇與/或甲氧基聚乙二醇。亦可使用之化合物實例包括：醇衍生之聚乙二醇、聚丙二醇、與其嵌段共聚物，以及這些聚乙二醇之單甲基醚。特別適合者為聚乙二醇 1500 單甲基醚與/或聚乙二醇 500 單甲基醚。
- 20

此外，於酯化後可將一些羧基基團，特別是那些於(甲基)丙烯酸者，與單-、二-、或聚環氧化物反應，較佳之環氧化物(縮水甘油醚)如：單體的、寡聚的、或聚合的雙酚 A、雙酚

五、發明說明 (11)

F、己二醇、與/或丁二醇、或其乙氧化與/或丙氧化衍生物。可特別使用此反應，以提高聚酯(甲基)丙烯酸酯之 OH 數目(OHN)，因為每個環氧化物-酸之反應可生成一個 OH 基團。獲得產物之酸數目於 0 與 20 毫克氫氧化鉀/公克之間，以於 0 與 10 毫克氫氧化鉀/公克之間為較佳，以於 0 與 5 毫克氫氧化鉀/公克之間為最佳。較佳者為將反應以下列催化劑予以催化，如：三苯基磷、硫乙二醇、銨與/或磷鹵化物、與/或鋅或錫化合物，如：錫(II)乙基己酸酯。

聚酯丙烯酸酯之製備敘述於 DE-A 4040290(第 3 頁第 25 行至第 6 頁第 24 行)、DE-A 3316592(第 5 頁第 14 行至第 11 頁第 30 行)、與 P.K.T. Oldring(編輯者)，塗料之 UV 與 EB 配製之化學與技術，印墨與塗料，第 2 冊，1991 年，SITA 技術，倫敦，第 123 至 135 頁。

用做組份(b2)同樣較佳者為習知之包含羥基的環氧化(甲基)丙烯酸酯，其具有 OH 含量為 20 至 300 毫克氫氧化鉀/公克，以 100 至 280 毫克氫氧化鉀/公克為較佳，以 150 至 250 毫克氫氧化鉀/公克為最佳，或為包含羥基的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其具有 OH 含量為 20 至 300 毫克氫氧化鉀/公克，以 40 至 150 毫克氫氧化鉀/公克為較佳，以 50 至 100 毫克氫氧化鉀/公克為最佳，亦可為其相互之混合物，以及與包含羥基未飽和聚酯之混合物，以及與聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物，或為包含羥基未飽和聚酯與聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物，此類化合物同樣敘述

五、發明說明 (12)

於 P.K.T. Oldring (編輯者), 塗料之 UV 與 EB 配製之化學與技術, 印墨與塗料, 第 2 冊, 1991 年, SITA 技術, 倫敦, 第 37 至 56 頁。包含羥基之環氧(甲基)丙烯酸酯, 特別以丙烯酸與/或甲基丙烯酸與下者之反應產物為基質: 單體、寡聚、或聚合之雙酚 A、雙酚 F、己二醇與/或丁二醇、或其乙氧化與/或丙氧化衍生物之環氧化物(縮水甘油化合物)。

5

10

15

適合的低分子量多元醇(b3)為短鏈, 亦即 C_2 至 C_{20} , 脂肪族, 芳脂肪族, 或環脂肪族二醇或三醇。二醇之實例為: 乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置異構之二乙基辛二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-與 1,4-環己二醇、氫化之雙酚 A(2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羥基丙基-2,2-二甲基-3-羥基丙酸酯, 較佳者為 1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、與 1,6-己二醇。適合之三醇實例為: 三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、或甘油, 以三甲基醇丙烷為較佳。

20

適合的較高分子量多元醇(b4)為二醇或多元醇, 其具有數目平均分子量範圍自 500 至 13000 公克/莫耳, 以 700 至 4000 公克/莫耳為較佳。較佳之聚合物為那些具有平均羥基官能性自 1.5 至 2.5 者, 以 1.8 至 2.2 為較佳, 以 1.9 至 2.1 為最佳, 其包括如: 以脂肪族, 環脂肪族、與/或芳

五、發明說明 (13)

族二羧酸、三羧酸、與/或多元羧酸、與二醇、三醇、與/或多元醇為基質之聚酯醇類，以及以內酯為基質之聚酯醇類。較佳之聚酯醇類如：己二酸與己二醇、丁二醇、或新戊二醇、或前述二醇混合物之反應產物，其具有分子量自 500 至 4000，以 800 至 2500 為最佳。同樣適合者為聚醚醇類，其可藉將環化醚類聚合，或將伸烷基氧化物與一起始分子進行反應獲得。值得一提之實例為：具有平均分子量自 500 至 13000 之聚乙二醇與/或聚丙二醇，以及聚四氫呋喃，其具有平均分子量自 500 至 8000，以 800 至 3000 為較佳。同樣適合者為羥基端基之聚碳酸酯，可將二醇或經內酯修飾之二醇或雙酚，如：雙酚 A，與光氣或碳酸二酯，如：二苯基碳酸酯或二甲基碳酸酯，進行反應獲得。值得一提之實例為：1,6-己二醇之聚合碳酸酯，其具有平均分子量自 500 至 8000，以及 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯，莫耳比率自 1 至 0.1，之碳酸酯反應產物，較佳者為前述之聚碳酸酯二醇，以 1,6-己二醇為基準，具有平均分子量自 800 至 3000，與/或 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯，莫耳比率自 1 至 0.33，之碳酸酯反應產物，亦可使用羥基端基之聚醯胺醇類與羥基端基之聚丙烯酸酯二醇類，如：Tegomer[®] BD 1000(Tego GmbH, Essen, 德國)。

組份(b5)係選自二胺與/或聚胺之群組，其可用於增加分子量之目的，並以於接近加成聚合反應之終點時添加為較佳。此反應以於水性介質中進行為較佳，於此案例中，二胺與/或聚胺與組份(a)中異氰酸酯基團之反應性，必須

五、發明說明(14)

較水為強，值得一提之實例為：乙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、異佛爾酮二胺、1,3-，1,4-苯二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺、聚氧化丙烯之胺基-官能化聚氧化乙烯，其可獲
5 自商品名為 Jeffamin[®]，D 系列(Huntsman 公司，歐洲，比利時)、二乙三胺、三乙四胺、與聯胺，較佳者為異佛爾酮二胺、乙二胺、與 1,6-己二胺，以乙二胺為最佳。

亦可依比例添加一級胺，如：丁胺、乙胺、與 Jeffamin[®]，M 系列之胺類(Huntsman 公司，歐洲，比利時)、胺基-官能化之聚氧化乙烯與聚氧化丙烯。

10 水性聚胺基甲酸酯(B)之製備，可於均相中以單一或較多步驟進行，於多步驟之案例中，部份地於分散相。於完全地或部份地進行加成聚合反應後，有一分散，乳化，或溶解之步驟，其後於適宜處，在分散相中進行進一步之加成聚合反應或修飾。

15 製備聚胺基甲酸酯(B)時，可使用舊有技藝之所有的習知技術，如：乳化劑/剪力、丙酮、預聚物之混合、熔融乳化、酮亞胺與固體/自然分散技術，或其衍生者，這些方法之編輯可見諸：有機化學之方法(Houben-Weyl，Erweiterungs-und Folgende 於第 4 版，第 E20 冊，H. Bartl 與 J. Falbe，Stuttgart，紐約，Thieme 1987 年，第
20 1671 至 1682 頁)，較佳者為熔融乳化技術與丙酮技術，並以丙酮技術為最佳。

通常於製備聚胺基甲酸酯預聚物時，於反應器中加入全數或部份之組份(b1)至(b5)，其未含一級或二級胺基基

五、發明說明 (15)

團，並加入一種二級聚胺基甲酸酯(a)，將此起始加料於適宜處使用可水混但異氰酸酯-惰性之溶劑，予以稀釋，而以未加溶劑為較佳，將其加熱至相對較高之溫度，以於50至120°C之範圍為較佳。

- 5 適合的溶劑實例為：丙酮、丁酮、四氫呋喃、二噁烷、乙腈、二丙二醇二甲基醚、與1-甲基-2-吡咯烷酮，其不僅可於製備起始時添加，於適宜處，亦可於後期以部份之方式加入，以丙酮與丁酮為較佳。反應可於常壓或較高壓力下進行，例如：高於選擇地添加之溶劑，如：丙酮，
- 10 其沸點溫度之大氣壓力。

此外，亦可包括習知可促進異氰酸酯加成反應之催化劑，於起始加料中，或隨後計量加入，這些催化劑之實例包括：三乙胺、1,4-二吡二環[2.2.2]辛烷、二辛酸錫、或二丁錫二月桂酸酯，以二丁錫二月桂酸酯為較佳。

