

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96136472

C09D123/10 (2006.01)

C09D133/08 (2006.01)

※申請日期： 96. 9. 28

※IPC 分類：C09D183/04 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

經改質丙烯酸寡聚物及含彼之抗污塗料

MODIFIED ACRYLIC OLIGOMER AND ANTI-FOULING COATING  
CONTAINING THE SAME

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長興化學工業股份有限公司

ETERNAL CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高英士

KAO, YING-SHIH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄市三民區建工路578號

NO. 578, CHIEN KUNG RD., KAOHSIUNG, TAIWAN, R.O.C.

國 籍：(中文/英文)

中華民國 R.O.C.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 王宏宇

WANG, HUNG-YU

2. 陳順涼

CHEN, SHUN-LIANG

3. 黃瑞村

HUANG, JUI-TSUN

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 R.O.C.

2. 中華民國 R.O.C.

3. 中華民國 R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出申請專利。

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種經改質丙烯酸寡聚物及由其所製得之塗料，尤指一種可輻射固化之抗污塗料。

### 【先前技術】

塗料廣泛應用於建築物、船舶、機械、電子產品、金屬製品及木製品等，主要目的為保護及美化物品。然而由於塗料在使用環境中，隨時可能遭受外界各種污染，如空氣中漂浮塵埃、帶油性煙霧、帶電不良導體、工業性酸雨等，若塗料之抗污性質不佳，則其裝飾效果將於短時間變差，使塗料失去原有色彩而變黑或黃化，損害其外觀或保護性能。

習知技術已有使用有機氟化聚合物於塗料產業上之應用，其原理為氟化聚合物之表面張力低，塗層與污染源或黏附物之間之黏附介面不牢，因而污染源不易附著。如聚四氟乙烯(PTFE)之低表面能性質已早為人所熟知。日本特開平6-345823公報即揭露一種以含羥基丙烯酸單體、氟烯單體及全氟乙烯基單體聚合而成之含氟共聚物樹脂，該樹脂再於室溫下以非黃變型異氰酸酯硬化劑架橋硬化而得一塗膜，此塗膜具有極佳耐候性及撥水性。日本特開平7-26204公報亦揭露一種以含不飽和基(分子量300~3000)之多元醇與全氟丙烯酸或全氟乙烯基單體製得之含氟聚胺甲酸乙酯聚合物，此有機氟聚合物塗料於耐候性、耐蝕性、耐化學性亦較先前為佳。

除有機氟化聚合物以外，有機矽酮因為同樣具有低表面能之性質，因此其於抗污上之應用亦十分廣泛。已知於塗料中加入矽酮添加劑可降低表面張力，進而達到抗污效果。然而，因矽酮添加劑會有表面遷移效應，造成有效成分隨時間而減少，故抗污效果之持久性有限。

此外，由於材料達到奈米尺寸時，可能具有其於一般較大尺寸時所沒有之特性。有鑑於此，已有不少研究試圖將奈米科技應用於塗料上，以增強抗污效果之持久性，例如，研究具有抗污效果之奈米微結構表面，並將其應用於塗料上。舉例言之，在已知之蓮葉效應(Lotus Effect)中，蓮葉表面具有類似纖維之疏水性奈米微結構，此疏水性奈米微結構，不但可使水形成珠狀，同時可減少蓮葉與水滴或灰塵間之接觸面積，降低彼此間依附力量，使水滴或灰塵不易沾附於葉面。此外，水滴在滾動過程中容易吸附灰塵顆粒，可藉此達到自我潔淨的效果。台灣專利 I248459(中國專利 1266236)即揭露一種抗污塗料，其將奈米技術應用於塗料上，利用樹脂側長鏈氟段或矽酮段降低塗層之表面張力及提高塗層之抗污性，且利用三級碳酸酯以進一步提供相容性，獲得相容性極佳之含氟塗膜。此台灣專利案所提供之塗料為傳統熱固化塗料。

由於傳統塗料易揮發、固化速度慢、不利於環境保護，因此目前業者積極研發輻射固化技術，藉由輻射照射(尤其紫外光)使塗料樹脂產生自由基交聯作用而固化。一般而言，輻射固化技術依輻射光源和溶劑類型可分為紫外光

(UV)固化技術、非紫外光固化技術、油性光固化技術、水性光固化技術。而輻射固化技術產品中80%以上採用紫外光固化技術。輻射固化技術具有不含揮發性有機化合物(VOC)、對環境污染小、固化速度快、高效能、節約能源、固化產物性能優異、適用於熱敏基材、適用於高速自動化生產等優點，因而廣泛應用於電子、通訊、建材、包裝等領域，特別是於塑膠塗料上之應用，由於塑膠基材本身不耐高溫，因此用輻射固化就具有絕對的優勢。輻射固化目前已逐漸取代傳統固化技術。

因此，如何應用奈米科技於塗料產業上，且利用習知氟素與矽酮可降低表面張力以達抗污效果，同時設法將傳統固化機制轉變為輻射固化機制，已成塗料相關產業所欲積極研究之課題。

#### 【發明內容】

鑒此，本發明之主要目的為提供一種經改質之丙烯酸寡聚物，其具有氟碳側鏈及/或矽酮側鏈，因此可應用於塗料中提供抗污效果；且該寡聚物上具有感光基團，因此適用於輻射固化機制。

本發明之另一目的為利用寡聚物氟碳側鏈與主鏈或其他側鏈結構間不相容特性，使具低表面能之氟碳分子經由自組裝於塗層表面形成疏水性奈米微結構，並與矽酮側鏈產生協同作用，提升抗污效果。

為達上揭及其他目的，本發明乃提供一種改質丙烯酸寡聚物，其包含衍生自以下單體之聚合單元：

(1) 丙烯酸類單體；

(2) 選自由氟化丙烯酸類單體、矽氧烷單體及其混合物所組成之群組之單體；及

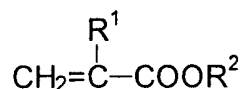
(3) 視需要，三級羧酸酯單體；

其中該寡聚物進一步包含衍生自選自由環氧(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯及其混合物所組成之群組之改質劑的基團。

