

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： 97114386

608418/67 (2006.01)

※ 申請日期： 97. 4. 18

608418/10 (2006.01)

※IPC 分類： 608418/48 (2006.01)

691175/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及彼於可固化塗料組合物中之用途

NEW URETHANE (METH)ACRYLATES AND THEIR USE IN
CURABLE COATING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商片片堅俄亥俄州工業公司

PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

代表人：(中文/英文)

莉塔 柏格斯卓

BERGSTROM, RITA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州克利夫蘭市西143大道街3800號

3800 WEST 143 STREET CLEVELAND STATE OF OHIO 44111 U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

珍-皮爾瑞 若維斯特

RAVYST, JEAN-PIERRE

國 籍：(中文/英文)

比利時 BELGIUM

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. 美國；2007年04月20日；11/737,843

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

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】

本發明係關於新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其製備方法及包含該等胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之塗料組合物。

【先前技術】

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以及製造胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法一般於此項技術中已知。胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯為異氰酸酯組份與對異氰酸酯組份有反應性之官能化(甲基)丙烯酸酯組份的反應產物。胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可用於多種產物，包括結構性複合物及塗料組合物中。

各種胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及其用途係描述於WO-A-2005/105857、US-A-2005/023991、US-A-4,255,243、US-A-4,097,439、US-A-4,855,384(磺化化合物)及US-A-3,719,638中。

某些胺基甲酸酯丙烯酸酯，亦即為季戊四醇三丙烯酸酯與甲苯二異氰酸酯或異氰爾酮二異氰酸酯之反應產物的低分子量六官能性胺基甲酸酯丙烯酸酯於可固化塗料組合物中之用途為熟習此項技術者已知。然而，自彼等組合物獲得之固化塗層具有脆性。

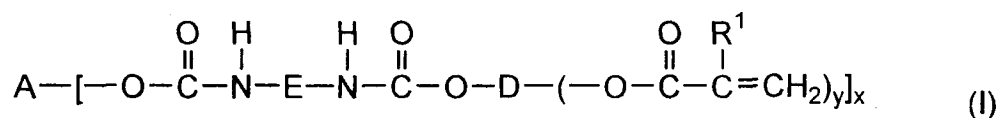
JP-A-5-148332揭示含有具有三個或三個以上(甲基)丙烯酸酯基之聚醚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作為基本組份之可固化樹脂組合物。聚醚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯係藉

由將包含至少三個羥基之聚伸烷醇用作基本組份之方法製備。在所有實例中，使用甲基丙烯酸2-羥基乙酯與季戊四醇三丙烯酸酯之組合引入(甲基)丙烯酸酯基。

本發明之一目標為提供新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其可用於可固化塗料組合物中從而產生展現高耐刮擦性及抗磨性以及高耐化學性及韌性之硬固化塗層。

【發明內容】

該目標係藉由以通式(I)表示之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯滿足，



其中

A為選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇A(OH)_x之殘基；

x為2、3或4；

E為二異氰酸酯OCN-E-NCO之殘基；

D為多元單體醇D(OH)_{y+1}之殘基；

y為2至5；

R¹為H或甲基；

在胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之各分子內，E、D、R¹、y及x為相同或不同的；

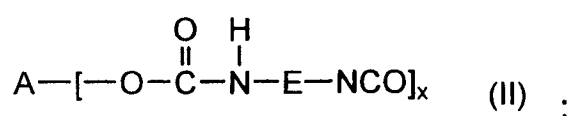
且選擇x及y以便(甲基)丙烯酸酯基團-O-CO-CR¹=CH₂之總

數為5至15。

本發明亦係關於包含該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之可固化塗料組合物，以及獲自該塗料組合物之固化塗層。

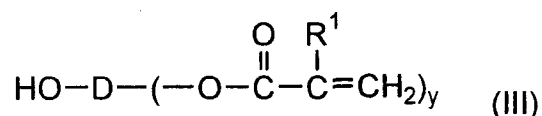
再者，本發明係關於用於製備該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之第一方法，其包含以下步驟：

(a1)使選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇 $A(OH)_x$ 與二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 或二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 混合物反應以形成式(II)之異氰酸酯-官能性產物，



及

(b1)在用於胺基甲酸酯形成之催化劑及聚合抑制劑存在下，使步驟(a1)之異氰酸酯-官能性產物(II)與式(III)之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物

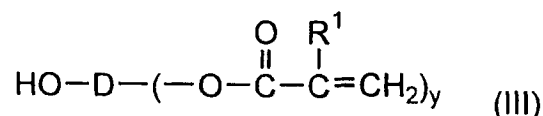


或該等羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之混合物反應以形成式(III)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，

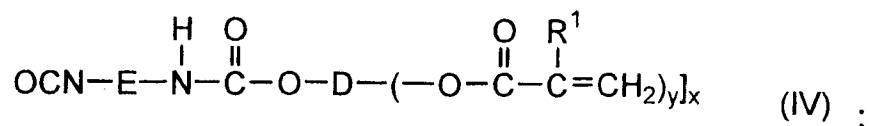
其中A、E、D、 R^1 、y及x係如上所定義。

此外，本發明係關於用於製備該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之第二方法，其包含以下步驟：

(a2)在聚合抑制劑存在下，使式(III)之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物



或羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之混合物與二異氰酸酯 $\text{OCN}-\text{E}-\text{NCO}$ 反應以形成式(IV)之異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物，



或該等異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之混合物，及

(b2)在用於胺基甲酸酯形成之催化劑及聚合抑制劑存在下，使步驟(a2)之異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)或該異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之混合物與選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇 $\text{A}(\text{OH})_x$ 反應以形成式(III)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，

其中A、E、D、 R^1 、y及x係如上所定義。

【實施方式】

在本申請案內，術語"多元醇(polyhydric alcohol)"與"多元醇(polyol)"可互換，亦即(若使用)術語"多元醇(polyol)"

意謂"多元醇(polyhydric alcohol)"。

本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包含總數為5至15個，亦即5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15個(甲基)丙烯酸酯基。包含至少5個(甲基)丙烯酸酯基且具有式(I)之結構的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(其中各分子結構末端攜有至少兩個(甲基)丙烯酸酯基)未自先前技術知曉。實際上令人驚訝的是包含新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之塗料組合物產生具有優良特性之固化塗層。

