



(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 I491634 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：099124276 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08G18/67 (2006.01) C08G18/44 (2006.01)
C08G18/10 (2006.01) C09D175/14 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/23 日本 2009-172102
2010/06/08 日本 2010-131137
2010/06/08 日本 2010-131139

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：瀧川真彌 TAKIGAWA, SHINYA (JP)；內貴昌弘 NAIKI, MASAHIRO (JP)；山田健史 YAMADA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：
JP 6-248046A JP 2006-307215A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 83 頁

(54)名稱

水性聚脲烷樹脂分散體及其製造方法

AQUEOUS POLYURETHANE RESIN DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(57)摘要

本發明提供一種在水系介質中的分散性良好且紫外線硬化後的塗膜之強度優異之水性聚脲烷樹脂分散體、以及一種可獲得乾燥性優異且具有高硬度、耐刮性的塗膜之水性聚脲烷樹脂分散體，並且，本發明係有關一種水性聚脲烷樹脂分散體，含有該分散體之塗料組成物及塗佈劑組成物，以及該分散體之製造方法，該水性聚脲烷樹脂分散體為至少含有聚脲烷樹脂與自由基聚合性化合物(C)的水性聚脲烷樹脂分散體，前述聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應後視情況再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。

Provided is an aqueous polyurethane resin dispersion, which has good dispersion ability in an aqueous medium and excellent strength of a coating film after a curing process by irradiating UV light. Also provided are an aqueous polyurethane resin dispersion being able to offer a coating film with excellent dryness, high hardness and scratch resistance, a coating material composition and a coating composition both containing the aqueous polyurethane resin dispersion, and a method for producing the aqueous polyurethane resin dispersion, wherein the aqueous polyurethane resin dispersion contains at least a polyurethane resin and (C) a free-radical polymerizable compound, in which the polyurethane resin is obtained by reacting at least (a) a polycarbonate polyol compound, (b) a polyol compound containing acidic group, (c) a polyol compound other than (a) and (b) when required, and (d) a polyisocyanate compound, and further reacting the obtained polyurethane resin with (B) a chain elongator when required.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99124276

※申請日： 99. 7. 23

※IPC 分類：

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/4 (2006.01)

C08G 18/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水性聚脲烷樹脂分散體及其製造方法

AQUEOUS POLYURETHANE RESIN DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

C09D 17/4 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明提供一種在水系介質中的分散性良好且紫外線硬化後的塗膜之強度優異之水性聚脲烷樹脂分散體、以及一種可獲得乾燥性優異且具有高硬度、耐刮性的塗膜之水性聚脲烷樹脂分散體，並且，本發明係有關一種水性聚脲烷樹脂分散體，含有該分散體之塗料組成物及塗佈劑組成物，以及該分散體之製造方法，該水性聚脲烷樹脂分散體為至少含有聚脲烷樹脂與自由基聚合性化合物(C)的水性聚脲烷樹脂分散體，前述聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應後視情況再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。

三、英文發明摘要：

Provided is an aqueous polyurethane resin dispersion, which has good dispersion ability in an aqueous medium and excellent strength of a coating film after a curing process by irradiating UV light. Also provided are an aqueous polyurethane resin dispersion being able to offer a coating film with excellent dryness, high hardness and scratch resistance, a coating material composition and a coating composition both containing the aqueous polyurethane resin dispersion, and a method for producing the aqueous polyurethane resin dispersion, wherein the aqueous polyurethane resin dispersion contains at least a polyurethane resin and (C) a free-radical polymerizable compound, in which the polyurethane resin is obtained by reacting at least (a) a polycarbonate polyol compound, (b) a polyol compound containing acidic group, (c) a polyol compound other than (a) and (b) when required, and (d) a polyisocyanate compound, and further reacting the obtained polyurethane resin with (B) a chain elongator when required.

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種至少含有聚脲烷(polyurethane)樹脂及自由基聚合性化合物的水性聚脲烷樹脂分散體及其製造方法，以及該分散體的用途。

【先前技術】

聚碳酸酯多元醇可藉由與異氰酸酯化合物的反應，而成為有用於作為用以製造聚脲烷樹脂的原料之化合物，該聚脲烷樹脂係用於硬質發泡體(foam)、軟質發泡體、塗料、接著劑、合成皮革、印墨黏合劑等。同時，已知塗佈以聚碳酸酯多元醇作為原料的水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜，具有優異的耐光性、耐熱性、耐水解性、耐油性(參照專利文獻 1)。

其中，已知塗佈使用脂肪族聚碳酸酯多元醇的水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜，因可提高對基材的密著性或耐阻塞(blocking)性，故可使用作為底塗(under coat)劑(參照專利文獻 2)。不過，如僅使用脂肪族聚碳酸酯多元醇作為原料時，有由水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜之硬度在例如飛機、汽車等的外板、住宅的外牆及地板材等塗料領域或塗佈劑領域中不足的問題。

雖然一般已有使用具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇以提高塗膜的硬度之水性聚脲烷樹脂分散體的提案(參照專利文獻 3、4 及 5)，但在使用具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇時，則有在水系介質中的分散性惡化，而在水性聚脲

烷樹脂分散體之處理性及安全性上會發生問題之問題。例如，如專利文獻 3 中所述，雖然也有使用具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇之水性聚脲烷樹脂分散體的案例，但文獻中並未闡明其對硬度的影響，且在水系介質中的分散性亦不充分。

同時，使用具有脂環結構的聚碳酸酯二醇之水性聚脲烷樹脂分散體之乾燥性不佳，有因乾燥條件不同而硬度會不足的問題。並且，如延長乾燥時間時，會使整個塗裝步驟的時間拉長，如提高乾燥溫度時，也有可能對基材造成影響等的問題。

在降低水性聚脲烷樹脂分散體的乾燥溫度之方法上，已知的方法是將光硬化成分導入脲烷中並進行光硬化後，以較低的乾燥溫度形成塗膜之方法。本方式已有數個適用在由聚碳酸酯衍生的水性聚脲烷樹脂分散體之案例之報告。第一個方法，是在合成聚脲烷時，使含有至少一個異氰酸酯反應性基及至少一個可進行自由基性聚合的不飽和基之化合物反應，而在脲烷的末端導入可進行聚合的不飽和基鍵之方法(參照專利文獻 6)。不過，以此方法而得的水性聚脲烷樹脂分散體，有分子量小、光照射前的塗膜物性低之缺點。

第二個方法，是對於高分子量的水性聚脲烷樹脂分散體，藉由界面活性劑使含有可進行自由基性聚合的不飽和基之化合物分散，而獲得水分散體的方法(參照專利文獻 7)。同時，自由基聚合性化合物，因在加熱以外的方法也

具有優異的硬化性，故一般也理解為就生產性、省能源而言具有特長的化合物，目前已按照這種特性而採用作為金屬用塗料、各種塑膠膜用面塗(over coat)劑、木工用塗料、印刷印墨等各種塗料或接著劑的有效成分。在此方法，也正謀求改善此等用途中的密著性、耐藥品性、耐污染性、耐彎曲性。不過，在具體的組合方面，則有組成物硬化後的硬度不足之問題，同時，因使用有界面活性劑，故界面活性劑殘留在塗膜中，而有使塗膜性能下降的問題。

[專利文獻 1]日本特開平 10-120757 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2005-281544 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 6-248046 號公報

[專利文獻 4]日本特願 2008-140474 號公報

[專利文獻 5]日本特願 2008-180856 號公報

[專利文獻 6]日本特表 2008-534710 號公報

[專利文獻 7]日本特開 2008-248014 號公報

【發明內容】

(發明欲解決的問題)

本發明的課題是獲得一種水性聚脲烷樹脂分散體，其在水系介質中的分散性良好，且紫外線硬化後的塗膜之強度優異。同時，本發明的課題是獲得一種水性聚脲烷樹脂分散體，其可獲得乾燥性優異且具有高硬度、耐刮性的塗膜。

(解決問題的手段)

為了克服前述習知技術的問題點，本發明人等在進行

各種檢討後的結果，發現可藉由一種水性聚脲烷樹脂分散體解決問題，該水性聚脲烷樹脂分散體為含有聚脲烷樹脂與自由基聚合性化合物的水性聚脲烷樹脂分散體，並且使用聚碳酸酯多元醇作為聚脲烷樹脂的原料。

本發明(1)是有關一種至少含有聚脲烷樹脂與自由基聚合性化合物(C)的水性聚脲烷樹脂分散體，

前述聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應後，視情況再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。

本發明(2)是有關如本發明(1)的水性聚脲烷樹脂分散體，其中，聚碳酸酯多元醇(a)係含有主鏈具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)。

本發明(3)是有關如本發明(2)的水性聚脲烷樹脂分散體，其中，聚碳酸酯多元醇(a)的脂環結構含有率為 20 至 65 重量%。

本發明(4)是有關如本發明(1)至(3)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，自由基聚合性化合物(C)為(甲基)丙烯酸酯化合物。

本發明(5)是有關如本發明(1)至(4)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，自由基聚合性化合物(C)係含有具有聚烷二醇結構的化合物。

本發明(6)是有關如本發明(1)至(5)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，自由基聚合性化合物(C)係含有 2

官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1)與 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)。

本發明(7)是有關如本發明(1)至(6)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，自由基聚合性化合物(C)的含量為前述水性聚脲烷樹脂分散體的全固形份 100 重量%中的 10 至 50 重量%。

本發明(8)是有關如本發明(1)至(7)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，實質上不含保護膠體、乳化劑、界面活性劑。

本發明(9)是有關如本發明(1)至(8)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，聚脲烷樹脂係使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得不具有可進行自由基性聚合的不飽和基之聚脲烷預聚物後，再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。

本發明(10)是有關如本發明(1)至(9)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體，其中，含有光聚合起始劑。

本發明(11)是有關一種塗料組成物，其係含有本發明(1)至(10)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體。

本發明(12)是有關一種塗佈劑組成物，其係含有本發明(1)至(10)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體。

本發明(13)是有關一種本發明(1)至(10)中的任一水性聚脲烷樹脂分散體之製造方法，其係包括下述步驟：

使聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情

況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)的步驟($\alpha 1$),

中和前述聚脲烷預聚物(A)之酸性基的步驟(β),

使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ), 及

使前述聚脲烷預聚物(A)、與對前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)。

(發明的效果)

依照本發明, 即可提供一種在水系介質中分散性良好且紫外線硬化後的塗膜之強度優異的水性聚脲烷樹脂分散體及其製造方法。同時, 依照本發明, 即可提供一種具有乾燥性優異且具有高硬度、耐刮性的塗膜之水性聚脲烷樹脂分散體及其製造方法。本發明的水性聚脲烷樹脂分散體, 可作為塗料、塗佈劑、塗料用組成物的原料。

【實施方式】

本發明是有關一種水性聚脲烷樹脂分散體, 其為至少含有聚脲烷樹脂與自由基聚合性化合物之水性聚脲烷樹脂分散體,

前述聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、與多異氰酸酯(d)反應後視情況再與鏈伸長劑反應而得的聚脲烷樹脂, 並且本發明是有關如前述的水性聚脲烷樹脂分散體, 其中, 聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、(a)及(b)之外的