- 15 隨後，任何組份(a)與/或未含一級或二級胺基基團之(b1)至(b4)，其未於反應起始時添加者，予以計量加入。製備聚胺基甲酸酯預聚物時，異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團之莫耳比率為自0.90至3，以0.95至2為較佳，以1.05至1.5為最佳。組份(a)與(b)之反應可部份地或完全地進行，以完全地反應為較佳，以未含一級或二級胺基基團之(b)部份之異氰酸酯-反應性基團總量為基準，反應程度一般係針對反應混合物中之NCO含量加以監控。為達此目的，可對所取樣品進行兩種光譜之量測，如：
- 20 紅外線或近紅外線光譜，測定其折射率、與進行化學分

五、發明說明（16）

析，例如：滴定。可獲得包含游離異氰酸酯基團之聚胺基甲酸酯預聚物，未使用溶劑或於溶液中反應。

由(a)與(b)製備聚胺基甲酸酯預聚物，若非於起始分子中已經進行，於其後或伴隨發生部份或完全地生成陰離子與/或陽離子分散基團之鹽類。於陰離子基團之案例，其進行係使用鹼類，如：氨、碳酸銨或碳酸、三甲胺、三乙胺、三丁胺、二異丙基乙胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化鉀或碳酸鈉，以三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、或二異丙基乙胺為較佳。鹼之莫耳數量為陰離子莫耳數量之 50 與 100% 間，以於 60 與 90% 之間為較佳，於陽離子基團之案例，係使用硫酸二甲酯或琥珀酸。對於僅使用包含醚基團之非離子親水性化合物(b1)，則無需中和步驟，中和亦可與分散同時進行，其分散水中已含有中和劑。

任何殘留之異氰酸酯基團可與二胺或聚胺(b5)與/或，若其存在，之胺類組份(b1)進行反應，此鏈延伸可在分散前於溶劑中，或在分散後於水中進行，對於胺類組份存在於(b1)中者，鏈延伸以在分散前進行為較佳。

二胺或聚胺(b5)若是存在，胺類組份(b1)可經有機溶劑與/或水稀釋後添加至反應混合物中，以使用 70 至 95 重量%之溶劑與/或水為較佳。對於存在二種或多種胺類組份(b1)與/或(b5)者，可以任何順序接續地進行反應，或藉添加混合物，同時進行反應。

製備聚胺基甲酸酯分散液(B)時，聚胺基甲酸酯預聚

五、發明說明 (17)

5 物可加入分散水中，其適當地處於高剪力下，如：強烈的攪拌，或相反地，將分散水攪拌加入預聚物中，若尚未於均相中發生時，可於其後將任何存在之異氰酸酯與組份(b5)進行反應，以提高分子量。聚胺(b5)之用量依仍存在之未反應異氰酸酯基團而定，以將 50 至 100% 莫耳數量之異氰酸酯基團與聚胺(b5)反應為較佳，以 75 至 95% 為最佳。

獲得之聚胺基甲酸酯-聚脲聚合物，具有異氰酸酯含量 0 至 2 重量%，以 0 至 0.5 重量%為較佳。

10 於適宜處，有機溶劑可藉蒸餾予以移除，分散液具有固體含量 20 至 70 重量%，以 30 至 65 重量%為較佳。這些分散液之非揮發部份包含 0 至 0.53 毫莫耳/公克，以 0 至 0.4 毫莫耳/公克為較佳，以 0 至 0.25 毫莫耳/公克為最佳，之包含 Zerevitinov-活性氫原子之化學基團。

15 做為聚異氰酸酯(A)，可使用非封端聚異氰酸酯(A')，其獲得可藉修飾單純之脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、與/或芳族二異氰酸酯，聚異氰酸酯係由至少二個二異氰酸酯合成，並具有脲二酮、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞胺噁二嗪二酮、與/或噁二嗪三酮結構者，其舉例敘述於如：J. Prakt. Chem. 第 336 期(1994 年)，第 185 至 20 200 頁。

適合用於製備聚異氰酸酯(A')之二異氰酸酯為具有分子量範圍自 140 至 400 之二異氰酸酯，其獲得可藉光氣反應，或藉非光氣方法，如：藉熱胺基甲酸酯分裂，並且包

五、發明說明(18)

含脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、與/或芳族接附之異氰酸酯基團，例如：1,4-二異氰酸丁烷、1,6-二異氰酸己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二異氰酸戊烷、1,5-二異氰酸-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-與/或 2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸己烷、
5 1,10-二異氰酸癸烷、1,3-與 1,4-二異氰酸環己烷、1,3-與 1,4-雙-(異氰酸甲基)-環己烷、1-異氰酸-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯，IPDI)、4,4'-二異氰酸二環己基甲烷、1-異氰酸-1-甲基-4(3)-異氰酸甲基環己烷、雙-(異氰酸甲基)-原冰片烷、1,3-與 1,4-雙-(2-異氰酸-丙-2-基)-苯(TMXDI)、2,4-與 2,6-二異氰酸甲苯(TDI)、
10 2,4'-與 4,4'-二異氰酸二苯基甲烷、1,5-二異氰酸萘，或任何所欲之此類異氰酸酯混合物。

同樣適合者為三異氰酸酯，例如：三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯，與/或 4-異氰酸甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯。

15 較佳之起始組份(A')為前述種類之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物，其僅包含脂肪族與/或環脂肪族接附之異氰酸酯基團。

20 最佳之起始組份(A')為聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物，其具有以 HDI，IPDI 與/或 4,4'-二異氰酸二環己基甲烷為基質之異氰脲酸酯與/或縮二脲結構。

為了使該聚異氰酸酯(A')更易於加至水性黏結劑(B)中，較佳者為將聚異氰酸酯予以親水性修飾，前述之親水化聚異氰酸酯可用於此目的，連同其方法已為習知，可經由內在或外在乳化劑，進行如：陰離子地、陽離子地、或

五、發明說明 (19)

非離子親水化反應。

適合的內在乳化劑，如那些前述於組份(b1)之下者，經由羧基基團轉變為親水性之聚異氰酸酯，於羧基基團中和後，無需高剪力即可攪拌成十分微細之水性系統。此外，亦可使用經聚醚加以親水性修飾之聚異氰酸酯，此類可水分散聚異氰酸酯之製備詳細敘述於如：EP-A 0959087(第 2 頁，第 25 至 46 行)與 EP-A 1065228(第 4 頁，第 43 行至第 10 頁，第 35 行)。

同樣適合之內在乳化劑為經離子性親水化之可水乳化聚異氰酸酯，敘述於 EP-A 0703255，包括以下者之反應產物做為乳化劑：聚異氰酸酯與任何所欲之羥基-、硫醇基-、或胺基官能化之化合物，其包含至少一個硫酸基團或其陰離子。用於製備乳化劑之較佳硫酸合成組份為包含脂肪族接附 OH 基團之羥基磺酸，或為此類羥基磺酸之鹽類，其實例為特殊的聚醚磺酸酯，例如：以商品名 Tegomer[®] (Th. Goldschmidt AG, Essen, 德國)販售者，如：未飽和醇類、羥基乙烷磺酸與羥基丙烷磺酸之亞硫酸氫鹽加合物，以及胺基磺基甜菜鹼，其可藉使用 1,3-丙烷羧內酯，將三級胺基醇類予以季鹼化製得。做為親水性組份之較佳者，亦包括 2-(環己基胺基)乙烷磺酸、與 3-(環己基胺基)丙烷磺酸、或其鹽類。

適合之外在乳化劑實例為陰離子乳化劑，例如：那些具有烷基硫酸酯基質、烷基芳基磺酸酯、烷基酚聚醚硫酸酯者，敘述於如：Houben-Weyl，有機化學之方法，

五、發明說明 (20)

Erweiterungs 與 Folgebände, 第 4 版, 第 E 20 冊, 1987 年(部份 1, 第 259 至 262 頁)或烷基聚醚硫酸酯, 或非離子乳化劑, 例如: 烷氧化反應產物, 較佳者如: 鏈烷醇、酚、或脂肪酸之乙氧化反應產物。

- 5 此外, 前述之聚異氰酸酯亦可包含未飽和基團, 以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯為較佳, 此類之聚異氰酸酯為習知, 並敘述於如: US-A 6,335,381(第 2 頁, 第 43 行至第 8 頁, 第 48 行), 其獲得可經由如: 將前述之聚異氰酸酯與羥基官能化之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物, 如: 羥基乙基丙烯酸酯或季戊四醇三丙烯酸酯, 進行部份的反應, 本文所使用之較佳丙烯酸酯化合物, 具有平均羥基官能性於 10 0.2 與 2 之間, 以 0.4 至 1.2 之間為較佳。

- 15 聚異氰酸酯(A')具有 NCO 含量自 1%至 50%, 以 8%至 25%為較佳, 於適合處, 其可使用一種可水溶混, 但異氰酸酯-惰性之溶劑予以稀釋。

- 20 較佳者為使用藉內在乳化劑親水化之聚異氰酸酯, 最佳者為包含脲基甲酸酯之聚醚親水化聚異氰酸酯, 其敘述於如: EP-A 1065228(第 4 頁, 第 43 行至第 10 頁, 第 35 行), 以自 60 至 99 莫耳%之聚醚, 經由脲基甲酸酯基團依附於聚異氰酸酯者為較佳。

適合用於本發明塗覆組成物之封端聚異氰酸酯(A'')為可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯。

