

申請日期	91-10-3
案號	091122820
類別	C08L 33/06, B32B 15/08, C08G 69/26

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	具有經提昇黏著性之輻射可硬化組成物
	英文	Radiation curable compositions with enhanced adhesion
二、發明創作人	姓名	1. 米高 A. 度尼斯 (Miguel A. Dones) 2. 安巴茲哈根納堤須 (Anbazhagan Natesh) 3. 丹尼爾哈利 (Daniel Haile) 4. 瑞梅須納瑞元 (Ramesh Narayan)
	國籍	1. ~3. 美國 4. 印度
	住、居所	1. 美國賓州 19440 哈特原珍道 2673 號 2. 美國賓州 19454 北威爾肯特道 120 號 3. 美國賓州 18074 普奇曼地西景道 3425 號 4. 美國賓州 19438 哈雷斯地溪景道 511 號
三、申請人	姓名 (名稱)	科尼斯股份有限公司 (Cognis Corporation)
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州 19406 蓋夫磨坊新生大道 2500 號 200 室
	代表人姓名	約翰 E. 卓拉齊 (John E. Drach)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

美國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

1. 2001.10.04 60/326,978

2. 2002.09.13 10/243,013

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

發明背景

最近數年，由於其立即硬化之能力及如抗化學性、抗污性與耐磨性之最適膜性質，紫外線/電子束可硬化組成物在塗料及墨水工業之用途已急劇地成長。由於乙烯聚合反應發生大量體積收縮，輻射可硬化組成物對非多孔性基板（如玻璃、塑膠與金屬）及多孔性基板（如木頭、紙與皮革）之黏著性持續為調配者之考驗。

發明概要

本發明係關於一種輻射可硬化組成物，其包括胺封端（多）胺基醯胺與單（甲基）丙烯酸酯或多（甲基）丙烯酸酯之反應產物。依照本發明之組成物在室溫為液體。本發明亦關於一種製造塗覆基板之方法，其包括以依照本發明之組成物接觸基板及使組成物接受高能量電子或紫外光。依照本發明之組成物亦可使用已知之自由基引發劑（如有機過氧化物）經熱聚合硬化。

依照本發明之沉積在基板上之輻射可硬化組成物對基板呈現優良之黏著性特徵。

發明之詳細說明

名詞（甲基）丙烯酸酯表示單丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。名詞多（甲基）丙烯酸酯表示具有二或更多個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基之化合物。名詞（多）胺基醯胺包括單胺基醯胺或多胺基醯胺。

依照本發明之胺封端（多）胺基醯胺係藉二或多元羧酸

五、發明說明（2）

與過量多官能基胺間之反應以製造胺封端（多）胺基醯胺而製造。酸可為飽和、不飽和脂肪酸或其組合及/或其不飽和脂肪酸之二聚物，如 C_{36} 二聚物酸。多官能基胺可為線形聚伸烷基多胺，其實例包括但不限於乙二胺、1,6-己基甲二胺、三甲基戊二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙四胺；環形多胺，如六氫吡咩、異佛爾酮二胺、間二甲苯二胺、去甲莖二胺、1,3-二胺基甲基環己烷，及商業得自 JEFFAMINE® D-230、T-403 與 D-2000 之多醚為主多胺。

依照本發明之（甲基）丙烯酸酯可為任何二或多官能基（甲基）丙烯酸酯。此化合物包括具有丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯基之化合物。依照本發明之（甲基）丙烯酸酯之實例包括但不限於（a）脂族二醇之二縮水甘油醚與（甲基）丙烯酸之反應產物，如丁二醇二縮水甘油醚與（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯酸之單縮水甘油醚；丁二醇二縮水甘油醚之混合丙烯酸酯—甲基丙烯酸酯；（b）二異氰酸酯與（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、二異氰酸酯與琥珀酸酐及（甲基）丙烯酸之反應產物之反應製造之（甲基）丙烯酸酯封端胺基甲酸乙酯。

（甲基）丙烯酸酯對胺封端（多）胺基醯胺之比例可為約 100 至約 1 之（甲基）丙烯酸酯當量對胺氫當量，就（甲基）丙烯酸酯對胺氫當量而言，較佳為約 15 至約 1，而且最佳為約 8 至約 1 之比例。