多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應後視情況再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。

I. 聚碳酸酯多元醇(a)

本發明中使用的聚碳酸酯多元醇(a)(以下，亦稱為「(a)」)，並無特別的限制，是使多元醇與多元醇進行碳酸酯鍵結而得者，分子中也可含有酯鍵等。聚碳酸酯多元醇(a)的數平均分子量並無特別的限制，但數平均分子量宜為400至8,000。數平均分子量在此範圍中時，較易獲得適當的黏度及良好的處理性。同時，較易確保作為軟鏈段(soft segment)的性能，而在使用所得的水性聚脲烷樹脂分散體形成塗膜時，較易抑制龜裂的發生，並且，因與異氰酸酯化合物(c)的反應性充分，故可有效率的進行脲烷預聚物之製造。聚碳酸酯多元醇(a)是以數平均分子量為400至4,000時較佳。

本發明中的數平均分子量，是依據遵照JIS K 1577所測定的羥基價而計算出的數平均分子量。具體上，測定羥基價後，藉由末端基定量法以 $(56.1 \times 1000 \times \text{價數}) / \text{羥基價} (\text{mgKOH} / \text{g})$ 計算出。前述式中，價數是1分子中的羥基數，如聚碳酸酯多元醇為聚碳酸酯二醇時，價數是2。

前述聚碳酸酯多元醇(a)，例如可藉由使一種以上的多元醇、與碳酸酯或光氣(phosgene)反應而得。就容易製造及不會副產生末端氯化物而言，以使一種以上的多元醇與碳酸酯反應而得之聚碳酸酯多元醇為佳。

前述多元醇並無特別的限制，可舉例如脂肪族多元

醇、具有脂環結構的多元醇、芳香族多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇等。本說明書中，脂環結構也包含環內具有氧原子或氮原子等雜原子之結構。

前述脂肪族多元醇並無特別的限制，可舉例如碳數 3 至 12 的脂肪族多元醇等。具體上，可舉出 1,3-丙二醇、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、1,9-壬二醇等直鏈狀脂肪族二醇；2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,9-壬二醇等分枝狀脂肪族二醇；1,1,1-三羥甲基丙烷、季戊四醇等 3 官能以上的多元醇等。

前述具有脂環結構的多元醇並無特別的限制，可舉例如主鏈上具有碳數 5 至 12 的脂環式基之多元醇等。具體上，可舉出 1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己二醇、1,3-環戊二醇、1,4-環庚二醇、2,5-雙(羥基甲基)-1,4-二噁烷(2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4-dioxane)、2,7-降冰片烷二醇、四氫呋喃二甲醇、1,4-雙(羥基乙氧基)環己烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇所代表的三環癸烷二甲醇之各結構異構物或其混合物等主鏈上具有脂環結構的二醇等。其中，就容易取得而言，以 1,4-環己烷二甲醇為佳。

前述芳香族多元醇並無特別的限制，可舉例如 1,4-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,2-苯二甲醇、4,4'-萘二甲醇、3,4'-萘二甲醇等。

前述聚酯多元醇並無特別的限制，可舉例如 6-羥基己

酸與己二醇的聚酯多元醇等羥基羧酸與二醇之聚酯多元醇；己二酸與己二醇的聚酯多元醇等二羧酸與二醇的聚酯多元醇等。

前述聚醚多元醇並無特別的限制，可舉例如聚乙二醇（例如，二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等）或聚丙二醇或聚四亞甲基二醇等聚烷二醇等。

前述碳酸酯並無特別的限制，可舉例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等脂肪族碳酸酯；碳酸二苯酯等芳香族碳酸酯；碳酸伸乙酯等環狀碳酸酯等。其他，也可使用可生成聚碳酸酯多元醇的光氣等。其中就容易製造前述聚碳酸酯多元醇而言，是以脂肪族碳酸酯為佳，並以碳酸二甲酯尤佳。

至於由前述多元醇及碳酸酯製造聚碳酸酯多元醇的方法，可舉例如在反應器中加入碳酸酯、與相對於此碳酸酯之莫耳數為過剩的莫耳數的多元醇，於大約 160 至 200°C 的溫度、50mmHg 左右的壓力下，使其反應 5 至 6 小時之後，再於數 mmHg 以下的壓力中以 200 至 220°C 使其反應數小時的方法。在前述反應中，宜一邊反應，一邊將所副產生的醇類抽出系統外。此時，在藉由碳酸酯與所副產生的醇類進行共沸而將其抽出系統外時，也可加入過剩量的碳酸酯。同時，在前述反應中，也可使用四丁氧化鈦(titanium tetrabutoxide)等觸媒。

就可獲得乾燥性優異且具有高硬度的塗膜而言，宜使用主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)(以下，亦稱

為「聚碳酸酯多元醇(a1)」或「(a1)」)作為聚碳酸酯多元醇(a)。其中，主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)之數平均分子量，宜為 400 至 3,000，並以 400 至 2,000 較佳，而以 500 至 1,000 時尤佳。

前述主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)，可舉例如使主鏈上具有脂環結構的多元醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯多元醇、或主鏈上具有脂環結構的多元醇與其他多元醇(主鏈上不具有脂環結構的多元醇)與碳酸酯反應而得的共聚合聚碳酸酯多元醇等。就水性分散體的分散性而言，以併用其他多元醇之共聚合聚碳酸酯多元醇為佳。至於其他多元醇，可使用脂肪族多元醇、芳香族多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇，並可適用前述的具體例。其中，以主鏈上具有脂環結構的多元醇與脂肪族多元醇之組合為佳，尤其以併用 1,4-環己烷二甲醇與 1,6-己二醇而得的共聚合聚碳酸酯多元醇為佳。

在使用前述主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)時，聚碳酸酯多元醇(a)中的脂環結構含有率，宜為 20 至 65 重量%。若在此範圍內，則因脂環結構的存在而容易獲得硬度優異的塗膜，而另一方面，容易避免脂環結構的含有率過大使製造水性聚脲烷樹脂分散體時的預聚物之黏度變高而不易處理。脂環結構含有率以 30 至 55 重量%時較佳。

此處的脂環結構含有率，是指脂環式基在聚碳酸酯多元醇(a)中佔有的重量比例。例如，依照環己烷殘基等環烷

殘基(為 1,4-己烷二甲醇時,是由環己烷去除 2 個氫原子後餘留的部份)或四氫呋喃殘基等不飽和雜環殘基(為四氫呋喃二甲醇時,是由四氫呋喃去除 2 個氫原子後餘留的部份)而計算出之值。

聚碳酸酯多元醇(a)可單獨使用,也可併用數種。例如,可僅使用主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1),也可併用主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)與除此之外的聚碳酸酯多元醇。

可與主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)併用的除此之外的聚碳酸酯多元醇,並無特別的限制,具體上可舉出聚四亞甲基碳酸酯二醇、聚五亞甲基碳酸酯二醇、聚六亞甲基碳酸酯二醇等脂肪族聚碳酸酯二醇;聚 1,4-苯二甲基碳酸酯二醇等芳香族聚碳酸酯二醇;數種脂肪族二醇與碳酸酯的反應生成物之聚碳酸酯二醇;脂肪族二醇與芳香族二醇與碳酸酯的反應生成物之聚碳酸酯二醇;脂肪族二醇與二聚物二醇與碳酸酯的反應生成物之聚碳酸酯二醇等共聚合聚碳酸酯二醇等。可舉例如,併用主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇(a1)與脂肪族聚碳酸酯多元醇。

II. 含酸性基的多元醇(b)

本發明所使用的含酸性基的多元醇(b)(以下,也稱為「(b)」),只要是一分子中含有 2 個以上的羥基與一個以上的酸性基者,即無特別的限制。在酸性基上,可舉出羧基、磺酸基、磷酸基、酚性羥基等。尤其前述含酸性基的

多元醇(b)，宜為含有一分子中具有 2 個羥基與一個羧基之化合物的多元醇。前述含酸性基的多元醇(b)可單獨使用，也可併用數種。

至於前述含酸性基的多元醇(b)，具體上，可舉出以 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等二羥甲基烷酸為首的二烷醇烷酸；N,N-雙(羥基乙基)甘胺酸、N,N-雙(羥基乙基)丙胺酸、3,4-二羥基丁烷磺酸、3,6-二羥基-2-甲苯磺酸、含酸性基的聚醚多元醇、含酸性基的聚酯多元醇等。其中就容易取得而言，是以含有 2 個烷醇基的二烷醇烷酸為佳，並以含有 2 個羥甲基的碳數 4 至 12 的烷酸(二羥甲基烷酸)較佳，在二羥甲基烷酸之中，更以 2,2-二羥甲基丙酸尤佳。

III. 其他多元醇(c)

除了前述聚碳酸酯多元醇(a)及前述含酸性基的多元醇(b)之外，也可使用其他多元醇(c)(以下，也稱為「其他多元醇(c)」或「(c)」)。在其他多元醇(c)上，可舉出聚合物多元醇等高分子多元醇或低分子多元醇。至於高分子多元醇，可舉出數平均分子量為 400 至 4,000 的多元醇。多元醇可為二醇，也可為三元以上的多元醇。其他多元醇，可單獨使用，也可併用數種。就使塗膜的硬度變高而言，則宜為低分子多元醇，其中並以低分子二醇為佳。

前述聚合物多元醇並無特別的限制，以使用聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、聚二烯多元醇為理想。

前述聚酯多元醇，並無特別的限制，可舉例如聚伸乙

基己二酸酯多元醇、聚伸丁基己二酸酯多元醇、聚伸乙基伸丁基己二酸酯多元醇、聚六亞甲基間酞酸酯己二酸酯多元醇、聚伸乙基琥珀酸酯多元醇、聚伸丁基琥珀酸酯多元醇、聚伸乙基癸二酸酯多元醇、聚伸丁基癸二酸酯多元醇、聚- ϵ -己內酯多元醇、聚(3-甲基-1,5-伸戊基己二酸酯)多元醇、1,6-己二醇與二聚酸的聚縮合物等。

前述聚醚多元醇，並無特別的限制，可舉例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇、環氧乙烷與環氧丙烷、環氧乙烷與環氧丁烷之無規共聚物或嵌段共聚物等。並且，也可使用具有醚鍵與酯鍵的聚醚聚酯多元醇等。

前述聚二烯多元醇，並無特別的限制，可舉例如含有由丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、氯丁二烯、環戊二烯等衍生的單元之聚二烯多元醇等。至於前述聚二烯多元醇的具體例，可舉出羥基末端液狀聚丁二烯(出光興產公司製的「Poly bd」)或二官能性羥基末端液狀聚丁二烯(出光興產公司製的「KRASOL」)、羥基末端液狀聚異戊二烯(出光興產公司製的「Poly ip」)、羥基末端液狀聚烯烴(出光興產公司製的「EPOL」)等。

