



(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 I565730 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：104106297

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : *C08G71/04 (2006.01)* *C08G18/42 (2006.01)*
C08G18/32 (2006.01) *C08G18/68 (2006.01)*
C08G18/12 (2006.01) *C08L75/04 (2006.01)*
C09J11/08 (2006.01) *C09D7/12 (2006.01)*

(30)優先權：2014/02/28 美國 61/946,016
 2014/04/30 美國 61/986,170

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

(72)發明人：克蘭 傑佛瑞 A KLANG, JEFFREY A. (US)；盧 瑾 LU, JIN (US)；維帕拉 印
 篤 VAPPALA, INDU (US)；何 宇虹 HE, YUHONG (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 2006/0089453A1

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

由可再生資源所製造之可固化水性聚胺基甲酸酯分散液

CURABLE AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS MADE FROM RENEWABLE
 RESOURCES

(57)摘要

一種可固化水性聚胺基甲酸酯分散液，其係藉由反應多元醇 a) 組份與過量的多異氰酸酯 b) 以形成一聚胺基甲酸酯預聚物，該者係在鏈延長之前以一鏈延長劑 c) 中和並分散，以形成該最終的聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液。該多元醇 a) 組份包含：a1) 至少一種非離子型多元醇，a2) 帶有至少一離子性或潛在離子性基團 (包含酸基或其鹽) 之至少一種多元醇，與 a3) 至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇。該多元醇組份含有來自可再生資源的碳原子。一種用於製成該可固化水性聚胺基甲酸酯分散液的方法，該水性聚胺基甲酸酯分散液之用途，經固化之聚胺基甲酸酯亦揭露的。

A curable aqueous polyurethane dispersion is formed by reacting a polyol a) component with a polyisocyanate b) in excess to form a polyurethane pre-polymer which is neutralized and dispersed before chain extending with a chain extender c) to form the final polyurethane polymer aqueous dispersion. The polyol a) component comprises a1) at least one non-ionic polyol, a2) at least one polyol bearing at least one ionic or potentially ionic group comprising an acid group or salt thereof and a3) at least one ethylenically unsaturated monoalcohol or polyol. The polyol component contains carbon atoms from renewable resources. A method for making the curable aqueous polyurethane dispersion, uses of the aqueous polyurethane dispersion, cured polyurethanes are also disclosed.

指定代表圖：

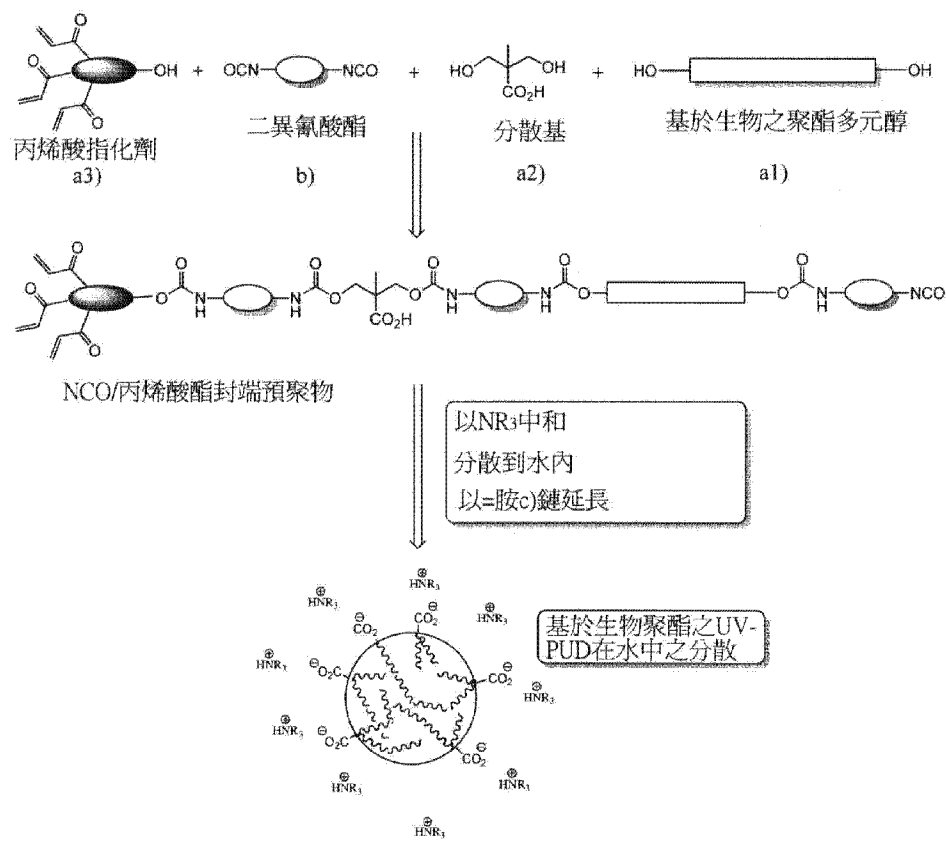
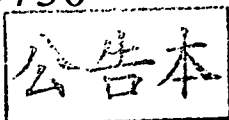


圖1



發明摘要

C08G71/04(2006.01)
C08G18/42(2006.01)
C08G18/32(2006.01)
C08G18/68(2006.01)
C08G18/12(2006.01)
C08L75/04(2006.01)
C09J11/08(2006.01)
C09D7/12(2006.01)

※ 申請案號：104106297

※ 申請日：104.2.26

※ IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

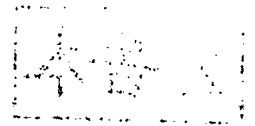
由可再生資源所製造之可固化水性聚胺基甲酸酯分散液
CURABLE AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS MADE
FROM RENEWABLE RESOURCES

【中文】

一種可固化水性聚胺基甲酸酯分散液，其係藉由反應多元醇a)組份與過量的多異氰酸酯b)以形成一聚胺基甲酸酯預聚物，該者係在鏈延長之前以一鏈延長劑c)中和並分散，以形成該最終的聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液。該多元醇a)組份包含：a1)至少一種非離子型多元醇，a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇，與a3)至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇。該多元醇組份含有來自可再生資源的碳原子。一種用於製成該可固化水性聚胺基甲酸酯分散液的方法，該水性聚胺基甲酸酯分散液之用途，經固化之聚胺基甲酸酯亦揭露的。

【英文】

A curable aqueous polyurethane dispersion is formed by reacting a polyol a) component with a polyisocyanate b) in excess to form a polyurethane pre-polymer which is neutralized and dispersed before chain extending with a chain extender c) to form the final polyurethane polymer aqueous dispersion. The polyol a) component comprises a1) at least one non-ionic polyol, a2) at least one polyol bearing at least one ionic or potentially ionic group comprising an acid group or salt thereof and a3) at least one ethylenically unsaturated monoalcohol or polyol. The polyol component contains carbon atoms from renewable resources. A method for making the curable aqueous polyurethane dispersion, uses of the aqueous polyurethane dispersion, cured polyurethanes are also disclosed.



