



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201414762 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102138650

(22)申請日：中華民國 96 (2007) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C08G18/10 (2006.01)**

C08G18/67 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

(30)優先權：2006/04/14 歐洲專利局

06007921.7

(71)申請人：氰特表面處理專業公司 (比利時) CYTEC SURFACE SPECIALTIES, S.A. (BE)
比利時

(72)發明人：泰勒曼斯 米契爾 TIELEMANS, MICHEL (BE)；邦廷克 德克 BONTINCK, DIRK
(BE)；凡歐佛維特 珍 克勞第 VAN OVERVELT, JEAN-CLAUDE (BE)

(74)代理人：何金塗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

得到水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物之方法及自其所得之水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物

PROCESS FOR OBTAINING AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE
COMPOSITIONS AND THE AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE COMPOSITION
OBTAINED THEREFROM

(57)摘要

本發明關於一種輻射硬化型水性組成物，其包括得自聚異氰酸酯、視情況地多元醇、至少一種含至少一個可與異氰酸基反應之反應性基且可使聚胺基甲酸乙酯預聚物直接或在與中和劑反應生成鹽後分散於水性介質中之親水性化合物、含至少兩個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物、及含本質上一個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物之反應的(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物，該組成物包括每克為至少 3 meq 之量的(甲基)丙烯酸化且可聚合乙烯不飽和基。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201414762 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102138650

(22)申請日：中華民國 96 (2007) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C08G18/10 (2006.01)**

C08G18/67 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

(30)優先權：2006/04/14 歐洲專利局

06007921.7

(71)申請人：氰特表面處理專業公司 (比利時) CYTEC SURFACE SPECIALTIES, S.A. (BE)
比利時

(72)發明人：泰勒曼斯 米契爾 TIELEMANS, MICHEL (BE)；邦廷克 德克 BONTINCK, DIRK (BE)；凡歐佛維特 珍 克勞第 VAN OVERVELT, JEAN-CLAUDE (BE)

(74)代理人：何金塗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

得到水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物之方法及自其所得之水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物

PROCESS FOR OBTAINING AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE COMPOSITIONS AND THE AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE COMPOSITION OBTAINED THEREFROM

(57)摘要

本發明關於一種輻射硬化型水性組成物，其包括得自聚異氰酸酯、視情況地多元醇、至少一種含至少一個可與異氰酸基反應之反應性基且可使聚胺基甲酸乙酯預聚物直接或在與中和劑反應生成鹽後分散於水性介質中之親水性化合物、含至少兩個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物、及含本質上一個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物之反應的(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物，該組成物包括每克為至少 3 meq 之量的(甲基)丙烯酸化且可聚合乙烯不飽和基。

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

得到水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物之方法及
自其所得之水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物

PROCESS FOR OBTAINING AQUEOUS RADIATION
CURABLE POLYURETHANE COMPOSITIONS AND THE
AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE
COMPOSITION OBTAINED THEREFROM

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種特別適合製造高抗刮性塗層
之水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物。

【先前技術】

【0002】 長久已知輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯分散液
對不同之基板（如木頭、塑膠與金屬）提供塗層，其顯
示良好之機械與化學抗性以及一些撓性。

【0003】 乙烯不飽和聚胺基甲酸乙酯已藉由以多胺將
異氰酸封端乙烯不飽和聚胺基甲酸乙酯預聚物鏈延長而
製造。所得聚合物通常存在高分子量且含硬尿素片段，
其通常造成最低薄膜形成溫度高之分散液，因此需要使
用凝聚助劑。乙烯不飽和聚胺基甲酸乙酯亦可藉由以乙
烯不飽和（特別是（甲基）丙烯酸化）單體將異氰酸封
端聚胺基甲酸乙酯預聚物封端而製造。

【0004】 這些已知輻射硬化型組成物之缺點為其提供
高反應性之限制，使其較不適合用於需要高速或低能量

硬化之應用。其亦較不適合製造其中存在顏料以降低 UV 光穿透且限制整體良好硬化之有色塗層。這些組成物通常無法得到存在高末端硬度、抗刮性及抗污性之塗層。

【發明內容】

【0005】 現已發現一種克服這些問題之輻射可硬化聚胺基甲酸乙酯分散液。

【0006】 因此本發明關於一種水性輻射硬化型組成物，其包括

- 至少一種（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)，其得自至少一種聚異氰酸酯(i)，視情況地至少一種多元醇(ii)，至少一種含至少一個可與異氰酸基反應之反應性基，而且可使聚胺基甲酸乙酯預聚物直接或在與中和劑反應提供鹽後分散於水性介質中之親水性化合物(iii)，至少一種含至少兩個可與異氰酸基反應之反應性基的（甲基）丙烯酸化合物(iv)，至少一種含本質上一個可與異氰酸基反應之反應性基的（甲基）丙烯酸化合物(v)之反應；及

- 視情況地至少一種乙烯不飽和化合物(B)，其中該組成物包括按(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、與(B)之總重量克數計，總量為至少 3 meq 之（甲基）丙烯酸化且視情況地可聚合乙烯不飽和基。

【實施方式】

【0007】 可聚合乙烯不飽和基在本發明中用以表示在照射及/或（光）引發劑之影響下可進行自由基聚合之碳-碳雙鍵。可聚合乙烯不飽和基通常選自（甲基）丙烯酸

與烯丙基，較佳為（甲基）丙烯酸基，最佳為丙烯酸基。在本發明中應了解，名詞「（甲基）丙烯酸基」包括丙烯酸與甲基丙烯酸化合物或衍生物及其混合物。

【0008】 依照本發明之組成物特徵為高含量之（甲基）丙烯酸化且視情況地可聚合乙烯不飽和基；其含按(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、與(B)之總重量克數計為至少 3 meq 之（甲基）丙烯酸化，視情況地可聚合乙烯不飽和基。

【0009】 （甲基）丙烯酸化乙烯不飽和基之量通常藉核磁共振光譜術測量，而且以每克固態材料之 meq 表示。將組成物之樣品在室溫乾燥 1 日及在 60℃乾燥 12 小時，然後溶於 N-甲基吡咯啉酮。使用 1,3,5-溴苯作為內標準品，使樣品接受 $^1\text{H-NMR}$ 分析以測量（甲基）丙烯酸化乙烯不飽和基之莫耳濃度。依照公式 $(A \times B)/C$ ，其中 A 為樣品所提供 ^1H 雙鍵之積分值，B 為樣品中內標準品之莫耳數，及 C 為內標準品所提供 ^1H 之積分值，比較指定為內標準品之芳族質子之峰與指定為（甲基）丙烯酸化乙烯不飽和雙鍵之峰可計算（甲基）丙烯酸化乙烯不飽和基之莫耳濃度。