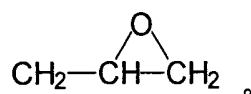
本發明之抗污塗料具有良好且持久之抗污效果，同時適用於輻射固化機制。

### 【實施方式】


用於形成本發明寡聚物之丙烯酸類單體，係具以下通式：




其中， $\text{R}^1$  為鹵素、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$  或  $\text{C}_2\text{H}_5$ ；及  $\text{R}^2$  為  $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ (異冰片基)或以下基團：

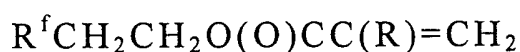


上述丙烯酸類單體之實例，包括但不限於，丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、乙基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸異冰片基酯或其混合物。

為使寡聚物能與改質劑反應進行改質，藉此將感光基團  
 接附於寡聚物上，本發明所用之丙烯酸類單體需包含至少  
 一種具有羥基(-OH)、羧基(-COOH)或環氧基()之反應  
 性基團之單體，其例如但不限於選自由(甲基)丙烯酸、環  
 氧(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸羥乙酯(hydroxyethyl acrylate,  
 HEA)、丙烯酸羥丙酯(hydroxypropyl acrylate, HPA)、甲  
 基  
 丙烯酸-2-羥基乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate, 2-  
 HEMA)、甲基丙烯酸羥丙酯(hydroxypropyl methacrylate,  
 HPMA)、甲基丙烯酸2-羥基丙酯(2-hydroxypropyl  
 methacrylate, 2-HPMA)及其混合物所組成之群組之單體。  
 較佳地，本發明所用丙烯酸類單體包含至少一種具有羥基  
 (-OH)之反應性基團之單體，其係選自由丙烯酸羥乙酯、  
 丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥丙  
 酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯及其混合物所組成之群組。

本發明丙烯酸類單體之用量，以形成寡聚物之單體總用  
 量計，係20-85重量%，較佳為50-80重量%。其中，該具  
 有羥基(-OH)、羧基(-COOH)或環氧基()之反應性基團  
 之單體之用量，以丙烯酸類單體之總單體量計，係5-50重  
 量%，較佳係10-40重量%。

用於形成本發明寡聚物之氟化丙烯酸類單體，係具有以  
 下通式：

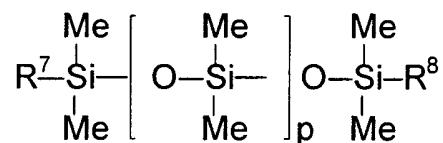


其中 $R^f$ 係直鏈或具支鏈之全氟化烷基： $C_xF_{2x+1}$ ，其中 $x$   
 為1至20之整數， $R$ 為H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $C_3H_7$ 。本發明之氟

化丙烯酸類單體較佳為丙烯酸氟化烷基酯、甲基丙烯酸氟化烷基酯或其混合物，更佳為x=6至14之丙烯酸氟化烷基酯、甲基丙烯酸氟化烷基酯或其混合物。

根據本發明，氟化丙烯酸類單體之用量，以形成寡聚物之單體總重量計，係0-40重量%，較佳為1-20重量%。

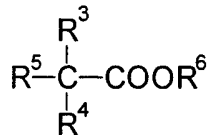
用於形成本發明寡聚物之矽氧烷單體，係具以下通式：



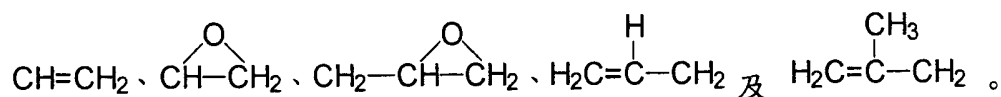
其中， $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 各為H、Me、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{OH-C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{-COO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-COO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{-COOC}_3\text{H}_6$  或  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6 \end{array}$ ，其中p=10至250。

根據本發明，矽氧烷單體之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係0-40重量%，較佳為1-20重量%。

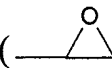
本發明之寡聚物可視需要包含一或多個衍生自三級羧酸酯單體之聚合單元，以調整所欲塗料之硬度、韌度等性質。用於形成本發明寡聚物之三級羧酸酯，係具以下通式：



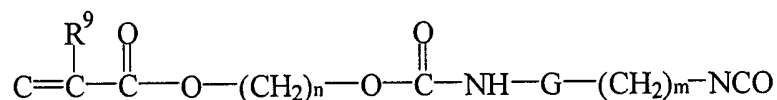
其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 各代表直鏈或具支鏈之 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 烷基，且較佳地， $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 之碳數總和為9、10或11； $\text{R}^6$ 係選自由以下基團所構成之群組：



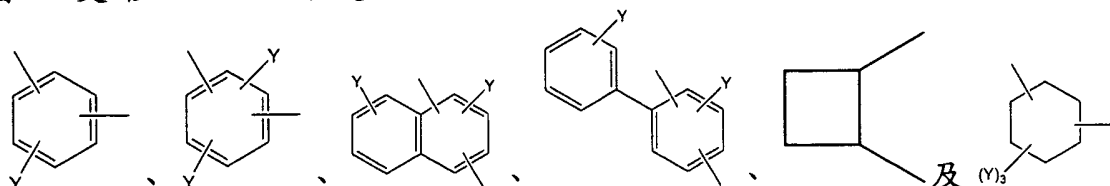
較佳的三級羧酸酯單體係選自由飽和三級癸羧酸乙烯酯、三級壬羧酸乙烯酯、飽和三級癸羧酸環氧丙酯及其混合物所組成之群組。若存在時，三級羧酸酯單體之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係5-50重量%，較佳為10-40重量%。