聚丙烯酸多元醇，並無特別的限制，可舉例如以下述方式獲得之聚丙烯酸多元醇：使用選自由下述所構成之群組中之單獨一種或混合物：丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 2-羥基丁酯等具有活性氫的丙烯酸酯，或是甘油的丙烯酸單酯或甲基丙烯酸單酯、三羥甲基丙烷的丙烯酸單酯或甲基丙烯酸單酯；以及選自由下述所構成

之群組中之單獨一種或混合物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等丙烯酸酯，甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丁酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯等具有活性氫的甲基丙烯酸酯，或是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸十二烷酯等甲基丙烯酸酯，於選自由下述所構成之群組中之單獨一種或混合物的存在下或不存在下使其聚合：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、伊康酸等不飽和羧酸，丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等不飽和醯胺，及甲基丙烯酸縮水甘油酯、苯乙烯、乙烯甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、反丁烯二酸二丁酯等其他聚合性單體。至於其聚合方法，可舉出乳化聚合、懸浮聚合、分散聚合、溶液聚合等。乳化聚合也可階段性的進行聚合。

前述低分子多元醇，並無特別的限制，可舉出數平均分子量為 60 以上而未達 400 的低分子多元醇。例如乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等碳數 2 至 9 的脂肪族二醇；1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己二醇、1,4-雙(羥基乙基)環己烷、2,7-降冰片烷二醇、四氫呋喃二甲醇、2,5-雙(羥基甲基)-1,4-

二噁烷等具有碳數 6 至 12 的脂環結構之二醇；1,4-苯甲醇、1,3-苯甲醇、1,4-二羥基苯等芳香族二醇等。同時，也可使用三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等低分子量多元醇作為前述低分子多元醇。

相對於聚碳酸酯多元醇(a)，其他多元醇(c)之比例宜為 40 重量%以下。若在此範圍內，則容易避免使所得塗膜的硬度下降，或難以製造聚脲烷樹脂水分散體。其他多元醇(c)之比例，是以 20 重量%以下時較佳。

IV. 多元醇成分的羥基當量

本發明中，聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)及任何其他多元醇(c)之合計羥基當量數，宜為 100 至 500。若羥基當量數在此範圍中，則容易製造水性聚脲烷樹脂分散體，容易獲得良好的水性聚脲烷樹脂分散體之貯存安定性及硬度優異的塗膜。就塗膜的硬度而言，羥基當量數宜為 150 至 400，並以 180 至 300 較佳，而以 200 至 270 時尤佳。

羥基當量數可以下述式(1)及式(2)計算出。

$$\text{各多元醇的羥基當量數} = \text{各多元醇的分子量} / \text{各多元醇的羥基數} \quad \dots(1)$$

$$\text{多元醇的合計羥基當量數} = M / \text{多元醇的合計莫耳數} \quad \dots(2)$$

前述式(2)中，M 是表示 {[聚碳酸酯多元醇(a)的羥基當量數×聚碳酸酯多元醇(a)的莫耳數]+[含酸性基的多元醇(b)的羥基當量數×含酸性基的多元醇(b)的莫耳數]+

[其他多元醇(c)的羥基當量數×其他多元醇(c)的莫耳數]]。

V. 多異氰酸酯(d)

本發明可使用的多異氰酸酯(d)並無特別的限制，可舉出芳香族多異氰酸酯、脂肪族多異氰酸酯、脂環式多異氰酸酯等。

至於芳香族多異氰酸酯，具體上可舉出1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二異氰酸基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷、1,5-萘二異氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯、間異氰酸基苯基磺醯基異氰酸酯、對異氰酸基苯基磺醯基異氰酸酯等。

至於脂肪族多異氰酸酯，具體上可舉出伸乙基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、十二亞甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、2,6-二異氰酸基己酸甲酯、反丁烯二酸雙(2-異氰酸基乙基)酯、碳酸雙(2-異氰酸基乙基)酯、2,6-二異氰酸基己酸2-異氰酸基乙酯等。

至於脂環式多異氰酸酯，具體上可舉出異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯(氫化MDI)、伸環己基二異氰酸酯、甲基伸環己基二異氰酸酯(氫化

TDI)、4-環己烯-1,2-二羧酸雙(2-異氰酸基乙基)酯、2,5-降冰片烷二異氰酸酯、2,6-降冰片烷二異氰酸酯等。

此等多異氰酸酯可單獨使用，也可併用數種。

通常每 1 分子的前述多異氰酸酯有 2 個異氰酸基，但在不使本發明的聚脲烷樹脂膠化的範圍下，也可使用具有異氰酸基三個以上的多異氰酸酯，如三苯基甲烷三異氰酸酯。

在前述多異氰酸酯之中，就反應性的控制、賦予高硬度、強度等而言，則宜為 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯(氫化 MDI)。

VI. 聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)

本發明的聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、與多異氰酸酯(d)反應而得的聚脲烷樹脂，或是使聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)後使其再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。前述聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)為使前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)、前述其他多元醇(c)、與前述多異氰酸酯(d)反應而得的聚脲烷樹脂，或也可以是使前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)、前述其他多元醇(c)、與前述多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)後使其再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。在使前述聚脲烷預聚物(A)與鏈伸長劑(B)反應而獲得聚脲烷樹脂

時，前述聚脲烷預聚物(A)與前述鏈伸長劑(B)的反應溫度，例如為 0 至 80°C，並以 0 至 60°C 為佳。

在欲獲得前述聚脲烷或聚脲烷預聚物(A)時，如使前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)與任何其他多元醇(c)之全量為 100 重量份時，前述聚碳酸酯多元醇(a)的比例宜為 50 至 95 重量份，並以 70 至 92 重量份時較佳，而以 80 至 90 重量份時尤佳，前述含酸性基的多元醇(b)的比例宜為 5 至 25 重量份，並以 10 至 20 重量份較佳，而以 12 至 18 重量份時尤佳，前述其他多元醇(c)之比例宜為 0 至 40 重量份，並以 0 至 30 重量份較佳，而以 0 至 20 重量份時尤佳。若前述聚碳酸酯多元醇(a)的比例在上述範圍中，則容易抑制塗膜的硬度下降，且也容易獲得良好的製膜性。若前述含酸性基的多元醇(b)的比例在上述範圍中，則所得的水性聚脲烷樹脂在水系介質中的分散性良好，且也容易獲得充分的塗膜耐水性。若前述其他多元醇(c)之比例在上述範圍中，則相對地不會使全部多元醇成分中的前述聚碳酸酯多元醇(a)之比例變得過少，也不會使前述含酸性基的多元醇(b)的比例變得過少，而容易獲得良好的塗膜硬度及水性聚脲烷樹脂的分散性。

在欲獲得前述聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)時，前述多異氰酸酯(d)之異氰酸基的莫耳數相對於由前述聚碳酸酯多元醇(a)與前述含酸性基的多元醇(b)所構成的多元醇成分，或由前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)與其他多元醇(c)所構成的多元醇成分的全部羥基之

莫耳數之比宜為 1.01 至 2.5。若在此範圍中，則容易避免因前述多元醇成分的羥基之莫耳數過多，造成分子末端上不具有異氰酸基的聚脲烷預聚物(A)變多，使不與鏈伸長劑(B)反應的分子變多，塗佈水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜強度降低的問題，同時，亦容易避免因多元醇成分的羥基之莫耳數過少，造成未反應的前述多異氰酸酯(d)大量殘留在反應系內與前述鏈伸長劑反應，或與水反應造成分子伸長，而在塗佈水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜產生凹凸的問題。前述多異氰酸酯(d)的異氰酸基之莫耳數相對於多元醇成分的全部羥基之莫耳數，之比宜為 1.2 至 2.2，並以 1.2 至 2.0 時尤佳。

在欲獲得前述聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)時，由前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)與因應需要的其他多元醇(c)所構成之多元醇成分與前述多異氰酸酯(d)之反應，可使(a)、(b)、(c)以任意順序與(d)反應，也可將數種多元醇混合後再與(d)反應。

在使前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)、因應需要的其他多元醇(c)、與前述多異氰酸酯(d)反應時，也可使用觸媒。

前述觸媒並無特別的限制，可舉例如錫系觸媒(月桂酸三甲錫、二月桂酸二丁錫)或鉛系觸媒(辛酸鉛等)等金屬與有機及無機酸之鹽，以及有機金屬衍生物、胺系觸媒(三乙基胺、N-乙基嗎啉、三伸乙二胺等)、二氮雜雙環十一烯系觸媒等，其中就反應性而言，以二月桂酸二丁錫為佳。

至於前述多元醇成分與前述多異氰酸酯反應時的反應溫度，並無特別的限制，宜為 40 至 150°C。如反應溫度過低時，有可能使原料不溶解，致使所得的聚脲烷預聚物(A)之黏度太高而無法充分攪拌。如反應溫度過高時，則可能發生產生副反應等不良情形。反應溫度並以 60 至 120°C 時更佳。

前述聚碳酸酯多元醇(a)、前述含酸性基的多元醇(b)、因應需要的其他多元醇(c)、與前述多異氰酸酯(d)的反應，可在無溶劑下進行，也可加入有機溶劑後進行。在有機溶劑上，可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、四氫呋喃、二噁烷、二甲基甲醯胺、二甲基亞砜(dimethylsulfoxide)、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、乙酸乙酯等。其中並以丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯為佳，因其可使聚脲烷預聚物在水中分散及鏈伸長反應後可藉由加熱減壓去除。同時，以 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮為佳，因其在由所得的水性聚脲烷樹脂分散體製作塗膜時，可產生作為造膜助劑之作用。相對於聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)與因應需要的其他多元醇(c)之全量時，有機溶劑的添加量以重量基準計宜為 0.1 至 2.0 倍，並以 0.15 至 0.7 倍較佳。

本發明中，前述聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)的酸價宜為 10 至 55mgKOH/g。若在此範圍內，則容易確保良好的在水系介質中之分散性及塗膜的耐水性。較佳的酸價是 14 至 42mgKOH/g，而以 18 至 35mgKOH/g 的酸價時更佳。

尤其所謂聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)之酸價，是指除了在製造聚脲烷樹脂或聚脲烷預聚物(A)時所使用的溶劑、及用以使聚脲烷預聚物(A)分散於水系介質中的中和劑以外之所謂固形分中的酸性基之平均含量，可由聚碳酸酯多元醇(a)、多異氰酸酯(d)及含酸性基的多元醇(b)的重量、以及含酸性基的多元醇(b)中所含的酸性基求得，以下述式計算出。使聚碳酸酯多元醇(a)、多異氰酸酯(d)及含酸性基的多元醇(b)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)之後再進行水系介質中的分散與藉由鏈伸長劑(B)之鏈伸長而獲得本發明的水性聚脲烷樹脂分散體時，前述酸價是與聚脲烷預聚物(A)的酸價同義。

[數 1]

$$\text{酸價} = \frac{\text{含酸性基的多元醇化合物之酸性基的毫莫耳數} \times \text{KOH 之分子量}(56.1)}{(a), (b), (c), (d) \text{ 的合計重量 [g]}}$$

本發明中，就所得塗膜之光照射前的塗膜物性，尤其是表乾(tack free)時間短、及容易製造聚脲烷預聚物而言，聚脲烷預聚物(A)宜不具有可進行自由基性聚合的不飽和基。