五、發明說明（3）

依照本發明之組成物可視情況地含酸官能基（甲基）丙烯酸酯。依照本發明之酸官能基（甲基）丙烯酸酯可藉二羧酸酐與（甲基）丙烯酸羥基烷酯間之反應製造。可使用之酐之實例包括但不限於琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、烯基琥珀酸酐（如十二碳基琥珀酸酐與十八碳基琥珀酸酐）、偏苯三甲酸酐、與酞酸酐。（甲基）丙烯酸羥基烷酯之實例包括丙烯酸與甲基丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸與甲基丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸與甲基丙烯酸羥基丁酯、及以上丙烯酸與甲基丙烯酸羥基烷酯酯化之己內酯或聚己內酯。

依照本發明之組成物可視情況地含光引發劑，如二苯甲酮、 α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮、 α, α -二乙氧基苯乙酮、與烷基安息香醚。

依照本發明之組成物可藉熟悉此技藝者已知之任何方法，如藉噴灑、浸漬、塗刷等，應用於任何型式之基板，例如，非多孔性基板，如玻璃、塑膠與金屬，及多孔性基板，如木頭、紙與皮革。依照本發明之組成物可藉一般使用之任何型式之輻射硬化，如高能量電子（電子束）與紫外光。依照本發明之組成物亦可在自由基引發劑（如過氧化苯甲醯基或偶氮貳異丁腈）存在下藉熱硬化。

實例 1

在清潔容器中稱重 61.0 份（0.4066 當量）具有 150 丙烯酸酯當量之三丙二醇二丙烯酸酯，並且攪拌加入 7 份（0.0722 當量）具有 97 胺氫當量之 VERSAMID® 140（以牛

五、發明說明（4）

脂油脂肪酸及其與三伸乙四胺之二聚物聚合物為主之多胺基醯胺）。將生成產物混合物加入 14 份丁二酸之單 [2-[(1-氧-2-丙烯基)氧基]乙基]酯（藉一莫耳琥珀酸酐與一莫耳丙烯酸羥基乙酯之加成反應而製造）且完全混合。將以上之混合物組合 5 份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1 份 α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮與 5 份二苯基酮，產生具有 160 cps 黏度之均勻組成物。將以上組成物研究拉製物塗佈於鋼基板上，及以具有 0.668 焦耳/平方公分能量之 UV 光硬化。UV 硬化膜堅硬且光滑，及對基板具有優良之黏著性。

實例 2

液態多胺基醯胺之製備

用料：

二聚合脂肪酸 (EMPOL® 1025¹) 580.6 克 (2.0 當量)

六氫吡啶 135.4 克 (3.2 當量)

將二聚合脂肪酸與六氫吡啶加入反應瓶中，並且加熱至 227°C 1 下小時及抽真空至 15 毫米汞柱下 3 小時，以去除反應水。以此方式進行之反應製造具有約 67 毫克 KOH/克之胺值之多醯胺樹脂。

¹Cognis 公司之商標產品

實例 3

多醯胺與丁二醇二縮水甘油醚二丙烯酸酯之反應

五、發明說明（5）

用料

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1. 丁二醇二縮水甘油醚 | 20.2 克 (0.2 當量) |
| 丙烯酸 | 14.4 克 (0.2 當量) |
| 三苯膦 | 0.1 克 |
| 氫醌單甲醚 | 0.1 克 |
| 2. 得自實例 1 之多醯胺 | 83.7 克 (0.1 當量) |

將丁二醇二縮水甘油醚、三苯膦與氫醌單甲醚裝於反應瓶中且加熱至 45°C。將反應溫度維持低於 80°C 而隨時間加入丙烯酸。以上之反應混合物保持在 80-90°C，直到酸值低於 5 及所有之環氧化物反應。將生成之二丙烯酸酯冷卻至 45°C 且加入用料 2。一但放熱緩和，則將反應混合物加熱至 80°C 且保持在此溫度，直到所有之多醯胺反應。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺 - 丙烯酸酯樹脂。

實例 4多醯胺與丁二醇二縮水甘油醚之丙烯酸 - 甲基丙烯酸加成物之反應

用料

- | | |
|--------------|-----------------|
| 1. 丁二醇二縮水甘油醚 | 20.2 克 (0.2 當量) |
| 丙烯酸 | 7.2 克 (0.1 當量) |
| 甲基丙烯酸 | 8.4 克 (0.1 當量) |
| 三苯膦 | 0.1 克 |
| 氫醌單甲醚 | 0.1 克 |