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

由可再生資源所製造之可固化水性聚胺基甲酸酯分散液

CURABLE AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

MADE FROM RENEWABLE RESOURCES

【技術領域】

發明領域

[0001] 本發明關於從可再生資源製成可固化聚胺基甲酸酯水性分散液。更具體地，本發明有關從基於1,4:3,6-二去水己糖醇之多元醇製成可固化聚胺基甲酸酯水性分散液。

【先前技術】

發明背景

[0002] 聚胺基甲酸酯分散液在工業中發現許多用途。舉例而言，聚胺基甲酸酯分散液可能使用以塗覆木材、塑料、金屬、玻璃、纖維、紡織品、皮革、石頭、混凝土、陶瓷或複合物及其它基材，以提供對機械、化學及/或環境影響之保護。聚胺基甲酸酯分散液亦可能用於黏著劑、密封劑、油墨及其它應用，包括化妝品應用。

[0003] 聚胺基甲酸酯分散液典型地係藉由首先形成一聚胺基甲酸酯預聚物而製造，該預聚物包含末端基團，諸如異氰酸酯(NCO)基團，其可以進行隨後的鏈延長反應。該聚胺基甲酸酯預聚物或簡單預聚物一般係藉由反應過量的異氰酸酯與多元醇以形成該異氰酸酯封端的預聚物而形

成。

[0004] 該多元醇典型地提供聚胺基甲酸酯韌性與可撓性。已經嘗試使用可再生資源，諸如，舉例而言植物油，但此種嘗試已引致缺乏在許多應用中所欲的機械硬度與耐化學性之柔軟聚胺基甲酸酯。

[0005] 已經嘗試使用利用異山梨醇的聚胺基甲酸酯分散液。歸因於其結構，異山梨醇導致聚胺基甲酸酯的脆性。

[0006] Chang等人(“Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings”, Progress in Organic Coatings 76 (2013), 1024-1031)揭露從一植物油亞麻籽油製成的一UV可固化聚胺基甲酸酯分散液。

[0007] Xia 等人 (“Soybean Oil-Isosorbide-Based Waterborne Polyurethane-Urea Dispersions”, ChemSusChem 2011, 4, 386-391)揭露從大豆油衍生物與異山梨醇製成之一常規的聚胺基甲酸酯分散液。該異山梨醇係使用作為一單體性鏈延長劑而非作為該多元醇之部分。由Xia等人揭露之該聚胺基甲酸酯分散液係非UV可固化的。

[0008] WO 2011/047369揭露使用環氧化或部分環氧化三酸甘油酯，諸如環氧化大豆油所製成的一種聚胺基甲酸酯分散液。

[0009] 美國專利案第8,106,148號揭露併入異山梨醇、用於粉末塗料用途之聚酯多元醇。該聚酯多元醇包括非可再生成份，諸如鄰苯二甲酸酯，以達到所欲的性質。美國專利案第8,106,148號沒有揭露UV可固化組成物。

[0010] WO 2011/098272揭露聚胺基甲酸酯分散液其基於可再生二異氰酸酯者，包括基於異山梨醇的二異氰酸酯。WO 2011/098272沒有揭露UV可固化的聚胺基甲酸酯分散液。

[0011] 美國專利申請公開案第2005/0143549號揭露從聚酯多元醇形成的聚胺基甲酸酯期。該聚酯聚合物係從二聚物脂肪酸及/或二聚物脂肪酸二醇形成，且可能額外地從諸如異山梨醇之1,4,3,6-二去水己糖醇形成。該聚胺基甲酸酯係使用作為一熱熔黏著劑。

[0012] 所以，對於基於可再生資源之聚胺基甲酸酯分散液其提供具有所欲機械強度與耐化學性，且非柔軟或脆性的一種聚胺基甲酸酯係有需要的。

【發明內容】

發明概要

[0013] 本發明有關可固化聚胺基甲酸酯水性分散液及製造此種聚胺基甲酸酯水性分散液的方法。

[0014] 本發明之一層面有關製造一可固化聚胺基甲酸酯水性分散液的方法，其包含：

- i) 將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及a3)至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇的至少一多元醇組份a)與b)至少一多異氰酸酯反應，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該

至少一種多元醇組份a)包含，特別是在該非離子型多元醇a1)中，來自可再生資源的碳原子，較佳地該多元醇a1)係衍自1,4:3,6-二去水己糖醇

- ii) 以一中和劑中和該多元醇a2)至少部分的酸基團，較佳地完全的，並攪拌以獲得一聚胺基甲酸酯預聚物水性分散液；且
- iii) 藉由與一異氰酸酯-反應性鏈延長劑反應，鏈延長步驟ii)該預聚物。

[0015] 本發明亦涵蓋一聚胺基甲酸酯預聚物之水性分散液，該者可以在如上文界定該方法之步驟ii)結束時獲得。

[0016] 本發明之另一層面有關一種可固化聚胺基甲酸酯，其中該可固化聚胺基甲酸酯係藉由將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及a3)至少一種烯屬不飽和單醇及/或多元醇的a)至少一多元醇組份與b)至少一多異氰酸酯反應而形成，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該至少一種多元醇組份a)包含，特別是在該非離子型多元醇a1)中，來自可再生資源的碳原子，其中該多元醇a2)之酸基係於酸性形式，或在至少部分中和形式中，且較佳地在中和形式(完全中和形式)中，且該反應係藉由與一異氰酸酯-反應性鏈延長劑在一第二步驟中的鏈延長反應而繼續。

[0017] 本發明亦有關可固化水性組成物其包含根據本發明如上文所界定作為可固化黏合劑之至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液。

[0018] 本發明亦有關本發明該水性聚胺基甲酸酯分散液在塗料中的用途，特別是油漆、清漆、油墨，或在黏著劑、密封劑與界面改質劑中之用途，以及從於此描述該水性聚胺基甲酸酯分散液所得(或製成)的固化聚胺基甲酸酯。

【圖式簡單說明】

[0019] 圖1係為使用基於生物多元醇形成一UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液之一合成製程的示意圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0020] 本揭露內容之一層面有關一可固化的聚胺基甲酸酯水性分散液，其係藉由反應至少一種多元醇組份與至少一種多異氰酸酯而形成，其中該至少一種多元醇組份包含來自可再生資源，亦界定為一生物多元醇或生物來源多元醇，的碳原子。此種生物多元醇較佳地具有 ^{14}C 重量含量，使得該 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率大於 0.1×10^{-12} 。

[0021] 如於此所使用，詞組“源自可再生資源的碳原子”意指衍自、起源自、或製自於天然可再生資源，諸如，舉例而言，生物質或基於植物來源，的碳原子。

[0022] 根據至少一實施例，一聚胺基甲酸酯預聚物可能藉由反應至少一種多元醇組份a)與至少一種聚異氰酸酯b)

而形成，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份的羥(OH)基數目係過量的，且其中該至少一種多元醇組份a)包含源自可再生資源(或係為如上文所界定之一生物多元醇)的碳原子。

[0023] 如於此所使用的，術語“預聚物”意指包含一或多個異氰酸酯末端基團之烯屬不飽和化合物。該預聚物可能與含有能夠與該預聚物反應，例如，在一鏈延長反應中，之官能基(意即，異氰酸酯-反應性基團)的其它單體、寡聚物或化合物反應。

[0024] 在至少一實施例中，該多元醇組份a)包含a1)一非離子型多元醇、a2)帶有至少一源自酸的離子性基團之至少一種多元醇、及a3)至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇。

[0025] 於是，本發明之第一主題有關一可固化聚胺基甲酸酯水性分散液，其中該可固化聚胺基甲酸酯係藉由下者形成：

- i) 將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及a3)至少一種烯屬不飽和單醇及/或多元醇的a)至少一多元醇組份與b)至少一多異氰酸酯反應，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該至少一種多元醇組份a)包含，特別是在該非離子型多元醇a1)中，來自可再生資源的碳原子，較佳地該多元醇a1)係衍自1,4:3,6-二去水己糖醇，伴隨該多元醇a2)之