適合的可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯(A''), 可藉將下者反應獲得:

五、發明說明(21)

(A"1) 至少一個聚異氰酸酯，其包含脂肪族、環脂肪族、

芳脂肪族、與/或芳族地接附之異氰酸酯基團，

(A"2) 至少一個離子性、或潛在離子性、與/或非離子性
化合物，

5 (A"3) 至少一個封端劑，

(A"4) 若意欲，一個或多個(環)脂肪族單-或聚胺，其具有
1 至 4 個胺基基團，分子量範圍自 32 至 300，

(A"5) 若意欲，一個或多個多元醇，其具有 1 至 4 個羥基
基團，分子量範圍自 50 至 250，與

10 (A"6) 若意欲，一個或多個化合物，其包含異氰酸酯-反
應性與未飽和基團。

於適合處，聚異氰酸酯(A")可包括安定劑(A"7)與其他
助劑，於適合處，亦可包括溶劑(A"8)。

可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯(A")，可由下者
15 合成得到:20 至 80 重量%之組份(A"1)，以 25 至 75 重量%
為較佳，並以 30 至 70 重量%為最佳;1 至 40 重量%之組
份(A"2)，以 1 至 35 重量%為較佳，並以 5 至 30 重量%為
最佳;15 至 60 重量%之組份(A"3)，以 20 至 50 重量%為較
佳，並以 25 至 45 重量%為最佳;0 至 15 重量%之組份
20 (A"4)，以 0 至 10 重量%為較佳，並以 0 至 5 重量%為最
佳;0 至 15 重量%之組份(A"5)，以 0 至 10 重量%為較
佳，並以 0 至 5 重量%為最佳;0 至 40 重量%之組份
(A"6)，以 0 重量%為較佳，與 0 至 15 重量%之組份
(A"7)，以 0 至 10 重量%為較佳，並以 0 至 5 重量%為最

五、發明說明 (22)

佳; 以及於適合處, 0 至 20 重量%之組份(A"8), 以 0 至 15 重量%為較佳, 並以 0 至 10 重量%為最佳; 諸組份之加總為 100 重量%。

5 可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯(A"), 可以水溶液或分散液之形態用於本發明塗覆組成物。聚異氰酸酯之溶液或分散液, 具有固體含量於 10 至 70 重量%之間, 以 20 至 60 重量%為較佳, 以 25 至 50 重量%為最佳, 以及 (A"8)於整體組成物中之比例以低於 15 重量%為較佳, 以低於 10 重量%為最佳, 並以低於 5 重量%為特別最佳。

10 用於製備封端聚異氰酸酯(A")之聚異氰酸酯(A"1), 其具有(平均)NCO 官能性自 2.0 至 5.0, 以 2.3 至 4.5 為較佳, 異氰酸酯基團之含量為 5.0 至 27.0 重量%, 以 14.0 至 24.0 重量%為較佳, 與單體二異氰酸酯之含量為低於 1 重量%, 以低於 0.5 重量%為較佳。聚異氰酸酯(A"1)之異氰酸酯基團至少有 50%於封端形態, 以至少 60%為較佳, 並以至少 70%為最佳。

20 適合用於製備封端聚異氰酸酯(A")之聚異氰酸酯(A"1)為於(A')下陳述之聚異氰酸酯, 由至少兩個二異氰酸酯合成, 其製備係將單純之脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、與/或芳族二異氰酸酯加以修飾, 並具有脲二酮、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞胺噁二嗪二酮、與/或噁二嗪三酮之結構, 舉例敘述於如: J. Prakt. Chem. 第 336 期 (1994 年), 第 185 至 200 頁。

適合用於組份(A"2)之化合物為離子性、或潛在離子

五、發明說明 (23)

性、與/或非離子性化合物，其已敘述於組份(b1)之下。

較佳之組份(A"2)為將非離子與離子性親水劑併用，以併用非離子與陰離子性親水劑為較佳。

5 值得一提之封端劑(A"3)實例包括下者：醇類、內醯胺類、肟類、丙二酸酯類、烷基乙醯醋酸酯類、三唑類、酚類、咪唑類、吡唑類、與胺類，例如：以丁酮肟、二異丙胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、二乙基丙二酸酯、乙基乙醯醋酸酯、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己內醯胺、N-第三丁基苄胺、或這些封端劑之任何所欲混合物
10 做為封端劑(A"3)，較佳者為使用丁酮肟、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己內醯胺、與 N-第三丁基苄胺，最佳之封端劑(A"3)為丁酮肟與 ϵ -己內醯胺。

適合的組份(A"4)包括單-，二-，三-，與/或四胺基-官能化物質，其具有分子量範圍至多為 300，例如：乙二胺、
15 1,2-與 1,3-二胺基丙烷、1,3-，1,4-與 1,6-二胺基己烷、1,3-二胺基-2,2-二甲基丙烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基乙基-環己烷(IPDA)、4,4'-二胺基二環己基甲烷、2,4-與 2,6-二胺基-1-甲基-環己烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、1,4-雙(2-胺基-丙-2-基)環己烷，或這些化合物之混合物。
20

組份(A"5)包括單-，二-，三-，與/或四羥基-官能化之物質，其具有分子量至多為 250，例如：乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、異構之己烷三醇、季戊四醇、或這些化合物之

五、發明說明（24）

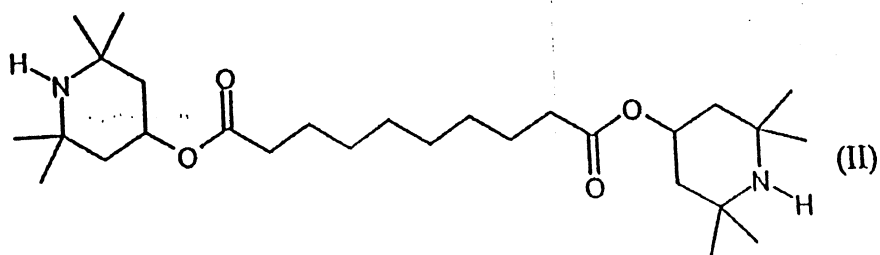
混合物。

做為組份(A"6)，係將羥基-官能化與(甲基)丙烯酸鹽基-官能化之化合物與異氰酸酯反應，此類化合物舉例敘述如：前述組份(b2)之成份，較佳者為化合物，其具有平均羥基官能性自 0.2 至 2，以 0.7 至 1.3 為較佳。最佳者為 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單丙烯酸酯，如：Tone M100[®](聯碳公司，美國)、2-羥基丙基丙烯酸酯、4-羥基丁基丙烯酸酯、三甲基醇丙烷二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、或二季戊四醇五丙烯酸酯。

封端聚異氰酸酯(A")可包括一種安定劑或安定劑混合物(A"7)，適合的化合物(A"7)實例為抗氧化物，如：2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、2-羥基苯基苯並三唑類型之紫外線吸收劑、或 HALS 化合物類型之光安定劑、或其他商業上慣用之安定劑，敘述於如："Lichtschutzmittel für Lacke"(A. Valet, Vincentz 出版社，漢諾威市，1996 年)，與"聚合物材料之安定化"(H. Zweifel, Springer 出版社，柏林，1997 年，附錄 3，第 181 至 213 頁)。

較佳者為安定劑混合物，其包含具有 2,2,6,6-四甲基哌啶游離基之化合物(HALS)，HALS 環之哌啶氮未被取代，並且完全無醯肼結構。最佳者為具式(II)之化合物

五、發明說明 (25)



5

其係由汽巴特用化學品公司(Lampertheim, 德國)以商品名 Tinuvin® 770 DF 販售。

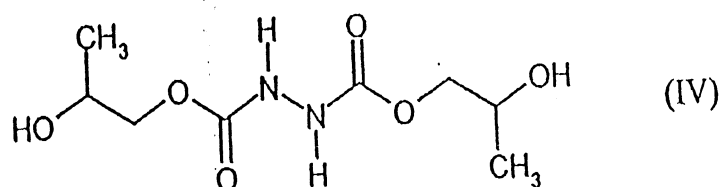
10

理想地, 前述化合物與具有醯肼結構之物質, 如: 酸醯肼與酸二醯肼, 相結合, 例如: 乙酸醯肼己二醯肼、己二二醯肼、或聯胺與環碳酸酯之聯胺加合物, 如: 敘述於 EP-A 654490 (第 3 頁, 第 48 行至第 4 頁, 第 3 行)。較佳者為使用己二二醯肼, 及一種 2 莫耳碳酸丙酯與 1 莫耳聯胺之加合物, 其具有通式(III),



15

最佳者為 2 莫耳碳酸丙酯與 1 莫耳聯胺之加合物, 其具有通式(IV):



20

適合的有機溶劑(A"8)包括通常用做塗料溶劑之化合物, 例如: 乙酸乙酯、乙酸丁酯、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、3-甲氧基-乙酸正丁酯、丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、環

五、發明說明 (26)