【0010】 或者（甲基）丙烯酸化乙烯不飽和基之量亦可藉滴定法，對該不飽和基加入過量二溴硫酸吡啶鹽（在作為溶劑之冰醋酸內且以乙酸汞作為觸媒）而測量。然後在碘酸鉀與碘存在下，以硫代硫酸鈉滴定該過量游離溴離子。

【0011】 較佳為（甲基）丙烯酸化且可聚合乙烯不飽和基之總量按化合物(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、與(B)

之總重量克數計為至少 3.5 meq，特別是至少 4 meq 之（甲基）丙烯酸化可聚合乙烯不飽和基。

【0012】 較佳為（甲基）丙烯酸化且可聚合乙烯不飽和基之總量按化合物 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、與 (B) 之總重量克數計不超過 10 meq 之（甲基）丙烯酸化可聚合乙烯不飽和基。

【0013】 輻射硬化型組成物較佳為藉一種包括以下之方法得到：

- 第一步驟，包括反應化合物 (i)、(iii) 與 (iv)，視情況地及化合物 (ii)，
- 第二步驟，包括反應第一步驟之產物與化合物 (v) 使得得到封端（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物；
- 將在第二步驟後得到之該封端（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中，
- 選用步驟，包括以中和劑反應以將化合物 (iii) 提供之親水性基轉化成陰離子鹽，
- 選用步驟，其中以鏈延長劑 (vii) 反應在第二步驟後得到之（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物，
- 視情況地加入乙烯不飽和化合物 (B)。

【0014】 此方法可藉由反應化學計量過量之化合物 (i) 與化合物 (ii)、(iii) 及 (iv)，較佳為在實質上無水條件下且在 30℃ 至 130℃ 間，更佳為 70℃ 至 100℃ 間之溫度，直到異氰酸基與異氰酸反應性基間之反應實質上結束而進行。異氰酸基含量可藉胺滴定而得。反應物通常以對應

化合物(i)所提供異氰酸基對化合物(ii)、(iii)及(iv)所提供異氰酸反應性基之當量比例為約 1.1:1 至約 2:1，較佳為約 1.4:1 至 1.8:1 之比例使用。反應可藉由加入 5 至 40，較佳為 15 至 25 重量%之溶劑以降低預聚物之黏度而利於進行。溶劑較佳為丙酮或甲乙酮。在此方法期間，其經常使用觸媒加速異氰酸基變成羥基之反應，及使用抑制劑以防止反應性不飽和之自由基反應。在本發明之架構中可使用循序法，其中將化合物(i)及/或化合物(ii)、(iii)及/或(iv)按二或更多份增量地加入，或連續地饋入。其對反應之放熱有較佳之控制，特別是在溶劑不存在時。

【0015】 化合物(ii)、(iii)及(iv)較佳為以 1:1:1 至 1:10:10，更佳為 1:1:1 至 1:5:5 之莫耳比例(ii):(iii):(iv)使用。

【0016】 在後續步驟中以化合物(v)反應異氰酸封端聚胺基甲酸乙酯預聚物，較佳為以如先前步驟之相同條件。反應物通常以對應第一步驟所得預聚物提供之異氰酸基對化合物(v)所提供異氰酸反應性基之當量比例為約 2:1 至 1:1，較佳為約 1.7:1 至 1.25:1 之比例使用。異氰酸基含量可藉胺滴定而得。

【0017】 在(i)、(ii)、(iii)、(iv)、與(v)之反應後得到之預聚物通常藉由將預聚物緩慢地加入水中，或反之將水加入預聚物中，而分散於水性介質中。此分散通常在高剪切混合下進行。分散通常需要事先將化合物(iii)提供之親水性基（如羧酸或磺酸基）中和成陰離子鹽。其

通常藉由將有機或無機中和劑加入預聚物或水中而完成。適當之中和劑包括氨，揮發性有機三級胺，如三甲胺、三乙胺、三異丙胺、三丁胺、N,N-二甲基環己胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基嗎啉、N-甲基哌啶、N-甲基吡咯啉、與 N-甲基哌啶，及非揮發性無機鹼，其包括單價金屬陽離子，較佳為鹼金屬，如鋰、鈉與鉀，及陰離子，如氫氧化物、氫化物、碳酸鹽、與碳酸氫鹽。其較佳為三乙胺與氫氧化鈉。

【0018】 這些中和劑之總量可依照欲中和之酸基的總量計算。其通常使用約 1:1 之化學計量比例。

【0019】 通常，化合物 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、與 (v) 之相對量係使得使用對化合物 (ii)、(iii)、(iv)、與 (v) 為化學計量過量之化合物 (i)，而得到異氰酸官能基（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物（即仍包括一些殘餘異氰酸基之預聚物）之部份。然後可在水相中以含活性氫鏈延長劑將此異氰酸官能基預聚物部份鏈延長，其通常在 5 至 90℃，較佳為 15 至 30℃ 之溫度。水可作為鏈延長劑。其視情況地加入包括可使預聚物之殘餘異氰酸端基鏈延長之活性胺基的化合物 (vii)。

【0020】 鏈延長劑適當地為具有至多 60 個，較佳為至多 12 個碳原子之水溶性脂族、脂環、芳族、或雜環一級或二級多胺或肼。化合物 (vii) 之總使用量通常依照存在於聚胺基甲酸乙酯預聚物之殘餘異氰酸基量計算。在鏈延長期間，預聚物中異氰酸基對鏈延長劑 (vii) 中胺基之比例按當量計通常為約 1:0.7 至約 1:1，較佳為約 1:0.9

至約 1:1 之比例。爲了得到無殘餘自由異氰酸基之完全反應聚胺基甲酸乙酯聚合物，此比例更佳爲 1:1。

【0021】 使用之多胺具有較佳爲平均 2 至 4 個，更佳爲 2 至 3 個官能基。在此可使用之此鏈延長劑(vii)的實例包括肼、乙二胺、哌啶、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二碳二胺、2-甲基戊二胺、三伸乙三胺、異佛爾酮二胺(或 1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷)、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、聚乙二胺、聚氧乙二胺、與聚氧丙二胺(例如得自 TEXACO 之 Jeffamines)、及其混合物。