酸基係於酸性形式，或在至少部分中和形式中，較佳地在中和形式(完全中和形式)中，且該反應係繼續

- ii) 與一異氰酸酯-反應性鏈延長劑在一第二步驟中的鏈延長反應。

[0026] 根據至少一實施例，該非離子型多元醇a1)係藉由在一縮合聚合反應中反應1,4:3,6-二去水己糖醇與其它可再生二醇或二元酸或更高官能羧酸，或藉由使用1,4:3,6-二去水己糖醇作為丙交酯開環聚合作用之一引發劑而形成的。

[0027] 該1,4:3,6-二去水己糖醇可能選自由異山梨醇、異甘露醇(isomannide)及異艾杜醇(isoidide)所組成之該群組，且特別地，該1,4:3,6-二去水己糖醇為異山梨醇。

[0028] 根據至少一實施例，該非離子型多元醇係藉由在一多縮合聚合(polycondensation polymerization)反應中反應1,4:3,6-二去水己糖醇與至少一二元酸或更高官能羧酸，及可擇地至少一種其它的二醇及/或多元醇，所形成。該詞組“二醇及/或多元醇”，如在本發明中意謂二醇及/或更高官能的多元醇，後者意謂具有至少3之官能性。該二醇係不同於1,4:3,6-二去水己糖醇。如於此所使用，該詞組“更高官能羧酸”意指具有至少3之酸官能性的羧酸。較佳地，該二醇及/或多元醇係可再生起源，且所以其係為一種生物多元醇。更佳地，該二元酸或更高官能羧酸亦為可再生起源。

[0029] 在至少一實施例中，該非離子性多元醇可能藉由一縮合聚合反應1,4:3,6-二去水己糖醇與至少一種其它二醇

或多元醇及至少一二元酸或更高官能羧酸而形成。其它二醇之例子包括，但不限於，1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-及1,6-二羥甲基環己烷、C₃₆-二聚體二醇、羥基三甲基乙醯基羥基三甲基乙酸酯(hydroxypivaloyl hydroxyl pivalate)及上述之乙氧化及/或丙氧化衍生物。適合的三-及更高羥基官能組份包括：甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、季戊四醇、二甘油、二-三羥甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、及上述之乙氧化及/或丙氧化衍生物。

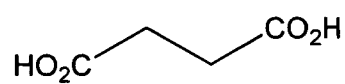
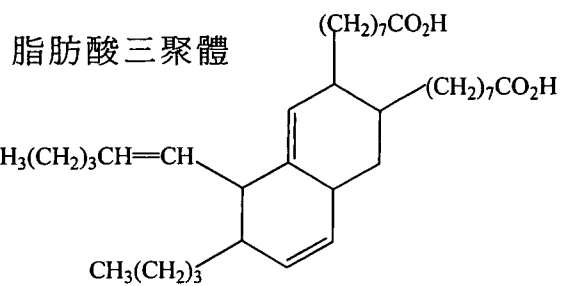
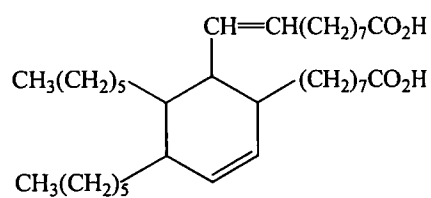
[0030] 在至少一實施例中，該非離子性多元醇a1)係藉由反應1,4:3,6-二去水己糖醇與至少一種二元酸或更高官能羧酸而形成。根據至少一實施例，該二元酸或更高官能羧酸係選自於丙二酸、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、戊二酸、檸檬酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、十二烷二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、C₃₆-二聚體脂肪酸、C₅₄-三聚體脂肪酸(三酸)、偏苯三酸、均苯四酸、及上述之酸酐衍生物。

[0031] 根據至少一實施例，該非離子性多元醇a1)係使用1,4:3,6-二去水己糖醇作為丙交酯開環聚合作用中的一羥基官能引發劑分子而形成。丙交酯係為乳酸的環狀二酯。能夠進行開環聚合作用的其它單體，諸如內酯，亦可以使

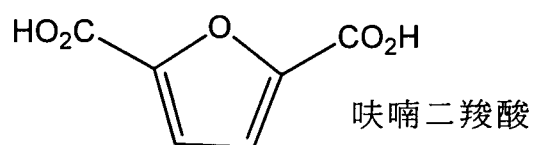
用以製成共聚性多元醇。於是，根據一特定實施例，該至少一種非離子型多元醇a1)包含或係為藉由反應1,4:3,6-二去水己糖醇與一羥基官能單羧酸或藉由反應1,4:3,6-二去水己糖醇，特別是在與內酯，較佳地己內酯，的一開環聚合中作為一引發劑分子，所形成之一多元醇。適合的內酯包括 α,α -二甲基- β -丙內酯、 λ -丁內酯及 ϵ -己內酯，且 ϵ -己內酯為較佳的內酯。

[0032] 根據至少一實施例，1,4:3,6-二去水己糖醇在該多元醇組份中的數量可能使用於控制該所得到之聚胺基甲酸酯的玻璃轉化溫度(Tg)與硬度。舉例而言，該多元醇a)，特別是多元醇a1)可能含有從約10 wt%至約75 wt%的1,4:3,6-二去水己糖醇。該聚胺基甲酸酯的性質亦可能藉由使用一或多種不含有1,4:3,6-二去水己糖醇的其它多元醇與含有1,4:3,6-二去水己糖醇的多元醇組合而控制的。

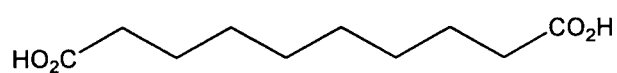
[0033] 根據至少一實施例，其它的可再生來源化合物可能代替或除了1,4:3,6-二去水己糖醇之外使用的。舉例而言，該非離子型多元醇a1)可能為一聚酯多元醇，且包含(或可能衍自於)多元酸與多元醇之可再生型，諸如不飽和脂肪酸、C₃₆與C₅₄二聚體及三聚體產物與呋喃衍生物，諸如2,5-呋喃二羧酸。這些及其它得自可再生資源的示範性多元醇與多元酸或環狀酯係於下文顯示。



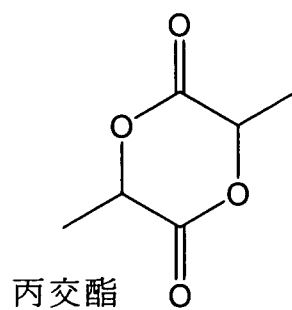
琥珀酸



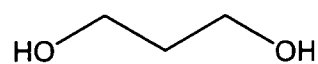
呋喃二羧酸



癸二酸



丙交酯



1,3-丙二醇

[0034] 該至少一種多元醇組份a)亦包含a2)帶有至少一

離子性或潛在離子基團，特別是包含酸基或其鹽，之至少一種多元醇。該酸基可能選自於羧基(-CO₂H)、磺酸基(-SO₃H)、磺醯基(-SO₂H)、磷醯基(-PO₃H₂)及磷醯基(-PO₂H)。根據至少一實施例，該至少一種多元醇a2)之酸基係選自於羧基、磺酸基或磺醯基，且較佳係為羧基。含酸基之多元醇a2)的例子包括，但不限於，2-羧基-1,3-丙二醇、2-磺基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-羧基己二醇、3-甲基-3-羧基己二醇、4-甲基-4-羧基己二醇、2-乙基-2-羧基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-羧基丁二醇、二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、2-磺基-1,4-丁二醇、2,5-二甲基-3-磺基-2,5-己二醇、2-胺基乙磺酸、N-(1,1-二甲基-2-羥乙基)-3-胺基-2-羥基丙磺酸、2-胺基乙胺基乙磺酸及上述之鹽類。