己酮、甲苯、二甲苯、氯苯、或石油溶劑。同樣適合之混合物包括，特別是具有相對高度取代之芳族化合物，例如：以商品名石腦油溶劑、Solvesso[®](艾克森化學品公司，休斯頓，美國)、Cypar[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Cyclo Sol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Tolu Sol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Shellsol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)販售者。其他溶劑之實例包括：碳酸酯，如：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、1,2-伸乙基碳酸酯與 1,2-伸丙基碳酸酯、內酯，如： β -丙內酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 ϵ -甲基己內酯、丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、二甘醇乙與丁醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮、與 N-甲基己內醯胺、或此類溶劑之任何所欲混合物。較佳之溶劑為：丙酮、2-丁酮、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、二甲苯、甲苯、混合物包括，特別是具有相對高度取代之芳族化合物，其以商品名如：石腦油溶劑、Solvesso[®](艾克森化學品公司，休斯頓，美國)、Cypar[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Cyclo Sol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Tolu Sol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)、Shellsol[®](殼牌化學品公司，Eschborn，德國)販售者、與 N-甲基吡咯烷酮，最佳者為：丙酮、2-丁酮、與 N-甲基吡咯烷酮。

封端聚異氰酸酯(A'')可使用舊有技藝之習知方法製備(如於：DE-A 2456469，第 7 至 8 欄，實例 1 至 5，與 DE-A 2853937，第 21 至 26 頁，實例 1 至 9)。

五、發明說明 (27)

可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯(A'')可予反應，如：將組份(A''1)，(A''2)，(A''3)，於適宜處，與(A''4)至(A''7)，以任何所欲之順序進行反應，於適宜處，可藉助一種有機溶劑(A''8)。

- 5 較佳者為首先將(A''1)，於適宜處，與部份之組份(A''2)，較佳者為非離子部份，並且亦，於適宜處，與(A''4)及(A''5)進行反應。隨後以組份(A''3)加以封端，以及接續地，與部份包含離子基團之組份(A''2)反應。於適宜處，可將有機溶劑(A''8)加至反應混合物，於另一步驟中，於適宜處，可添加組份(A''7)。

- 10 製備封端聚異氰酸酯(A'')之水性分散溶液，係於其後將可水分散之封端聚異氰酸酯轉化成一種水性分散溶液，可藉將其加至水中或藉添加水。所使用之有機溶劑(A''8)，於適宜處，可在分散後藉蒸餾予以移除，以為未使用溶劑(A''8)為較佳。

- 15 前述可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯，亦可包含能進行游離基聚合反應之未飽和基團，為達此目的，聚異氰酸酯，在分散、乳化、或溶解於水前，可先予以部份地封端，而後與包含未飽和基團之異氰酸酯-反應性化合物(A''6)反應，或者聚異氰酸酯先與包含未飽和基團之異氰酸酯-反應性化合物(A''6)反應，而後與封端劑(A''3)反應。

- 20 於製備封端聚異氰酸酯(A'')之水溶液或分散液時，所使用之水量，一般為促使分散液具有固體含量自 10 至 70 重量%，以 20 至 60 重量%為較佳，並以 25 至 50 重量%

五、發明說明 (28)

為最佳。

用於游離基聚合反應之引發劑(C)，可使用輻射活化與/或熱活化之引發劑，本文中較佳者為藉紫外光或可見光活化之引發劑。習知之引發劑已有市售商品，單分子引發劑指定為類型 I 引發劑，二分子引發劑指定為類型 II 引發劑。適合之(類型 I)系統包括：芳族酮類化合物，如：二苯甲酮與三級胺併用、烷基二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮(米蚩酮)、蒽酮、與鹵化之二苯甲酮、或該諸類型之混合物。亦適合者為(類型 II)引發劑，如：安息香與其衍生物、苯偶醯縮酮、醯基膦氧化物，如：2,4,6-三甲基苯醯二苯基膦氧化物、雙醯基膦氧化物、苯基二羥醋酸酯類、樟腦醯、 α -胺基烷基苯酮、 α, α -二烷氧基乙醯苯酮、與 α -羥基烷基苯酮。較佳者為容易加至水性塗覆組成物之光引發劑，此類產物之實例為：Irgacure[®] 500、Irgacure[®] 819DW(汽巴公司，Lampertheim，德國)、Esacure[®] KIP(Lamberti，Aldizzate，義大利)，亦可使用這些化合物之混合物。

當以熱引發固化時，過氧化之化合物為適合，如：二醯基過氧化物，例如：苯醯過氧化物、烷基氫過氧化物，例如：二異丙基苯單氫過氧化物、烷基過酸酯，如：第三丁基過苯甲酸酯、二烷基過氧化物，如：二-第三丁基過氧化物、過氧二碳酸酯，如：二乙醯化過氧化物二碳酸酯、無機過氧化物，如：過氧基二硫酸銨、過氧基二硫酸鉀、或其他偶氮化合物，如：2,2'-偶氮雙[N-(2-伸丙基)-2-甲基丙

五、發明說明 (29)

醯胺]、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、2,2'-偶氮雙(N-
 丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(N-環己基-2-甲基丙醯
 胺)、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[2-(1-羥基丁基)]丙醯胺}、
 2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[2-(1-羥基丁基)]丙醯胺}、2,2'-偶氮
 雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺、與苯
 5 頻哪醇。較佳之化合物為那些可溶解於水中或於水性乳液
 形態者，這些游離基引發劑通常可與催化劑併用。

本發明同樣提供一種製備本發明水性塗覆組成物之方
 法，其特徵在於組份(I)，(II)，(III)以任何順序接續地或同
 10 時地相互混合，其塗覆組成物包括一種仍舊含有游離、未
 封端異氰酸酯基團之聚異氰酸酯(A')，其具有適用期為 1
 至 96 小時，以 4 至 24 小時為較佳，加工可於此期間進
 行，因此，較佳者為於使用前儘可能最短之時間才將組份
 (II)與(I)混合。對於未含游離異氰酸酯基團之塗覆組成
 15 物，當使用組份(A'')時，其不具有適用期，而可安定地儲
 存數月或更久。

用於本發明加工時，可單獨使用塗覆組成物，或於其
 中加入塗料技術所習知之黏結劑、助劑與輔劑，特別是光
 安定劑，如：紫外線吸收劑、與立體位置受阻之胺類
 20 (HALS)、以及抗氧化物、填料、與塗覆助劑，如：防沉
 劑、消泡劑、與/或潤溼劑、勻塗劑、反應稀釋劑、塑化
 劑、催化劑、助溶劑與/或增稠劑、與添加物，如：分散
 劑、顏料、染料或褪光劑。輕易地可行之組合包括，特別
 是，那些與其他黏結劑之組合，如：聚胺基甲酸酯分散

五、發明說明 (30)

液，或聚丙烯酸酯分散液，其於適宜處亦可為羥基官能化者。

5 甚至在未添加助劑時，將水自本發明塗覆組成物移除製得之塗層，其為粉末乾燥至堅硬，可承受機械負載。水可藉蒸發或強迫乾燥，如：曝露於高溫、熱與/或除溼之空氣與/或熱輻射中。由於隨後的輻射/化學引發之交聯，及於適宜處，熱引發交聯之結果，促使膜固化而獲得特別高品質，抗刮傷與耐化學性之塗料塗層。於移除水後，較佳者為先藉紫外光或日光進行固化，隨後於 0°C 與 200°C 之間進行後固化，但以 20°C 與 100°C 之間為較佳，後固化可對塗層，甚至對被照明不足或完全未被照明之部位，加以固化，此對於無法高度受熱之基材，如：木料，特別有利。使用本發明塗覆組成物亦可強化對基材之黏著性。

15 本說明書同樣提供一種製造塗層之方法，其特徵在於：將本發明水性塗覆組成物加諸於一種基材，將水移除，而後將施加之塗料固化。

20 本發明塗覆組成物可藉習用技術施加至廣泛種類之基材上，例如：噴霧、滾動、以刀塗覆、倒灌、注射、塗刷、或浸漬。基材可選自群組包括：木料、金屬、塑料、紙、皮革、織物、毛氈、玻璃或無機基材，較佳之基材為：木料、玻璃纖維、或碳纖維。

施加之膜厚(於固化前)典型地於 0.5 與 5000 微米之間，以 5 與 1500 微米之間為較佳，並以 15 與 1000 微米之間為最佳。

五、發明說明 (31)

輻射固化以藉曝露於高能量輻射之效果為較佳，亦即紫外線輻射或日光，如：具有波長為 200 至 700 奈米之光，或藉高能量電子之輻射(電子光束，150 至 300 仟電子伏)。光或紫外光輻射源之實例包括：高壓或中壓汞蒸汽燈，汞蒸汽可藉摻雜其他元素，如：鎵或鐵，予以修飾，同樣可使用者為：雷射、脈衝燈(習知之名為紫外線閃光燈)、鹵素燈、或準分子燈。可將燈裝設濾光器，以防止部份之放射燈光譜逸出，例如：基於如：職業衛生之考量，可將輻射種類為 UV-C 或 UV-C 與 UV-B 者濾出。燈可為固定裝置，故被輻射之物料可藉機械設備輸送通過輻射源，或者燈可為移動式，被輻射之物料於固化過程中可保持不動。於範圍 80 至 5000 兆焦耳/平方公分之紫外光固化案例，其輻射劑量通常足以使之交聯。