【0022】 較佳爲不使用鏈延長劑化合物(vii)。

【0023】 通常在形成預聚物之分散液後及在其含沸點低於 100℃之揮發性溶劑時，將聚合物分散液汽提。其通常在低壓下及 20 至 90℃，較佳爲 40 至 60℃間之溫度完成。

【0024】 聚異氰酸酯化合物(i)用以表示一種包括至少兩個異氰酸基之有機化合物。聚異氰酸酯化合物通常包括不超過 3 個異氰酸基。聚異氰酸酯化合物(i)最佳爲二異氰酸。

【0025】 聚異氰酸酯化合物通常選自脂族、環脂族、芳族及/或雜環聚異氰酸酯或其組合。

【0026】 脂族及環脂族聚異氰酸酯之實例爲 1,6-二異氰酸基己烷(HDI)、1,1'-亞甲基雙[4-異氰酸基環己烷](H12MDI)、5-異氰酸基-1-異氰酸基甲基-1,3,3-三甲基

環己烷（異佛爾酮二異氰酸酯，IPDI）。含超過 2 個異氰酸基之脂族聚異氰酸酯為例如上述二異氰酸之衍生物，如 1,6-二異氰酸基己烷二脲與異三聚氰酸酯。

【0027】 芳族聚異氰酸酯之實例為 1,4-二異氰酸基苯(BDI)、2,4-二異氰酸基甲苯(TDI)、1,1'-亞甲基雙[4-異氰酸基苯](MDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMEDI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、聯甲苯胺二異氰酸酯(TODI)、與對伸苯基二異氰酸酯(PPDI)。

【0028】 聚異氰酸酯較佳為選自脂族與環脂族聚異氰酸酯，更佳為二異氰酸。其特佳為 1,1'-亞甲基雙[4-異氰酸基環己烷]。

【0029】 用於聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)合成之聚異氰酸酯化合物(i)的使用量通常為聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)之 10 至 60 重量%，較佳為 20 至 50 重量%，而且更佳為 30 至 40 重量%之範圍。

【0030】 多元醇(ii)用以表示一種包括至少兩個羥基之多元醇。多元醇(ii)可選自數量平均分子量為至少 400 之高分子量多元醇、數量平均分子量低於 400 之低分子量多元醇、或其任何混合物。高分子量多元醇(ii)較佳為具有不超過 5000，較佳為不超過 2000，更佳為不超過 1000 之數量平均分子量。

【0031】 此高分子量多元醇之實例為聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、脂肪二聚物二醇、聚丁二烯多元醇、聚矽氧多元醇、與聚丙烯酸酯多元醇、及其組合。

【0032】 適當之聚醚多元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇與聚丁二醇、或其嵌段共聚物。

【0033】 適當之聚碳酸酯多元醇包括二醇（如乙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、或四乙二醇）與光氣、與碳酸二烷酯（如碳酸二甲酯）、與碳酸二芳酯（如碳酸二苯酯）、或與環形碳酸酯（如碳酸伸乙酯及/或伸丙酯）之反應產物。

【0034】 適當之脂肪二聚物二醇係藉二聚物酸之氫化得到，其較佳為包括 36 個碳原子者。

【0035】 適當之聚丙烯酸酯多元醇包括藉（甲基）丙烯酸及/或（甲基）丙烯酸醯胺單體在羥化硫醇存在下以熱自由基引發劑引發自由基聚合，繼而以短鏈二醇（如 1,4-丁二醇）將端基轉酯化而製備者。

【0036】 其較佳為聚酯、聚醚與聚碳酸酯多元醇。

【0037】 其特佳為聚酯多元醇，特別是多羥基（較佳為二羥基）醇與多羧酸（較佳為二羧酸）或其對應酐之羥基封端反應產物，及由內酯之開環聚合得到者。可用於形成這些聚酯多元醇之多羧酸可為脂族、環脂族、芳族及/或雜環，而且其可為經取代、飽和或不飽和。二羧酸之實例為琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二羧酸、六氫酞酸、異酞酸、對酞酸、鄰酞酸、四氫酞酸、1,5-萘二羧酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、伊康酸、檸康酸、中康酸、四氫酞酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、與焦蜜石酸、或其混合物。

聚酯多元醇亦可含風乾成分，如長鏈不飽和脂族酸，特別是脂肪酸二聚物。

【0038】 較佳地用於製備聚酯多元醇之多羟基醇包括乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丁二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、聯酚A或氫化聯酚A之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物。亦可使用如甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基乙烷、二-三羥甲基丙烷、與異戊四醇之多元醇。

【0039】 其特佳為由新戊二醇與己二酸及/或異酞酸之多縮合製造之聚酯多元醇。

【0040】 聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)中多元醇(ii)之總量較佳為聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)之2至50重量%，更佳為3至30重量%，最佳為5至15重量%。

【0041】 低分子量多元醇之實例為乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、2-乙基-1,6-己二醇、環己烷二甲醇、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、甘油、異戊四醇、與二異戊四醇。

【0042】 依照本發明之一個指定具體實施例，其在預聚物(A)之製備中使用高分子量多元醇。

【0043】 依照本發明之另一個指定具體實施例，其使用高分子量多元醇與低分子量多元醇之混合物。

【0044】 親水性化合物(iii)通常為一種包括可呈現離子性或非離子性親水性本性之官能基的多元醇。其較佳為含一或多個陰離子鹽基（如羧酸與磺酸鹽基）或可轉化成陰離子鹽基之酸基（如羧酸或磺酸基）的多元醇。其較佳為由通式 $(HO)_xR(COOH)_y$ 表示之羥基羧酸，其中R表示具有1至12個碳原子之直鏈或分枝烴殘基，及x與y獨立地為1至3之整數。這些羥基羧酸之實例包括檸檬酸、羥丁二酸、乳酸、與酒石酸。最佳之羥基羧酸為其中上式中 $x=2$ 且 $y=1$ 之 α,α -二羥甲基烷酸，例如2,2-二羥甲基丙酸與2,2-二羥甲基丁酸。

【0045】 親水性化合物(iii)之量通常為聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)之1至25重量%，較佳為4至10重量%。

【0046】 含至少兩個可與異氰酸基反應之反應性基及至少一個（甲基）丙烯酸基的（甲基）丙烯酸化合物(iv)在本發明中用以表示一種包括至少一個（甲基）丙烯酸官能基（如丙烯酸或甲基丙烯酸基）及至少兩個可與異氰基反應之親核性官能基（較佳為羥基官能基）的化合物。