為使寡聚物上具有感光基團，以用於輻射固化機制中，本發明進一步添加一種含感光基團之改質劑以改質寡聚物，使其於改質後具有如C=C雙鍵之感光基團。本發明所用之改質劑可與寡聚物中之羥基(-OH)、羧基(-COOH)或環氧基()等活性基團反應，進而將寡聚物改質。上述改質劑係選自環氧(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯或其混合物。

本發明所用之改質劑，較佳為胺基甲酸酯丙烯酸酯。該胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有以下通式：



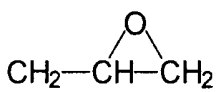
其中， $m=0、1、2$ 或 $3$ ， $n=1$ 至 $5$ ， $\text{R}^9$ 為 $\text{H}$ 或 $\text{CH}_3$ ， $\text{G}$ 為二價有機基團。較佳地， $\text{G}$ 係二價芳香族基團或二價脂肪族基團。更佳地， $\text{G}$ 係選自由下列基團所構成群組：





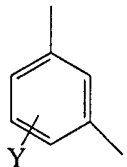
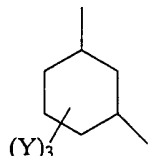
其中  $R^{11}$  為鹵素、H、 $CH_3$  或  $C_2H_5$ ；

$R^{12}$  為 H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ 、 $C_2H_4OH$ 、 $C_3H_6OH$ 、

$C_{10}H_{17}$  或 ；

$R^{15}$  為  $C=C(R^9)-C(=O)-O-(CH_2)_n-O-C(=O)-NH-G-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ ，

其中  $m=0$ 、1、2 或 3，較佳為 0 或 1， $n=1$  至 5，較佳為 1 或


2， $R^9$  為 H 或  $CH_3$ ，G 為  或 ，且 Y 為  $C_1$ - $C_2$  烷

基；

$R^3$  至  $R^5$  如本文先前所定義者；

$R^f$  為直鏈或具支鏈之全氟化烷基： $C_xF_{2x+1}$ ，其中  $x$  為 1 至 20 之整數；

$R^{14}$  為  $-\text{Si}(\text{Me})_2-\left[ \text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2 \right]_p-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{R}^8$ ， $R^8$  為 Me、 $CH_2=CH$ 、 $OH-C_2H_4OC_3H_6$

或 - $CHCH_2OC_3H_6$ ， $p=10$  至 250；

$z$  為 0、1、2 或 3；

$a$  為 2 至 20 之數值；

$b$  為 5 至 50 之數值；

$c$  為 0 至 15 之數值；

$d$  為 5 至 20 之數值；

$e$  為 0 至 30 之數值。

需注意地是，式(1)中各聚合單元可以任何適當之順序排

列。舉例言之，式(1)之寡聚物可為隨機寡聚物(Random oligomer)，其中各聚合單元係以隨機排列方式構成寡聚物骨幹，其排列方式例如但不限於：abcde、abecd等。

本發明之經改質丙烯酸寡聚物之製備方法並無特殊限制，可使用任何本發明所屬技術領域中具有通常知識者之熟知方法製得該經改質丙烯酸寡聚物。在本發明中，係將丙烯酸類單體、氟化丙烯酸類單體及/或矽氧烷單體及視需要之三級羧酸酯單體等單體與適當之起始劑及溶劑混合，進行聚合反應，再以改質劑對聚合產物進行改質。上述聚合反應中所用之起始劑及溶劑之種類並無特殊限制，且為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者。

本發明所製得之經改質丙烯酸寡聚物，因具有低表面能之氟碳側鏈及/或矽酮側鏈，可提供良好之撥水性及抗污性，因此可有效應用於抗污塗料中。當寡聚物含有氟碳側鏈時、由於氟碳側鏈與主鏈或其他側鏈結構間不相容且比重較低，因此當寡聚物進一步聚合以形成塗層時，氟碳側鏈會自然遷移至塗層表面形成疏水性奈米微結構，從而降低表面張力。上述塗層具有類似於蓮葉效應之結構特徵，且具有抗污防水及耐久性高之優點。在本發明之一較佳實施態樣中，本發明之經改質丙烯酸寡聚物同時具有矽酮側鏈及氟碳側鏈，藉由矽酮側鏈與氟碳側鏈之協同作用，有效地提高抗污效果。

此外，由於本發明之經改質丙烯酸寡聚物具有感光基團，因此除可用於熱固化機制外，亦可用於輻射固化機制

中，提供一種可輻射固化之抗污塗料。

圖1為本發明之經改質丙烯酸寡聚物100之一實施態樣之結構示意圖，其中寡聚物主鏈107上具有矽酮/氟碳側鏈101、含可光固化基團之側鏈105及其他衍生自丙烯酸單體之側鏈103。當經輻射照射時，本發明之寡聚物藉由可光固化基團之相互反應，產生如圖2所示之交聯結構200。

本發明進一步提供一種包含本發明之經改質丙烯酸寡聚物之抗污塗料。根據本發明，該經改質丙烯酸寡聚物之含量並無特殊限制，可以任何適當之比例存在於塗料中。例如，可單獨地將本發明之經改質丙烯酸寡聚物直接用作抗污塗料；或者可視需要加入適當之溶劑、共聚單體或上述二者之組合，以改良塗料之流動性，使其利於塗佈。

上述溶劑及共聚單體之種類係為本發明所屬技術領域具有通常知識者所熟知者。當塗料中含有其他成分時，該經改質寡聚物之含量，以塗料總重量計，較佳係20-90重量%。

本發明塗料所使用之溶劑，可為任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所已知者，其例如但不限於苯類、酯類、酮類或其混合物。用於本發明塗料之溶劑之含量係無特殊限制。較佳，溶劑之含量以塗料總重量計，係5-50重量%。

適用於本發明之苯類溶劑可選自但不限於由苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、三甲基苯、苯乙烯及其混合物所組成之群組。適用於本發明之酯類溶劑可選自但不限於

由乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸二乙酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙氧基乙酯、乙酸乙氧基丙酯、單甲基醚丙二醇乙酸酯及其混合物所組成之群組。適用於本發明之酮類溶劑可選自但不限於由丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及其混合物所組成之群組。

本發明塗料所使用之共聚單體，可為任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所已知者，其例如但不限於1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-Hexanediol Diacrylate; HDDA)、三丙二醇二丙烯酸酯(Tripropylene Glycol Diacrylate; TPGDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(Neopentyl Glycol Diacrylate; NPGDA)、乙氧化雙酚A二丙烯酸酯(Ethoxylated Bisphenol-A Diacrylate; BPA4EODA)、三(2-羥乙基)異氰脲酸三丙烯酸酯(Tris(2-Hydroxy Ethyl) Isocyanurate Triacrylate; THEICTA)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropane Triacrylate; TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(Pentaerythritol Triacrylate; PET3A)、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate; TMP3EOTA)、丙氧化甘油三丙烯酸酯(Propoxylated Glyceryl Triacrylate; G3POTA或G3.5POTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(Pentaerythritol Tetraacrylate; PET4A)、雙-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(Ditrimethylolpropane Tetraacrylate; DiTMP4A)、二季戊四醇六丙烯酸酯(Dipentaerythritol Hexaacrylate; DPHA)或其混合物。用於本發明塗料之共聚單體之含量並無特殊限

制。共聚單體之含量以塗料總重量計，較佳係10-60重量%。

當本發明之抗污塗料應用於輻射固化機制時，可加入光起始劑於本發明之塗料中，以提供一種可輻射固化之抗污塗料。上述光起始劑，係指經光照射後會產生自由基，而透過自由基之傳遞引發聚合反應者，其種類係為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者。適用於本發明之光起始劑並無特殊限制，其例如但不限於：二苯甲酮 (benzophenone)、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮 (2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one)、1-羥基環己基苯基酮 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) (如 Irgacure 184, Eternal公司)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物 (2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide)、N-苯基甘胺酸、9-苯基吡啶 (9-phenylacridine)、安息香類 (benzoins)、苯甲基二甲基縮酮 (benzyl dimethyl ketal)、4,4'-雙(二乙基胺)二苯酮、2,4,5-三芳基咪唑二聚物 (2,4,5-triarylimidazole dimers) 或其組合。較佳之光起始劑為二苯甲酮或1-羥基環己基苯基酮，更佳為二苯甲酮。用於本發明塗料中之光起始劑之含量，以塗料總重量計，係3-15重量%。此外，本發明之抗污塗料可視需要包含光起始助劑，其例如但不限於三級胺。

本發明之抗污塗料可進一步包含顏料及/或任何本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知之添加劑。上述添

加劑例如但不限於分散劑、濕潤劑、消泡劑、促進劑、流平劑、光安定劑、紫外線吸收劑、防沉降劑、滑劑、消光劑或其組合。

本發明塗料之施工方式可為熟習此項技術人士所熟知之任何方式，例如藉由網印、淋塗、滾塗、噴塗等方式將塗料施加於欲塗覆之表面上形成一塗層，再藉由加熱或輻射等固化方式將該塗層固化。舉例言之，可以下述步驟，藉由輻射固化方式，施用本發明之抗污塗料：

(1)將本發明之經改質寡聚物視需要與共聚單體、溶劑、光起始劑及其他添加劑混合攪拌，形成一塗料；

(2)將步驟(1)製得之塗料塗佈於欲塗覆之表面上，形成一塗層；以及

(3)於常溫或加熱下，對步驟(2)之塗層照射能量射線，使之固化。其中該能量射線係指一定波長範圍之光源，例如可為紫外光、紅外光、可見光或熱線(放射熱線或輻射熱線)等，較佳為紫外光。照射強度可為100至1000毫焦耳/平方公分( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )，較佳係200至800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

以下實施例係用於對本發明作進一步說明，唯非用以限制本發明之範圍。任何熟悉此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書揭示內容及所附申請專利範圍之範圍內。

實例中，所使用之縮寫定義如下：

AA：丙烯酸

MAA：甲基丙烯酸

MMA：甲基丙烯酸甲酯

IBMA：甲基丙烯酸異冰片基酯(Isobornyl Methacrylate)

BA：丙烯酸丁酯

n-BMA：甲基丙烯酸正丁酯

2-HPMA：甲基丙烯酸2-羥基丙酯

Zonyl<sup>TM</sup>(商品名)：丙烯酸2-(全氟烷基)乙基酯之混合物，其中烷基為C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>及C<sub>12</sub>全氟烷基(美國杜邦公司)

AS：甲基甲丙烯酸酯基矽氧烷單體(Silicone methyl methacrylate) (Silaplane，日本CHISSO公司)

Veova 10(商品名)：新癸烷酸乙烯酯(Vinyl ester of neodecanoic acid，新加坡瀚森(Hexion)公司)

PMA：單甲基醚丙二醇乙酸酯(Propylene glycol monomethyl ether acetate)

TBPB：過苯甲酸第三丁基酯

IPDI：二異氰酸異佛爾酮(isophorone diisocyanate)

TDI：甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate)