[0035] 該至少一種多元醇組份進一步包含a3)至少一種烯屬不飽和a3.1)單醇及/或a3.2)多元醇。較佳地，該單醇a3.1)或多元醇a3.2)可能帶有1至5個，較佳地2至5個烯屬不飽和基團，更佳地，每分子(甲基)丙烯酸酯基團。較佳地，該多元醇a3.2)之OH官能性可能從2至5變化，且較佳地該烯屬不飽和多元醇a3.2)係為一種烯屬不飽和二醇。

[0036] 根據a3.1)界定之該等單醇的確引入末端烯屬不飽和，而二醇引入橫向不飽和，而更高官能多元醇創造分枝結構其在該聚胺基甲酸酯主鏈骨架(橫或側向不飽和)與嫁接分枝(橫向不飽和，但在嫁接的聚胺基甲酸酯分枝上)兩者上具不飽和。根據一具體實施例，該多元醇組份a3)係為單醇a3.1)與多元醇a3.2)之一混合物。根據至少一實施例，

該至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇包含單醇或二醇。烯屬不飽和單醇a3.1)或多元醇a3.2)之例子包括，但不限於，聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及其它含羥基的(甲基)丙烯酸酯。作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯的例子，我們可能列舉但不限於單醇：羥基烷基(甲基)丙烯酸酯伴隨烷基為可能烷氧化的C₂至C₄，或具有一游離羥基的多官能(甲基)丙烯酸酯，如可被烷氧化的三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、可被烷氧化的雙三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、可被烷氧化的季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。作為a3.2)含羥基之多元醇(甲基)丙烯酸酯的適合例子，我們可能列舉：三羥甲基單(甲基)丙烯酸酯(二醇)、三羥甲基二(甲基)丙烯酸酯(二醇)、雙三羥甲基(甲基)丙烯酸酯(三醇)、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯(二醇)、季戊四醇單(甲基)丙烯酸酯(三醇)、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(二醇)、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯(四醇)、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(三醇)、上述所有係潛在地經烷氧化。烷氧化單元可能為乙氧基及/或丙氧基及/或四亞甲氧基(tetramethylenoxy)，伴隨至少一烷氧基單元被OH，較佳地1至10，更佳地1至6個烷氧基單元被OH。

[0037] 在至少一實施例中，該至少一種多元醇a)組份包含源自可再生資源的碳原子。舉例而言，該可再生資源碳原子可能由該非離子型多元醇a1)、含酸基多元醇a2)及/或烯屬不飽和單醇或多元醇a3)所提供。在至少一實施例中，該可再生資源碳原子可能由該非離子型多元醇a1)及/或烯

屬不飽和單醇或多元醇a3)提供。根據至少一較佳實施例，該非離子性多元醇a1)包含可再生資源碳原子。

[0038] 使用天然及可再生起源的碳基起始材料可以憑藉在該最終產物之組成物中參與的碳原子之同位素比率而偵測。這是因為，不像化石材料產生的物質，可再生起始材料構成的物質包含 ^{14}C 。從生物體(動物或植物)汲取的所有碳樣品實際上係為3種同位素的混合物： ^{12}C (佔 $\sim 98.892\%$)、 ^{13}C ($\sim 1.108\%$)及 ^{14}C ($1.2 \times 10^{-10}\%$)。生物體組織之 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率係一致於大氣。在環境中， ^{14}C 存在兩種主要形式：在無機形式中，例如，二氧化碳氣體(CO_2)，及在有機形式中，例如，併入有機分子中的碳。在活的生物體中， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率係保持代謝恆定地，因為碳持續地與環境交換。由於 ^{14}C 的比例在大氣中基本上為恆定的，其在生物體中係相同的，只要它是活的，因為它吸收 ^{14}C 如同它吸收 ^{12}C 。該平均的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率係等於 1.2×10^{-12} 。 ^{12}C 為穩定的，也就是說，在一給定樣品中， ^{12}C 原子的數量係隨時間恆定。 ^{14}C 而言，係為放射性的，且生物的每一克碳，包含足夠的 ^{14}C 同位素以給予每分鐘13.6蛻變。該半衰期(或時間段) $T_{1/2}$ ，有關於 ^{14}C 的蛻變常數，係為5730年。歸因於此段時間， ^{14}C 含量在從該天然可再生材料之萃取到最終產物製造的實踐中係視為恆定。

[0039] 在至少一實施例中，本揭露內容之該至少一種多元醇組份a)具有 ^{14}C 重量含量，使得 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率大於 0.1×10^{-12} 。根據至少一實施例，該至少一種多元醇組份a)具

有¹⁴C重量含量，使得¹⁴C/¹²C比率大於且較佳地大於 0.2×10^{-12} 、大於 0.4×10^{-12} 、大於 0.6×10^{-12} 、大於 0.8×10^{-12} 或大於 1.0×10^{-12} 。

[0040] 目前，至少存在兩種不同的技術用於測量樣品的¹⁴C含量：

- 藉由液相閃爍光譜法 (liquid scintillation spectrometry)；或
- 藉由質譜法，其中，樣品係還原成石墨或氣態CO₂並在一質譜儀中分析。此技術使用一加速器與一質譜儀以從¹²C離子分離¹⁴C離子並因此測定該兩種同位素的比率。

[0041] 用於測量一物質¹⁴C含量的所有這些方法係於標準ASTM D 6866(特別是D6866-06)及標準ASTM D 7026(特別是7026-04)中清楚地描述。較佳採用的測量方法係為於標準ASTM D 6866-06(加速器質譜儀)中所描述的質譜法。

[0042] 作為如上文界定之醇組份a3)的環氧(甲基)丙烯酸酯之例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其等之混合物與環氧丙基醚或酯的反應產物。該環氧丙基醚或酯可以具有脂族、脂環族或芳族結構，且含有從兩個至高達約6個的環氧官能基。二環氧官能物質係為較佳的。環氧丙基醚可以從一羥基官能前驅物與諸如表氯醇之一環氧化合物製備。在上文節中列出的許多羥基官能組份係適合用於製備脂族環氧丙基醚。針對脂族環氧丙基醚前驅物之具體例子包括：1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-與1,6-

二羥甲基環己烷、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(伸丁二醇)、三羥甲基丙烷、季戊四醇、甘油及山梨糖醇。針對芳族環氧丙基醚前驅物的具體例子包括：雙酚A、雙酚F與間苯二酚。

[0043] 適合的環氧(甲基)丙烯酸酯亦可以包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其等之混合物與天然油脂及其組份脂肪酸，諸如大豆、亞麻籽、蓖麻油、油菜籽、紅花、橄欖、松油及哪些熟習該項技藝者將知悉者，之環氧化衍生物的反應產物。

[0044] 適合的聚醚(甲基)丙烯酸酯之例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其等之混合物與聚醚多元醇之酯。適合的聚醚多元醇可以為含有醚鍵與末端羥基的線性或分枝物質。聚醚多元醇可以藉由諸如四氫呋喃或伸烷基氧化物之環醚與一引發劑分子的開環聚合作用而製備。適合的引發劑分子包括水、醇(包括多元醇)及胺類。適合的胺類之例子包括：乙二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、二伸乙基三胺及諸如乙醇胺與二乙醇胺的羥基胺。適合的伸烷基氧化物之例子包括：環氧乙烷、環氧丙烷，環氧丁烷、表氯醇與環氧丙醇。該聚醚(甲基)丙烯酸酯可以個別地或組合使用。

[0045] 聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之例子包括下文描述之二-或多異氰酸酯與上文節中描述為聚酯-、環氧-或聚醚(甲基)丙烯酸酯，或與下文緊接描述為含單體性羥基的(甲基)丙烯酸酯的異氰酸酯-反應性烯屬不飽和組份之加成聚合產物。