五、發明說明（6）

2. 得自實例 1 之多醯胺 83.7 克（0.1 當量）

使用實例 3 所述之條件將用料 1 加入反應瓶中且反應，以製造含丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯官能基之丁二醇二縮水甘油醚加成物。將以上之加成物反應多醯胺。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺－甲基丙烯酸酯樹脂。

實例 5

多醯胺與 GMA-丙烯酸加成物之反應

用料：

- | | |
|----------------|----------------|
| 1. 甲基丙烯酸縮水甘油酯 | 14.2 克（0.1 當量） |
| 三苯膦 | 0.1 克 |
| 氫醌單甲醚 | 0.1 克 |
| 2. 丙烯酸 | 7.2 克（0.1 當量） |
| 3. 得自實例 1 之多醯胺 | 83.7 克（0.1 當量） |

將用料 1 加入反應瓶中且加熱至 40-45°C。由於放熱，將反應溫度維持低於 80°C 而隨時間加入用料 2。反應在 80-90°C 持續直到所有之 GMA 反應。將生成之 GMA-丙烯酸酯冷卻至 40-45°C 且將反應混合物維持低於 80°C 而隨時間加入用料 3。在加入用料 3 後，將反應混合物保持在 80-90°C 以完成胺－丙烯酸酯加成反應。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺－丙烯酸酯樹脂。

實例 6

多醯胺與甲基丙烯酸縮水甘油酯之反應

五、發明說明 (7)

用料：

甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA) ¹	14.2 克 (0.1 當量)
得自實例 1 之多醯胺	83.7 克 (0.1 當量)
三苯磷	0.1 克
氫醯單甲醚	0.1 克

將多醯胺樹脂、三苯磷與氫醯單甲醚加入反應瓶中且加熱至 60°C。將溫度維持低於 80°C 而隨時間將 GMA 加入瓶中。將反應混合物保持在 80°C 直到所有來自 GMA 之環氧化物反應。將生成之多醯胺 - 甲基丙烯酸酯樹脂溶液冷卻至 60°C 且倒出。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺 - 甲基丙烯酸酯樹脂。

實例 7

多醯胺與丁二醇二縮水甘油醚單甲基丙烯酸酯之反應

用料

1. 丁二醇二縮水甘油醚	20.2 克 (0.2 當量)
甲基丙烯酸	8.4 克 (0.1 當量)
三苯磷	0.1 克
氫醯單甲醚	0.1 克
2. 得自實例 1 之多醯胺	83.7 克 (0.1 當量)

使用如實例 5 之條件反應用料 1 而製造丁二醇二縮水甘油醚之單甲基丙烯酸酯。將單甲基丙烯酸酯反應多醯胺。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺 - 甲基丙烯酸酯樹脂。

五、發明說明 (8)

實例 8多醯胺與胺基甲酸酯二丙烯酸酯之反應

用料

- | | | |
|----|-------------------------------------|-----------------|
| 1. | 異佛爾酮二異氰酸酯 ¹ | 22.2 克 (0.2 當量) |
| | Tone M-100 ² (羥基官能基丙烯酸酯) | 68.8 克 (0.2 當量) |
| | 二月桂酸二丁酯 | 0.1 克 |
| | 氫醌單甲醚 | 0.1 克 |
| 2. | 得自實例 1 之多醯胺 | 83.7 克 (0.1 當量) |

在反應瓶中將用料 1 加熱至 80°C，並且將反應混合物保持在此溫度直到所有之異氰酸酯反應，而製造胺基甲酸酯二丙烯酸酯。將生成產物胺基甲酸酯二丙烯酸酯冷卻至 60°C，而且加入多醯胺及反應。以此方式進行之反應製造在室溫為液體之多醯胺 - 丙烯酸酯樹脂。

實例 9多醯胺與異氰酸酯官能基甲基丙烯酸酯單體之反應

用料

- | | | |
|----|------------------------|-----------------|
| 1. | 異佛爾酮二異氰酸酯 ¹ | 22.2 克 (0.2 當量) |
| | 甲基丙烯酸羥基乙酯 | 13.0 克 (0.1 當量) |
| | 二月桂酸二丁酯 | 0.1 克 |
| | 氫醌單甲醚 | 0.1 克 |
| 2. | 得自實例 1 之多醯胺 | 83.7 克 (0.1 當量) |