VII. 鏈伸長劑(B)

本發明中的鏈伸長劑(B)係和聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性。在鏈伸長劑(B)上，可舉例如乙二胺、1,4-四亞甲基二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,4-丁二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,4-六亞甲基二胺、3-胺基甲基-3,5,5-

三甲基環己胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、苯二甲胺、哌啶、2,5-二甲基哌啶、胍、己二醯胍、二伸乙三胺、三伸乙四胺等胺化合物；乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等二醇化合物；聚乙二醇所代表的聚烷二醇類；水等，其中並以一級二胺化合物為佳。此等鏈伸長劑可單獨使用，也可併用數種。

鏈伸長劑(B)的添加量宜為所得聚脲烷預聚物(A)中之作為鏈伸長起點的異氰酸基之當量以下，並以異氰酸基的0.7至0.99當量時較佳。如鏈伸長劑(B)的添加量超過異氰酸基的當量時，會使經鏈伸長的聚脲烷樹脂之分子量下降，致使塗佈所得的水性聚脲烷樹脂分散體而得的塗膜強度降低。鏈伸長劑(B)可在聚脲烷預聚物分散於水中之後添加，也可在進行分散時添加。鏈伸長也可藉由水進行。此時作為分散媒的水也兼作鏈伸長劑。

VIII. 自由基聚合性化合物

本發明中的自由基聚合性化合物，只要是可在光自由基產生劑的共存下或熱自由基產生劑的共存下聚合的化合物，即無特別的限制，宜使用在25°C中和異酸酯基不具有反應性的化合物，並以(甲基)丙烯酸酯化合物尤佳。至於前述(甲基)丙烯酸酯化合物，可舉出單體類的(甲基)丙烯酸酯化合物、或聚脲烷(甲基)丙烯酸酯化合物、聚酯(甲基)丙烯酸酯系化合物、聚伸烷基(甲基)丙烯酸酯系化合物等。本說明書中，(甲基)丙烯酸酯是表示丙烯酸酯或/及甲基丙烯酸酯。

至於前述單體類的(甲基)丙烯酸酯化合物，可使用單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸酯等單(甲基)丙烯酸酯或多(甲基)丙烯酸酯。

至於前述單(甲基)丙烯酸酯，可舉例如丙烯醯基嗎啉、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、N-乙烯基-2-吡咯啉酮等。

至於前述二(甲基)丙烯酸酯，可舉例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚醚二(甲基)丙烯酸酯；雙酚 A 環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧丙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧丙烷改質二(甲基)丙烯酸酯等環氧烷改質二(甲基)丙烯酸酯；1,6-己二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧丙烷改質環氧基二(甲基)丙烯酸酯、酞酸環氧基二(甲基)

丙烯酸酯、聚乙二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯等環氧基二(甲基)丙烯酸酯等。

至於前述三(甲基)丙烯酸酯，可舉例如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

至於前述四(甲基)丙烯酸酯，可舉例如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

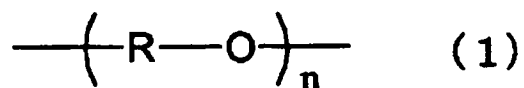
至於前述五(甲基)丙烯酸酯，可舉例如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

至於前述六(甲基)丙烯酸酯，可舉例如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

就硬度而言，此等單體類的(甲基)丙烯酸酯化合物之中，以二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸酯的多(甲基)丙烯酸酯為佳。此乃因分子內具有數個(甲基)丙烯酸酯基，故比起單(甲基)丙烯酸酯彼此之間的情形，更容易高分子量化。

同時，在聚合物類的(甲基)丙烯酸酯化合物上，可使用已周知的化合物。尤其是以分子內具有聚烷二醇結構的化合物為佳，並以分子內具有下述通式(1)表示的聚烷二醇結構之化合物時尤佳。由於聚合物類的(甲基)丙烯酸酯化合物之分子內具有聚烷二醇結構，故較容易分散於水系介質中，而提高所得水性聚脲烷分散體的保存安定性。同時，

聚烷二醇結構如為下述通式(1)表示的結構時，因可提高聚合物類的(甲基)丙烯酸酯化合物本身的保存安定性，也可提高在水系介質中的分散性，故特別佳。



(式中，R是表示也可具有取代基的碳數2至5之直鏈或分枝鏈烷基，n是表示1至10的整數)。

至於前述分子內具有聚烷二醇結構的化合物之聚合物類的(甲基)丙烯酸酯化合物，除了單(甲基)丙烯酸酯之外，尚可舉出二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等多(甲基)丙烯酸酯。

至於前述單(甲基)丙烯酸酯，可舉例如聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇-四亞甲基二醇)單(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇-四亞甲基二醇)單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯等。

至於前述多(甲基)丙烯酸酯，可舉例如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇四亞甲基二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇四亞甲基二醇)二(甲基)丙烯酸

酯、甲氧基聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷(6 莫耳)改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(BASF 公司製的 Laromer(註冊商標)LR8863)等環氧烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(BASF 公司製的 Laromer(註冊商標)P033F)等。

同時，在前述自由基聚合性化合物上，也可直接使用市售的商品。至於市售的商品，可舉例如日本油脂公司製的 BLEMMER 系列、BASF 公司製的 Laromer(註冊商標)之各級品等。

在前述具有聚烷二醇結構的化合物以外的聚合物類之(甲基)丙烯酸酯化合物上，可使用例如分子末端上具有聚合性不飽和鍵的丙烯酸類聚合物等。

至於前述分子末端上具有聚合性不飽和鍵的丙烯酸系聚合物，可舉例如分子的單一末端上具有聚合性雙鍵的聚丙烯酸丁酯(綜研化學公司製的「Actflow BGV-100T」)或分子的兩末端上具有聚合性雙鍵的聚丙烯酸丁酯(綜研化學公司製的「Actflow」)等。

前述自由基聚合性化合物(C)可單獨使用一種，也可併用數種。

在水性聚脲烷樹脂分散體的全固形份(包含自由基聚合性化合物)100 重量%之中，前述自由基聚合性化合物(C)

的比例宜為 10 至 50 重量%。若在此範圍內，則容易獲得塗膜的乾燥性優異且硬度高之塗膜，並且，也易使水性聚脲烷樹脂分散體的貯存安定性良好。前述自由基聚合性化合物(C)的比例是以 15 至 40 重量%時較佳，而以 20 至 40 重量%時尤佳。

前述自由基聚合性化合物(C)的(甲基)丙烯酸當量，宜為 90 至 300。若在此範圍內，則水性聚脲烷樹脂分散體的貯存安定性良好，且容易獲得耐光性及硬度良好的塗膜。前述自由基聚合性化合物(C)的(甲基)丙烯酸當量，是以 90 至 150 時較佳。在併用數種前述自由基聚合性化合物時，是以各自由基聚合性化合物的(甲基)丙烯酸當量乘以各自由基聚合性化合物在全自由基聚合性化合物中的比例之和，為自由基聚合性化合物的(甲基)丙烯酸當量。同時，本說明書中的(甲基)丙烯酸當量，是指甲基丙烯酸當量及丙烯酸當量，以下述式表示。

$$\text{(甲基)丙烯酸當量} = \left(\frac{\text{自由基聚合性化合物的分子量}}{\text{1 分子中的(甲基)丙烯醯基數}} \right)$$

本發明中，宜併用 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1)及 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)作為自由基聚合性化合物(C)。此時，「2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物」是表示 1 分子內具有 2 個(甲基)丙烯醯基的化合物，「3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物」是表示 1 分子內具有三個以上(甲基)丙烯醯基的化合物。

(2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1))

本發明中，2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1)並無特別的限制，可舉例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚醚二(甲基)丙烯酸酯；雙酚 A 環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧丙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧丙烷改質二(甲基)丙烯酸酯等環氧烷改質二(甲基)丙烯酸酯；1,6-己二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 環氧丙烷改質環氧基二(甲基)丙烯酸酯、酞酸環氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇環氧基二(甲基)丙烯酸酯等環氧基二(甲基)丙烯酸酯等。就容易取得、可藉由光照射而提高丙烯醯基的消耗比例、所得塗膜之耐光性優異而言，前述 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物之中，是以烷二醇二(甲基)丙烯酸酯及聚醚二(甲基)丙烯酸酯為佳，並以聚醚二(甲基)丙烯酸酯較佳，而以聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯時尤佳。此等 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物可單獨使用一種，也可併用數種。

在前述聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯上，可舉例如二丙二醇二丙烯酸酯(數平均分子量 242，例如新中村化學工業

公司製的 APG-100、Daicel Cytec 公司製的 DPGDA)、三丙二醇二丙烯酸酯(數平均分子量 300, 例如東亞合成公司製的 Aronix M-220、新中村化學工業公司製的 APG-200、Daicel Cytec 公司製的 TPGDA 等)、七丙二醇二丙烯酸酯(數平均分子量 536, 例如東亞合成公司製的 Aronix M-225、新中村化學工業公司製的 APG-400 等、日立化成工業製的 FA-P240A)、十一丙二醇二丙烯酸酯(數平均分子量 808, 例如東亞合成公司製的 Aronix M-270、新中村化學工業公司製的 APG-700、日立化成工業製的 FA-P270A 等)等。至於前述聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯的數平均分子量, 並無特別的限制, 就獲得較硬的塗膜而言, 則宜為 500 以下。

其中並就聚脲烷樹脂水分散體之安定性而言, 是以二丙二醇二丙烯酸酯或三丙二醇二丙烯酸酯為佳, 就聚脲烷樹脂水分散體的皮膚刺激性而言, 是以三丙二醇二丙烯酸酯較佳。

(3 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C2))

在前述 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)上, 可舉例如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯等三(甲基)丙烯酸酯化合物; 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等四(甲基)丙烯酸酯化合物; 二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等五(甲基)丙烯酸酯化合物; 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等六(甲基)丙烯酸酯化合物。在

前述 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物之中，就聚脲烷樹脂水分散體的安定性而言，是以三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯為佳，就紫外線照射時丙烯醯基的消耗量而言，是以三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯較佳。此等 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物可單獨使用一種，也可併用數種。例如可併用三(甲基)丙烯酸酯化合物及四(甲基)丙烯酸酯化合物。

在前述 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)上，就容易取得與所得塗膜之硬度高而言，宜為分子內平均不具有 2 個以上的醚鍵之 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物，並以分子內不具有醚鍵之 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物及／或分子內不具有醚鍵之 4 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物較佳，而以分子內不具有醚鍵之三(甲基)丙烯酸酯化合物時尤佳。在前述三醇三丙烯酸酯之中，就容易取得而言，是以三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及／或三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯為佳。

在併用 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1)與 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)時，各自的比例宜為重量比=5:95 至 95:5。若在此範圍內，即容易獲得硬度、耐光性均優的塗膜。各自的比例是以 90:10 至 20:80 時較佳，並以 80:20 至 40:60 時更佳。