[0046] 含有單體性羥基之(甲基)丙烯酸酯的例子為具簡單二醇、三醇、四醇或多元醇的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或混合酯，其中該酯化過程係實行，使得殘餘羥基保留在該最終產物中。例子包括下列各者之(甲基)丙烯酸酯：1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-與1,6-二羥甲基環己烷、甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、季戊四醇、二甘油、二-三羥甲基丙烷、二-季戊四醇及山梨糖醇。該含單體羥基之(甲基)丙烯酸酯可以個別地或在混合物中使用。

[0047] 根據至少一實施例，該多異氰酸酯b)包含至少兩個異氰酸酯官能基。在至少一實施例中，該聚異氰酸酯b)可能包含具有兩個異氰酸酯官能基之一二異氰酸酯，諸如，一脂族二異氰酸酯(諸如異佛爾酮二異氰酸酯)。在其它實施例中，該多異氰酸酯可能包含數個異氰酸酯基，諸如三或四個或更多的異氰酸酯基團。

[0048] 可能包含該多異氰酸酯之化合物的非限制性例子包括，二-或多異氰酸酯，諸如每分子具至少兩個異氰酸酯官能基的脂族、芳族與脂環族結構。適合的多異氰酸酯b)組份之例子包括：異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,3,3-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二環己甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4-或2,6-甲苯二異氰

酸酯及其異構體混合物、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、及其各自的二聚體或三聚體衍生物與其等之混合物。該多異氰酸酯亦可能藉由脲甲酸酯基團改質。

[0049] 藉由創造異氰脲酸酯(尤其在二異氰酸酯三聚體中)或縮二脲結構(尤其是在二異氰酸酯二聚體中)所形成的多異氰酸酯亦適合作為異氰酸酯之混合物。具官能性3的多異氰酸酯b)可能為帶有三異氰脲環的異氰脲酸酯三異氰酸酯(isocyanurate triisocyanate)，其可能提供高的熱安定性性能。基於聚異氰酸酯的可再生資源，諸如那些描述於，舉例而言，在WO 2011/098272號案中於第2頁第12行至第6頁第10行，該者係併入於此以作為參考，亦可能根據本揭露內容使用。

[0050] 根據至少一實施例，一預聚物可能藉由反應上述該多元醇組份a)與該多異氰酸酯b)而形成。在至少一實施例中，該至少一種多異氰酸酯b)之異氰酸酯(NCO)基的數目相對於該至少一種多元醇組份a)之羥基(OH)的反應數目係過量的。

[0051] 在至少一實施例中，該多元醇a2)之酸基可以在分散之前或期間藉由加入鹼而中和成鹽形式。適合的鹼包括無機氫氧化物或碳酸鹽類與胺類及組合。在至少一較佳實施例中，該多元醇a2)之酸基係以一叔胺中和。

[0052] 本發明之該多元醇亦可能使用以形成聚胺基甲酸酯分散液，按照在2013年11月22日提申、標題為“無溶劑水性聚胺基甲酸酯分散液及製造無溶劑水性聚胺基甲酸酯

分散液的方法“之美國專利臨時申請案第61/907,434號、及與其同時提申、標題為“無溶劑水性聚胺基甲酸酯分散液及製造無溶劑水性聚胺基甲酸酯分散液的方法“之美國專利臨時申請案第61/986,165號中所揭露的方法，該二者係以其整體併入於此以作為參考。

[0053] 該聚胺基甲酸酯分散液亦可能使用額外的組份形成。

[0054] 根據至少一實施例，該至少一種多元醇a)與該至少一種多異氰酸酯b)可能在一可固化或反應性稀釋劑存在下反應，後者意謂能夠在該固化期間與該烯屬不飽和聚胺基甲酸酯共反應之一烯屬不飽和稀釋劑。該可固化或反應性稀釋劑係為至少一種烯屬不飽和單體或寡聚物，較佳地單體，其能與該可固化聚胺基甲酸酯兼容的(非滴狀分離(demixing))。該可固化稀釋劑，舉例而言，可能包含物質其具二或多個烯屬不飽和基團者，諸如，舉例而言，(甲基)丙烯酸酯基團。該可固化稀釋劑，其可以為單體性或寡聚性的，可以個別地或組合使用。特別的，這些反應性稀釋劑不應帶有異氰酸酯-反應性基團，諸如羥基或胺基。適合的單體性例子包括下列各者之(甲基)丙烯酸酯：1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-與1,6-二羥甲基環己烷、甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙

烷、季戊四醇、二甘油、二-三羥甲基丙烷、二-季戊四醇、山梨糖醇及上述之烷氧化衍生物。此種材料許多可從Sartomer以“SR”產品獲得的。該反應性稀釋劑幫助下降系統的最低薄膜形成溫度(MFFT)，促進顆粒聚結，且還有助於固化的塗料性質。於是，根據一特定選項，本發明該聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液進一步包含一可固化烯屬不飽和單體充當一可固化稀釋劑，且該稀釋劑係存在於如上文界定步驟i)之該反應中，有關於該預聚物的形成。實際上，該稀釋劑係使用作為步驟i)中之一反應稀釋劑，且在該可固化聚胺基甲酸酯聚合物之固化期間作為一反應性稀釋劑。

[0055] 寡聚性可固化稀釋劑包括如上所述聚酯-、聚醚-或胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，除了當使用作為一反應性稀釋劑時，該羥基係完全地(甲基)丙烯酸酯化。此種產品許多可從Sartomer以“CN”產品獲得的。

[0056] 在部分地中和，較佳地完全中和多元醇a2)之酸基後，在分散液中獲得之該聚胺基甲酸酯預聚物需要經受至與一鏈延長劑c)的鏈延長反應，以為了在根據本發明之該最終水性聚胺基甲酸酯聚合物分散液中形成該聚胺基甲酸酯聚合物。該鏈延長進一步提高該聚胺基甲酸酯預聚物的分子量，且/或變化或調整最終可固化聚胺基甲酸酯的性質。舉例而言，該鏈延長劑c)可能選擇，以改變/調整硬度、耐候性、可撓性或黏著性。該鏈延長劑c)可能選自於多元醇與多胺，諸如，舉例而言，二醇及二胺。在至少一較佳實施例中，該鏈延長劑c)係選自於多胺，且更佳地選自二

胺。

[0057] 該鏈延長劑可能包含二或多個與該聚胺基甲酸酯預聚物之異氰酸酯末端基團反應的官能基團。在至少一實施例中，該鏈延長劑包含兩個異氰酸酯反應性官能基團且作用以延長該聚胺基甲酸酯。在其它實施例中，該鏈延長劑可能包含三或更多個官能基團，且作用以延長該聚胺基甲酸酯鏈，並提高該鏈之分枝而沒有任何交聯兩者。在至少一實施例中，包含二個官能基團與三或更多個官能基團的鏈延長劑之混合物可能被使用。假如總體數目平均官能性(遍及組份 $a + b + \text{鏈延長劑}$)係高於2，然後分枝發生。本發明之該可固化聚胺基甲酸酯可能具有一線性或分枝結構，而沒有任何交聯結構存在於該可固化聚胺基甲酸酯聚合物，在其水性分散與鏈延長之前或之後任一的。假如總體數目平均官能性係高於2，熟習該項技藝者知道如何防止任何交聯反應。一般地，一反應物至另一者的加入係漸進地實施，且該反應物的比例(NCO基團對NCO基反應性基團之比率)與這些基團的轉換係如此控制，以爲了滿足如"Macromolecules, vol. 9, pp199-221 (1976)"中所揭露的Macosko-Mille關係。此種關係係有關於在A與B之當量 r_c 及該限制轉換 x_g (藉由交聯的凝膠化限制)對分別反應物A與B之平均數目官能性 f_A 與 f_B 的臨界比率，伴隨A係爲對應於多元醇a)而B對應於多異氰酸酯b)之反應劑，因爲它考慮該預聚物形成反應，而在聚胺基甲酸酯延伸反應的事例中，A可能對應於該鏈延長劑c)而B對應於該NCO預聚物，伴隨該