HDDA：1,6-己二醇二丙烯酸酯

2-HEA：2-羥乙基丙烯酸酯

製備例

寡聚物之製備：取不同比例的單體、溶劑及適當之起始劑以製備供進一步改質之寡聚物與溶劑之混合物1及2，製備條件如下表1所示：

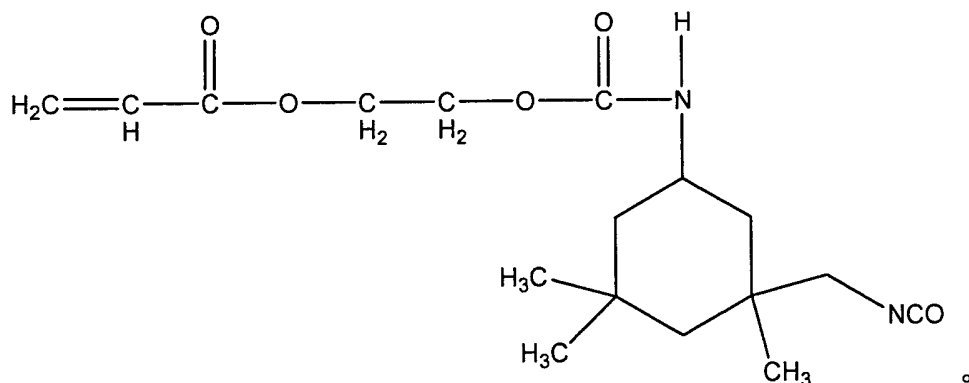
表 1

混合物		1	2
單體種類及用量 (克)	AA	13.4	10.5
	MAA	0.6	0.6
	MMA	39.6	21.8
	BA	17.1	--
	2-HPMA	13.2	31.5
	Zonyl <sup>TM</sup>	7.0	3.6
	Veova 10	46.6	18.6
	n-BMA	--	10.5
	IBMA	--	21.8
	AS	--	7.0
溶劑(二甲苯)(克)		88	111
溶劑(PMA)(克)		17.6	17.6
起始劑(TBPB)(克)		0.5	3.0
反應溫度(°C)		130°C	130°C
時間		8小時	8小時
固成份(重量%)		56.9	49.1

改質劑 A 及 B 之製備：

改質劑 A：

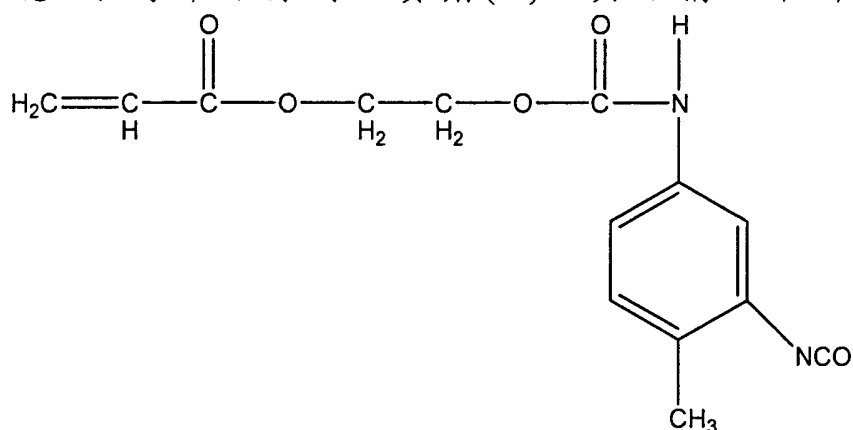
將 27.5 重量份 2-HEA，52.5 重量份 IPDI 混合後加熱至 40~50°C，反應 2 小時即可得到改質劑(A)，其結構如下所示：



改質劑 B：

將 27.5 重量份 2-HEA，41.2 重量份 TDI 混合後加熱至 40~50

°C，反應2小時即可得到改質劑(B)，其結構如下所示：



#### 實施例 1-4

將上述所製得之混合物 1 及 2 分別與改質劑 A 及 B 反應，以將寡聚物改質。隨後將反應產物與共聚單體及其他添加劑混合製得本發明之抗污塗料，製備條件如表 2 所示：

表 2

實施例		1	2	3	4
原料 (克)	混合物 1	171	165	--	--
	混合物 2	--	--	171	165
	改質劑 A	80	-	70	-
	改質劑 B	-	68.7	-	60.1
HDDA		60	60	60	60
<sup>1</sup> Etermer 231		186.6	186.6	186.6	186.6
<sup>2</sup> Irgacure 184		12.44	12.44	12.44	12.44
Benzophenol		12.44	12.44	12.44	12.44
<sup>3</sup> Etercure 6420		31.1	31.1	31.1	31.1
<sup>4</sup> Eterslip 70		3.11	3.11	3.11	3.11
BYK 141(消泡劑)		0.6	0.6	0.6	0.6
EFKA5065(分散劑)		2.5	2.5	2.5	2.5
UV55C(消光粉)		62.2	62.2	62.2	62.2
反應溫度(°C)		45°C	45°C	45°C	45°C
時間		3小時	3小時	3小時	3小時
固成份(重量%)		73.5	73.0	75.5	76.2

<sup>1</sup>Etermer 231 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)

<sup>2</sup>Irgacure 184 1-羥基環己基苯基酮(光起始劑，Ciba公司)

<sup>3</sup>Etercure6420 三級胺助引發劑

<sup>4</sup>Eterslip 70 滑劑(Eternal公司)

## 塗料之抗污性測試

將實施例1至4之抗污塗料塗覆於基材上[PA-757，奇美實業股份有限公司]，以UV光固化後進行抗污性測試。所得結果如表3所示。

表3

實施例 污染源	1	2	3	4
口紅(資生堂)玷污時間	3小時	3小時	3小時	3小時
面紙擦拭後表面清潔度	1	1	1	1
黑色奇異筆玷污時間	60分鐘	60分鐘	60分鐘	60分鐘
面紙擦拭後表面清潔度	2	2	2	2
咖啡玷污時間	60分鐘	60分鐘	60分鐘	60分鐘
面紙擦拭後表面清潔度	1	1	1	1
中油公司30號機油玷污時間	3小時	3小時	3小時	3小時
面紙擦拭後表面清潔度	1	1	1	1
金色漆筆玷污時間	60分鐘	60分鐘	60分鐘	60分鐘
面紙擦拭後表面清潔度	2	2	2	2
黑色蠟筆玷污時間	3小時	3小時	3小時	3小時
面紙擦拭後表面清潔度	1	1	1	1
5%碳黑玷污時間	3小時	3小時	3小時	3小時
面紙擦拭後表面清潔度	1	1	1	1