IX. 水系介質

本發明中的聚脲烷樹脂是分散於水系介質中。至於前

述水系介質，可舉出水、或水與親水性有機溶劑的混合介質等。

在前述水上，可舉例如自來水、離子交換水、蒸餾水、超純水等。其中在考量容易取得或因鹽的影響而使粒子不安定等時，則宜使用離子交換水。

至於前述親水性有機溶劑，可舉出甲醇、乙醇、丙醇等低級一元醇；乙二醇、甘油等多元醇；N-甲基嗎啉、二甲基亞砜、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等非質子性的親水性有機溶劑等，至於前述親水性有機溶劑在前述水系介質中之量，則宜為 0 至 20 重量%。

X. 水性聚脲烷樹脂分散體之製造方法

其次，說明有關水性聚脲烷樹脂分散體之製造方法。

本發明的水性聚脲烷樹脂分散體之製造方法係包括下述步驟：

使聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)的步驟($\alpha 1$)、

中和前述聚脲烷預聚物(A)之酸性基的步驟(β)、

使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)、

使前述聚脲烷預聚物(A)、與和前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)。

同時，也可包括下述步驟：

使聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、其他

多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)的步驟($\alpha 2$)、

中和前述聚脲烷預聚物(A)之酸性基的步驟(β)、

使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)、

使前述聚脲烷預聚物(A)、與和前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)。

獲得聚脲烷預聚物(A)的步驟($\alpha 1$)或($\alpha 2$)，可在惰性氣體環境下進行，也可在大氣環境下進行。

同時，在中和前述聚脲烷預聚物(A)的酸性基的步驟(β)中可使用的酸性中和劑上，可舉出三甲基胺、三乙基胺、三異丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、N-甲基嗎啉、吡啶等有機胺類；氫氧化鈉、氫氧化鉀等無機鹼類、氨等。其中是以使用有機胺類為佳，並以使用三級胺較佳，而以使用三乙基胺時最佳。

此處的聚脲烷預聚物(A)之酸性基，是指羧酸基、磺酸基等。

使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)中，只要可使(A)與(C)分散於水系介質中，其方法及操作順序等即無特別的限制，可舉例如將(C)與(A)混合後再分散於水系介質中的的方法、或將(A)與(C)混合後再分散於水系介質中的的方法、或使(C)

分散於水系介質中後再使(A)混合分散的方法、或使(A)與(C)分別分散於水系介質中之後再混合的方法等。

前述的混合或攪拌、分散，可使用均混器(homomixer)或均質機(homogenizer)等已周知的攪拌裝置。同時，在聚脲烷預聚物(A)或自由基聚合性化合物(C)中，也可於混合前預先添加前述親水性有機溶劑或水等，以調整黏度或提高作業性、分散性。

同時，將前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散的步驟(γ)，宜在氧氣的存在下進行，以避免自由基聚合性化合物(C)之雙鍵多餘的消耗。同時，也可因應需要而添加聚合抑制劑。將前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)混合時的溫度，可於 0 至 100°C 中進行，並宜在 0 至 80°C 中進行，以避免自由基聚合性化合物(C)多餘的聚合。例如可於 0 至 70°C 中進行，並以 50 至 70°C 時為佳。

本發明的製造方法中，中和前述聚脲烷預聚物(A)的酸性基的步驟(β)、與使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)，可先進行其中的任一步驟，也可同時進行兩步驟。此時，可將(A)、(C)、水系介質與酸性基中和劑一次混合，也可預先將前述酸性基中和劑混合在水系介質或(C)中，再將該等與(A)混合。

使前述聚脲烷預聚物(A)與前述自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)，與使前述聚脲烷預聚物(A)與前述鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟

(δ)，也可同時進行。

此時，可將(A)、(B)、(C)與水系介質一次混合，也可預先將(B)混合在水系介質中，再將該等與(A)或(C)混合。

中和前述聚脲烷預聚物(A)的酸性基的步驟(β)、使前述聚脲烷預聚物(A)與前述自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)、與使前述聚脲烷預聚物(A)與前述鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)，也可同時進行。此時，可將(A)、(B)、(C)、酸性基中和劑與水系介質一次混合，也可預先將(B)或酸性基中和劑混合在水系介質或(C)中，再將該等與(A)或(C)混合。

在使前述聚脲烷預聚物(A)、與和前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)中，反應可在冷卻下徐徐進行，或也可視情形而在60°C以下的加熱條件下促進反應而進行。在冷卻下之反應時間大約是0.5至24小時，在60°C以下的加熱條件下之反應時間，大約是0.1至6小時。

聚脲烷樹脂在水性聚脲烷樹脂分散體中的比例，宜為5至60重量%，並以20至50重量%較佳，而以15至20重量%時更佳。同時，數平均分子量可為10,000至1,000,000。

XI. 光聚合起始劑

在本發明的水性聚脲烷樹脂分散體中，也可添加光聚合起始劑。

在前述光聚合起始劑上，可使用一般所使用的光聚合

起始劑，例如可將可藉由紫外線照射而容易斷裂形成 2 個自由基的光斷裂型及／或脫氫型，或將此等化合物混合後再使用。至於此等化合物，可舉例如苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、對二甲基胺基苯乙酮、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、對,對'-雙二乙基胺基二苯甲酮、安息香乙基醚、安息香正丙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、安息香正丁基醚、安息香二甲基縮酮、噻吨酮(thioxanthone)、對異丙基- α -羥基異丁基苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-(N-嗎啉基)丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮等。並以羥基環己基苯基酮為佳。

在添加前述光聚合起始劑時，宜在使前述聚脲烷預聚物(A)、與和前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)後添加。

至於前述光聚合起始劑的添加量，以相對於水性聚脲烷樹脂分散體的全固形份(包含自由基聚合性化合物)為 0.5 重量至 5 重量%為佳。

XII. 添加劑

本發明的水性聚脲烷樹脂分散體中，也可因應需要而添加增稠劑、光敏化劑、硬化觸媒、紫外線吸收劑、光安定劑、消泡劑、可塑劑、表面調整劑、防止沉澱劑等添加劑。前述添加劑，可單獨使用一種，也可併用數種。就所

得塗膜的硬度、耐藥品性而言，本發明的水性聚脲烷樹脂分散體宜實質上不含有保護膠體、乳化劑、界面活性劑。

本發明的塗料組成物及塗佈劑係含有前述水性聚脲烷樹脂分散體的塗料組成物及塗佈劑。

除了前述水性聚脲烷樹脂分散體之外，本發明的塗料組成物及塗佈劑之中，也可添加其他樹脂。至於前述其他樹脂，可舉出聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚脲烷樹脂、環氧樹脂、醇酸(alkyd)樹脂、聚烯烴樹脂等。此等樹脂可單獨使用一種，也可併用數種。

同時，前述其他樹脂宜具有一種以上的親水性基。至於前述親水性基，可舉出羥基、羧基、磺酸基、聚乙二醇基等。

在前述其他樹脂上，以選自聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚烯烴樹脂所形成的群組中之至少一種為佳。

前述聚酯樹脂，通常可由酸成分與醇成分的酯化反應或由酯交換而製得。

至於前述酸成分，可使用一般於製造聚酯樹脂時作為酸成分使用的化合物。在酸成分上，可使用例如脂肪族多元酸、脂環族多元酸、芳香族多元酸等。

前述聚酯樹脂的羥基價宜大約為 10 至 300mgKOH/g，並以大約 50 至 250mgKOH/g 較佳，而以大約 80 至 180mgKOH/g 時更佳。前述聚酯樹脂的酸價宜大約為 1 至 200mgKOH/g，並以大約 15 至 100mgKOH/g 較佳，而以大約 25 至 60mgKOH/g 時更佳。

前述聚酯樹脂的重量平均分子量宜為 500 至 500,000，並以 1,000 至 300,000 較佳，而以 1,500 至 200,000 時更佳。

在前述丙烯酸樹脂上，以含羥基的丙烯酸樹脂為佳。前述含羥基的丙烯酸樹脂可藉由使含羥基的聚合性不飽和單體及可與該含羥基的聚合性不飽和單體共聚合的其他聚合性不飽和單體，以例如在有機溶劑中的溶液聚合法、在水中的乳化液聚合法等已知的方法製得。

前述含羥基的聚合性不飽和單體，是一分子中分別具有一個以上的羥基及聚合性不飽和鍵的化合物。可舉例如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯等(甲基)丙烯酸酯與碳數 2 至 8 的二元醇之單酯化物；此等單酯化物之 ϵ -己內酯改質物；N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺；烯丙醇；具有分子末端為羥基的聚氧伸乙基鏈之(甲基)丙烯酸酯等。

前述含羥基的丙烯酸樹脂，宜具有陽離子性官能基。

至於具有陽離子性官能基的含羥基之丙烯酸樹脂，可藉由使用例如具有三級胺基、四級銨鹽基等陽離子性官能基之聚合性不飽和單體作為前述聚合性不飽和單體之一種而製得。

就水性聚脲烷樹脂分散體的貯存安定性或所得塗膜之耐水性而言，前述含羥基的丙烯酸樹脂之羥基價宜大約為 1 至 200mgKOH/g，並以大約 2 至 100mgKOH/g 時較佳，而

以大約 3 至 60mgKOH/g 時更佳。

同時，如含羥基的丙烯酸樹脂具有羧基等酸基時，就所得塗膜之耐水性而言，該含羥基的丙烯酸樹脂之酸價宜大約為 1 至 200mgKOH/g，並以大約 2 至 150mgKOH/g 較佳，而以大約 5 至 100mgKOH/g 時更佳。

前述含羥基的丙烯酸樹脂之重量平均分子量，宜為 1,000 至 200,000，並以 2,000 至 100,000 較佳，而以 3,000 至 50,000 的範圍內時更佳。

至於前述聚醚樹脂，可舉出具有醚鍵的聚合物或共聚物，例如聚氧伸乙基系聚醚、聚氧伸丙基系聚醚、聚氧伸丁基系聚醚、由雙酚 A 或雙酚 F 等芳香族聚羥基化合物衍生的聚醚等。

至於前述聚碳酸酯樹脂，可舉出由雙酚化合物製造的聚合物，例如雙酚 A-聚碳酸酯等。

至於前述聚脲烷樹脂，可舉出藉由丙烯酸、聚酯、聚醚、聚碳酸酯等各種多元醇成分與多異氰酸酯反應而得之具有脲烷鍵的樹脂。

至於前述環氧樹脂，可舉出藉由雙酚化合物與表氯醇反應而得的樹脂等。在雙酚上，可舉出雙酚 A、雙酚 F。

至於前述醇酸樹脂，可舉出使酞酸、對酞酸、琥珀酸等多元酸與多元醇進一步與油脂/油脂脂肪酸(大豆油、亞麻仁油、椰子油、硬脂酸等)、天然樹脂(松香、琥珀等)等改質劑反應而得的醇酸樹脂。

至於聚烯烴樹脂，可舉出藉由將依照通常的聚合方法

使烯烴系單體與適當的其他單體聚合或共聚合而得之聚烯烴樹脂使用乳化劑進行水分散而得的樹脂、或藉由使烯烴系單體與適當的其他單體一起乳化聚合而得的樹脂。同時，也可視情況而使用使前述聚烯烴樹脂氯化而得之所謂的氯化聚烯烴改質樹脂。