【0047】 其較佳為（甲基）丙烯酸鹽基二羥基化合物與聚（甲基）丙烯酸鹽基二羥基化合物。

【0048】 其較佳為包括兩個羥基官能基與至少兩個（甲基）丙烯酸基之化合物(iv)。特佳為丙烯酸。

【0049】 特佳之化合物(iv)為藉二環氧丙基化合物與（甲基）丙烯酸之反應而得者。

【0050】 其可使用衍生自具有4至12個碳原子之 α 、

ω 二醇或含氧伸烷基之聚氧伸烷二醇（特別是聚乙二醇、聚丙二醇或其混合物）的脂族二環氧丙基化合物。例如其偏好 1,4-丁二醇二環氧丙醚、1,6-己二醇二環氧丙醚、環己烷二甲醇二環氧丙醚、聚乙二醇二環氧丙醚、聚丙二醇二環氧丙醚、氫化聯酚 A 二環氧丙醚、與氫化聯酚 F 二環氧丙醚、及其乙氧化及/或丙氧化等致物。亦可使用二環氧丙酯，如六氫酞酸二環氧丙酯。其較佳為衍生自聯酚 A 與聯酚 F 之芳族二環氧丙基化合物。特佳為聯酚 A 二環氧丙醚、聯酚 F 二環氧丙醚、及其乙氧化及/或丙氧化等致物。亦可使用二環氧丙酯，如酞酸二環氧丙酯、N,N-二環氧丙基苯胺、N,N-二環氧丙基-4-環氧丙氧基苯胺。特佳為聯酚 A 二環氧丙醚之二丙烯酸酯。

【0051】 亦可使用得自脂族或芳族多羥基多元醇與（甲基）丙烯酸之部份酯化，分子中殘餘平均羥基官能基為至少 2.0 之化合物(iv)。關於此點亦可使用此多元醇與環氧乙烷及/或環氧丙烷或其混合物之反應產物、或此多元醇與內酯之反應產物，其在開環反應中加入這些多元醇。適當之內酯的實例為 γ -丁內酯，特別是 δ -戊內酯與 ϵ -己內酯。其較佳為每個羥基官能基具有不超過 2 個烷氧基之烷氧化多元醇、及經 ϵ -己內酯修改多元醇。熟悉此技藝者已知進行多元醇（如甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇、二-三羥甲基丙烷、或二-異戊四醇）之（甲基）丙烯酸化而得單、二、三、四、五、與六（甲基）丙烯酸酯之混合物，及將混合物特徵化之一種可行方式為測量其羥基值。實例為甘油單（甲基）丙烯酸酯、三

經甲基丙烷單（甲基）丙烯酸酯、異戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、二-三經甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、二異戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、及其聚乙氧化及/或聚丙氧化等致物。

【0052】 亦可使用得自帶有環氧基官能基與至少一個（甲基）丙烯酸官能基之脂族、環脂族或芳族化合物的水解之化合物(iv)。特別適合為由（甲基）丙烯酸環氧丙酯（即 1,2-二經基-3-（甲基）丙烯醯基丙烷）之水解得到之產物。

【0053】 化合物(iv)之量通常為聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)之 5 至 30 重量%，較佳為 10 至 20 重量%。

【0054】 含本質上一個可與異氰酸基反應之反應性基的（甲基）丙烯酸化合物(v)在本發明中用以表示一種包括至少一個不飽和官能基（如丙烯酸或甲基丙烯酸基）及一個可與異氰酸基反應之親核性官能基（較佳為經基）的化合物。其較佳為（甲基）丙烯醯基單經基化合物，更特別是聚（甲基）丙烯醯基單經基化合物。特佳為丙烯酸酯。可用之化合物(v)包括脂族及/或芳族多元醇與（甲基）丙烯酸之酯化產物，其殘餘平均經基官能基為約 1。其較佳為（甲基）丙烯酸與三、四、五、或六經基多元醇或其混合物之部份酯化產物。關於此點亦可使用此多元醇與環氧乙烷及/或環氧丙烷或其混合物之反應產物、或此多元醇與內酯之反應產物，其在開環反應中加入這些多元醇。適當之內酯的實例為 γ -丁內酯，特別是 δ -戊內酯與 ϵ -己內酯。這些經修改或未修改多元醇

經丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物部份地修改直到達到所需之殘餘羥基官能基。

【0055】 亦可使用由（甲基）丙烯酸與帶有環氧基官能基及至少一個（甲基）丙烯酸官能基之脂族、環脂族或芳族化合物的反應得到之化合物(v)。

【0056】 其他適當之化合物為其中至少一個羥基官能基仍自由之具線形或分枝多元醇的（甲基）丙烯酸酯，如烷基中具有 1 至 20 個碳原子之（甲基）丙烯酸羥基烷酯。此類之較佳分子為（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。特佳為包括至少兩個（甲基）丙烯酸官能基之化合物，如甘油二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二異戊四醇五丙烯酸酯、及其（聚）乙氧化及/或（聚）丙氧化等致物。

【0057】 化合物(v)之量通常為聚胺基甲酸乙酯預聚物(A)之 10 至 60 重量%，較佳為 30 至 50 重量%。

【0058】 較佳為預聚物(A)中（甲基）丙烯酸化基之總量按化合物(i)、(ii)、(iii)、(iv)、與(v)之總重量克數計為至少 3.0 meq，特別是至少 3.5 meq 之（甲基）丙烯酸化基。

【0059】 較佳為（甲基）丙烯酸化基之總量按化合物(i)、(ii)、(iii)、(iv)、與(v)之總重量克數計為不超過 10 meq 之（甲基）丙烯酸化基。

【0060】 依照本發明之組成物較佳為包括至少一種乙

烯不飽和化合物(B)，其為一種包括至少一個不飽和官能基（如丙烯酸、甲基丙烯酸、或烯丙基）之化合物，更特別是含（聚）（甲基）丙烯酸酯基化合物。其較佳為丙烯酸酯。

【0061】 乙烯不飽和化合物(B)可選自上述（甲基）丙烯酸化合物(iv)及(v)，或者可為不包括可與異氰酸基反應之官能基的乙烯不飽和化合物。

【0062】 化合物(B)較佳為選自（甲基）丙烯酸化合物(v)及不包括可與異氰酸基反應之官能基的乙烯不飽和化合物。

【0063】 其特佳為已以（甲基）丙烯酸完全酯化且分子中實質上不含殘餘羥基官能基之脂族及芳族多羥基多元醇。適當為（甲基）丙烯酸與三、四、五及/或六羥基多元醇之酯化產物及其混合物。關於此點可使用此多元醇與環氧乙烷及/或環氧丙烷或其混合物之反應產物、或此多元醇與內酯之反應產物，其在開環反應中加入這些多元醇。適當之內酯的實例為 γ -丁內酯，特別是 δ -戊內酯與 ϵ -己內酯。其偏好使用每個羥基官能基具有不超過兩個烷氧基之烷氧化多元醇、及經 ϵ -己內酯修改多元醇。這些經修改或未修改多元醇較佳為經丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物完全酯化直到實質上不殘留殘餘羥基官能基。此類多不飽和化合物之實例為三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二-異戊四醇六丙烯酸酯、及其（聚）乙氧化及/或（聚）丙氧化等致物，及其混合物。