註：表面清潔度表示：

1-佳 2-可 3-尚可 4-差 5-極差

由表3結果可知，本發明之抗污塗料具有良好的抗污性質。

## 【圖式簡單說明】

圖1為本發明之經改質寡聚物之結構示意圖。

圖2為本發明之經改質寡聚物之交聯結構示意圖。

## 【主要元件符號說明】

100 經改質丙烯酸寡聚物

101	矽酮/氟碳側鏈
103	其他衍生自丙烯酸單體之側鏈
105	含可光固化基團之側鏈
107	主鏈
200	交聯之經改質丙烯酸寡聚物

## 五、中文發明摘要：

本發明係提供一種經改質之丙烯酸寡聚物，其包含衍生自以下單體之聚合單元：

(1)丙烯酸類單體；

(2)選自由氟化丙烯酸類單體、矽氧烷單體及其混合物所組成之群組之單體；及

(3)視需要，三級羧酸酯單體；

其中該寡聚物亦包含衍生自選自由環氧(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯及其混合物所組成之群組之改質劑的基團。

本發明另提供一種包含上述經改質丙烯酸寡聚物之抗污塗料。

## 六、英文發明摘要：

The invention provides a modified acrylic oligomer, which comprises polymerization units derived from the following monomers:

(1)an acrylate monomer;

(2)a monomer selected from the group consisting of a fluorinated acrylic monomer, a siloxane monomer, and a mixture thereof; and

(3)optionally, a tertiary carboxylic ester monomer;

wherein said oligomer further comprises a moiety derived from a modifier selected from the group consisting of epoxy (meth)acrylate, urethane acrylate, polyester acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and a mixture thereof.

The invention also provides an anti-fouling coating comprising the modified acrylic oligomer.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種經改質丙烯酸寡聚物，其包含衍生自以下單體之聚合單元：

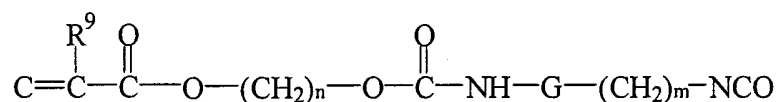
(1) 丙烯酸類單體；

(2) 選自由氟化丙烯酸類單體、矽氧烷單體及其混合物所組成之群組之單體；及

(3) 視需要，三級羧酸酯單體；

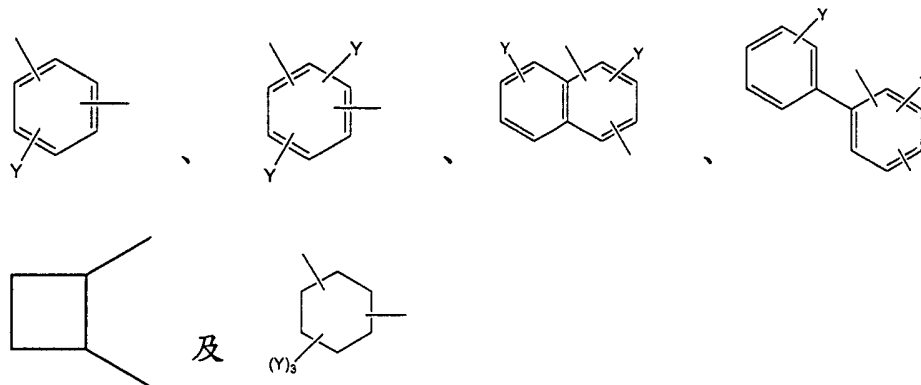
其中該寡聚物進一步包含衍生自選自由環氧(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯及其混合物所組成之群組之改質劑的基團。

2. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中改質劑為胺基甲酸酯丙烯酸酯。
3. 如請求項2之經改質丙烯酸寡聚物，其中改質劑係具有以下通式：

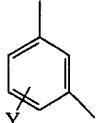


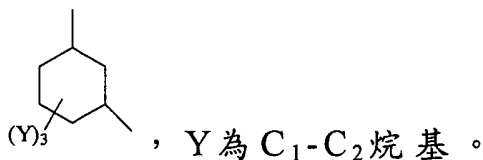
其中， $m=0、1、2$ 或 $3$ ， $n=1$ 至 $5$ ， $\text{R}^9$ 為 $\text{H}$ 或 $\text{CH}_3$ ， $\text{G}$ 為二價有機基團。

4. 如請求項3之經改質丙烯酸寡聚物，其中 $\text{G}$ 為二價芳香族基團或二價脂肪族基團。
5. 如請求項4之經改質丙烯酸寡聚物，其中 $\text{G}$ 係選自由下列基團所構成群組：

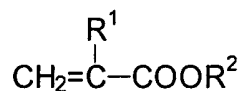


Y各獨立為氫、鹵素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>全氟烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

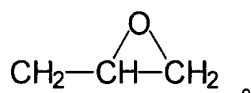
6. 如請求項5之經改質丙烯酸寡聚物，其中G為  或



7. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中改質劑之用量，以寡聚物與改質劑總重量計，係20-60重量%。
8. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中丙烯酸類單體係具以下通式：

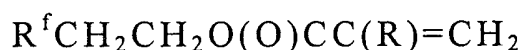


其中，R<sup>1</sup>為鹵素、H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；及R<sup>2</sup>為H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH、C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>或以下基團：



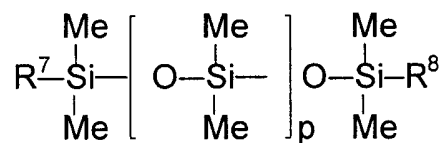
9. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中丙烯酸類單體包含至少一種具有羥基、羧基或環氧基之反應性基團之單體。