必須被滿足的Macosko-Miller關係係界定如下：

$$r_c * x_g^2 = 1 / [(f_B-1)*(f_A-1)]$$

[0058] 在至少一實施例中，用於形成該聚胺基甲酸酯分散液或預聚物的反應混合物可能亦包含一催化劑及/或其它添加劑，諸如，舉例而言，抑制劑、填料、安定劑、光引發劑、顏料……等等。外部界面活性劑係非必要的，且僅可擇地使用。

[0059] 根據本揭露內容至少一實施例，該聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液係為一種輻射可固化或過氧化物可固化的水性聚胺基甲酸酯分散液。在至少一實施例中，該聚胺基甲酸酯分散液可能藉由曝露於光化輻射而固化。根據至少一實施例，該聚胺基甲酸酯分散液係藉由曝露於紫外光而固化。

[0060] 本發明之第二個主題有關製造根據本發明如上界定之該可固化聚胺基甲酸酯水性分散液的方法，該方法包含下列步驟：

- i) 將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及a3)至少一種烯屬不飽和單醇或多元醇的至少一多元醇組份a)與b)至少一多異氰酸酯反應，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該至少一種多元醇組份a)包含，特別是在該非離子型多元醇a1)中，來自可再生資源的碳原子，較佳地該多元醇

- a1)係衍自1,4:3,6-二去水己糖醇
- ii) 以一中和劑中和該多元醇a2)至少部分的酸基團，較佳地完全的，並攪拌(分散)以獲得一聚胺基甲酸酯預聚物水性分散液；且
- iii) 藉由與一異氰酸酯-反應性鏈延長劑反應，鏈延長步驟ii)該預聚物。

[0061] 由本發明所涵蓋之另一主題係為藉由上文剛剛所界定之該方法所獲得的該聚胺基甲酸酯預聚物水性分散液，該方法包含上文剛剛所界定之步驟i)與ii)，且該預聚物係於步驟ii)結束，在步驟iii)鏈延長之前獲得的。

[0062] 本發明確實亦涵蓋一可固化水性組成物，其包含作為可固化黏合劑之根據本發明於此上文所界定的，或根據本發明藉由於此上文所界定之製造方法所獲得的至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液。更特別地，該可固化組成物係選自於可固化塗料，特別是油漆、清漆、油墨組成物，或選自黏著劑、密封劑或化妝品組成物。

[0063] 本發明之另一主題有關本發明該水性聚胺基甲酸酯聚合物分散液在塗料中的用途，特別在油漆、清漆及油墨，或在黏著劑、在密封劑及在化妝品中。

[0064] 最後，本發明涵蓋一經固化聚胺基甲酸酯的成品，其係從根據本發明所界定之一水性聚胺基甲酸酯分散液之固化而產生的，更特別的，該經固化聚胺基甲酸酯係使用作為一塗料，較佳地一油漆、清漆及油墨，或使用作為黏著劑、作為密封劑或作為化妝品。

[0065] 根據至少一實施例，本揭露內容之該聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液可能在塗料中使用，特別是塗覆物體，諸如舉例而言，木材、金屬、塑料、陶瓷、複合物體、玻璃、纖維、紡織品、皮革、石材、混凝土及其它材料。該物體可能塗覆以該聚胺基甲酸酯分散液，其隨後在薄膜形成後固化。

[0066] 本揭露內容之該聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液可能使用以形成塗料，特別是油漆、清漆、油墨，其提供保護免受機械、化學及/或環境影響。在其它實施例中，該聚胺基甲酸酯分散液可能使用作為一黏著劑、密封劑、界面改質劑、表面塗料與化妝品。

[0067] 在至少一實施例中，本揭露內容之該聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液可能使用作為一可固化黏合劑，以形成一幅射可固化或過氧化物可固化水性組成物。

[0068] 本揭露內容之該聚胺基甲酸酯分散液亦可能使用於黏著劑、密封劑、油墨及其它應用，諸如提供表面紋理或觸覺效果。

[0069] 從本揭露內容聚胺基甲酸酯分散液形成之該聚胺基甲酸酯塗料可能使用以提供耐劃傷、耐磨蝕與耐磨損；紫外線保護；耐腐蝕；表面外觀，諸如光澤或平坦外觀；耐化學與耐污性；耐水解性；阻燃性；抗微生物活性；導電或絕緣；對氣體之屏障或滲透性；附著力；觸覺效果，諸如柔軟的手感；易清潔及防指紋。該所產生之聚胺基甲酸酯塗料之性質可能藉由變化存在於上述該聚胺基甲酸酯

分散上述液內之組份數量而控制。

例子

例子1

[0070] 一種聚酯多元醇係使用下列程序製成的：1,3-丙二醇(177 g)、異山梨醇(681 g)、琥珀酸(551 g)，該三者均衍自可再生來源，連同甲苯(388 g)及在水中的70%甲磺酸(17 g)係裝填至配有一側臂用於收集釋出水的一反應容器。該混合物係加熱至112°C達21小時，此時水的產生基本上已停止。在藉由真空蒸餾移除甲苯後，該最終聚酯產物係為一種黏性液體，具有200 mg KOH/g之一羥基數。

例子2

[0071] 一種聚酯多元醇係自異山梨醇(98 g)及d,l-丙交酯(240 g)製備，藉由在辛酸亞錫催化劑存在下加熱至120°C達數小時。該最終聚酯產物係為一種黏性液體，具有211 mg KOH/g之一羥基數

例子3-UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液(UV-PUD)之製備

[0072] 適合用於聚胺基甲酸酯製備的一反應容器係裝填二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(OH值= 163 mg KOH/g, 206 g)、例子1之聚酯多元醇(388 g)、二羥甲基丙酸(113 g)、MeHQ(4.8 g)、二丁基錫二月桂酸酯(3.2 g)及乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR454, 1603 g)，且該混合物係加熱至50°C。異佛爾酮二異氰酸酯(888 g)係於30分鐘之間加入，同時將溫度提高至70°C。該反應係保持在70°C直至滴定之NCO%為常數，此時將溫度下降至55°C。三乙胺(85 g)

係加入，繼之劇烈攪拌、去離子水(4577g)。5分鐘後，溶解在去離子水(93g)中的乙二胺(92g)係加入，並繼續攪拌達另外2小時。在通經由一100微米過濾袋過濾之後，該最終分散液具有下列性質：w/w%固體= 42.0、25°C 下黏度= 6.1 mPa.s (6.1 cP)、平均粒徑= 114 nm及pH=7.23。

例子4-UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液(UV-PUD)之製備

[0073] 適合用於聚胺基甲酸酯製備的一反應容器係裝填二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(OH值= 163 mg KOH/g, 130 g)、例子1之聚酯多元醇(101 g)、聚(1,3-丙二醇)(200g)(杜邦產品,1000 MW)、二羥甲基丙酸(78 g)、MeHQ(3.3 g)、二丁基錫二月桂酸酯(2.2 g)及乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR454, 1110 g)，且該混合物係加熱至50°C。異佛爾酮二異氰酸酯(590 g)係於30分鐘之間加入，同時將溫度提高至70°C。該反應係保持在70°C直至滴定之NCO%為常數，此時將溫度下降至55°C。三乙胺(59 g)係加入，繼之劇烈攪拌、去離子水(3135g)。5分鐘後，溶解在去離子水(64g)中的乙二胺(58g)係加入，並繼續攪拌達另外2小時。在通經由一100微米過濾袋過濾之後，該最終分散液具有下列性質：w/w%固體= 41.3、25°C 下黏度= 10.2 mPa.s (10.2 cP)、平均粒徑= 126 nm及pH=7.2。