根據一較佳實施例，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包含總數為5至9，亦即5、6、7、8或9個(甲基)丙烯酸酯基。由包含根據此實施例之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之塗料組合物製備的固化塗層尤其有韌性及可撓性。

$A(OH)_x$ (其中 x 為 2、3 或 4) 可為聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇或聚醯胺多元醇。在某些情況下， x 為 2 或 3，諸如 2。在某些情況下， $A(OH)_x$ 不包括任何磺化化合物。

合適聚醚多元醇包括(但不限於)聚氧- C_2 - C_6 伸烷基多元醇，包括支鏈及非支鏈伸烷基，例如藉由聚合環狀氧化物(包括環氧乙烷、環氧丙烷或四氫呋喃)獲得之產物，或其混合物；及環氧烷與多元醇之反應產物。合適聚醚二醇 $A(OH)_2$ 之實例為聚環氧丙烷(PPO)二醇(聚(1,2-及1,3-環氧丙烷))、聚環氧乙烷(PEO)二醇(聚環氧乙烷)、聚(環氧乙烷-共環氧丙烷)二醇(環氧乙烷與1,2-環氧丙烷之無規共聚

物或嵌段共聚物)、聚氧四亞甲基(PTMO)二醇及聚(1,2-環氧丁烷)。合適聚醚三醇 $A(OH)_3$ 之實例為具有三個羥基之醇(例如甘油或三羥甲基丙烷)與環氧烷(例如環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、及環氧乙烷/環氧丙烷之組合)之加成物。聚醚多元醇通常具有400至2000，諸如700至2000之重量平均分子量(如藉由凝膠滲透層析法所量測之" M_w ")。

可藉由有機聚羧酸或其酸酐與有機多元醇之酯化反應來製備合適聚酯多元醇。使有機聚羧酸與多元醇反應，使得 $OH/COOH$ 當量比大於1:1，以便所得產物含有游離羥基。聚酯二醇 $A(OH)_2$ 通常係由二元酸或其單酯、二酯或酸酐對應物及二醇形成。聚酯三醇 $A(OH)_3$ 通常係由選自二元酸(或其單酯、二酯或酸酐對應物)、三元酸(或其單酯、二酯或三酯對應物)、二醇及三醇之組份之充分混合物形成。二元酸可為(例如) C_2-C_{18} ，諸如 C_4-C_{12} 脂族酸，包括飽和脂族酸(包括支鏈、非支鏈或環狀物質)或 C_4-C_{18} ，諸如 C_8-C_{15} 芳族酸。合適脂族酸及其他非芳族酸之實例為順丁烯二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、2-甲基戊二酸、1,4-環己烷二羧酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、甲基六氫鄰苯二甲酸及氯菌酸。合適芳族酸之實例為對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、4,4'-二苯甲酮二羧酸、4,4'-二苯胺二羧酸及其混合物。三元酸之實例為較高級聚羧酸，諸如偏苯三甲酸及1,2,3-丙三甲酸。

二醇可為(例如) C_2-C_{12} 支鏈、非支鏈或環狀脂族二醇及

其他乙二醇(諸如氫化雙酚A)；內酯與二醇之反應產物，例如 ϵ -己內酯與乙二醇之反應產物；羥基-烷基化雙酚；聚醚多元醇，例如聚(氧基四亞甲基)二醇及其類似物。合適二醇之實例為乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,2-戊二醇、1,4-戊二醇、己二醇(例如1,2-己二醇、1,5-己二醇)、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、3,3-二甲基-1,2-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,12-十二烷二醇、二乙二醇、二丙二醇及其混合物。合適三醇之實例為三羥甲基丙烷及甘油，以及三醇之烷氧基化衍生物，諸如乙氧基化或丙氧基化三羥甲基丙烷及甘油。

合適聚酯二醇 $A(OH)_2$ 係(例如)由己二酸與乙二醇或具有約700之 M_w 的聚醚多元醇(諸如聚丙二醇)反應製成。

合適聚丙烯酸多元醇係(例如)基於由丙烯酸單體(諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸乙基-己酯)產生之均聚物或共聚物，且係以羥基化單體(諸如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯及三羥甲基丙烷單丙烯酸酯)封端。有時使 T_g 超過30°C係明智的。羥基化單體之量確定聚丙烯酸多元醇之OH官能度。

合適聚己內酯多元醇為 ϵ -己內酯與諸如乙二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇及三羥甲基丙烷之多元醇的反應產物。

聚碳酸酯多元醇形式上為碳酸與二醇之聚酯。合適聚碳

酸酯之一實例為碳酸與1,6-己二醇之聚酯，其可以Desmophen® 2020自Bayer MaterialScience AG, Germany購得。

合適聚胺基甲酸酯多元醇可由使有機聚異氰酸酯與低分子或寡聚多元醇反應而形成。使有機聚異氰酸酯與多元醇反應，使得OH/NCO當量比大於1:1，以便所得產物含有游離羥基。舉例而言，聚胺基甲酸酯二醇A(OH)₂係由使二異氰酸酯與二醇反應來製備。聚胺基甲酸酯三醇A(OH)₃可由選自三異氰酸酯、二異氰酸酯、二醇及三醇之組份的充分混合物來製備。舉例而言，倘若使用三異氰酸酯及二醇，則三異氰酸酯與二醇之莫耳比應為約1:3以免過多分枝及形成高分子量多元醇。

合適低分子二醇之一實例為乙二醇。

合適低分子三醇及乙二胺之實例為甘油、烷氧基化甘油、三羥甲基丙烷、烷氧基化三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷。

寡聚多元醇之實例包括所有上述多元醇，亦即聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇及聚碳酸酯多元醇，限制條件為其分子量不過高。較佳地，其重量平均分子量小於200。較佳寡聚多元醇為聚醚多元醇，諸如聚乙二醇及聚丙二醇及聚酯多元醇。