於適宜處，輻射可於無氧下進行，例如：於惰性氣體環境或氧降低之環境下，較佳的適合惰性氣體為：氮氣、二氧化碳、惰性氣體、或燃燒氣體。輻射之進行，亦可使用輻射可穿透之介質將塗層隱蔽，這些介質之實例如：聚合物膜、玻璃、或液體，如：水。

依照輻射劑量與固化條件，所使用任何引發劑之種類與濃度，可依精於此方面技藝者所熟悉之方式予以變化。

固化以使用固定裝置高壓汞燈之效果為最佳，光引發劑之使用濃度，以塗料之固體含量為基準，較佳者為 0.1 至 10 重量%，最佳者為 0.2 至 3.0%，固化這些塗層，以使用劑量 200 至 3000 兆焦耳/平方公分為較佳，其係於

五、發明說明 (32)

200 至 600 奈米之波長範圍內測定。

本發明亦提供將本發明水性塗覆組成物用於黏結劑、密封劑、與塗覆物料，較佳者為用於塗覆木料之物料，例如：於傢俱塗料或木塊塗料，亦可用於施膠，以玻璃纖維施膠為較佳。

實例

紫外線-固化之聚胺基甲酸酯分散液(B)

實例 1:

10 製備聚酯丙烯酸酯 1a)，使用類似 DE-C 19715382(第 5 頁，第 21 至 27 行)之方法，OH 數目:160 毫克氫氧化鉀/公克，酸數目:1 毫克氫氧化鉀/公克，黏度:0.5 Pa s 於 23 °C。

製備聚酯丙烯酸酯 1b)

15 於一具有攪拌器、氣體入口、溫度測量、水分離器、與迴流冷凝器之可加熱反應容器中，將 98.1 公克馬來酸酐、739.2 公克四丙氧化三甲基醇丙烷、259.2 公克丙烯酸、10.5 公克 4-甲苯磺酸一水合物、3.2 公克 4-甲氧酚、0.2 公克 2,5-二-第三丁基氫醌、與 448.3 公克異辛烷，於
20 攪拌與迴流下加熱，並導入每小時 1 公升之空氣流體。於 100°C 至 105°C 下將水分離，直至酸數目達到 5 或更低，隨後於降低之壓力下將溶劑蒸出。由此獲得之聚酯丙烯酸酯具有酸數目為 4 毫克氫氧化鉀/公克，OH 數目為 110 毫克氫氧化鉀/公克，與於 23°C 之黏度為 1.6 Pa s。

五、發明說明 (33)

製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，將 101.8 公克 Desmodur[®]
W(脂肪族二異氰酸酯;拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)
5 加至包括下者之起始加料中:278.9 公克聚酯丙烯酸酯
1b)、63.0 公克聚酯丙烯酸酯 1a)、8.5 公克新戊二醇、
21.9 公克二甲基醇丙酸、0.5 公克二丁錫二月桂酸酯、與
167.6 公克丙酮，並將混合物加熱，以使維持連續的丙酮
迴流，將反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含
10 量為 1.8 ± 0.1 重量%。

隨後將反應混合物冷卻至 40°C，並迅速加入 14.7 公
克三乙胺，10 分鐘後於 20°C，在快速攪拌下將反應混合
物倒入 883.2 公克之水中，於生成分散液後，將 27.7 公克
異佛爾酮二胺於 77.0 公克之水加入其中。

15 於接續 30 分鐘未加熱或冷卻之攪拌後，將產物於降
低之壓力下(50 毫巴，最高 50°C)進行蒸餾，直至達到固
體為 39 ± 1 重量%。分散液具有 pH 值為 8.0，與平均顆粒
尺寸為 159 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer 1000，
Malvern 儀器公司，Malvern，英國)，產物包含 0.52 毫莫
耳/公克含有活性氫之基團。
20

實例 2:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流

五、發明說明 (34)

體 1 公升/小時)之反應容器中，將 113.7 公克 Desmodur[®] I (脂肪族二異氰酸酯;拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)與 56.6 公克 Desmodur[®] H(脂肪族二異氰酸酯;拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)加至包括下者之起始加料中:169.0 公克羥基-官能化之環氧丙烯酸酯 Ebecryl[®] 600 (UCB GmbH，Kerpen，德國)、34.5 公克聚丙烯酸酯二醇 Tegonmer[®] BD 1000(Goldschmidt，Essen，德國)、9.8 公克新戊二醇、17.1 公克二甲基醇丙酸、0.4 公克二丁錫二月桂酸酯、與 133.8 公克丙酮，並將混合物加熱，以使維持連續的丙酮迴流，將反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含量為 4 ± 0.1 重量%。

隨後將反應混合物冷卻至 40°C，並加入 495.1 公克丙酮，於 40°C 下攪拌 5 分鐘後，將 15.84 公克乙二胺於 63.7 公克之水加入其中，當 NCO 含量達到低於 0.1 重量%時，將反應混合物於快速攪拌下倒入 580 公克 20°C 之水中。

於接續 30 分鐘未加熱或冷卻之攪拌後，將產物於降低之壓力下(50 毫巴，最高 50°C)進行蒸餾，直至達到固體為 39 ± 1 重量%。分散液具有 pH 值為 8.9，與平均顆粒尺寸為 262 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer 1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)，產物包含 0.2 毫莫耳/公克含有活性氫之基團。

實例 3:

五、發明說明 (35)

製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，將 47.2 公克 Desmodur® I
(脂肪族二異氰酸酯;拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)與
5 77.9 公克 Desmodur® H(脂肪族二異氰酸酯;拜耳 AG 公
司，Leverkusen，德國)加至包括下者之起始加料中:169.0
公克羥基-官能化之環氧丙烯酸酯 Ebecryl® 600(UCB
GmbH，Kerpen，德國)、144.8 公克由己二酸、己二醇、
與新戊二醇所生成之聚酯二醇，具有分子量為 1700、3.9
10 公克新戊二醇、13.1 公克二甲基醇丙酸、0.3 公克二丁錫
二月桂酸酯、與 127.5 公克丙酮，並將混合物加熱，以使
維持連續的丙酮迴流，將反應混合物於此溫度下攪拌，直
至其 NCO 之含量為 3.2 ± 0.1 重量%。

隨後將反應混合物冷卻至 40°C ，並加入 481.7 公克丙
15 酮，於 40°C 下攪拌 5 分鐘後，將 12.75 公克乙二胺於 38.3
公克之水加入其中，當 NCO 含量達到低於 0.1 重量%
時，將 625.6 公克 20°C 之水，於快速攪拌下倒入反應混合
物中。

於接續 30 分鐘未加熱或冷卻之攪拌後，將產物於降
20 低之壓力下(50 毫巴，最高 50°C)進行蒸餾，直至達到固
體為 39 ± 1 重量%。分散液具有 pH 值為 8.9，與平均顆粒
尺寸為 110 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer 1000，
Malvern 儀器公司，Malvern，英國)，產物包含 0.3 毫莫
耳/公克含有活性氫之基團。

五、發明說明 (36)

實例 4:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，加入 298.0 公克聚酯丙烯
酸酯 1a)與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，以
環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均莫
耳重量為 2250(OHN=25))，並將此起始加料熔融。在添加
168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯(Desmodur I[®]，拜耳 AG 公
司，德國)與 170.0 公克丙酮後，將反應混合物加熱至迴流
溫度，反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含量
為 3.6 至 3.8 重量%，當達到 NCO 含量後，將預聚物溶解
於 350.0 公克之丙酮中，並調整至 40°C。

將 9.9 公克乙二胺、47.5 公克 45%強度(重量
%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液，拜耳
AG 公司，Leverkusen，德國)、與 67.6 公克水之溶液，於
2 分鐘之期間加入，並將諸成份共同攪拌 5 分鐘，隨後將
692.8 公克水於 10 分鐘之期間加入，所生成之分散液再於
40°C 攪拌，直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜
測出。

將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸餾，
直至達到固體為 39 重量%。分散液具有 pH 值為 7.0，與
平均顆粒尺寸為 86 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer
1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)。

五、發明說明 (37)

實例 5:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，加入 298.0 公克聚酯丙烯
酸酯 1a)與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，以
5 環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均莫
耳重量為 2250(OHN=25))，並將此起始加料熔融。在添加
168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯(Desmodur I[®]，拜耳 AG 公
司，德國)與 170.0 公克丙酮後，將反應混合物加熱至迴流
10 溫度，反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含量
為 4.2 至 4.4 重量%，當達到 NCO 含量後，將預聚物溶解
於 350.0 公克之丙酮中，並調整至 40°C。

隨後將 11.4 公克乙二胺、36.9 公克 45%強度(重量
%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液，拜耳
15 AG 公司，Leverkusen，德國)、與 63.7 公克水之溶液，於
2 分鐘之期間加入，並將諸成份共同攪拌 5 分鐘，而後將
698.5 公克水於 10 分鐘之期間加入，所生成之分散液再於
40°C 攪拌，直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜
測出。