至於烯烴系單體，可舉例如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-癸烯、1-十二烯等 α -烯烴；丁二烯、亞乙基降冰片烯、二環戊二烯、1,5-己二烯、苯乙烯類等共軛二烯或非共軛二烯等，此等單體可單獨使用，也可併用數種。

至於可與烯烴系單體共聚合的其他單體，可舉例如乙酸乙烯酯、乙烯醇、順丁烯二酸、檸康酸、伊康酸、順丁烯二酸酐、檸康酸酐、伊康酸酐等，此等單體可單獨使用，也可併用數種。

在本發明的塗料組成物及塗佈劑中，可藉由含有硬化劑，而提高使用前述塗料組成物或塗佈劑之塗膜或複層塗膜、塗佈膜之耐水性等。

在前述硬化劑上，可使用例如胺基樹脂、多異氰酸酯、封閉化多異氰酸酯、三聚氰胺樹脂、碳二亞胺(carbodiimide)等。前述硬化劑可單獨使用，也可併用數種。

至於前述胺基樹脂，可舉例如藉由胺基成分與醛成分反應而得之部份或完全羥甲基化的胺基樹脂。在前述胺基成分上，可舉例如三聚氰胺、尿素、苯基胍胺、乙醯基胍

胺、十七烷基胍胺(stearoguanamine)、螺胍胺(spiroguanamine)、雙氰胺(dicyandiamide)等。在前述醛成分上，可舉例如甲醛、聚甲醛(paraformaldehyde)、乙醛、苯甲醛等。

至於前述多異氰酸酯，可舉例如一分子中具有 2 個以上異氰酸基的化合物，例如六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等。

至於前述封閉化的多異氰酸酯，可舉出在前述多異氰酸酯的多異氰酸基上加成封閉化劑而得的化合物，在封閉化劑上，可舉出苯酚、甲酚等酚系；甲醇、乙醇等脂肪族醇系；丙二酸二甲酯、乙醯丙酮等活性亞甲基系；丁基硫醇、十二烷基硫醇等硫醇系；乙醯苯胺、乙醯胺等醯胺系； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺等內醯胺系；琥珀醯亞胺、順丁烯二醯亞胺等醯亞胺系；乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟等肟(oxime)系；二苯基苯胺、苯胺、伸乙亞胺等胺系等封閉化劑。

至於前述三聚氰胺樹脂，可舉例如二羥甲基三聚氰胺、三羥甲基三聚氰胺等羥甲基三聚氰胺；此等羥甲基三聚氰胺的烷基醚化物或縮合物；羥甲基三聚氰胺的烷基醚化物之縮合物等。

本發明的塗料組成物及塗佈劑中，可添加著色顏料或體質顏料、光亮性顏料。

在前述著色顏料上，可舉例如氧化鈦、鋅白、碳黑、鉬紅、普魯士藍、鈷藍、偶氮顏料、酞菁顏料、喹吡啶酮

(quinacridone)顏料、異吡啉顏料、還原(threne)系顏料、芘顏料等。此等顏料可單獨使用，也可併用數種。尤其作為著色顏料，宜使用氧化鈦及／或碳黑。

在前述體質顏料上，可舉例如黏土、高嶺土、硫酸鋇、碳酸鋇、碳酸鈣、滑石、氧化矽、鋁白等。此等顏料可單獨使用，也可併用數種。尤其作為體質顏料，宜使用硫酸鋇及／或滑石，並以使用硫酸鋇較佳。

在前述光亮性顏料上，例如可使用鋁、銅、鋅、黃銅、鎳、氧化鋁、雲母、經氧化鈦或氧化鐵被覆的氧化鋁、經氧化鈦或氧化鐵被覆的雲母等。

本發明的塗料組成物及塗佈劑中，可因應需要而含有增稠劑、硬化觸媒、紫外線吸收劑、光安定劑、消泡劑、可塑劑、表面調整劑、防止沉澱劑等一般的塗料用添加劑。此等添加劑可單獨使用，也可併用數種。

本發明的塗料組成物及塗佈劑之製造方法，並無特別的限制，可使用已周知的製造方法。一般，塗料組成物及塗佈劑係藉由將前述水性聚脲烷樹脂分散體與上述的各種添加劑混合後，加入水系介質，再調整成因應塗裝方法之黏度而製得。

至於塗料組成物的被塗裝材質或塗佈劑的被塗佈材質，可舉出金屬、塑膠、無機物、木材等。

至於塗料組成物的塗裝方法或塗佈劑的塗佈方法，可舉出貝爾(Bell)塗裝、噴霧塗裝、輥塗裝、淋式塗裝、浸漬塗裝等。

[實施例]

其次，舉出實施例及比較例，以更詳細的說明本發明。

[實施例 1]

(水性聚脲烷樹脂分散體之製造)

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，一邊導入氮氣一邊饋入宇部興產股份有限公司製造的 ETERNACOLL(註冊商標)「UM-90(3/1)」(以 1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇及碳酸酯為原料而製成的聚碳酸酯二醇，莫耳質量：915g/mol，羥基價：122.5mgKOH/g)136.3g(0.149 莫耳)、NMP(N-甲基-2-吡咯啉酮)117.7 g。然後於 70°C 中攪拌。接著，加入氫化 MDI 130.8g(0.499 莫耳)，於 80°C 中攪拌 1.5 小時。接著，加入二羥甲基丙酸 20.6g(0.154 莫耳)、作為觸媒的二月桂酸二丁錫 0.3g，於 90°C 中反應 5 小時後製得預聚物(此時的預聚物中之羧基含量為 2.45 重量%、羥基當量數為 259)。脲烷化反應結束後，將反應混合物冷卻至 70°C，再於其中加入三乙基胺 14.8g(0.146 莫耳)、Laromer LR8863(BASF 製造，自由基聚合性化合物)38.1g，混合後，製作成水分散前的預聚物。將此混合物加到強力攪拌下的水 428.4g 中。接著加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液 46.6g(0.140 莫耳)進行鏈伸長反應後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 2]

在實施例 1 中所合成的水性聚脲烷樹脂分散體中，加入聚合起始劑(IRGACURE819, Ciba Specialty Chemicals

公司製造)2 重量% / 固形份，充分攪拌後獲得塗佈劑。將該塗佈劑塗佈在玻璃板上，以 60°C 乾燥 30 分鐘後，使其通過 80W 金屬鹵化物燈之下方(燈高 10cm、運送速度 2.2mm / 分鐘，照射一次，紫外線照射量為 1,300mJ / cm²)，使塗佈面硬化後，獲得 27 μm 的被覆膜。

[比較例 1]

在具備攪拌機、溫度計之內容積為 1L 的玻璃製之可分離式燒瓶中，加入宇部興產股份有限公司製造的 ETERNACOLL(註冊商標)「UH-100」(以 1,6-己二醇及碳酸酯為原料而製成的聚碳酸酯二醇，莫耳質量：1,000g / mol，羥基價：112.2mgKOH / g)300g(0.300 莫耳)、N-甲基吡咯啉酮 257 g，於 60°C 的浴溫中攪拌後，接著，在該溫度中，加入住化 Bayer Urethane 公司的 Desmodur W(註冊商標)(4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷)259.47g(0.989 莫耳)後，一邊攪拌時一邊昇溫至 90°C，於該溫度中攪拌 90 分鐘(內溫 80°C 至 85°C)。接著，加入二羥甲基丙酸 40.2g(0.300 莫耳)、二月桂酸二丁錫 0.69g，一邊昇溫至 95°C 時一邊攪拌(內溫 90°C 至 95°C)。3 小時後，將其冷卻至 80°C，加入三乙基胺 30.3g(0.299 莫耳)進行中和後，獲得聚脲烷預聚物。

將此聚脲烷預聚物溶液緩緩加入水中，使其分散，在此分散液中緩緩加入濃度 35% 的 2-甲基戊烷-1,5-二胺水溶液 122.88g(0.370 莫耳)，進行鏈伸長反應後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

[比較例 2]

將比較例 1 中所合成的水性聚脲烷樹脂分散體直接塗佈在玻璃板上，以 60°C 乾燥 30 分鐘後，於 120°C 中煅燒 3 小時後，獲得 50 μm 的被覆膜。

(硬度的評估)

以鐘擺(pendulum)硬度進行實施例 2 及比較例 2 中所作成的塗膜之硬度評估。結果如表中所示。

[表 1]

	實施例 2	比較例 2
鐘擺硬度(秒)	261	168

本發明的聚脲烷樹脂水系分散體，在水系介質中的分散性優異，且塗佈、乾燥後所得的塗膜之強度優異。同時，因具有耐水解性、耐久性、耐熱性、耐摩擦性，尤其是硬度優異，故可使用作為塗佈劑、塗料組成物的原料。同時，根據本發明的製造方法，即可有效率的製造具有前述特性之聚脲烷樹脂水系分散體。

[實施例 3]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.6g)與異佛酮二異氰酸酯(336g)，在 N-乙基吡咯

啉酮(315g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.27 重量%。將反應混合物冷卻至 80 °C 後，於其中加入三乙基胺(47.1g)，並混合之。將反應混合物(191g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)之混合溶液(重量比 1:1, 57.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(375g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.3g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 3 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 4]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.4g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)，在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.23 重量%。將反應混合物冷卻至 80 °C 後，於其中加入三乙基胺(47.2g)，並混合之。將反應混合物(210g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及聚丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA，丙二醇部位的分子量約為 400)之混

合溶液(重量比 1:1, 34.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(352g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(35.5g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 4 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 PPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 144。

[實施例 5]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(1/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 914；羥基價：123mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=1:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，75.1g)、2,2-二羥甲基丙酸(13.4g)與異佛酮二異氰酸酯(72.9g)在 N-乙基吡咯啉酮(67.1g)中，於二月桂酸二丁錫(0.1g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 4.84 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(9.9g)，並混合之。將反應混合物(189g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)之混合溶液(重量比 1:1, 55.2g)混合後，加到強力攪拌下的水(373g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.8g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 5 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 6]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.4g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.24 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.3g)，並混合之。將反應混合物(195g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)的混合溶液(重量比 1：1，57.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(386g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(33.0g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 6 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 DPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 109。

[實施例 7]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉

酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(180g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 53.1g)混合後，加到強力攪拌下的水(352g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.20g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 7 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 8]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.4g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.24 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.3g)，並混合之。將反應混合物(180g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及丁二醇二丙烯酸酯(BGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 52.5g)混合後，

加到強力攪拌下的水(357g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.3g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 8 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 BGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 99。

[實施例 9]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(170g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的混合溶液(重量比 1：1，50.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(331g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(29.0g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 9 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 HDDA 的混合物)之丙烯酸當量為 105。

[實施例 10]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇 = 3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(184g)、與三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)及 Laromer8863 (BASF 製)的混合溶液(重量比 1：1，53.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(363g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(31.4g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 10 的自由基聚合性化合物(TPGDA 與 Laromer8863D 的混合物)之丙烯酸當量為 146。