合適聚醯胺多元醇為如習知由二胺與二元酸縮合反應產生之羥基官能性聚合醯胺。為於上述聚醯胺中提供必需羥基官能度，視用於製造聚醯胺之胺或酸單體是否過量而

定，使聚醯胺與含羥基之酸或含羥基之胺反應。較佳聚醯胺通常為彼等由飽和聚羧酸與二胺反應製成之聚醯胺。適用之飽和聚羧酸之實例為草酸、丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、己基丁二酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3,3-二乙基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、1,2-六氫鄰苯二甲酸、1,3-六氫鄰苯二甲酸、1,4-六氫鄰苯二甲酸、1,1-環丁烷二羧酸及反-1,4-環己烷二羧酸。二胺之實例包括1,4-二胺基丁烷、1,2-二胺基環己烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷、1,6-二胺基己烷、1,5-二胺基戊烷、1,8-二胺基辛烷、1,2-二胺基-2-甲基丙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,7-二胺基庚烷及哌嗪。

與聚醯胺反應之羥基酸之實例包括乳酸、乙醇酸、羥基丁酸、羥基硬脂酸及蓖麻酸。與聚醯胺反應之合適含有羥基之胺為胺基醇，諸如2-胺基乙醇、2-胺基-1-丁醇、4-胺基-1-丁醇、2-(2-胺基乙基胺基)-乙醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、6-胺基-1-己醇、2-胺基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、2-胺基-3-甲基-1-丁醇、3-胺基-3-甲基-1-丁醇、2-胺基-4-甲基-1-戊醇、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、5-胺基-1-戊醇、3-胺基-1,2-丙二醇、1-胺基-2-丙醇、3-胺基-1-丙醇及2-(3-胺基丙基胺基)-乙醇。較佳聚醯胺多元醇包括由乙二醇、乙醇胺及己二酸製備之聚

酯醯胺及由乙二醇、乙醇胺及壬二酸製備之聚酯醯胺。

聚醯胺多元醇之其他較佳種類包括衍生自以羧基或胺基封端之聚醯胺的多元醇，其中使末端羧基或胺基與環氧烷（諸如環氧乙烷或環氧丙烷）反應。其中聚（六亞甲基己二醯胺）尤其較佳。

聚醯胺多元醇之另一較佳種類可由多元胺與聚己內酯多元醇之縮合反應製備。合適多元胺包括以上所列舉之二胺。例示性聚己內酯多元醇為彼等由 Union Carbide Corp. 在商標 "PCP 0200" 下出售之多元醇。

可用於製備聚胺基甲酸酯多元醇之有機聚異氰酸酯可為脂族或芳族聚異氰酸酯或混合物。合適二異氰酸酯之實例包括所有如下所述之二異氰酸酯；尤其較佳為 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、二異氰酸 1,4-丁二酯、異氰爾酮二異氰酸酯及 4,4'-亞甲基雙（異氰酸環己酯）。三異氰酸酯之一實例為三苯基甲烷三異氰酸酯。

通常，聚合多元醇 $A(OH)_x$ 之重量平均分子量在 400 至 3,000，通常 700 至 3,000，諸如 700 至 2,500 且在一些情況下 700 至 2,000 之範圍內。

較佳聚合多元醇 $A(OH)_x$ 通常為諸如聚醚二醇之聚醚多元醇及聚酯多元醇。

二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 可為單體或寡聚二異氰酸酯。亦可將不同二異氰酸酯之混合物用於製備本發明之胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯，從而產生 "不對稱" 胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯。可使用之合適二異氰酸酯包括芳族聚異氰

酸酯、脂族聚異氰酸酯及環脂族聚異氰酸酯及其組合。

合適脂族聚異氰酸酯及環脂族聚異氰酸酯之實例為二異氰酸乙二酯、二異氰酸1,4-丁二酯、二異氰酸1,6-己二酯(HMDI)、環己烷1,4-二異氰酸酯、六氫甲苯二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、1-異氰醯基-3,3,5-三甲基-5-異氰醯基甲基環己烷、雙(4-異氰醯基環己基)甲烷、異氰爾酮二異氰酸酯(IPDI)、4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己酯)(H₁₂ MDI)、1,6-二異氰醯基-2,2,4,4-四甲基己烷及1,6-二異氰醯基-2,4,4-三甲基己烷。

合適芳族二異氰酸酯之實例為二異氰酸間苯二酯、對二甲苯二異氰酸酯(XDI)、2,4-及2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、二異氰酸1-甲氧基-2,4-苯二酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、二異氰酸4,4'-聯苯二酯、二異氰酸3,3'-二甲氧基-4,4'-聯苯酯、二異氰酸3,3'-二甲基-4,4'-聯苯酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯及4,4',4''-三苯甲烷二異氰酸酯。有時候以TDI及IPDI較佳。

亦可使用為上述二異氰酸酯之反應產物的二異氰酸酯。此等反應產物包括包含異三聚氰酸酯之二異氰酸酯、脲、脲基甲酸酯、縮二脲、碳化二醯亞胺或脲并亞胺實體。

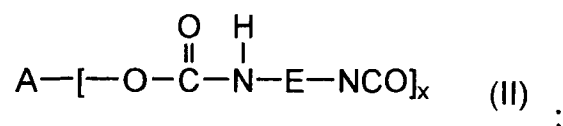
可購得之聚異氰酸酯之實例包括稱為具有50% NCO含量之HDI的來自Bayer MaterialScience AG, Germany之Desmodur® H, 及稱為含有32% NCO之雙(4-異氰醯基-環己基)甲烷之Desmodur® W。

合適單體多元醇 $D(OH)_{y+1}$ (其中 y 為 2 至 5, 諸如 2 或 3) 為攜有 3、4、5 或 6 (諸如 4 或 5) 個羥基之任何低分子醇。如術語 "單體" 所指明, 多元醇 $D(OH)_{y+1}$ 不包括上述聚合多元醇 $A(OH)_x$ 。通常, 單體多元醇 $D(OH)_{y+1}$ 具有小於 500, 諸如小於 200, 且在一些情況下小於 140 之分子量。合適多元醇 $D(OH)_{y+1}$ 之實例為甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二-三羥甲基丙烷、二-季戊四醇及該等多元醇之烷氧基化衍生物。亦包括分子內包含鹽胺基之醇類, 其係藉由使羥基羧酸或內酯與包含至少兩個羥基之胺基醇反應而製備, 例如 γ -丁內酯與二乙醇胺之反應產物。季戊四醇有時較佳。