20 將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸餾，
直至達到固體為 39 重量%。分散液具有 pH 值為 6.6，與
平均顆粒尺寸為 113 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer
1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)。

五、發明說明 (38)

實例 6:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，加入 298.0 公克聚酯丙烯
酸酯 1a)與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，以
環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均莫
耳重量為 2250(OHN=25))，並將此起始加料熔融。在添加
168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯(Desmodur I[®]，拜耳 AG 公
司，德國)與 170.0 公克丙酮後，將反應混合物加熱至迴流
溫度，反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含量
為 4.2 至 4.4 重量%，當達到 NCO 含量後，將預聚物溶解
於 350.0 公克之丙酮中，並調整至 40°C。

隨後將 12.1 公克乙二胺、31.7 公克 45%強度(重量
%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液，拜耳
AG 公司，Leverkusen，德國)、與 61.7 公克水之溶液，於
2 分鐘之期間加入，並將諸成份共同攪拌 5 分鐘，而後將
700.9 公克水於 10 分鐘之期間加入，所生成之分散液再於
40°C 攪拌，直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜
測出。

將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸餾，
直至達到固體為 39 重量%。分散液具有 pH 值為 6.8，與
平均顆粒尺寸為 83 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer
1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)。

五、發明說明 (39)

實例 7:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中，加入 139.0 公克聚酯 PE
5 170 HN(以己二酸、1,6-己二醇、新戊二醇為基質之酯，分
子量=1700，拜耳 AG 公司，德國)、238.5 公克聚酯丙烯
酸酯 1a)，與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，
以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有一平
均等級之莫耳重量(OHN=25))，並將此起始加料熔融。在
10 添加 168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯(Desmodur I[®]，拜耳
AG 公司，德國)與 170.0 公克丙酮後，將反應混合物加熱
至迴流溫度，反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO
之含量為 3.6 至 3.8 重量%，當達到 NCO 含量後，將預聚
物溶解於 350.0 公克之丙酮中，並調整至 40°C。

15 隨後將 11.4 公克乙二胺、36.9 公克 45%強度(重量
%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液，拜耳
AG 公司，Leverkusen，德國)、與 63.7 公克水之溶液，於
2 分鐘之期間加入，並將諸成份共同攪拌 5 分鐘，而後將
817.7 公克水於 10 分鐘之期間加入，所生成之分散液再於
20 40°C 攪拌，直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜
測出。

將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸
餾，直至達到固體為 40 重量%。分散液具有 pH 值為
6.8，與平均顆粒尺寸為 83 奈米(雷射關聯光譜測

五、發明說明 (40)

定:Zetasizer 1000, Malvern 儀器公司, Malvern, 英國)。

實例 8:製備聚胺基甲酸酯分散液

5 於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流
體 1 公升/小時)之反應容器中, 加入 278.0 公克聚酯 PE
170 HN(以己二酸、1,6-己二醇、新戊二醇為基質之酯, 分
子量=1700, 拜耳 AG 公司, Leverkusen, 德國)、179.0 公
10 克聚酯丙烯酸酯 1a), 與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公
司, 德國, 以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚
醚, 具有平均莫耳重量為 2250(OHN=25)), 並將此起始加
料熔融。在添加 168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯
(Desmodur I[®], 拜耳 AG 公司, 德國)與 170.0 公克丙酮
15 後, 將反應混合物加熱至迴流溫度, 反應混合物於此溫度
下攪拌, 直至其 NCO 之含量為 3.3 至 3.5 重量%, 當達到
NCO 含量後, 將預聚物溶解於 350.0 公克之丙酮中, 並調
整至 40°C。

20 隨後將 11.4 公克乙二胺、36.9 公克 45%強度(重量
%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液, 拜耳
AG 公司, Leverkusen, 德國)、與 63.7 公克水之溶液, 於
2 分鐘之期間加入, 並將諸成份共同攪拌 5 分鐘, 而後將
936.9 公克水於 10 分鐘之期間加入, 所生成之分散液再於
40°C 攪拌, 直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜
測出。

五、發明說明 (41)

將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸餾，直至達到固體為 40 重量%。分散液具有 pH 值為 6.7，與平均顆粒尺寸為 176 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer 1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)。

5

實例 9:製備聚胺基甲酸酯分散液

於一具有攪拌器、內部溫度計、與氣體入口(空氣流體 1 公升/小時)之反應容器中，加入 418.0 公克聚酯 PE 170 HN(以己二酸、1,6-己二醇、新戊二醇為基質之酯，分子量=1700，拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)、119.0 公克聚酯丙烯酸酯 1a)，與 27.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均莫耳重量為 2250(OHN=25))，並將此起始加料熔融。在添加 168.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯(Desmodur I[®]，拜耳 AG 公司，德國)與 170.0 公克丙酮後，將反應混合物加熱至迴流溫度，反應混合物於此溫度下攪拌，直至其 NCO 之含量為 3.0 至 3.2 重量%，當達到 NCO 含量後，將預聚物溶解於 350.0 公克之丙酮中，並調整至 40°C。

15
20

隨後將 11.4 公克乙二胺、36.9 公克 45%強度(重量%)AAS(2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸於水之溶液，拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)、與 63.7 公克水之溶液，於 2 分鐘之期間加入，並將諸成份共同攪拌 5 分鐘，而後將

五、發明說明 (42)

1057.2 公克水於 10 分鐘之期間加入，所生成之分散液再於 40°C 攪拌，直至分散液中存在之 NCO 無法被紅外線光譜測出。

- 5 將產物在降低之壓力下，於溫度低於 50°C 進行蒸餾，直至達到固體為 40 重量%。分散液具有 pH 值為 6.7，與平均顆粒尺寸為 192 奈米(雷射關聯光譜測定:Zetasizer 1000，Malvern 儀器公司，Malvern，英國)。

可水分散之封端聚異氰酸酯(組份 A'')

10

實例 10:

- 15 將 154.1 公克聚異氰酸酯，其包含縮二脲基團，並以 1,6-二異氰酸己烷(HDI)為基質，具有 NCO 含量為 23.0%，與 6.3 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，德國，以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均莫耳重量為 2250(OHN=25))於 100°C 攪拌 30 分鐘，隨後於 90°C 將 60.6 公克丁酮肟於 20 分鐘之期間加入，於一速率使反應混合物之溫度不超過 110°C。將反應混合物於 100°C 下攪拌，直至達到理論之 NCO 值，則冷卻至 90°C，隨之於攪拌 5 分鐘後，將 22.0 公克親水劑 KV 1386(N-(2-胺基乙基)-β-胺基丙酸，BASF AG 公司，Ludwigshafen，德國)與 37.5 公克水之混合物，於 2 分鐘之期間計量加入，再於中性溫度持續攪拌 7 分鐘，隨後藉添加 485.5 公克水予以分散，在經過 4 小時的攪拌時間後，獲得具儲存
- 20

五、發明說明（43）

穩定性之水性分散液，其具有固體含量為 29.8%。

包括可紫外線固化之聚胺基甲酸酯分散液與聚異氰酸酯 (A') 之塗覆組成物

5

實例 11:

製備無光塗料

表 1: 於一轉速為 2000 rpm 之溶解器中，藉分散下列組份以製備顏料糊狀物

物質	功能	重量份	製造商
水		24.3	—
Disperbyk®	分散助劑	7.5	BYK-Chemie GmbH (Wesel, 德國)
Dehydran® 1293	消泡劑	0.7	Cognis GmbH&Co. KG (Dusseldorf, 德國)
R-KB-2	二氧化鈦顏料	50.5	Kerr McGee GmbH&Co. KG (Leverkusen, 德國)
Blanc Fix®	二氧化鈦顏料	17.0	Sachtleben Chemie GmbH (Duisburg, 德國)

五、發明說明 (44)

表 2: 於一轉速為 500 rpm 之溶解器中，藉分散下列組份
以製備 5 種塗料

物質	重量份	製造商
紫外線聚胺基甲酸酯分散液: UV-PUR 1 UV-PUR 2 UV-PUR 3 UV-PUR 4 = Bayhydrol® UV VP LS 2317 (紫外線固化聚胺基甲酸酯分散 液，約為 37%於水中，包含 0.0 毫莫 耳/公克包含活性氫之基團) UV-PUR 5 = Bayhydrol® UV VP LS 2280 (紫外線固化聚胺基甲酸酯分散 液，約為 37%於水中，包含 0.2 毫莫 耳/公克包含活性氫之基團)	58.8	實例 1 實例 2 實例 3 拜耳公司，Lev.，德國 拜耳公司，Lev.，德國
丁二醇/水 1:1	8.6	
Acemat® TS100 (褪光劑)	0.5	Degussa 公司， Marl，德國
Lanco Wax® TF 1778 (分散助劑)	0.5	Langro 化學公司， Stuttgart，德國
Dehydran® 1293 (消泡劑)	0.45	Cognis GmbH & CoKG，Düsseldorf，德 國
Irgacure® 1700 (光引發劑)	0.95	汽巴特用化學品公司， Lampertheim，德國
BYK 348 (勻塗添加物)	0.5	BYK 化學公司， Wesel，德國
Tafigel PUR 50 (增稠劑)	0.3	Münzing 化學公司， Heibronn，德國
顏料糊狀物	29.4	表 1