[實施例 11]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇 = 3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉

酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(179g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:5, 53.0g)混合後，加到強力攪拌下的水(355g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.8g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 11 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 138。

[實施例 12]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.6g)與異佛酮二異氰酸酯(336g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.27 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.1g)，並混合之。將反應混合物(191g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)的混合溶液(重量比 1:5, 57.3g)混合

後，加到強力攪拌下的水(375g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.4g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 12 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 NPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 105。

[實施例 13]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇 = 3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(185g)、與季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1：5，52.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(362g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.4g)後，即得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 13 的自由基聚合性化合物(PETA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 143。

[實施例 14]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 NEP(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(189g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及聚丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA，丙二醇部位的分子量約為 700)的混合溶液(重量比 1：1，55.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(377g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.2g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 14 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 PPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 159。

[比較例 3]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，161g)、2,2-二羥甲基丙酸(29.1g)與異佛酮二異氰酸酯(157g)在 N-乙基吡咯啉

酮(151g)中，於二月桂酸二丁錫(0.3g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.28 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(21.9g)，並混合之。將反應混合物(236g)加到強力攪拌下的水(306g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(40.0g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 15]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇 = 3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，161g)、2,2-二羥甲基丙酸(29.1g)與異佛酮二異氰酸酯(157g)在 N-乙基吡咯啉酮(151g)中，於二月桂酸二丁錫(0.3g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.28 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(21.9g)，並混合之。將反應混合物(210g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1：1，7.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(283g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(35.9g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 15 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的

混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 16]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，60.1g)、2,2-二羥甲基丙酸(8.1g)與異佛酮二異氰酸酯(57.7g)在 N-乙基吡咯啉酮(53.5g)中，於二月桂酸二丁錫(0.1g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 4.94 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(8.1g)，並混合之。將反應混合物(174g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 51.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(349g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(28.6g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 16 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 17]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙

酸(62.6g)與異佛酮二異氰酸酯(336g)在 N-乙基吡咯啉酮(315g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.27 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，於其中加入三乙基胺(47.1g)，並混合之。將反應混合物(191g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 347g)混合後，加到強力攪拌下的水(1,053g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.2g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 17 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

[實施例 18]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產股份有限公司製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，165g)、2,2-二羥甲基丙酸(29.5g)與異佛酮二異氰酸酯(160g)在 N-乙基吡咯啉酮(151g)中，於二月桂酸二丁錫(0.3g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3 小時。之後，每次加入 0.5g 的 2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚與 4-甲氧基苯酚。再加入丙烯酸羥乙酯(HEMA, 82.3g)，加熱 10 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 0.24 重量%。在反應混合物中加

入三乙基胺(22.1g)，並混合之。獲得預聚物。將反應混合物(550g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 161g)混合後，加到強力攪拌下的水(1,140g)中，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

實施例 18 的自由基聚合性化合物(TMPTA 與 TPGDA 的混合物)之丙烯酸當量為 119。

(硬度之評估)

測定膜之鉛筆硬度及鐘擺硬度，以評估其硬度。

[製作鐘擺硬度與鉛筆硬度的試料]

在前述實施例 3 至 18、比較例 3 的各水性聚脲烷樹脂分散體中，加入 2 重量% / 固形份的聚合起始劑(IRGACURE500, Ciba Specialty Chemicals 公司製造)後，充分攪拌後獲得塗佈劑。將該塗佈劑均勻塗佈在玻璃板上，使其乾燥後的膜厚大約成為 $20\ \mu\text{m}$ 。接著，將其於 $60\ ^\circ\text{C}$ 中乾燥 30 分鐘後，獲得塗膜(紫外線照射前)。將所得的塗膜提供進行鐘擺硬度測定的評估之後，使其通過 80W 金屬鹵化物燈之下方(照射一次，紫外線照射量為 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)。將所得的聚脲烷樹脂塗膜提供進行鉛筆硬度測定及鐘擺硬度測定之評估。

[鉛筆硬度之測定]

測定鉛筆硬度以評估耐刮性。

以遵照 JIS K 5600-5-4 的方法，在前述所得的玻璃板與聚脲烷樹脂塗膜之積層體，測定樹脂塗膜的鉛筆硬度。

[鐘擺硬度]

在前述所得的玻璃板與聚脲烷樹脂塗膜之積層體，利用鐘擺式硬度計(BYK-Gardner GmbH 公司製造，鐘擺硬度試驗機)，測定振幅衰減時間，測定樹脂塗膜的鉛筆硬度。振幅衰減時間越大時，表示其硬度越大。

(揮發成分殘留率)

測定作成聚脲烷樹脂膜時的重量，以評估揮發成分的殘留率。

[揮發成分殘留率之評估]

將前述實施例 3 至 18、比較例 3 的各水性聚脲烷樹脂分散體均勻塗佈在玻璃板上，使其乾燥後的膜厚大約成為 $20\ \mu\text{m}$ 。測定塗佈後的水性聚脲烷樹脂分散體之重量。接著，在以 60°C 乾燥 30 分鐘之後，測定所得的水性聚脲烷樹脂分散體之重量，由水性聚脲烷樹脂分散體的固形份濃度，應用下式計算出塗膜中的揮發成分殘留量。

揮發成分重量的計算式：

$$(\text{揮發成分重量}) = (\text{乾燥後的膜之重量}) - (\text{塗佈後的水性聚脲烷樹脂分散體之重量}) \times (\text{固形份濃度}(\%) / 100)$$

揮發成分殘留率之計算式：

$$(\text{揮發成分殘留率}) = [(\text{揮發成分重量}) / (\text{乾燥後的膜之重量})] \times 100$$

[表 2]

	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
UM90(3/1) (重量份)	43	43	—	43	43	43
UM90(1/1) (重量份)	—	—	43	—	—	—
UH100 (重量份)	—	—	—	—	—	—
DMPA (重量份)	8	8	8	8	8	8
IPDI (重量份)	41	41	41	41	41	41
MPMD (重量份)	8	8	8	8	8	8
自由基聚合性化合物 (重量份)	41	22	40	41	40	40
自由基聚合性化合物 (重量%)	29	18	29	29	29	29
自由基聚合性化合物	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ PPGDA	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ DPGDA	TMPTA/ TEGDA	TMPTA/ BGDA
自由基聚合性化合物 (比例)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
貯存安定性 (外觀)	○	○	○	○	○	○
揮發成分殘留率 (%)	3	8	0	3	3	3
表乾	○	○	○	○	○	○
鐘擺硬度 (照射前、s)	121	86	76	85	88	88
鐘擺硬度 (照射後、s)	366	342	362	362	367	367
鉛筆硬度	H	F	H	H	H	H

103年11月25日修正
劃線頁(本)第 099124276 號專利申請案
103 年 11 月 25 日修正替換頁

[表 3]

	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
UM90(3/1) (重量份)	43	43	43	43	43	43
UM90(1/1) (重量份)	—	—	—	—	—	—
UH100 (重量份)	—	—	—	—	—	—
DMPA (重量份)	8	8	8	8	8	8
IPDI (重量份)	41	41	41	41	41	41
MPMD (重量份)	8	8	8	8	8	8
自由基聚合性化合物 (重量份)	41	41	40	41	39	40
自由基聚合性化合物 (重量%)	29	29	29	29	28	29
自由基聚合性化合物	TMPTA/ HDDA	Laromer/ TPGDA	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ NPGDA	PETA/ TPGDA	TMPTA/ PPGDA
自由基聚合性化合物 (比例)	1/1	1/1	1/5	1/5	1/5	1/1
貯存安定性 (外觀)	○	○	○	○	○	○
揮發成分殘留率 (%)	3	3	3	3	3	3
表乾	○	○	○	○	○	○
鐘擺硬度 (照射前、s)	75	54	75	182	76	41
鐘擺硬度 (照射後、s)	365	347	358	379	360	246
鉛筆硬度	H	H	F	H	F	H

[表 4]

	比較例 3	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
UM90(3/1) (重量份)	43	43	—	43	38
UM90(1/1) (重量份)	—	—	—	—	—
UH100 (重量份)	—	—	44	—	—
DMPA (重量份)	8	8	6	8	7
IPDI (重量份)	41	41	40	41	37
MPMD (重量份)	8	8	8	8	—
自由基聚合性化合物 (重量份)	0	5	41	248	36
自由基聚合性化合物 (重量%)	0	5	29	71	26
自由基聚合性化合物	—	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ TPGDA	TMPTA/ TPGDA
自由基聚合性化合物 (比例)	—	1/1	1/1	1/1	1/1
貯存安定性 (外觀)	○	○	○	×	○
揮發成分殘留率 (%)	25	22	2	1	1
表乾	○	○	○	×	×
鐘擺硬度 (照射前、s)	146	147	65	—	23
鐘擺硬度 (照射後、s)	—	252	323	—	333
鉛筆硬度	<6B	B	B	2H	H

表中的重量份，是表示以脲烷樹脂中的全固形份為 100 重量份時各化合物之重量份。

表中的重量%，是表示以樹脂中的全固形份為 100%

時各化合物之重量%。

表中的貯存安定性，是觀察製造後一星期內的外觀變化。評估標準如下述。

○：無變化。

x：可觀察到凝聚物。

表中的表乾是用手指觸摸以 60°C 乾燥 30 分鐘後的塗膜。評估標準如下述。

○：無變化。

x：殘留手指或指紋的痕跡。

表中的鉛筆硬度「<6B」，是表示鉛筆硬度為 6B 以下，使用 6B 的鉛筆也會造成傷痕。

如表 2 至 4 中所示，相對於不含自由基聚合性化合物的比較例 3，實施例 3 至 18 的鉛筆硬度較優異。尤其使用主鏈上具有脂環結構的聚碳酸酯多元醇且自由基聚合性化合物為 10 至 50 重量%之實施例 3 至 14、實施例 18 的鉛筆硬度優異，其中實施例 3 至 14 的揮發成分殘留率低，表乾優異。

[實施例 19]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，60.1g)、2,2-二羥甲基丙酸(8.1g)與異佛酮二異氰酸酯(57.7g)在 N-乙基吡咯啉酮(53.5g)中，於二月桂酸二丁錫(0.1g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C

加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 4.94 重量 %。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺 (8.1g)，並混合之。將反應混合物 (174g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 及三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 的混合溶液 (重量比 1:1, 51.8g) 混合後，加到強力攪拌下的水 (349g) 中。接著，加入 35 重量 % 的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液 (28.6g) 後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 20]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH200 (宇部興產製造；數平均分子量 1,993；羥基價：56.3mgKOH/g；由 1,6-己二醇的多元醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，450g)、2,2-二羥甲基丙酸 (66.7g) 與異佛酮二異氰酸酯 (289g) 在 N-乙基吡咯啉酮 (199g) 中，於二月桂酸二丁錫 (0.7g) 的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 4.76 重量 %。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺 (101g)，並混合之。將反應混合物 (185g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 及三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 的混合溶液 (重量比 1:3, 60.5g) 混合後，加到強力攪拌下的水 (457g) 中。接著，加入 35 重量 % 的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液 (28.3g) 後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 21]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL