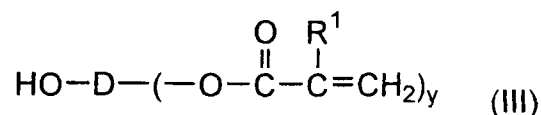
在一些情況下, 本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之重量平均分子量在 1,000 至 4,000, 諸如 1,200 至 3,500, 或在一些情況下在 1,200 至 3,000, 諸如 1,200 至 2,500 之範圍內。

本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可藉由至少兩種不同方法來製備。

根據第一替代方法, 在步驟(a1)中, 首先使聚合多元醇 $A(OH)_x$ 與二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 或二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 之混合物反應以形成式(II)之異氰酸酯-官能性產物,



且接著在步驟(b1)中, 在用於胺基甲酸酯形成之催化劑及聚合抑制劑存在下, 使步驟(a1)之異氰酸酯-官能性產物(II)與式(III)羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物



或該等羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之混合物反應以形成式(III)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

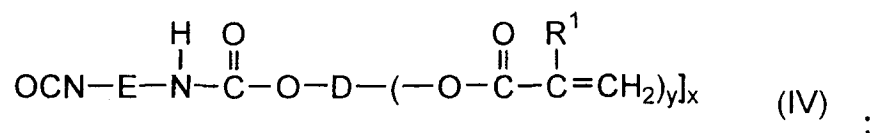
羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)為(甲基)丙烯酸酯及單體多元醇 $\text{D}(\text{OH})_{y+1}$ 與 y 當量之甲基丙烯酸(R^1 為甲基)或丙烯酸(R^1 為 H)之反應產物或對應酯衍生物。合適羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物之實例為三甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

在應獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(I)(其中 y 不為 x 之整數倍)之情況下，將羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物之混合物用於步驟(b1)中。舉例而言，倘若 $\text{A}(\text{OH})_x$ 為二醇，則使用包含2個(甲基)丙烯酸酯基之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物與包含3個(甲基)丙烯酸酯基之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物之混合物來製備具有5個(甲基)丙烯酸酯基之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

關於使用甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，應考慮是否將最終胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯用於可經熱固化或UV可固化之塗料組合物中；丙烯酸酯基對於UV固化較佳且甲基丙烯酸酯基對於熱固化而言較佳。

根據第二替代方法，在步驟(a2)中，在聚合抑制劑存在下，首先使式(III)之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物

或羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之混合物與二異氰酸酯 OCN-E-NCO 反應以形成式(IV)之異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物，



或該等異氰酸酯-官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之混合物且接著在步驟(b2)中，在用於胺基甲酸酯形成之催化劑及聚合抑制劑存在下，使步驟(a2)之異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(VI)或該等異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(IV)之混合物與聚合多元醇 A(OH)_x 反應以形成式(III)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。類似於第一替代方法，若應獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(I)(其中 y 不為 x 之整數倍)，則必須將羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物之混合物用於步驟(a2)中。

合適催化劑為已知有效地催化胺基甲酸酯形成之任何催化劑。實例包括第三胺，諸如三甲胺、二乙基甲胺、乙基二甲胺、三乙胺、三仲乙基二胺、2-甲基三仲乙基二胺、1,4-重氮雙環(2,2,2)辛烷、2,6,7-三甲基-1,4-重氮雙環(2,2,2)辛烷、N,N',N''-參(二甲基胺基烷基)六氮三嗪及 2,4,6-參(二甲基胺基甲基)苯酚；及羧酸鹽，諸如二月桂酸二丁錫、月桂酸正丁錫、二乙酸二丁錫、辛酸亞錫(=2-乙基己酸錫)、環烷酸銅、環烷酸鈷、環烷酸鋅、乙酸鉀及 2-乙基己酸鉛。催化劑亦可為至少兩種化合物之混合物。在

一些情況下，以相應反應離析劑之總重量計，催化劑係以0.1至2重量%之量使用。

添加聚合抑制劑以避免(甲基)丙烯酸酯基之過早聚合。合適抑制劑包括(但不限於)啡噻嗪、氫醌、氫醌單甲醚、對甲氧基苯酚、對苯醌、第三丁基氫醌、三苯錫及鄰硝基甲苯。聚合抑制劑亦可為至少兩種化合物之混合物。以相應反應離析劑之總重量計，聚合抑制劑較佳係以在50至5,000 ppm範圍內之重量使用。

在第一替代方法之步驟(a1)中，使聚合多元醇 $A(OH)_x$ 與二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 以使聚合多元醇 $A(OH)_x$ 之羥基與二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 之異氰酸酯基之莫耳比為約1:2之比率反應。舉例而言，使1莫耳聚合二醇 $A(OH)_2$ 與2莫耳二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 反應。

步驟(a1)中添加反應組份之順序並不關鍵，然而，在較佳實施例中，首先將聚合多元醇 $A(OH)_x$ 添加至適當反應容器(例如玻璃反應器)中且接著添加二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 。通常在反應期間，或至少在添加總量之二異氰酸酯 $OCN-E-NCO$ 後，監控異氰醯基之量。一般而言，當約50%可利用之異氰醯基反應時，認為步驟(a1)之反應完成。

在一些情況下，步驟(a1)係在30至75°C，諸如30至65°C之範圍內，或在一些情況下於約50°C之溫度下進行。

通常，在攪動(諸如攪拌)下進行步驟(a1)。

需要時，可添加用於胺基甲酸酯形成之催化劑來加速反應。合適催化劑為已知有效地催化如上所述之胺基甲酸酯

形成之任何催化劑。

在第一替代方法之步驟(b1)中，通常使異氰酸酯官能性產物(II)與羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)以約1:1之當量比反應，意謂異氰酸酯官能性產物(II)之異氰醯基與羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之羥基的莫耳比為約1:1。舉例而言通常使1莫耳異氰酸酯官能性產物(II)(其中 $x=2$)與2莫耳羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)反應。