使用如實例 8 所述之條件，使異佛爾酮二異氰酸酯中之一半異氰酸酯反應甲基丙烯酸羥基乙酯。將生成之異氰酸

五、發明說明（9）

酯官能基胺基甲酸酯甲基丙烯酸酯反應多醯胺而製造多醯胺—甲基丙烯酸酯樹脂。

實例 10

在樹脂瓶中由 81.09 重量%之 EMPOL® 1025 二聚物酸（得自 Cognis 公司之氫化二聚合脂肪酸混合物）及 18.91 重量%之六氫吡啶之混合物製備多醯胺樹脂。在加熱至 227°C（440°F）之前將混合物回流 1 小時，同時收集蒸餾物。材料在氮流下在 227°C 保持 1 小時，然後在 15 毫米汞之真空下在相同之溫度 3 小時。生成之產物為具有 1570 之 Mn 值及 3660 之 Mw 值之黏性液體。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 67 毫克 KOH/克。

實例 11

在樹脂瓶中由 78.65 重量%之 EMPOL® 1025 二聚物酸（得自 Cognis 公司之氫化二聚合脂肪酸混合物）、12.18% 之 1,2-環己二胺、及 9.17 重量%之六氫吡啶之混合物製備多醯胺樹脂。在加熱至 227°C（440°F）之前將混合物回流 1 小時，同時收集蒸餾物。材料在氮氣流在 227°C 下保持 1 小時，然後在 15 毫米汞之真空相同之溫度下 3 小時。生成之產物為黏性液體。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 56 毫克 KOH/克。

實例 12

在樹脂瓶中由 82.88 重量%之 EMPOL® 1061（得自 Cognis 公司之蒸餾二聚合脂肪酸混合物）、5.46%之乙二

五、發明說明 (10)

胺、及 11.66 重量%之六氫吡咩之混合物製備多醯胺樹脂。在加熱至 227°C (440°F) 之前將混合物回流 1 小時，同時收集蒸餾物。材料在氮氣流 227°C 下保持 1 小時，然後在 15 毫米汞之真空相同之溫度下 3 小時。生成之產物為稍微膠黏固體。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 49.2 毫克 KOH/克。由 GPC 得知此醯胺-胺樹脂具有 1930 之 Mn 及 4030 之 Mw。製備含 50%之樹脂固體、1% 之水與 49%之 2-丙醇之溶液。

實例 13

在樹脂瓶中由 76.02 重量%之 EMPOL® 1061 二聚物酸 (得自 Cognis 公司之蒸餾二聚合脂肪酸混合物)、7.62%之乙二胺、及 16.36 重量%之胺基乙基六氫吡咩之混合物製備多醯胺樹脂。在加熱至 227°C (440°F) 之前將混合物回流 1 小時，同時收集蒸餾物。材料在氮氣流 227°C 下保持 1 小時，然後在 15 毫米汞之真空相同之溫度下 3 小時。生成之產物為稍微膠黏固體。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 112 毫克 KOH/克。由 GPC 得知此醯胺-胺樹脂具有 1410 之 Mn 及 2000 之 Mw。製備含 64.3%之樹脂固體與 35.7%之 2-丙醇之溶液。

實例 14

在樹脂瓶中由 63.88 重量%之 EMPOL® 1061 (得自 Cognis 公司之蒸餾二聚合脂肪酸混合物) 及 36.12 重量%之異佛爾酮二胺之混合物製備多醯胺樹脂。在加熱至

五、發明說明 (11)

227°C (440°F) 之前將混合物回流 1 小時，同時收集蒸餾物。材料在氮氣流 227°C 下保持 1 小時，然後在 15 毫米汞之真空相同之溫度下 3 小時。生成之產物為琥珀色固體。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 79.2 毫克 KOH/克。由 GPC 得知此醯胺 - 胺樹脂具有 1770 之 Mn 及 2680 之 Mw。製備含 74% 之樹脂之溶液。