亦可使用得自胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯、環氧基（甲基）丙烯酸酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、及（甲基）丙烯酸（甲基）丙烯酸酯或其混合物之任何化合物。

【0064】 化合物(B)亦可為帶有一或多個對聚合物提供其額外性質之額外官能基或側鏈的乙烯不飽和化合物。矽化及/或氟化乙烯不飽和化合物，如商標名 IRR 154 及 ADDITOL®HGX83 之市售產物，特別地適合。

【0065】 乙烯不飽和化合物(B)之使用量對預聚物(A)總量通常為 5 至 50 重量%，較佳為 20 至 30 重量%之化合物(B)。

【0066】 本發明亦關於一種製備上述輻射硬化型組成物之方法，該方法包括：

- 第一步驟，包括反應化合物(i)、(iii)與(iv)，視情況地及化合物(ii)，
- 第二步驟，包括反應第一步驟之產物與化合物(v)使得得到封端（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物；
- 將在第二步驟後得到之該封端（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中，
- 選用步驟，包括以中和劑反應以將化合物(iii)提供之親水性基轉化成陰離子鹽，
- 選用步驟，其中以鏈延長劑(vii)反應在第二步驟後得到之（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物，
- 選用步驟，包括加入乙烯不飽和化合物(B)。

【0067】 如果使用鏈延長劑(vii)，則其較佳為在將封

端（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中期間或之後加入。

【0068】 加入乙烯不飽和化合物(B)可在反應之第二步驟後完成。在乙烯不飽和化合物(B)為一種不包括可與異氰酸基反應之官能基的化合物時，此化合物可在反應之第二步驟前或期間加入。依照本發明之較佳具體實施例，其將化合物(B)與化合物(v)一起加入反應混合物。

【0069】 依照本發明之另一個較佳具體實施例，其將部份之化合物(B)與化合物(v)一起加入反應混合物，而且將其他部份之化合物(B)在第二步驟後加入反應混合物。在此情形可使用相同或不同之化合物(B)。

【0070】 除了化合物(B)或代替化合物(B)，亦可在反應之第二步驟之前、期間或之後加入非乙烯不飽和化合物(C)。這些化合物(C)較佳為選自矽化及/或羥化聚丙烯酸酯，如 Silclean®3700。化合物(C)之量對預聚物(A)與視情況地化合物(B)的總量通常為 0 至 30 重量%，較佳為 0 至 10 重量%之化合物(C)。

【0071】 依照本發明之組成物及方法因其可提供具低揮發性有機含量(VOC)、高固體含量、低黏度、低粒度、優良安定性、及低薄膜形成溫度之分散液而有利。由於產物之「環境友善」態樣變成現今市場上之重要附加價值，排除溶劑減少揮發性有機含量(VOC)且抑制胺降低塗覆區域之味道及日後可能之健康損害。降低皮膚及眼睛刺激增強產物之安全性處理，及不必使用特殊標籤(Xi)而使產物對使用者更具吸引力。

【0072】 本發明之水性分散液通常具有約 30 至 50 重量%，較佳為約 35 至 40 重量%之總固體含量；20 至 5000 mPa.s，較佳為 25 至 200 mPa.s 之 25℃測量黏度，7 至 11，較佳為 7 至 8.5 之 pH 值，約 10 至 1000 奈米，較佳為 50 至 150 奈米之平均粒度。薄膜形成溫度範圍較佳為 0 至 20℃，更佳為 0 至 5℃。

【0073】 依照本發明之組成物可提供即使在輻射硬化前不膠黏之塗層。

【0074】 依照本發明之輻射硬化型組成物較佳為可藉紫外線照射硬化，通常在光引發劑存在下。其亦可使用無光引發劑之組成物藉電子束照射硬化。依照本發明之組成物提供極快速之硬化。

【0075】 依照本發明之組成物顯示較高反應性而可得較高線性速度或較低照射能量硬化，及增加生產力。

【0076】 依照本發明之組成物可得在輻射硬化後顯示針對水、溶劑與污漬之優良化學抗性，針對刮痕與磨損之優異機械抗性-同時在周溫或低溫時仍為相當撓性之塗層。這些塗層亦對多孔性及非多孔性基板呈現良好之黏附性。光學性質關係到良好之透明性及高光澤。

【0077】 由依照本發明之組成物得到之塗層造成可涵蓋許多種不同應用領域之選擇性機械性質（較硬與較軟）及聚合物極性（較親水性或疏水性），例如用於木頭、塑膠、玻璃、金屬、與混凝土之塗層。依照本發明之組成物亦適合製造墨水與加印清漆。因此本發明亦關於一種用於製造墨水、清漆或塗層之組成物的用法及一種其

中使用上述組成物之製造墨水、清漆或塗層的方法。本發明亦關於一種用於製備塗覆物品之方法，其包括其中將物品塗以依照本發明之輻射硬化型組成物的步驟。

【0078】 依照本發明之組成物特別適合用於製造木製傢俱及塑膠彈性地板用塗層。依照本發明之組成物亦特別適合用於塗覆塑膠物品，特別是由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、視情況地經其他塗料（如聚胺基甲酸乙酯）預塗之三維物件。