添加步驟(b1)之反應組份之順序並不關鍵，然而，在一些實施例中，使異氰酸酯官能性產物(II)保留於用於步驟(a1)之反應容器中，且接著添加已於先前步驟中與催化劑及抑制劑混合之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)。通常，在反應期間，或至少在添加總量之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)後監控異氰醯基之量。一般而言，當殘餘量之異氰醯基小於反應混合物之0.001 meq./g時，認為步驟(b1)之反應完成。

在一些情況下，在50至85°C，諸如50至75°C之範圍內，或在一些情況下，於約70°C之溫度下進行步驟(b1)。

通常，在攪動(諸如攪拌)下進行步驟(b1)。

在第二替代方法之步驟(a2)中，通常使羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)與二異氰酸酯OCN-E-NCO以約1:1之莫耳比反應。

添加步驟(a2)之反應組份之順序並不關鍵，然而，在一些實施例中，首先將羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物

(III)添加至適當反應容器(例如玻璃反應器)中且與抑制劑混合。接著添加二異氰酸酯 OCN-E-NCO。通常，在反應期間，或至少在添加總量之二異氰酸酯 OCN-E-NCO 後，監控異氰醯基之量。一般而言，當約 50% 可利用之異氰醯基反應時，認為步驟(a2)之反應完成。

通常，在 30 至 70°C，諸如 35 至 60°C 之範圍內，或在一些情況下在 40 至 50°C，諸如約 45°C 之溫度下進行步驟(a2)。

通常，在攪動(諸如攪拌)下進行步驟(a2)。

需要時，可添加用於胺基甲酸酯形成之催化劑來加速反應。合適催化劑為已知有效地催化如上所述之胺基甲酸酯形成之任何催化劑。

在第二替代方法之步驟(b2)中，通常使異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)與聚合多元醇 $A(OH)_x$ 以約 1:1 之當量比反應，意謂異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之異氰醯基與聚合多元醇 $A(OH)_x$ 之羥基的莫耳比為約 1:1。舉例而言，通常使 2 莫耳異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)與 1 莫耳聚合多元醇 $A(OH)_x$ (其中 $x=2$) 反應。

添加步驟(b2)之反應組份之順序並不關鍵，然而，在一些實施例中，使異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)保留於用於步驟(b2)之反應容器中，且接著添加已於先前步驟中與催化劑混合之聚合多元醇 $A(OH)_x$ 。通常，在反應期間，或至少在添加總量之聚合多元醇 $A(OH)_x$ 後，監控異氰醯基之量。一般而言，當殘餘量之異氰醯基小於反

應混合物之 0.001 meq./g 時，認為步驟(b2)之反應完成。

通常，在 45 至 90°C，諸如 50 至 80°C 範圍內，在一些情況下於 60 至 75°C 之範圍內，或在其他情況下於約 70°C 之溫度下進行步驟(b2)。

通常，在攪動(諸如攪拌)下進行步驟(b2)。

在一較佳實施例中，兩個替代方法之所有反應步驟係在不存在任何溶劑下進行。

有時較佳地根據第一方法製備新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

需要時，根據上述方法中任一者所獲得之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可用溶劑及/或反應性稀釋劑稀釋以調節黏度。

溶劑之實例包括乙酸丁酯、異丙醇及丙二醇甲醚(可以 Dowanol® PM 自 Dow Chemical Company, U.S.A. 購得)。亦可使用溶劑混合物。

合適反應性稀釋劑為(例如)多官能性(甲基)丙烯酸酯。反應性稀釋劑之實例包括二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、較佳具有 200 至 400 數目平均分子量之聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸酯三

(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。亦可使用反應性稀釋劑之混合物。較佳反應性稀釋劑為1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

為改良胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之存放期，有時有利地添加其他添加劑，諸如穩定劑及/或抗氧化劑。穩定劑可選自上述聚合抑制劑。較佳穩定劑為氫醌及氫醌之甲醚。抗氧化劑之實例包括亞磷酸參壬基苯酯(TNPP)。

可將本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯視情況與先前技術中已知之低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯組合用作塗料組合物中之組份。塗料組合物可藉由UV輻射或藉由電子束來熱固化。較佳地，將胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯用於UV可固化塗料組合物中。

可經熱固化之塗料組合物通常包含熱固化催化劑，諸如常用過氧化物引發劑及視情況之促進劑。過氧化物引發劑之實例包括二醯基過氧化物化合物，諸如苯甲醯基過氧化物；過氧化酯化合物；氫過氧化物化合物；二烷基過氧化物化合物；過氧化酮化合物；過氧縮酮化合物；烷基過酸酯化合物及過碳酸鹽化合物。亦可使用不同過氧化物引發劑之混合物。過氧化物引發劑之量通常各自以塗料組合物之總固體重量計為0.1至3重量%且較佳為0.5至1.5重量%。

促進劑增加塗料組合物之固化速度，其可在施用塗料組

合物前即刻添加，因為其可縮短適用期。促進劑之實例包括鈷鹽，諸如環烷酸鈷、環烷酸鋅及環烷酸錳。亦可使用不同促進劑之混合物。促進劑之量通常各自以塗料組合物之總固體重量計為0.5至6重量%且較佳為2至3重量%。

UV可固化塗料組合物通常亦包含光引發劑。光引發劑之實例包括安息香烷醚及其他安息香醚化合物；二苯甲酮、苯甲酸苄基鄰苯甲醯酯、苯甲酸甲基鄰苯甲醯酯及其他二苯甲酮化合物；苄基二甲基縮酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、4'-異丙基-2-羥基-2-甲基苯丙酮、1,1-二氯苯乙酮及其他苯乙酮化合物；2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮及其他噻噸酮化合物；及其他酮類化合物。亦可使用不同光引發劑之混合物。光引發劑之量通常各自以塗料組合物之總固體重量計為5至10重量%且較佳為6至8重量%。