例子5-UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液(UV-PUD)之製備

[0074] 例子4之程序係遵循，但使用下列配方：二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(OH值= 163 mg KOH/g, 124 g)、例子1之聚酯多元醇(210 g)、聚(1,3-丙二醇)(140g)(杜邦產品,1000

MW)、二羥甲基丙酸(84g)、MeHQ(3.6 g)、二丁基錫二月桂酸酯(2.4 g)及乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR454, 1195 g)、異佛爾酮二異氰酸酯(631 g)、三乙胺(63 g)、去離子水(3408g)及乙二胺+水(68 g, 70 g)。在通經由一100微米過濾袋過濾之後，該最終分散液具有下列性質：w/w%固體= 41.1、25℃下黏度= 10.2 mPa.s (10.2 cP)、平均粒徑= 176 nm及pH=7.25。

例子6-UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液(UV-PUD)之製備

[0075] 適合用於聚胺基甲酸酯製備的一反應容器係裝填二羥甲基丙酸(85 g)、MeHQ(2.8 g)、二丁基錫二月桂酸酯(1.9 g)及乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR454, 1204 g)及異佛爾酮二異氰酸酯(572 g)，且該混合物係加熱至70℃，直至滴定之NCO%含量降低至約7.9%。二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(OH值= 163 mg KOH/g, 98 g)、例子2之聚酯多元醇(145 g)、聚(1,3-丙二醇)(298g)(杜邦產品,1000 MW)、MeHQ(3.6 g)及一額外的1.9 g二丁基錫二月桂酸酯然後係加入且該溫度係維持在70℃，直至恆定%NCO含量係實現。該溫度係降低至55℃，且三乙胺(64 g)係加入，繼之劇烈攪拌、去離子水(3359g)。5分鐘後，溶解在去離子水(120g)中的乙二胺(49g)係加入，並繼續攪拌達另外2小時。在通經由一100微米過濾袋過濾之後，該最終分散液具有下列性質：w/w%固體= 40.6、25℃下黏度= 12.6 mPa.s (12.6 cP)、平均粒徑= 118 nm及pH=7.79。

例子7-UV-可固化聚胺基甲酸酯分散液(UV-PUD)之製備

[0076] 適合用於聚胺基甲酸酯製備的一反應容器係裝填二羥甲基丙酸(115 g)、MeHQ(4.9 g)、二丁基錫二月桂酸酯(3.3 g)、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer SR454, 1633 g)及異佛爾酮二異氰酸酯(888 g)，且該混合物係加熱至70℃，直至滴定之NCO%含量降低至約8.9%。具OH值=163 mg KOH/g的丙烯酸酯化二-三羥甲基丙烷(179 g)、例子2之聚酯多元醇(220 g)、聚(1,3-丙二醇)(223g)(杜邦產品,1000 MW)然後係加入，且該溫度係維持在70℃，直至恆定%NCO含量係實現。該溫度係降低至55℃，且三乙胺(87 g)係加入，繼之劇烈攪、去離子水(4595g)。5分鐘後，溶解在去離子水(164g)中的乙二胺(94g)係加入，並繼續攪拌達另外2小時。在通經由一100微米過濾袋過濾之後，該最終分散液具有下列性質：w/w%固體= 41.1、25℃下黏度= 8.9 mPa.s (8.9 cP)、平均粒徑= 173 nm及pH=7.17。

例子8-例子UV-PUD之固化與測試

[0077] 針對固化與塗料性質測試，該等UV-PUD係併入至一簡單調配物內，該調配物以固體為基準，由63.5% UV-PUD(之後調整成35%固體)加上1%締合性增稠劑(associative thickener)、0.5%整平劑(leveling agent)及5% IRGACURE® 500光引發劑所組成。洩降(drawdown)係於Leneta片、玻璃板或鋁板上製成152.4μ(6密耳)的濕膜厚度，取決於要運行的試驗。為確保水完全從薄膜移除且不影響試驗，成果乾燥係於25℃進行達30分鐘及60℃達30分鐘(在25℃下乾燥10分鐘及在60℃10分鐘後進行的試驗對下文哪

些顯示類似的結果)。該乾燥薄膜係藉由在15.24 m/min(50 fpm :每分鐘英呎)運行通經由具兩個汞燈泡之一Inpro UV 固化單元以410 mJ/cm² UVA能量固化。

[0078] 該等固化薄膜之試驗結果係顯示於表1中。

表1：UV-PUD固化塗料性質

	柯尼希 硬度	著色等 級*	塔伯磨 蝕*	抗拉強度 MPa (kPsi)	抗拉伸長 (%)	模數 MPa (kPsi)
例子3之 UV-PUD	118	2	3	太脆		
例子4之 UV-PUD	98	3	2	30.61 (4.40)	4.5	930.8 (135.0)
例子5之 UV-PUD	118	3	3	太脆		
例子6之 UV-PUD	106	2	2	26.89 (3.90)	6.3	661.9 (96.0)
例子7之 UV-PUD	125	3	3	太脆		

*1 =最佳，5 =最差。著色試驗係使用使用芥末、番茄醬、咖啡、橄欖油及乙醇遵循KCMA程序進行。塔伯磨蝕係藉由以一CS17輪子在1kg負荷下每200個循環之重量損失進行1000個循環而測量。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種可固化聚胺基甲酸酯聚合物水性分散液，其中該可固化聚胺基甲酸酯係由下列形成：
 - i) 將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及 a3)至少一種烯屬不飽和單醇及/或多元醇的 a)至少一多元醇組份與 b)至少一多異氰酸酯反應，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份 a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該至少一種多元醇組份 a)包含，特別是在該非離子型多元醇 a1)中，來自可再生資源的碳原子，伴隨該多元醇 a2)之酸基係於酸性形式，或在至少部分中和形式中，且該反應係繼續
 - ii) 與一與異氰酸酯-反應性鏈延長劑在一第二步驟中的鏈延長反應。
2. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該多元醇 a1)係衍自1,4:3,6-二去水己糖醇。
3. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該至少一種非離子型多元醇a1)包含或係為藉由在一多縮合聚合(polycondensation polymerization)反應中反應1,4:3,6-二去水己糖醇與至少一二元酸或更高官能羧酸，及可擇地至少一種其它的二醇或多元醇，所形成的一多元醇。
4. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該至少一

第 104106297 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.8.2

種非離子型多元醇a1)包含或係為藉由在一縮合聚合反應中反應1,4:3,6-二去水己糖醇與至少一種其它的二醇或多元醇及至少一二元酸或更高官能羧酸所形成的一多元醇。

5. 如請求項3或4之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該二醇係選自由下列所組成之該群組：1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-及1,6-二羥甲基環己烷、C₃₆-二聚體二醇、羥基三甲基乙醯基羥基三甲基乙酸酯(hydroxypivaloyl hydroxyl pivalate)及其乙氧化及/或丙氧化衍生物，且其中該多元醇係選自由下列所組成之該群組：甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、季戊四醇、二甘油、二-三羥甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、及其乙氧化及/或丙氧化衍生物。
6. 如請求項3或4之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該至少一種二元酸或更高官能羧酸係選自由下列所組成之該群組：丙二酸、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、戊二酸、檸檬酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、十二烷二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、C₃₆-二聚體脂肪酸、C₅₄-三聚體脂肪酸、偏苯三酸、均苯四酸、及其酸酐衍生物。
7. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該至少一