10. 如請求項9之經改質丙烯酸寡聚物，其中該具有至少一種反應性基團之丙烯酸類單體係選自由(甲基)丙烯酸、環氧(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯及其混合物所組成之群組。
11. 如請求項10之經改質丙烯酸寡聚物，其中該具有至少一種反應性基團之丙烯酸類單體係選自由丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯及其混合物所組成之群組。
12. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中丙烯酸類單體之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係20-85重量%。
13. 如請求項9之經改質丙烯酸寡聚物，其中該具有至少一種反應性基團之單體之用量，以丙烯酸類單體之總單體量計，係5至50重量%。
14. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中三級羧酸酯係選自由飽和三級癸羧酸乙烯酯、飽和三級壬羧酸乙烯酯及飽和三級癸羧酸環氧丙酯所組成之群組。
15. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中三級羧酸酯之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係5-50重量%。
16. 如請求項1之經改質丙烯酸寡聚物，其中氟化丙烯酸類單體係具有以下通式：



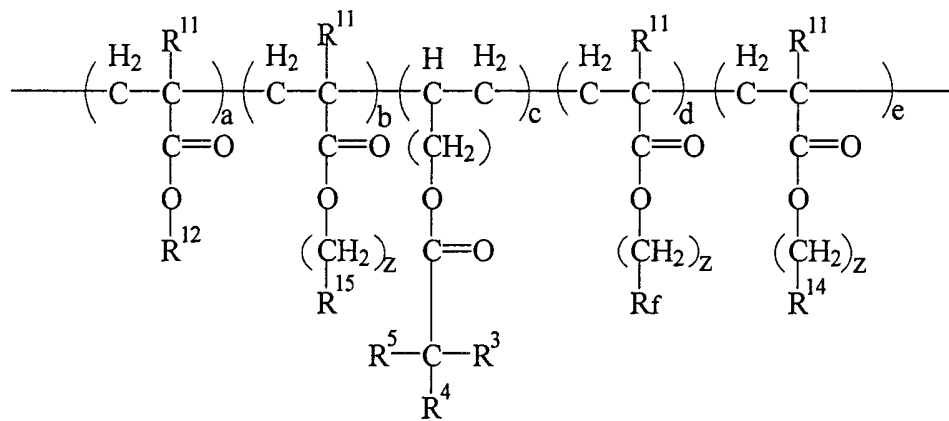
其中  $R^f$  係直鏈或具支鏈之全氟化烷基： $C_xF_{2x+1}$ ，其中  $x$  為 1 至 20 之整數， $R$  為  $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  或  $C_3H_7$ 。

17. 如請求項 16 之經改質丙烯酸寡聚物，其中氟化丙烯酸類單體係丙烯酸氟化烷基酯、甲基丙烯酸氟化烷基酯或其混合物。
18. 如請求項 1 之經改質丙烯酸寡聚物，其中氟化丙烯酸類單體之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係 0-40 重量%。
19. 如請求項 1 之經改質丙烯酸寡聚物，其中矽氧烷單體係具有以下通式：



其中， $R^7$  及  $R^8$  各為  $H$ 、 $Me$ 、 $CH_2=CH$ 、 $NH_2$ 、 $NH_2-C_3H_6$ 、 $OH-C_2H_4OC_3H_6$ 、 $CH_2=CCH_3-COO$ 、 $CH_2=CH-COO$ 、 $CH_2=CCH_3-COOC_2H_4$ 、 $CH_2=CCH_3-COOC_3H_6$  或  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6$ ，其中  $p=10$  至 250。

20. 如請求項 1 之經改質丙烯酸寡聚物，其中矽氧烷單體之用量，以形成寡聚物之單體總用量計，係 0-40 重量%。
21. 如請求項 1 之經改質丙烯酸寡聚物，其中該寡聚物包含衍生自丙烯酸類單體、三級羧酸酯單體、氟化丙烯酸類單體及矽氧烷單體之聚合單元，且其中該改質劑為胺基甲酸酯丙烯酸酯。
22. 一種經改質丙烯酸寡聚物，具式(1)之結構

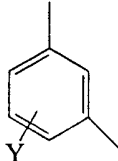


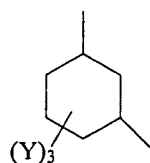
(1)

其中  $R^{11}$  為 鹵素、H、 $\text{CH}_3$  或  $\text{C}_2\text{H}_5$ ；

$R^{12}$  為 H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$  或  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ ；


$R^{15}$  為  $\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{R}^9 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}=\text{O} - \text{NH} - \text{G} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C}=\text{O} - \text{O} -$ ；

$m=0$ 、 $1$ 、 $2$  或  $3$ ， $n=1$  至  $5$ ， $R^9$  為 H 或  $\text{CH}_3$ ，G 為  或

，Y 為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$  烷基；

$R^3$  至  $R^5$  各代表直鏈或具支鏈之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$  烷基，且  $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$  之碳數總和為  $9$ 、 $10$  或  $11$ ；

$R^f$  為直鏈或具支鏈之全氟化烷基： $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$ ，其中  $x$  為  $1$  至  $20$  之整數；

$R^{14}$  為  $\text{---} \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{---O---Si---} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_p \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{---O---Si---} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \text{---} \text{R}^8$ ， $R^8$  為  $\text{Me}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_6$  或   $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6$ ， $p=10$  至  $250$ ；

$z$  為  $0$ 、 $1$ 、 $2$  或  $3$ ；

- a為2至20之數值；
- b為5至50之數值；
- c為0至15之數值；
- d為5至20之數值；且
- e為0至30之數值。

23. 一種經改質丙烯酸寡聚物之製造方法，包括將丙烯酸類單體、選自氟化丙烯酸類單體、矽氧烷單體及其混合物所組成之群組之單體及視需要之三級羧酸酯單體聚合，再使用一選自由環氧(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯及其混合物所組成之群組之改質劑進行改質。
24. 一種抗污塗料，其包含如請求項1或22之經改質丙烯酸寡聚物。
25. 如請求項24之抗污塗料，其進一步包含光起始劑。
26. 如請求項25之塗料，其中該光起始劑係選自由二苯甲酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、N-苯基甘胺酸、9-苯基吡啶、安息香類、苯甲基二甲基縮酮、4,4'-雙(二乙基胺)二苯酮、2,4,5-三芳基咪唑二聚物及其混合物所組成之群組。
27. 如請求項25之塗料，其中該經改質丙烯酸寡聚物之含量，以塗料總重量計，係20-90重量%。
28. 如請求項25之塗料，其中光起始劑之含量，以塗料總重量計，係3-15重量%。