UV可固化塗料組合物可(例如)藉由以汞中壓燈輻射來固化。固化通常在室溫下進行；然而，可能需要閃蒸出任何溶劑(若使用)來調節黏度。

在電子束可固化塗料組合物中不需要固化催化劑，然而，需要時可添加電子束固化催化劑。

可用作視需要選用之輔助黏合劑之低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括芳族及脂族低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其通常為季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯與甲苯二異氰酸酯或異氰爾酮二異氰酸酯之反應產物。亦可使用各種低分子量六官能性胺基甲酸酯

(甲基)丙烯酸酯之混合物。合適輔助黏合劑為季戊四醇三丙烯酸酯與甲苯二異氰酸酯之反應產物，例如可取得來自PPG Industries(新加坡)Pte Ltd.公司之Ultra Beam U-650商品。

本發明塗料組合物之其他視需要選用之組份包括(但不限於)穩定劑、光穩定劑、可能需要用以調節黏度之反應性稀釋劑及亦可能需要用以調節黏度之溶劑，但通常必須於實際固化過程之前將其除去。亦可包括其他常見添加劑，諸如消光劑及均化劑。

穩定劑可選自上述聚合抑制劑。較佳穩定劑為氫醌及氫醌之甲醚。若使用穩定劑時，則通常包含占塗料組合物總固體重量計100至1,000 ppm，較佳為100至500 ppm之穩定劑。

術語"光穩定劑"包括UV吸收劑及UV光穩定劑。UV吸收劑及UV光穩定劑之實例包括(但不限於)經取代之二苯甲酮、經取代之苯并三唑、受阻胺及受阻苯甲酸酯，諸如二乙基-3-乙醯基-4-羥基-苄基-膦酸酯、4-十二烷氧基-2-羥基二苯甲酮及間苯二酚單苯甲酸酯。若使用光穩定劑時，則通常包括分別占塗料組合物總固體重量計之至少0.15重量%，較佳至少0.30重量%之光穩定劑。

反應性稀釋劑之實例包括上述彼等反應性稀釋劑。亦可使用反應性稀釋劑之混合物。若使用，則通常包括以塗料組合物之總重量計，高達60重量%之量的反應性稀釋劑。

溶劑之實例包括上述彼等溶劑。亦可使用溶劑之混合

物。若使用，則通常包括各自以塗料組合物之總重量計，高達50重量%，諸如高達20重量%之量的溶劑。在一些情況下，本發明之塗料組合物不含溶劑。就環境考量，不存在溶劑尤其有利。

通常，塗料組合物包含以塗料組合物之總固體重量計，30至60重量%，諸如40至50重量%之本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。應瞭解亦可使用各種不同胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。若將低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或各種低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物用作輔助黏合劑，則塗料組合物通常包含各自以塗料組合物之總固體重量計30至50重量%，諸如30至45重量%之本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及2至30重量%，諸如5至15重量%低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

可將本發明之塗料組合物塗覆於各種類型之基板，諸如木材、塑膠(例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚烯烴、聚酯、PVC)、混凝土、磚石建築、紙張及金屬基板。

可藉由習知塗覆設備(例如輥塗機、噴塗機、幕塗機及淋塗機)塗覆本發明之塗料組合物。視預期用途而定，亦可藉由習知印刷技術(例如絲網印刷、平版印刷及柔性印刷)將其僅塗覆於基板之所選部分。

可使本發明之塗料組合物在短時間內，通常在3秒內，通常在2秒內固化。固化塗料組合物展現高硬度以及優良耐刮擦性、抗磨性及耐化學性。其抗污染性及韌性(可撓

性)亦較顯著。包含衍生自脂族異氰酸酯之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之塗料組合物進一步展示不發黃。

本發明之塗料組合物之例示性應用包括製造鑲木地板、廚房廚櫃、餐桌頂部、聚酯薄膜及印刷電路板。

藉由以下實例來進一步說明本發明：

實例1(芳族胺基甲酸酯丙烯酸酯)

將1025 g來自Bayer MaterialScience AG之Arcol 1010(具有約1000之 M_w 的聚氧化丙烯二醇)裝載至伴隨攪動且在 N_2 噴氣下之乾燥玻璃反應器中。將混合物加熱至 50°C 。在混合下經1 h之時段緩慢添加357 g TDI(2,4-與2,6-甲苯二異氰酸酯之80/20混合物)。產生放熱且控制溫度使其不超過 70°C 。

所有TDI均添加後，每20 min獲取樣本用於NCO測定。50%可利用之異氰醯基反應後，意謂剩餘NCO值為1.49 meq NCO/g，向混合物中逐漸添加651 g季戊四醇三丙烯酸酯(將其預先與1 g氫醌及3 g辛酸亞錫摻合)。產生放熱且將反應控制在高達 70°C 以防止預先聚合及凝膠作用。

所有季戊四醇三丙烯酸酯均添加後，需要獲取樣本以測定剩餘NCO含量。若剩餘NCO含量小於0.001 meq/g，則認為反應終止。

在攪動下，添加額外0.4 g氫醌及0.4 g亞磷酸參壬基苯酯作為後穩定劑及抗氧化劑。將樹脂以200 g 1,6-己二醇二丙烯酸酯及400 g三羥甲基丙烷三丙烯酸酯進一步稀釋。

實例2(脂族胺基甲酸酯丙烯酸酯)

將 1025 g 來自 Bayer MaterialScience AG 之 Arcol 1010 (具有約 1000 之 M_w 的聚氧化丙烯二醇) 裝載至伴隨攪動且在 N_2 噴氣下之乾燥玻璃反應器中。將混合物加熱至 50°C 。在混合下經 1 h 之時段緩慢添加 446 g IPDI (異氰爾酮二異氰酸酯)。產生放熱且控制溫度使其不超過 70°C 。

所有 IPDI 均添加後，每 20 min 獲取樣本用於 NCO 測定。50% 可利用之異氰醯基反應後，意謂剩餘 NCO 值為 1.49 meq NCO/g，向混合物中逐漸添加 651 g 季戊四醇三丙烯酸酯 (將其預先與 1.12 g 氫醌及 3.2 g 辛酸亞錫摻合)。產生放熱且將反應控制在高達 70°C 以防止預先聚合或凝膠作用。