第 104106297 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.8.2

- 種非離子型多元醇a1)包含或係為藉由反應1,4:3,6-二去水己糖醇與一羥基官能單羧酸或藉由反應1,4:3,6-二去水己糖醇與一內酯所形成之一多元醇。
8. 如請求項7之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該內酯係為己內酯。
 9. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該非離子型多元醇a1)係藉由在一丙交酯之開環聚合作用中使用1,4:3,6-二去水己糖醇作為羥基官能引發劑分子而形成的。
 10. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該單醇或多元醇a3)係為一種異氰酸酯反應性烯屬不飽和單醇或多元醇，該者選自由下列所組成之該群組：聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及其它含有羥基的(甲基)丙烯酸酯。
 11. 如請求項2之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該1,4:3,6-二去水己糖醇係選自由異山梨醇、異甘露醇(isomannide)及異艾杜醇(isoidide)所組成之該群組。
 12. 如請求項11之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該1,4:3,6-二去水己糖醇係為異山梨醇。
 13. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中其進一步包含一可固化烯屬不飽和單體充當可固化的稀釋劑且存在於如請求項1所界定步驟i)之反應中。
 14. 如請求項1之水性聚胺基甲酸酯分散液，其中其係為一

第 104106297 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.8.2

種輻射可固化或過氧化物可固化的水性聚胺基甲酸酯分散液。

15. 如請求項1之可固化水性聚胺基甲酸酯分散液，其中該至少一種多元醇組份a)，具有 ^{14}C 之重量含量，使得 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率大於 0.1×10^{-12} 。
16. 如請求項15之可固化水性分散液，其中該至少一種多元醇組份a)係為多元醇a1)。
17. 一種製造如請求項1所界定之一可固化聚胺基甲酸酯水性分散液的方法，其中其包含下列步驟：
 - i) 將包含：a1)一種非離子型多元醇、a2)帶有至少一離子性或潛在離子性基團(包含酸基或其鹽)之至少一種多元醇、及 a3)至少一種烯屬不飽和單醇及/或多元醇的至少一多元醇 a)組份與至少一多異氰酸酯 b)反應，其中該至少一種多異氰酸酯的異氰酸酯(NCO)基數目相對於該至少一種多元醇組份 a)的羥(OH)基數目係過量的，其中該至少一種多元醇組份 a)包含來自可再生資源的碳原子，
 - ii) 以一中和劑中和該多元醇 a2)至少部分的酸基團，並攪拌以獲得一聚胺基甲酸酯預聚物水性分散液；且
 - iii) 藉由與一異氰酸酯-反應性鏈延長劑反應，鏈延長步驟 ii)該預聚物。
18. 如請求項17所界定之方法，其中其包含在步驟ii)完全中和該等酸基。
19. 一種聚胺基甲酸酯預聚物水性分散液，其可藉由如請求

第 104106297 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.8.2

- 項17中所界定、且包含步驟：i)與ii)之一方法獲得，在步驟ii)結束在步驟iii)鏈延長之前獲得的。
20. 一種可固化水性組成物，其中其包含如請求項1所界定或藉由如請求項17所界定之一方法所獲得之作爲可固化黏合劑的至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液。
21. 如請求項20之可固化組成物，其中其係選自可固化塗料或選自黏著劑、密封劑或化妝品組成物。
22. 如請求項21之可固化組成物，其中該塗料係選自油漆、清漆或油墨。
23. 一種固化的聚胺基甲酸酯，其中其係從如請求項1所界定或藉由如請求項17所界定之一方法所獲得之水性聚胺基甲酸酯分散液的固化而產生。
24. 如請求項23之固化的聚胺基甲酸酯，其中其係爲選自油漆、清漆及油墨的一種塗料，或其係爲一種黏著劑、密封劑或化妝品。

圖式

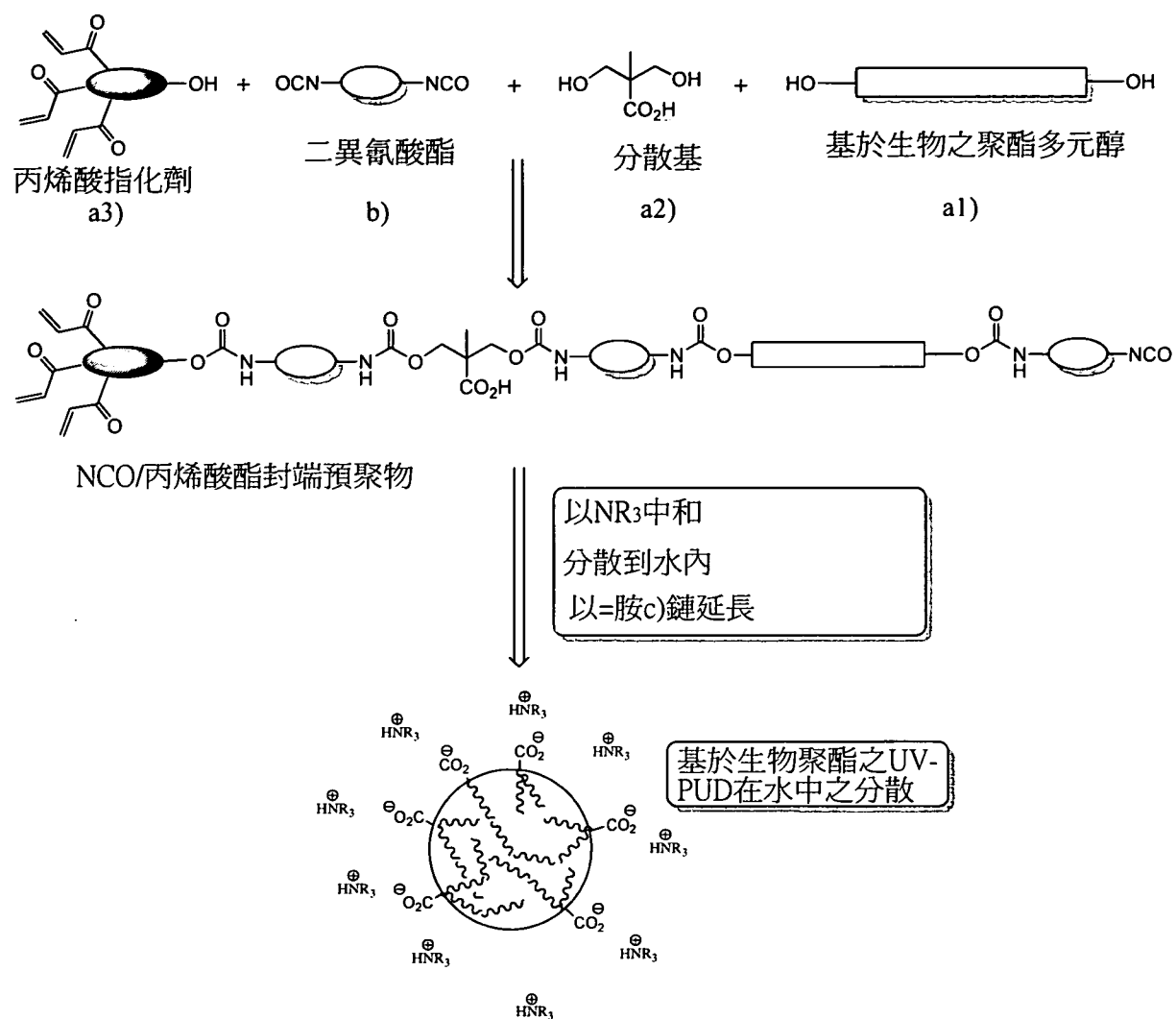


圖1