【0079】 依照本發明之組成物因此亦可含不同之添加劑，如除生物劑、安定劑、增稠劑、凝聚劑、防沫劑、濕潤劑、蠟、與填料。

【0080】 以下之實例描述本發明而非限制之。

【0081】 實例 1：

【0082】 將裝有機械攪拌器、熱偶、蒸氣冷凝器、與滴液漏斗之雙壁玻璃反應器裝以 45.3 克之聚酯多元醇，其平均分子量為 670，羥基數為 167 毫克 KOH/克，而且得自新戊二醇與重量比例為 1:1 之己二酸及異酞酸混合物的多縮合，109.2 克之聯酚 A 二環氧丙醚之丙烯酸加成物(BPAAA)，34.3 克之二羥甲基丙酸(DMPA)，231.3 克之 1,1'-亞甲基雙(4-異氰酸基環己烷)(H12MDI)，279 克之丙酮，3.1 克之 TINUVIN®622，及 0.6 克之月桂酸二丁錫，成為 10%丙酮溶液。將反應混合物攪拌加熱直到 60°C，而且保持在回流下直到異氰酸含量達到 1.09 meq/克之值。然後將溶於 207.1 克之 DTMPA（其為包括二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯與二-三羥甲基丙烷四丙

烯酸酯之混合物的產物且具有 137 毫克 KOH/克之羥基數) 的 0.4 克之 4-甲氧基酚緩慢地加入反應器，而且將反應混合物保持在回流下直到異氰酸含量達到 0.19 meq/克之值。然後將 209 克之 EBECRYL®1290 (六官能基脂族胺基甲酸酯丙烯酸酯) 加入反應混合物及攪拌直到得到均質混合物。然後將此混合物冷卻至 45°C 且攪拌加入 25.8 克之三乙胺。然後在室溫將所得混合物在高剪切攪拌下緩慢地加入 1268 克之水直到得到安定之分散液。在 50°C 之溫度將丙酮真空汽提直到其含量低於 0.15%，如氣相層析術所測量。然後將聚合物分散液冷卻至低於 30°C 且加入 2.3 克之除生物劑(Acticide®MBS)。將分散液經 100 微米篩過濾且藉由加入水而將其固體含量調整至 40%。藉重量分析法測量其乾燥含量。

【0083】 分散液之黏度為 33 mPa.s (以 Brookfield RVT 黏度計使用 N° 1 心軸在 25°C 以 50 rpm 測量)。

【0084】 水性聚合物分散液之平均粒度為 94 奈米(使用 Malvern Autosizer Particle Analyzer 藉雷射光散射測量)。

【0085】 分散液之粗砂含量(即聚合物分散液在 50 微米篩過濾之殘渣量)低於 100 毫克/公升。

【0086】 分散液在梯度加熱金屬板上測量之最低薄膜形成溫度(MFFT)為 0°C。

【0087】 膠體安定性係藉由對 200 克置於 60°C 烤箱之樣品觀察傾析及/或相分離而評估；其在可觀察到產物退化前超過 10 日。分散液之性質示於以下表 2。

【0088】 然後以 1.5%之光引發劑 (Additol®BCPK)調配組成物且使用 Additol®VXW 6360：水(1:1)最大為 2%將黏度調整至約 1500 mPa.s (Brookfield)，及如以下指示評估其反應性、抗刮性、抗污性、硬度、撓性、與黏附性。

【0089】 反應性：此方法涵蓋將濕塗佈至非多孔性基板（白紙，Silico Ultraflat）之 36 微米塗層完全交聯所需之最小 UV 劑量。將塗層在 120℃乾燥 1 分鐘，然後以不同之輸送器速度在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化。最小劑量係定義為使溶劑抗性等於或優於 50 次丙酮雙摩擦之輸送器速度（米/分鐘）。摩擦係以一片充滿丙酮之棉布進行；一次雙摩擦等於在經塗覆表面上之向前及向後行程。報告之次數為磨穿塗層所需之雙摩擦次數。

【0090】 抗刮性：此方法涵蓋濕塗佈至非多孔性基板（白紙，Silico Ultraflat）之 36 微米塗層的抗刮性。將塗層在 35℃乾燥 10 分鐘，然後以 5 米/分鐘之速度在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化 2 次。在室溫使用一片附於 800 克鎚子之鋼絨且以來回動作摩擦經塗覆表面而評定刮痕。報告之次數為破壞表面且提供由於磨耗造成可目視光澤損失之單摩擦次數。

【0091】 抗污性：此方法涵蓋濕塗佈至非多孔性基板（白色，5 毫米厚 PVC）之 36 微米塗層的化學抗性。將塗層在 120℃乾燥 1 分鐘，然後以 5 米/分鐘之速度在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化。將測試物質置於塗層上，以顯微鏡片覆蓋且靜置 4 小時而評定抗性。使用之測試

物質為淚液、黑色拋光劑、黑醇鉛筆、BB750 著色劑於水中、SR380 著色劑於揮發油中、及 SG146 著色劑於揮發油中。使用充滿異丙醇之紙巾將污漬摩擦 2 次而清洗。使用 1-5 級目視地評定殘留污漬，5=最佳。其預期高值(5)提供針對任何家用產品潑溢之最佳保護。

【0092】 硬度：此方法涵蓋濕塗佈至玻璃之 120 微米塗層的表面硬度。將塗層在 40℃ 乾燥 5 分鐘，然後在 80℃ 乾燥 5 分鐘，最後以對應反應性之速度在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化 3 次。將經塗覆樣品在空調室（20℃，濕度 50%）中安定 24 小時期間，而且在表面 3 處決定擺式硬度(Persoz)。計算平均值。

【0093】 鉛筆硬度：鉛筆硬度(ASTM D-3363)。此方法涵蓋濕塗佈至聚碳酸酯片之 36 微米塗層的硬度。其在業界用於決定塗層之抗刮性。將塗層在 40℃ 乾燥 10 分鐘且以 5 米/分鐘之速度在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化 2 次。將經塗覆樣品在空調室（20℃，濕度 50%）中安定 24 小時期間。藉由以鉛筆使用特定力量且以特定角度刮塗層表面而決定鉛筆硬度。由軟至硬按等級 2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H 評定硬度。其希望為高硬度程度以由塗層提供最適之機械保護。

【0094】 撓性：此方法涵蓋濕塗佈至非多孔性基板（白色，5 毫米厚 PVC）之 36 微米塗層的撓性。將塗層在 120℃ 乾燥 1 分鐘，然後以 5 米/分鐘在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化。經塗覆 PVC 之撓性可在室溫以 90° 然後 180° 折疊後評定。按 1-5 級記錄缺陷（裂痕，黏附

性損失)，5=最佳。屬性為 1=90° 嚴重缺陷； 2=90° 中度缺陷； 3=180° 嚴重缺陷； 4=180° 中度缺陷； 5=180° 無缺陷。其預期高值(5)在運用撓性基板時不產生問題，而且為在硬基板上之良好溫度及尺寸安定性的必要條件。