所有季戊四醇三丙烯酸酯均添加後，需要獲取樣本以測定剩餘 NCO 含量。若剩餘 NCO 含量小於 0.001 meq/g，則認為反應終止。

在攪動下，添加額外 0.42 g 氫醌及 0.42 g 亞磷酸參壬基苯酯作為後穩定劑及抗氧化劑。將樹脂以 200 g 1,6-己二醇二丙烯酸酯及 400 g 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯進一步稀釋。

實例 3 (芳族胺基甲酸酯丙烯酸酯)

將 916.9 g 季戊四醇三丙烯酸酯裝載至伴隨攪動且在 N_2 噴氣下之乾燥玻璃反應器中。在 30 min 期間，在攪動下添加用作穩定劑之 1 g 氫醌。所有氫醌均溶解後，開始經 2 h 之時段添加 348 g TDI (2,4-與 2,6-甲苯二異氰酸酯之 80/20 混合物)。發生放熱且將本體溫度控制在使溫度不超過 45°C 。添加終止後，控制剩餘 NCO 基之消失。NCO 含量達到 2.12

meq NCO/g後，開始經3 h之時段添加1025 g來自Bayer MaterialScience AG之Arcol 1010(具有約1000之 M_w 的聚氧化丙烯二醇)。將聚氧化丙烯二醇與3 g用作催化劑之辛酸亞錫預先摻合。開始第二步驟反應且藉由加熱或冷卻控制反應溫度使其不超過70°C以防止本體預先凝膠作用。

所有聚氧化丙烯二醇均添加後，需要獲取樣本以測定剩餘NCO含量。若剩餘NCO含量小於0.001 meq/g，則認為反應終止。

在攪動下，添加額外0.4 g氫醌及0.4 g亞磷酸參壬基苯酯作為後穩定劑及抗氧化劑。以200 g三羥甲基丙烷三丙烯酸酯進一步稀釋樹脂。

實例4(脂族胺基甲酸酯丙烯酸酯)

將916.9 g季戊四醇三丙烯酸酯裝載至伴隨攪動且在 N_2 噴氣下之乾燥玻璃反應器中。在30分鐘期間，在攪動下添加用作穩定劑之1 g氫醌。所有氫醌均溶解後，開始經2 h之時段添加446 g IPDI(異氰爾酮二異氰酸酯)。發生放熱且控制本體溫度使得溫度不超過45°C。添加終止後，控制剩餘NCO基之消失。NCO含量達到1.92 meq NCO/g後，開始經3 h之時段添加1025 g來自Bayer MaterialScience AG之Arcol 1010(具有約1000之 M_w 的聚氧化丙烯二醇)。將聚氧化丙烯二醇與3 g用作催化劑之辛酸亞錫預先摻合。開始第二步驟反應，且藉由加熱或冷卻控制反應溫度使得其不超過70°C，以防止本體之預先凝膠作用。

所有聚氧化丙烯二醇均添加後，需要獲取樣本以測定剩

餘NCO含量。若剩餘NCO含量小於0.001 meq/g，則認為反應終止。

在攪動下，添加額外0.4 g氫醌及0.4 g亞磷酸參壬基苯酯作為後穩定劑及抗氧化劑。以200 g三羥甲基丙烷三丙烯酸酯進一步稀釋樹脂。

實例5至9(塗料組合物)

藉由混合表1中所報導之組份來製備塗料組合物

表1：塗料組合物

	實例5	實例6 (comp.)	實例7	實例8 (comp.)	實例9 (comp.)
組份	重量份				
UA-EX-1	32				
UA-EX-2			32		
UA-TDI	10	42	10	10	10
UA-IPDI				32	
DPHA					32
TMPTA	32	32	32	32	32
HDDA	8	8	8	8	8
Acematt TS 100	8	8	8	8	8
Darocure 1173	3	3	3	3	3
Irgacure 819	1	1	1	1	1
Irgacure 184	2	2	2	2	2
二苯甲酮	3	3	3	3	3
Lancowax TF 1778	1	1	1	1	1
	100	100	100	100	100

comp.

比較實例

UA-EX-1

根據實例1製備之芳族六官能性胺基甲酸酯丙烯酸酯(重量份不包括實例1中所添加之1,6-己二醇二丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)

UA-EX-2

根據實例2製備之脂族六官能性胺基

	甲酸酯丙烯酸酯(重量份不包括實例2中所添加之1,6-己二醇二丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)
UA-TDI	商用低分子量芳族六官能性胺基甲酸酯丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯與TDI之反應產物(Ultra Beam U-650，由PPG Industries(Singapore)Pte Ltd.供應)
UA-IPDI	低分子量脂族六官能性胺基甲酸酯丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯與IPDI之反應產物
DPHA	二季戊四醇六丙烯酸酯
TMPTA	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯
HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯
Acematt TS 100	消光劑、煙霧狀二氧化矽，由Degussa AG, Germany供應
Darocure 1173	光引發劑(2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)，由Ciba Specialty Chemicals, Switzerland供應
Irgacure 184	光引發劑(1-苄醯基-1-羥基環己烷)，由Ciba Specialty Chemicals供應
二苯甲酮	光引發劑，由Ciba Specialty Chemicals供應
Irgacure 819	光引發劑(雙(2,4,6-三甲基苄醯基)苯

磷 氧 化 物) ， 由 Ciba Specialty
Chemicals供應

Lancowax TF 1778 調平劑，由Lanco Glidd供應

塗料塗覆及固化

將實例5至9之塗料組合物作為頂塗層塗覆於木製基板(Kampas木材)上。總共將六層塗料藉助於差異輥塗機塗覆且藉由中壓汞燈固化。在塗覆第二層UV密封層後進行砂磨步驟。

表 2：塗層

塗料類型	塗料重量	UV固化速度	輻射來源
UV底漆	10 g/m ²	10 m/min	1個燈80 W/cm
UV填充劑	15 g/m ²	10 m/min	1個燈80 W/cm
UV密封層，層1	15 g/m ²	10 m/min	1個燈80 W/cm
UV密封層，層2	15 g/m ²	10 m/min	1個燈80 W/cm
頂塗層，層1(實例5至9)	10 g/m ²	10 m/min	濕碰濕塗覆，2個燈， 80 W/cm
頂塗層，層1(實例5至9)	10 g/m ²	10 m/min	