29. 如請求項25之塗料，其進一步包含選自由光起始助劑、溶劑、反應性單體、顏料、添加劑及其混合物所組成之群組。
30. 如請求項29之塗料，其中該溶劑係苯類、酯類、酮類或其混合物。
31. 如請求項30之塗料，其中該苯類係選自由苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、三甲基苯、苯乙烯及其混合物所組成之群組。
32. 如請求項30之塗料，其中該酯類係選自由乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸二乙酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙氧基乙酯、乙酸乙氧基丙酯、單甲基醚丙二醇乙酸酯及其混合物所組成之群組。
33. 如請求項30之塗料，其中該酮類係選自由丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及其混合物所組成之群組。
34. 如請求項29之塗料，其中該反應性單體係選自由1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙氧化雙酚A二丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、雙-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯及其混合物所組成之群組。
35. 如請求項29之塗料，其中該添加劑係選自由分散劑、濕潤劑、消泡劑、促進劑、流平劑、光安定劑、紫外線吸

收劑、防沉降劑、消光劑、滑劑及其混合物所組成群組。

十一、圖式：

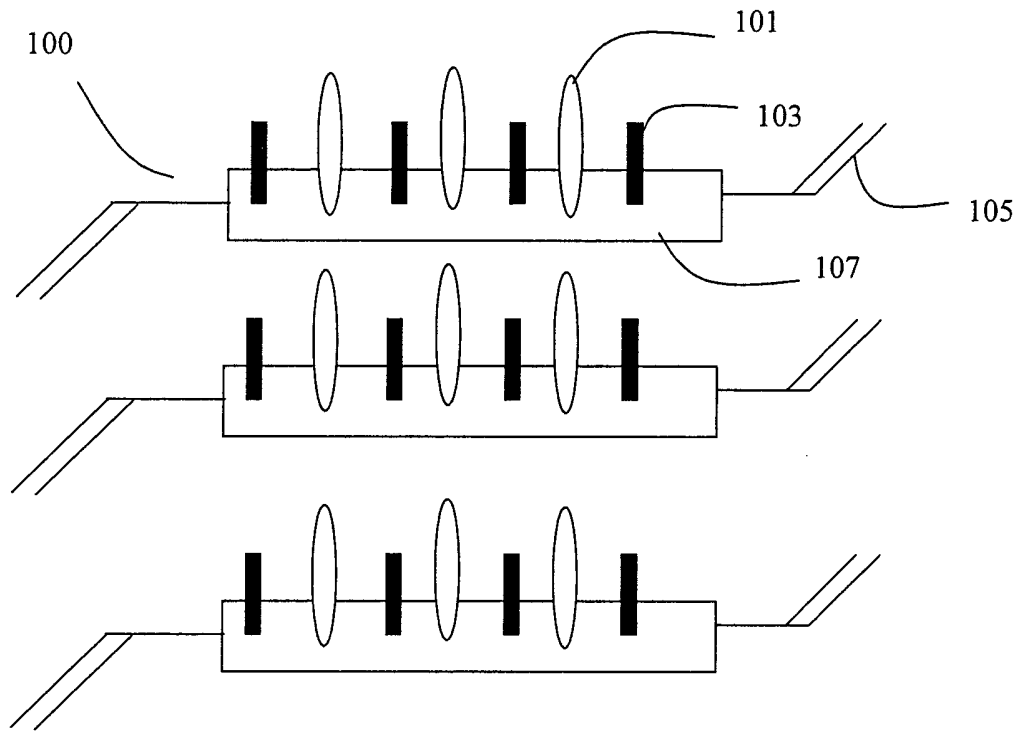


圖 1

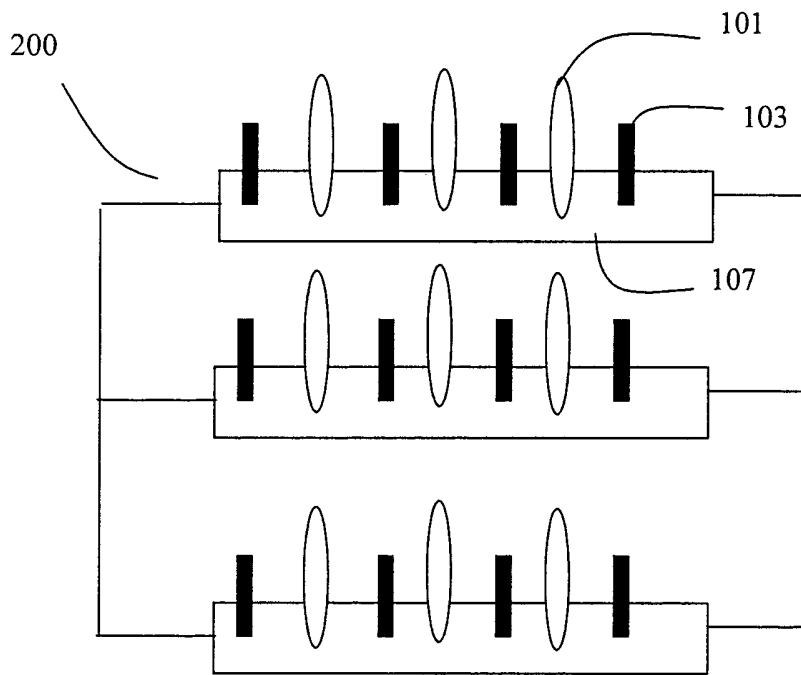


圖 2

## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 100 經改質丙烯酸寡聚物  
 101 矽酮/氟碳側鏈  
 103 其他衍生自丙烯酸單體之側鏈  
 105 含可光固化基團之側鏈  
 107 主鏈

## 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