【0095】 水斑：此方法涵蓋濕塗佈至非多孔性基板（白色，5 毫米厚 PVC）之 36 微米塗層的抗水性。將塗層在 120℃ 乾燥 1 分鐘，然後以 5 米/分鐘在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化。藉由以刀片交叉切割經塗覆表面，而且在室溫將一滴水置於其中經 1 小時期間而評定抗性。使用乾紙巾去除水。使用 1-5 級目視地評定變白或降解之表面降解，5=最佳。其預期高值(5)提供針對水潑溢之最佳保護。

【0096】 黏附性：此方法涵蓋濕塗佈至非多孔性基板（白色，5 毫米厚 PVC）之 36 微米塗層的黏附性。將塗層在 120℃ 乾燥 1 分鐘，然後以 5 米/分鐘在 80 瓦/公分之 UV 燈(Hg)下硬化。使用刀片在塗層中完成 5 條~1 公分且間隔~1 毫米之切痕，繼而在橫向方向類似地完成 5 條。使用堅固地壓在經交叉切割塗層上且快速地移除之膠帶測量黏附性；將由於黏附性損失造成塗層之交叉切割表面積損壞以 1-5 級表示，5=最佳。高黏附性(5)對確保塗層與基板間之堅固永久性連接為必要的。

【0097】 所得結果示於以下表 3。

【0098】 實例 2 至 5、7 至 16、及比較例 6R：

【0099】 在實例 2 至 5、7 至 16 中重複實例 1 所述之方法，除了使用以下表 1 指定之不同量及不同組成。除

非另有指示，不同化合物之量係以克表示。

【0100】 在實例 2 至 5、6R、及 7 至 16 中省略六官能基胺基甲酸酯 EB®1290。

【0101】 在實例 4 中使用 DPHA（二異戊四醇羥基五丙烯酸酯與二異戊四醇六丙烯酸酯之混合物，具有 67 毫克 KOH/克之羥基數）代替 DTMPA。

【0102】 在實例 5 中使用 DPHA（二異戊四醇羥基五丙烯酸酯與二異戊四醇六丙烯酸酯之混合物，具有 67 毫克 KOH/克之羥基數）代替 DTMPA 且亦使用 DPHA 代替 EB®1290。

【0103】 在比較例 6R 中不使用化合物(iv)：將聯酚 A 二環氧丙醚(BPAAA)之丙烯酸加成物以 15.4 克之乙二醇取代。

【0104】 在實例 7 中使用 PCDL T4691 (Asahi Kasei)，丁二醇：己二醇(9:1)之聚碳酸酯（平均分子量為 1000 且具有 110 毫克 KOH/克之平均羥基數），代替聚酯二醇。

【0105】 在實例 8 中將二羥甲基丙酸(DMPA)以二羥甲基丁酸(DMBA)取代。按羧酸之莫耳數化學計量地進行中和。

【0106】 在實例 9 中將聚酯二醇以過量聯酚 A 二環氧丙醚(BPAAA)之丙烯酸加成物化學計量地取代。

【0107】 在實例 10 中將聚酯多元醇以 2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇取代。

【0108】 在實例 11 中將聚酯多元醇以 PRIPOL®2033

(Unichema)化學計量地取代，其為由 36 個碳原子組成且具有~600 達爾頓之平均分子量及 196-206 毫克 KOH/克之羥基值的脂肪酸二聚物二醇。

【0109】 在實例 12 中將二異氰酸酯(H12MDI)以 199 克之 H12MDI 與 15.4 克之 DESMODUR®N3300 (HDI 異三聚氰酸酯)的混合物(莫耳比例為 95:5)取代。

【0110】 在實例 13 中在預聚物中以 32.1 克之氨(相較於羧酸為 110 莫耳%)於水相中代替三乙胺(相較於羧酸為 100 莫耳%)而完成中和。

【0111】 在實例 14 中加入按預聚物總重量計為 5%程度之 24.8 克之 IRR154 (其為聚矽氧油為主胺基甲酸酯丙烯酸酯)代替 EBECRYL®1290。

【0112】 在實例 15 中加入按預聚物總重量計為 0.1%程度之 0.6 克之 ADDITOL®HGX83 (其為氟化丙烯酸酯)代替 EBECRYL®1290。

【0113】 在實例 16 中加入按預聚物總重量計為 7%程度之 6.01 克之 SILCLEAN®3700 (其為平均分子量為 15000 道耳頓之經聚矽氧修改羥基官能基丙烯酸酯，以於乙酸甲氧基丙酯之 25% 溶液供應)代替 EBECRYL®1290。

【0114】 組成物之性質示於表 2 及 3。

【0115】 表 1

實例	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
異氰酸	231.3	283.4	289.0	192.7	192.7	340.0	198.9	210.2	217.7	260.4	225.6	199.0+15.4	385.4	122.4	157.5	208.5
多元醇	45.3	99.3	56.6	37.8	37.8	119.2	62.7-	41.2	-	-46.4	19.5-	40.9	75.5	24.0	30.8	40.8
EG	-	-	-	-	-	15.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMPA	34.3	42.0	42.8	28.6	28.6	50.4	29.5		32.2	31.5	33.4	31.0	57.1	18.1	23.3	30.9
DMBA	-	-	-	-	-	-	-	34.4	-	-	-	-	-	-	-	-
BPAAA	109.2	100.3	136.5	91.0	91.0	-	93.9	99.2	135.1	46.7	106.5	98.7	182.0	57.8	74.3	98.4
DTMPTA	207.1	258.8	275.9	-	-	312.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DPHA	-	-	-	319.0	373.3	-	422.6	411.4	448.8	504.9	475.0	426.4	782.0	248.4	319.5	401.0
DPHA	-	-	-	-	241.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙酮	279	261	267	223	332	280.0	269	265	278	297	287	270	494	165	202	280
月桂酸二丁錫	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.3	0.4	0.5
Tinuvin 622	3.1	3.9	4.0	3.3	3.6	4.2	4.0	4.0	4.2	4.4	4.3	4.1	7.4	2.4	3.0	3.9
4-甲氧基酚	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.9	0.9	0.9	1.1	1.0	1.0	1.8	0.6	0.7	0.9
三乙胺	25.8	31.6	32.2	21.5	21.5	38.0	22.4	26.1	24.4	23.8	25.3	23.5	-	13.8	17.7	23.4
除生物劑	2.3	2.3	2.3	2.8	2.8	2.4	2.3	2.3	2.4	2.5	2.4	2.4	4.3	1.4	1.7	2.4
去離子水	1268	1476	1508	1802	1802	1577	1514	1493	1562	1666	1611	1521	2778	928	1136	1573