固化劑: Bayhydur VP LS 2336，以六亞甲基二異氰酸酯為基
質之無溶劑親水性聚異氰酸酯，NCO 含量為 16.2 重
量%， 23℃ 之黏度為 6800 mPas (拜耳公司，

五、發明說明 (45)

Leverkusen, 德國)。

5 施加二系列塗料，第一之比較系列僅包含紫外線固
 化之聚胺基甲酸酯分散液做為黏結劑，第二之發明系列
 另外包含 10 重量份固化劑。使用一手動刮刀，於中等密
 度纖維板(MDF)，其表面具有一層鋁箔之壁板表面，施
 加溼厚為 150 微米之膜。起始乾燥於 20°C 進行 15 分鐘，
 及於 50°C 進行 45 分鐘，隨後於一 IST 公司(Nürtingen，
 10 德國)製造，具有鎂摻雜之紫外線燈(類型 CK 1)，及具有
 輸出功率為 80 瓦特/公分燈長，之紫外線固化站上，使
 用紫外光，以行進速率為 2.5 公尺/分鐘進行固化。於固
 化七日後，將塗料表面曝露於各種沾污之化學品/液體
 中，而後檢查其損害，其結果總結於表 3 與 4:

15 表 3: 系列 1 (非發明)

	UV-PUR 1	UV-PUR 2	UV-PUR 3	UV-PUR 4	UV-PUR 5
乙醇(6 小時) 50%	4BL/2	4BL/2BL	5/5	5/5	4BL/2BL
水(16 小時)	2BL/0	2BL/1BL	2BL/0	2BL/2BL	2BL/1BL
紅酒(6 小時)	4BL/4	3BL/3	4BL/4	4BL/4BL	4BL/4BL
咖啡(16 小時)	4BL/4	3BL/3	4/4	4BL/4	4BL/4

五、發明說明 (46)

表 4: 系列 2 (發明, 另外包含 10 重量份固化劑)

	UV-PUR 1	UV-PUR 2	UV-PUR 3	UV-PUR 4	UV-PUR 5
乙醇(6 小時) 50%	1/0	3/2	2/0	2/1	2/0
水(16 小時)	0/0	1/0	0/0	1BL/0	0/0
紅酒(6 小時)	4/4	3/2	4/4	4/2	3/2
咖啡(16 小時)	4/4	1/1	4/4	4/4	3/3

評估:

評分 0: 令人滿意, 未發現損壞

評分 6: 測試之領域完全損壞

BL: 極度的

第一評分: 於曝露後立即評估

第二評分: 於曝露後 3 日

實例 12:

改良對鋁箔之黏著性

製備透明亮光漆:

86.00 重量份 Bayhydrol® UV VP LS 2282 (紫外線固化之聚胺基甲酸酯分散液, 約為 39 重量%於水中, 拜耳 AG 公司, Ludwigshafen, 德國), 產物包含 0.0 毫莫耳/公克包含活性氫之基團。

4.30 重量份 Bayhydrol® PR 340 (未官能化之脂肪族, 陰

五、發明說明 (47)

離子聚酯-聚胺基甲酸酯分散液，約為 40%
於水中，拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)

0.40 重量份 BYK[®] 348

0.80 重量份 Irgacure[®] 500

- 5 8.40 重量份 Bayhydur[®] VP LS 2336 (以六亞甲基二異氰酸酯為基質之無溶劑親水性聚異氰酸酯，NCO 含量為 16.2 重量%，於 23°C 之黏度為 6800 mPas，拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)

10

發明性:

使用一手動刮刀，於鋁箔上施加溼厚為 25 微米之膜，起始乾燥於 50°C 進行 1 分鐘，隨後於一 IST 公司 (Nürtingen，德國)製造，使用汞紫外線燈(類型 CK)，並具有輸出功率為 80 瓦特/公分燈長，之紫外線固化站上，使用紫外光，以行進速率為 5 公尺/分鐘進行固化，於固化 7 日後，將亮光漆表面曝露，而後檢查其損害。

15

測試與結果:

20

於 300°C 1 分鐘之耐熱性:令人滿意

耐殺菌(於 125°C 40 分鐘，水浴 pH 為 8.0):令人滿意

乾與溼強度:令人滿意

比較(非發明性):

五、發明說明（48）

重覆測試，但未添加固化劑 Bayhydur[®] VP LS 2336，發現無耐殺菌性且無溼強度，亦即亮光漆膜自鋁箔分離。

- 5 包括可紫外線固化聚胺基甲酸酯分散液，與可水分散封端聚異氰酸酯(A")之塗覆組成物

實例 13 至 15:

- 10 塗覆組成物之組份敘述於表 5 至 8 中，塗覆組成物之機械性能於製得之游離膜上依下法測定：

- 15 一膜施加器，其包括二個擦亮的輥，並可設定精確的間隔距離，於其後輥前方插入一剝離紙。使用一觸針量規將紙與前輥間之距離調整，此距離相當於所獲得塗層之(溼)膜厚度，並可依任何塗層所欲之施加速率予以調整，亦可連續地進行塗覆至二或多塗覆層。施加個別塗層時，將產物(藉添加氨/聚丙烯酸，先將水性配方之黏度調整至 $4500 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$)倒至紙與前輥間之輥隙上，將剝離紙垂直地下拉，即於紙上生成對應之膜，於施加二或多塗覆層時，在個別塗層乾燥後，將紙再插入。

- 20 依照 DIN 53504 測定厚度為 100 至 200 微米之膜之 100%模數。

依 DIN EN 12280-3 進行於水解條件下之膜儲存，這些膜樣品之機械性能測定，係依照 DIN 53504，於標準條件下(20°C 與 65%空氣溼度)儲存 24 小時。

五、發明說明（49）

游離膜機械性能之測試結果顯示：具有如前規定之塗覆組成物者，依其乾燥條件，可選擇地，各自獨立地以各種交聯機理加以解說。

5 第 1 種條件(比較性)

- 於 20°C 乾燥 45 分鐘
- 於 80°C 乾燥 10 分鐘

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

表 5: 500 微米溼膜加至剝離紙

組成物	實例 13	實例 14	實例 15
紫外線聚胺基甲酸酯分散液			
實例 4[公克]	360.0		
實例 5[公克]		360.0	
實例 6[公克]			360.0
聚異氰酸酯(A'')			
實例 10[公克]	40.0	40.0	40.0
Irgacure [®] 500[公克]	2.8	3.0	3.0
混合比率	90:10	90:10	90:10
混合物之 NVC[%]	34.4	38	37.7
NVC 部份之 Irgacure [®] 500	2%	2%	2%
製備糊狀物			
混合物[公克]	200.0	200.0	200.0
25%氨水	3 毫升	2 毫升	2 毫升
Mirox [®] AM, 1:1 於水中	3 毫升	3.5 毫升	2 毫升
游離膜之抗拉試驗			
100%模數[MPa]	0.4	0.5	0.4
抗拉強度[MPa]	0.5	0.6	0.6
斷裂伸長率[%]	450	590	610
14 日水解	膜已脫落	膜已脫落	膜已脫落
抗拉強度[MPa]			
斷裂伸長率[%]			

NVC = 非揮發性內容物

Mirox[®] AM = 增稠劑(Stockhausen, Krefeld, 德國)

20

第 2 種條件(比較性)

- 於 20°C 乾燥 45 分鐘
- 於 80°C 乾燥 10 分鐘
- 於 150°C 乾燥 30 分鐘

五、發明說明 (51)

表 6: 500 微米溼膜加至剝離紙

組成物	實例 13	實例 14	實例 15
紫外線聚胺基甲酸酯分散液			
實例 4[公克]	360.0		
實例 5[公克]		360.0	
實例 6[公克]			360.0
聚異氰酸酯(A'')			
實例 10[公克]	40.0	40.0	40.0
Irgacure [®] 500[公克]	2.8	3.0	3.0
混合比率	90:10	90:10	90:10
混合物之 NVC[%]	34.4	38	37.7
NVC 部份之 Irgacure [®] 500	2%	2%	2%
製備糊狀物			
混合物[公克]	200.0	200.0	200.0
25%氨水	3 毫升	2 毫升	2 毫升
Mirox [®] AM, 1:1 於水中	3 毫升	3.5 毫升	2 毫升
游離膜之抗拉試驗			
100%模數[MPa]	3	3.1	1.8
抗拉強度[MPa]	4.3	4.3	3.8
斷裂伸長率[%]	290	270	380
水解 14 日	膜已脫落	膜已脫落	膜已脫落
抗拉強度[MPa]			
斷裂伸長率[%]			

NVC = 非揮發性內容物

Mirox[®] AM = 增稠劑(Stockhausen, Krefeld, 德國)