UV底漆為Crown UV底漆；UV填充劑為Crown UV PU丙烯酸密封層SR填充劑且UV密封層為Crown UV PU丙烯酸密封層SR UV密封層，所有均係由PPG Industries (Singapore)Pte Ltd供應。

表 3：塗料特性

	實例5	實例6 (comp.)	實例7	實例8 (comp.)	實例9 (comp.)
鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H
耐溶劑性(丙酮摩擦)	>50 rubs	>50 rubs	>50 rubs	>50 rubs	>50 rubs
耐鋼絲綿刮擦性(a)	通過	通過	失敗	失敗	失敗
硬幣刮擦測試(b)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
可撓性	可撓性	脆性	可撓性	脆性	脆性

(a) 將 20 Rubs鋼絲綿於表面上摩擦，展示(不)可見之刮

痕。

- (b) 將金屬硬幣於表面上刮擦，展示(1)略微痕跡，或展示(2)可見白色刮痕。

僅本發明之塗料組合物(實例5及7)產生展現硬度及耐溶劑性以及可撓性之塗層。儘管實例7未通過鋼絲棉刮痕及硬幣刮擦測試，但對於各種應用而言及/或若用於更硬之基板上，塗層仍為足夠硬的(鉛筆硬度3H)。

五、中文發明摘要：

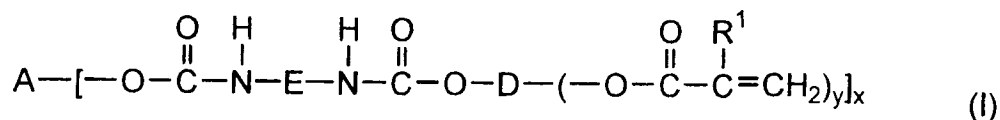
本發明係關於新穎胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其製備方法及包含該等胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之塗料組合物。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to new urethane (meth)acrylates, their methods of preparation and coating compositions comprising said urethane (meth)acrylates.

十、申請專利範圍：

1. 一種由通式(I)表示之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，



其中

A為選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇A(OH)_x殘基；

x為2、3或4；

E為二異氰酸酯OCN-E-NCO之殘基；

D為多元單體醇D(OH)_{y+1}之殘基；

y為2至5；

R¹為H或甲基；

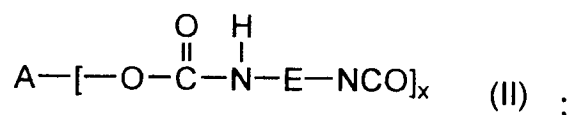
在該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之各分子內，E、D、R¹、y及x為相同或不同；

且選擇x及y，使得(甲基)丙烯酸酯基團-O-CO-CR¹=CH₂之總數為5至15。

2. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中(甲基)丙烯酸酯基之總數為5至9。
3. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中y為2或3。
4. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中該聚合醇A(OH)_x為聚醚多元醇。
5. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中x為2。

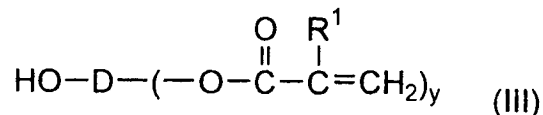
6. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中單體醇 $D(OH)_{y+1}$ 為季戊四醇。
7. 如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，其中該二異氰酸酯 OCN-E-NCO 為甲苯二異氰酸酯或異氟爾酮二異氰酸酯。
8. 一種用於製備如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法，其包含以下步驟：

(a1) 使選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇 $A(OH)_x$ 與二異氰酸酯 OCN-E-NCO 或二異氰酸酯 OCN-E-NCO 之混合物反應，形成式 (II) 之異氰酸酯-官能性產物，



及

(b1) 在用於形成胺基甲酸酯之催化劑及聚合抑制劑存在下，使步驟(a1)之該異氰酸酯-官能性產物 (II) 與式 (III) 之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物

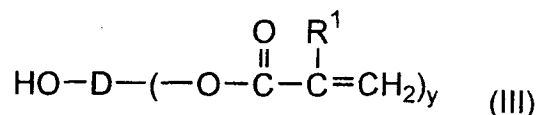


或該等羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物 (III) 之混合物反應，形成該式 (III) 之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，

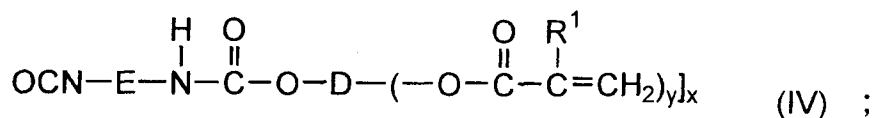
其中 A、E、D、 R^1 、y 及 x 係如請求項1中所定義。

9. 一種用於製備如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法，其包含以下步驟：

(a2) 在聚合抑制劑存在下，使式(III)之羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物



或羥基官能性聚(甲基)丙烯酸酯化合物(III)之混合物與二異氰酸酯OCN-E-NCO反應，形成式(IV)之異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物，



或該等異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之混合物，及

(b2) 在用於形成胺基甲酸酯之催化劑及聚合抑制劑存在下，使步驟(a2)之該異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)或該異氰酸酯官能性聚(甲基)丙烯酸酯產物(IV)之混合物與選自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇及聚醯胺多元醇之多元聚合醇A(OH)_x反應，形成該式(III)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，

其中A、E、D、R¹、y及x係如請求項1中所定義。

10. 一種包含如請求項1之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之可固化塗料組合物。

11. 如請求項10之可固化塗料組合物，其另外包含選自由熱

固化催化劑、光引發劑及電子束催化劑組成之群的成員。

12. 如請求項10之可固化塗料組合物，其另外包含反應性稀釋劑。

13. 如請求項10之可固化塗料組合物，其另外包含低分子量六官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

14. 一種可藉由使如請求項10之塗料組合物固化而獲得之固化塗層。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