實例 15

將 81.6 克得自實例 14 之樹脂 / 2-丙醇溶液混合 7.99 克順丁烯二酸酐與 12.75 克甲苯。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 <0.2 毫克 KOH/克。此樹脂溶液以乙醇 KOH 滴定至酚酞終點而顯示基於樹脂固體酸值為 68.2 毫克 KOH/克。由 GPC 得知生成之順丁烯二醯胺 - 酸封端樹脂具有 1700 之 Mn 及 2770 之 Mw。

實例 16

將 81.6 克得自實例 14 之樹脂 / 2-丙醇溶液混合 7.99 克順丁烯二酸酐與 12.75 克甲苯。產物以 HCl 滴定至溴甲苯酚綠終點而顯示胺值為 <0.2 毫克 KOH/克。此樹脂溶液以乙醇 KOH 滴定至酚酞終點而顯示酸值為 68.2 毫克 KOH/克。由 GPC 得知生成之順丁烯二醯胺 - 酸封端樹脂具有 1700 之 Mn 及 2770 之 Mw。

實例 17

將 92.74 克得自實例 11 之黏性液態樹脂溶於 30 克甲苯，然後混合 9.05 克順丁烯二酸酐。

五、發明說明 (12)

實例 18

將 73.92 克得自實例 13 之樹脂 / 2-丙醇溶液混合 16.35 克甲基丙烯酸縮水甘油酯 (得自 Dow Chemical 公司) 。將此樹脂溶液加熱至 50°C 5 小時。

實例 19

將 99.84 克得自實例 14 之樹脂 / 2-丙醇溶液混合 18.25 克甲基丙烯酸縮水甘油酯 (得自 Dow Chemical 公司) 。將此樹脂溶液加熱至 50°C 5 小時。

實例 20

將 81.79 克得自實例 12 之樹脂 / 2-丙醇溶液混合 5.10 之克甲基丙烯酸縮水甘油酯 (得自 Dow Chemical 公司) 。將此樹脂溶液加熱至 50°C 5 小時。

實例 21

將 106.56 克得自實例 11 之黏性液態樹脂溶於 30.50 克甲苯，然後混合 15.10 克甲基丙烯酸縮水甘油酯 (得自 Dow Chemical 公司) 。將此樹脂溶液加熱至 50°C 5 小時。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 具有經提昇黏著性之輻射可硬化組成物）

一種輻射可硬化組成物包括胺封端（多）胺基醯胺與單（甲基）丙烯酸酯或多（甲基）丙烯酸酯之反應產物。此輻射可硬化組成物在室溫為液體，而且在硬化時不進行大量體積收縮，及對多孔性與非多孔性基板等呈現優良之黏著性。

英文發明摘要（發明之名稱： Radiation curable compositions with enhanced adhesion）

A radiation-curable composition is comprised of the reaction product of an amine-terminated (poly)aminoamide and a mono-(meth)acrylate or a poly-(meth)acrylate. The radiation-curable composition is a liquid at room temperature and does not undergo substantial volume contraction upon curing and exhibit excellent adhesion to porous and non porous substrates alike.

六、申請專利範圍

第 91122820 號「具有經提昇黏著性之輻射可硬化組成物」專利案

(2006 年 7 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種液態輻射可硬化組成物，包括胺封端（多）胺基醯胺與單（甲基）丙烯酸酯或多（甲基）丙烯酸酯之反應產物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多胺基醯胺為 C_{36} 二聚物酸與三伸乙四胺之反應產物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多（甲基）丙烯酸酯為丁二醇二縮水甘油醚之二丙烯酸酯。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多（甲基）丙烯酸酯為丁二醇二縮水甘油醚之丙烯酸酯－甲基丙烯酸酯。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多（甲基）丙烯酸酯為丙烯酸與甲基丙烯酸縮水甘油酯之反應產物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中單（甲基）丙烯酸酯為甲基丙烯酸縮水甘油酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中單（甲基）丙烯酸酯為丁二醇二縮水甘油醚之單甲基丙烯酸酯。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多（甲基）丙烯酸酯為（甲基）丙烯酸酯封端胺基甲酸酯。
9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其更包括酸官能基（

六、申請專利範圍

甲基)丙烯酸酯。

10.如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中酸官能基(甲基)丙烯酸酯為二羧酸酐與丙烯酸或甲基丙烯酸之反應產物。

11.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其係用於基板。

12.如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中基板選自玻璃、塑膠、金屬、木頭、紙、及皮革。