【0116】 表 2

實例	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
固體含量(%)	40	35	35	35	35	35	35	35	35	35.2	34.6	34.1	35.1	35.1	35.2	34.7
pH	7.1	7.6	7.2	7.1	7.7	7.5	7.4	7.4	7.1	6.9	7.0	6.7	6.9	7.3	7.1	7.3
黏度(mPa.s)	33	27	23	25	12	50	26	28	23	17	19	21	27	18	23	23
粒度(nm)	94	65	63	60	271	50	91	63	60	188	131	72	118	186	58	111
丙酮(%)	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
粗砂(mg/l)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
MFFT(°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60°C 安定性(d)	>10	>10	>10	>10	10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	7	5	>10	>10
丙烯酸酯(meq/g)	3.9	3.1	3.3	5.1	6.5	2.8	5.5	5.5	5.8	5.7	5.8	5.6	5.6	5.3	5.6	5.1

【0117】 表 3

實例	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	16
反應性(m/min)	40	20	20	45	55	15	45	45	50	45	50	45
硬度(s)	274	318	331	308	330	207	322	328	325	327	314	348
鉛筆硬度				3-4H			3-4H	4H	4-5H	3H	4H	3-4H
刮痕（摩擦）	20	10	15	30	50	5	30	25	45	20	35	15
污漬(0-5)	4.91	4.88	4.91	5.00	5.00	4.33	5	5	5	4.95	5	5
撓性(0-5)	2	4	5	3	4	5	5	5	5	5	5	5
水斑(0-5)				4			4	5	5	5	5	5
黏附性(0-5)	4.5	5	2	5	5	4	4	3	5	5	5	5

【0118】 比較實例 1 至 5 及 7 至 12 與比較例 6R 顯示以依照本發明之組成物得到較佳之塗層性能。特別是比較實例 2 與除了化合物(iv)具完全相同組分之比較例 6R 顯示依照本發明之組成物的益處。

發明摘要

※ 申請案號：102138650 (由 96112842 分案)
※ 申請日：96.4.12 ※IPC 分類：C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 175/04 (2006.01)
【發明名稱】(中文/英文)

得到水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物之方法及
自其所得之水性輻射硬化型聚胺基甲酸乙酯組成物

PROCESS FOR OBTAINING AQUEOUS RADIATION
CURABLE POLYURETHANE COMPOSITIONS AND THE
AQUEOUS RADIATION CURABLE POLYURETHANE
COMPOSITION OBTAINED THEREFROM

【中文】

本發明關於一種輻射硬化型水性組成物，其包括得
自聚異氰酸酯、視情況地多元醇、至少一種含至少一個
可與異氰酸基反應之反應性基且可使聚胺基甲酸乙酯預
聚物直接或在與中和劑反應生成鹽後分散於水性介質中
之親水性化合物、含至少兩個可與異氰酸基反應之反應
性基的（甲基）丙烯酸化合物、及含本質上一個可與異
氰酸基反應之反應性基的（甲基）丙烯酸化合物之反應
的（甲基）丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物，該組成物
包括每克為至少 3 meq 之量的（甲基）丙烯酸化且可聚
合乙烯不飽和基。

【英文】

The invention relates to radiation-curable aqueous composition
comprising an (meth)acrylated polyurethane pre-polymer obtained from the
reaction of a polyisocyanate, optionally a polyol, at least one hydrophilic

compound containing at least one reactive group capable to react with isocyanate groups and which is capable to render the polyurethane pre-polymer dispersible in aqueous medium either directly or after the reaction with a neutralizing agent to provide a salt, an (meth)acrylated compound containing at least two reactive groups capable to react with isocyanate groups and an (meth)acrylated compound containing essentially one reactive group capable to react with isocyanate groups, said composition comprising an amount of (meth)acrylated and polymerizable ethylenically unsaturated groups of at least 3 meq per g.

申請專利範圍

1. 一種得到輻射硬化型組成物的方法，該方法包含：

- 第一步驟，包括反應至少一種聚異氰酸酯化合物(i)、至少一種含至少一個可與異氰酸基反應之反應性基，而且可使聚胺基甲酸乙酯預聚物直接或在與中和劑反應提供鹽後分散於水性介質中之親水性化合物(iii)與至少一種含至少兩個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物(iv)，視情況地及至少一種多元醇(ii)，
- 第二步驟，包括反應第一步驟之產物與至少一種含本質上一個可與異氰酸基反應之反應性基的(甲基)丙烯酸化合物(v)，使得得到封端(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物；
- 將在第二步驟後得到之該封端(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中，
- 選用步驟，包括以中和劑反應以將化合物(iii)提供之親水性基轉化成陰離子鹽，
- 一個其中以鏈延長劑(vii)反應在第二步驟後得到之(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物的步驟，
- 視情況地加入乙烯不飽和化合物(B)，

在該方法中，使用對化合物(ii)、(iii)、(iv)、與(v)為化學計量過量之化合物(i)，而得到異氰酸官能基預聚物之部份，其可接著在水相中以含活性氫鏈延長劑被鏈延長。

2. 如請求項 1 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中鏈

延長劑(vii)之總使用量通常依照存在於聚胺基甲酸乙酯預聚物之殘餘異氰酸基量計算。

- 3.如請求項 1 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中該鏈延長劑(vii)為水。
- 4.如請求項 1 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中該鏈延長劑(vii)含有胺基。
- 5.如請求項 4 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中鏈延長劑(vii)為具有至多 60 個碳原子之水溶性脂族、脂環、芳族、或雜環一級或二級多胺或脒
- 6.如請求項 4 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中在鏈延長期間，預聚物中異氰酸基對鏈延長劑(vii)中胺基之比例按當量計通常為約 1:0.7 至約 1:1。
- 7.如請求項 4 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中鏈延長劑(vii)可包括脒、乙二胺、哌啶、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二碳二胺、2-甲基戊二胺、三伸乙三胺、異佛爾酮二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、聚乙二胺、聚氧乙二胺、與聚氧丙二胺、及其混合物。
- 8.如請求項 1 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中鏈延長劑(vii)係在將封端(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中的期間加入。
- 9.如請求項 1 之得到輻射硬化型組成物的方法，其中鏈延長劑(vii)係在將封端(甲基)丙烯酸化聚胺基甲酸乙酯預聚物分散於水性介質中之後加入。

10.一種得自如請求項 1 之方法的輻射硬化型組成物。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

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。