20

第 3 種條件(比較性)

- 於 20°C 乾燥 45 分鐘
- 於 80°C 乾燥 10 分鐘
- 紫外線乾燥: 2.5 公尺/分鐘, 80 瓦特/公分

五、發明說明 (52)

表 7: 500 微米溼膜加至剝離紙

組成物	實例 13	實例 14	實例 15
紫外線 PUR 分散液			
實例 4[公克]	360.0		
實例 5[公克]		360.0	
實例 6[公克]			360.0
聚異氰酸酯(A'')			
實例 10[公克]	40.0	40.0	40.0
Irgacure [®] 500[公克]	2.8	3.0	3.0
混合比率	90:10	90:10	90:10
混合物之 NVC[%]	34.4	38	37.7
NVC 部份之 Irgacure [®] 500	2%	2%	2%
製備糊狀物			
混合物[公克]	200.0	200.0	200.0
25% 氨水	3 毫升	2 毫升	2 毫升
Mirox [®] AM, 1:1 於水中	3 毫升	3.5 毫升	2 毫升
游離膜之抗拉試驗			
100%模數[MPa]	5.6	3.6	3.4
抗拉強度[MPa]	6.8	4.4	4.6
斷裂伸長率[%]	120	120	130
水解 14 日			
抗拉強度[MPa]	11.7	9.2	9.2
斷裂伸長率[%]	120	130	140
水解 4 週			
抗拉強度[MPa]	11.5	9.3	9.6
斷裂伸長率[%]	100	120	130
水解 6 週			
抗拉強度[MPa]	11.9	11.5	11
斷裂伸長率[%]	140	160	160
水解 8 週			
抗拉強度[MPa]	8.7	7.7	9.9
斷裂伸長率[%]	140	180	160
水解 10 週			

裝
訂
線

五、發明說明 (53)

抗拉強度[MPa]	5.9	3.9	8.1
斷裂伸長率[%]	170	210	170

NVC = 非揮發性內容物

Mirox[®] AM = 增稠劑(Stockhausen, Krefeld, 德國)

5

第 4 種條件(發明性)

- 於 20°C 乾燥 45 分鐘
- 於 80°C 乾燥 10 分鐘
- 紫外線乾燥: 2.5 公尺/分鐘, 80 瓦特/公分

10 • 於 150°C 乾燥 30 分鐘

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

表 8: 500 微米溼膜加至剝離紙

組成物	實例 13	實例 14	實例 15
紫外線 PUR 分散液			
實例 4[公克]	360.0		
實例 5[公克]		360.0	
實例 6[公克]			360.0
聚異氰酸酯(A'')			
實例 10[公克]	40.0	40.0	40.0
Irgacure® 500[公克]	2.8	3.0	3.0
混合比率	90:10	90:10	90:10
混合物之 NVC[%]	34.4	38	37.7
NVC 部份之 Irgacure® 500	2%	2%	2%
製備糊狀物			
混合物[公克]	200.0	200.0	200.0
25%氨水	3 毫升	2 毫升	2 毫升
Mirox® AM, 1:1 於水中	3 毫升	3.5 毫升	2 毫升
游離膜之抗拉試驗			
100%模數[MPa]	無法測得	無法測得	無法測得
抗拉強度[MPa]	21	19.1	18.4
斷裂伸長率[%]	50	50	50
水解 14 日			
抗拉強度[MPa]	16.8	14.7	15.4
斷裂伸長率[%]	60	60	60
水解 4 週			
抗拉強度[MPa]	18	17.6	17
斷裂伸長率[%]	50	70	50
水解 6 週			
抗拉強度[MPa]	16.5	14.7	18.1
斷裂伸長率[%]	70	70	50
水解 8 週			
抗拉強度[MPa]	14.6	11.7	15.4
斷裂伸長率[%]	90	80	70
水解 10 週			

五、發明說明（55）

抗拉強度[MPa]	11.4	10.7	12.8
斷裂伸長率[%]	110	110	70

NVC = 非揮發性內容物

Mirox[®] AM = 增稠劑(Stockhausen, Krefeld, 德國)

5

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

裝

訂

線

(一)、本案指定代表圖為：第_____圖（無）

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無

申請日期：92.6.16	IPC分類
申請案號：92116205	C09D 4/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	水性塗覆組成物及製備該組成物和塗覆層之方法
	英文	Aqueous coating compositions and process for preparing the said compositions and coatings
二、 發明人 (共7人)	姓名 (中文)	1. 威卡德 2. 陸曼 3. 艾洛
	姓名 (英文)	1. Jan WEIKARD 2. Erhard LUHMANN 3. Christoph IRLE
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國歐登特市柏格路115A號 2. 德國柏里茲市卡斯頓路2號 3. 西班牙巴塞隆納市保卡路196號
	住居所 (英文)	1. Bergstr. 115 A, 51519 Odenthal, Germany 2. Kastanienweg 2, 29699 Bomlitz, Germany 3. Pau Claris 196, 08037 Barcelona, Spain
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人 (中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Rolf Braun、Dr. Klaus Reuter



四、中文發明摘要（發明之名稱：

水性塗覆組成物及製備該組成物和塗覆層之方法

本發明係有關於以聚胺基甲酸酯分散液為基質，於高能量輻射之影響下固化之水性塗覆組成物，其製備方法，與其用途。塗覆組成物包含一種聚異氰酸酯，一種聚胺基甲酸酯，其包含可游離基聚合之基團，與一種引發劑，其可引發游離基聚合反應。

英文發明摘要（發明之名稱：

Aqueous coating compositions and process for preparing the said compositions and coatings

Aqueous coating compositions based on polyurethane dispersions which cure under the influence of high-energy radiation, to a process for preparing them and to their use. The coating compositions contain a polyisocyanate, a polyurethane containing free-radically polymerizable groups, and an initiator which is capable of initiating a free-radical polymerization.

六、申請專利範圍

1. 一種水性塗覆組成物，其包括：
 - (I) 至少一種聚異氰酸酯，
 - (II) 至少一種聚胺基甲酸酯，其包含可游離基聚合之基團，與至高為 0.53 毫莫耳/公克，之包含 Zerevitinov-
5 活性氫原子基團，與
 - (III) 一種引發劑，其能引發游離基聚合反應。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚胺基
甲酸酯為下者之反應產物：
 - (a) 一種或多種二級聚異氰酸酯，
 - 10 (b1) 一種或多種親水性化合物，其包含至少一種非離子基團、與/或離子性基團、與/或可轉化成離子性基團之基團，與
 - (b2) 一種或多種化合物，其包含可游離基聚合之基團。
- 15 3. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中使用之聚異氰酸酯，可為非封端聚異氰酸酯或封端聚異氰酸酯。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚異氰
酸酯為非封端聚異氰酸酯或非封端聚異氰酸酯混合物，其
具有至少一種異氰脲酸酯與縮二脲結構，其係以至少下者
20 之一為基質:HDI，IPDI，與 4,4'-二異氰酸二環己基甲烷。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚異氰
酸酯為一種經親水性修飾之非封端聚異氰酸酯。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚異氰
酸酯為一種經內在乳化劑親水化之非封端聚異氰酸酯。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚異氰酸酯為一種非封端，包含脲基甲酸酯，聚醚親水化之聚異氰酸酯。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中聚異氰酸酯為一種可水分散或水溶解之封端聚異氰酸酯。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其中引發劑為可輻射活化與/或熱活化之引發劑。
10. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物之方法，其中聚異氰酸酯，聚胺基甲酸酯，與引發劑以任何順序接續地或同時地相互混合。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物，其係與黏結劑、助劑與輔劑之至少一種使用，以製造黏著劑、密封劑、膠水、與塗料。
12. 一種製造塗覆層之方法，其包括：
- 15 (a) 將根據申請專利範圍第 1 項之水性塗覆組成物加至一基材，
- (b) 將水移除，並
- (c) 將塗覆層固化。
13. 根據申請專利範圍第 12 項製造塗覆層之方法，其中基材係選自群組包括：木料、金屬、塑料、紙、皮革、織物、毛氈、玻璃與無機基材。
- 20 14. 根據申請專利範圍第 12 項製造塗覆層之方法，其中基材為玻璃纖維與碳纖維中之一種。
15. 根據申請專利範圍第 12 項製造塗覆層之方法，其中可藉曝

六、申請專利範圍

露於高能量輻射達成固化。

- 16.根據申請專利範圍第 2 項之水性塗覆組成物，其中聚胺基甲酸酯為一種反應產物，另外為至少一種多元醇化合物，其具有平均分子量自 50 至 500，及羥基官能性大於或等於 2，與低於或等於 3。
- 17.根據申請專利範圍第 2 項之水性塗覆組成物，其中聚胺基甲酸酯為一種反應產物，另外為至少一種多元醇化合物，其具有平均分子量自 500 至 13000 公克/莫耳，具有平均羥基官能性自 1.5 至 2.5。
- 10 18.根據申請專利範圍第 2 項之水性塗覆組成物，其中聚胺基甲酸酯為一種反應產物，另外為至少一種二-或聚胺。