(註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(179g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:5, 53.0g)混合後，加到強力攪拌下的水(355g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.8g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 22]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.6g)與異佛酮二異氰酸酯(336g)在 N-乙基吡咯啉酮(315g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.27 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，

在其中加入三乙基胺(47.1g)，並混合之。將反應混合物(191g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 57.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(375g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.3g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 23]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.4g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.24 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.3g)，並混合之。將反應混合物(195g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 57.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(386g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(33.0g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 24]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL

(註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(180g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 53.1g)混合後，加到強力攪拌下的水(352g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.2g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 25]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.4g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.24 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，

在其中加入三乙基胺(47.3g)，並混合之。將反應混合物(180g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及丁二醇二丙烯酸酯(BGDA)的混合溶液(重量比 1:1, 52.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(357g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.3g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 26]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(170g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的混合溶液(重量比 1:1, 50.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(331g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(29.0g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 27]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL

(註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.6g)與異佛酮二異氰酸酯(336g)在 N-乙基吡咯啉酮(315g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.27 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.1g)，並混合之。將反應混合物(191g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)的混合溶液(重量比 1:5, 57.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(375g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.4g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 28]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3：1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，

在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(185g)、與季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1 : 5, 52.8g)混合後，加到強力攪拌下的水(362g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.4g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 29]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，360g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(327g)在 N-乙基吡咯啉酮(186g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.57 重量%。在反應混合物中加入三乙基胺(46.9g)，並混合之。將反應混合物(157g)、與 Laromer 8863(BASF 製)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1 : 1, 81.1g)混合後，加到強力攪拌下的水(438g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(29.4g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 30]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得

的聚碳酸酯二醇，360g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(327g)在 N-乙基吡咯啉酮(186g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.57 重量%。在反應混合物加入三乙基胺(46.9g)，並混合之。將反應混合物(166g)、與 Laromer 8863(BASF 製)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:3, 84.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(463g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.9g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 31]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH200(宇部興產製造；數平均分子量 1,993；羥基價：56.3mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，450g)、2,2-二羥甲基丙酸(66.7g)與異佛酮二異氰酸酯(289g)在 N-乙基吡咯啉酮(199g)中，於二月桂酸二丁錫(0.7g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 4.76 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(101g)，並混合之。將反應混合物(168g)、與 Laromer 8863(BASF 製)及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)的混合溶液(重量比 1:5, 56.1g)混合後，加到強力攪拌下的水(411g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(25.6g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 32]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(183g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及聚丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA，丙二醇部位的分子量約為 400)的混合溶液(重量比 1:1,54.0g)混合後，加到強力攪拌下的水(356g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(31.1g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 33]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環

境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(189g)、與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及聚丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA，丙二醇部位的分子量約為 700)的混合溶液(重量比 1:1, 55.3g)混合後，加到強力攪拌下的水(377g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(32.2g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 34]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UM90(3/1)(宇部興產製造；數平均分子量 916；羥基價：122mgKOH/g；由多元醇成分為 1,4-環己烷二甲醇：1,6-己二醇=3:1 莫耳比的多元醇混合物與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，350g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(335g)在 N-乙基吡咯啉酮(317g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80 至 90°C 加熱 3.5 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.19 重量%。將反應混合物冷卻至 80°C 後，在其中加入三乙基胺(47.0g)，並混合之。將反應混合物(184g)、與三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)及 Laromer 8863 (BASF 製)的混合溶液(重量比 1:1, 53.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(363g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(31.4g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 35]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，360g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(327g)在 N-乙基吡咯啉酮(186g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.57 重量%。在反應混合物中加入三乙基胺(46.9g)，並混合之。獲得預聚物。將反應混合物(159g)與 Laromer 8863(BASF 製，81.5g)混合後，加到強力攪拌下的水(447g)中。接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.0g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

[實施例 36]

在具備攪拌機與加熱器的反應裝置中，將 ETERNACOLL (註冊商標)UH100(宇部興產製造；數平均分子量 1,004；羥基價：112mgKOH/g；由 1,6-己二醇與碳酸酯反應而得的聚碳酸酯二醇，360g)、2,2-二羥甲基丙酸(62.5g)與異佛酮二異氰酸酯(327g)在 N-乙基吡咯啉酮(186g)中，於二月桂酸二丁錫(0.6g)的存在下，於氮氣環境下，以 80°C 加熱 4 小時。脲烷化反應結束時的 NCO 基含量為 5.57 重量%。在反應混合物中加入三乙基胺(46.9g)，並混合之。獲得預聚物。將反應混合物(166g)與三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA，81.7g)混合後，加到強力攪拌下的水(450g)中。

接著，加入 35 重量%的 2-甲基-1,5-戊二胺水溶液(30.0g)後，獲得水性聚脲烷樹脂分散體。

(硬度之評估)

測定膜之鐘擺硬度，以評估其硬度。

[製作鐘擺硬度的試料]

在前述實施例 19 至 36 的各水性聚脲烷樹脂分散體中，加入 2 重量% / 固形份的聚合起始劑(IRGACURE 500, Ciba Specialty Chemicals 公司製)後，充分攪拌後獲得塗佈劑。將該塗佈劑均勻塗佈在玻璃板上，使其在乾燥後的膜厚大約成為 $20\ \mu\text{m}$ 。接著，將其於 60°C 中乾燥 30 分鐘後，獲得塗膜(紫外線照射前)。將所得的塗膜提供以進行鐘擺硬度測定的評估之後，使其通過 80W 金屬鹵化物燈之下方(照射一次，紫外線照射量為 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)。將所得的聚脲烷樹脂塗膜提供進行鐘擺硬度測定之評估。

[鐘擺硬度]

針對前述所得的玻璃板與聚脲烷樹脂塗膜之積層體，利用鐘擺式硬度計(BYK-Gardner GmbH 公司製造，鐘擺硬度試驗機)，測定振幅衰減時間。振幅衰減時間越大時，表示其硬度越大。

[表 5]

	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28
UH100	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UH200	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—
UM(3/1)	—	—	43	43	43	43	43	43	43	43
IPDI	42	33	41	41	41	41	41	41	41	41
DMPA	6	8	8	8	8	8	8	8	8	8
MPMD	8	7	8	8	8	8	8	8	8	8
TPGDA	20	31	33	20	—	—	—	—	—	32
DPGDA	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
TEGDA	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—
BGDA	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
HGDA	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
NPGDA	—	—	—	—	—	—	—	—	33	—
PPGDA-400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PPDGA-700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TMPA	20	11	7	20	20	20	20	20	7	—
Laromer	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PETA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7
2 官能： 3(4)官能	1:1	3:1	5:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	5:1	5:1
照射前鐘擺硬度	65	60	75	121	85	88	88	75	182	76
照射後鐘擺硬度	323	240	358	366	362	367	367	365	379	360

[表 6]

	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36
UH100	44	44	—	—	—	—	43	44
UH200	—	—	52	—	—	—	—	—
UM(3/1)	—	—	—	43	43	43	—	—
IPDI	40	40	33	41	41	41	41	40
DMPA	8	8	8	8	8	8	8	8
MPMD	8	8	7	8	8	8	8	8
TPGDA	31	46	35	—	—	20	—	60
DPGDA	—	—	—	—	—	—	—	—
TEGDA	—	—	—	—	—	—	—	—
BGDA	—	—	—	—	—	—	—	—
HGDA	—	—	—	—	—	—	—	—
NPGDA	—	—	—	—	—	—	—	—
PPGDA-400	—	—	—	20	—	—	—	—
PPDGA-700	—	—	—	—	20	—	—	—
TMPTA	—	—	—	20	20	—	—	—
Laromer	31	15	8	—	—	20	62	—
PETA	—	—	—	—	—	—	—	—
2 官能： 3(4)官能	1 : 1	3 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	0 : 1	1 : 0
照射前鐘擺硬度	46	45	60	67	41	54	39	45
照射後鐘擺硬度	274	257	189	318	246	347	202	256

表 5 及表 6 中的重量份，是表示以脲烷樹脂(不包括 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物及 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物)中的全固形份為 100 重量份時，各化合物的重量份。

表 5 及表 6 中的 2 官能：3(4)官能，是表示 2 官能丙烯酸酯與 3(4)官能丙烯酸酯之重量比。

如表 5 及表 6 中所示，實施例 19 至 36 中各自的照射前後之塗膜硬度良好，尤其由比較實施例 29 與實施例 35 至 36 可知，併用 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物與 3 官能以

上的(甲基)丙烯酸酯化合物時，可獲得優異的結果。

(產業上之可利用性)

本發明的水性聚脲烷樹脂分散體，可廣泛利用作為塗料或塗佈劑的原料等。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種水性聚脲烷樹脂分散體，係至少含有聚脲烷樹脂與
自由基聚合性化合物(C)，

前述聚脲烷樹脂為使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含
酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多
元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應後，視情況再與鏈伸長
劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂，

前述自由基聚合性化合物(C)係含有 2 官能(甲基)
丙烯酸酯化合物(C1)與 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯
化合物(C2)，

前述 2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C1)與前述 3
官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(C2)的比例係以重
量比計為 5 : 95 至 95 : 5。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之水性聚脲烷樹脂分散
體，其中，聚碳酸酯多元醇(a)係含有主鏈具有脂環結
構的聚碳酸酯多元醇(a1)。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之水性聚脲烷樹脂分散
體，其中，聚碳酸酯多元醇(a)的脂環結構含有率為 20
至 65 重量%。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之水性聚脲烷
樹脂分散體，其中，自由基聚合性化合物(C)的含量為
前述水性聚脲烷樹脂分散體的全固形份 100 重量%中
的 10 至 50 重量%。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之水性聚脲烷

- 樹脂分散體，其中，實質上不含保護膠體、乳化劑、界面活性劑。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之水性聚脲烷樹脂分散體，其中，聚脲烷樹脂係使至少聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得不具有可進行自由基性聚合的不飽和基之聚脲烷預聚物後，再與鏈伸長劑(B)反應而得的聚脲烷樹脂。
 7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之水性聚脲烷樹脂分散體，其中，含有光聚合起始劑。
 8. 一種塗料組成物，係含有申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之水性聚脲烷樹脂分散體。
 9. 一種塗佈劑組成物，係含有申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之水性聚脲烷樹脂分散體。
 10. 一種申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之水性聚脲烷樹脂分散體之製造方法，係包括下述步驟：

使聚碳酸酯多元醇(a)、含酸性基的多元醇(b)、視情況而定的(a)及(b)以外的多元醇(c)、與多異氰酸酯(d)反應而獲得聚脲烷預聚物(A)的步驟($\alpha 1$)，

中和前述聚脲烷預聚物(A)之酸性基的步驟(β)，

使前述聚脲烷預聚物(A)與自由基聚合性化合物(C)分散於水系介質中的步驟(γ)，及

使前述聚脲烷預聚物(A)、與對前述聚脲烷預聚物(A)的異氰酸基具有反應性之鏈伸長劑(B)反應而獲得

水性聚脲烷樹脂的步驟(δ)。