



(21)申請案號：107141909

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl.：

*C09D133/14 (2006.01)**C09D175/14 (2006.01)**C08F290/12 (2006.01)**C08G18/62 (2006.01)**C08G18/67 (2006.01)**C09D7/40 (2018.01)*

(30)優先權：2017/11/23

歐洲專利局

17203388.8

(71)申請人：比利時商湛新比利時股份有限公司 (比利時) ALLNEX BELGIUM S. A. (BE)
比利時

(72)發明人：希邦 艾洛蒂 SIBAND, ELODIE (BE)；彼得斯 史蒂芬 PEETERS, STEPHAN (BE)；凱佩勒 史蒂文 CAPPELLE, STEVEN (BE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 65 頁

(54)名稱

輻射硬化性組成物

RADIATION CURABLE COMPOSITION

(57)摘要

本發明大致關於包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物，製造這些輻射硬化性組成物之方法，及其用途的領域。特定而言，本發明關於一種包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)，其為以下的反應產物：a)至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，其為以下的反應產物：a1)至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及 a2)至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)，及 b)至少一種含異氰酸酯基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，及其為以下的反應產物：b1)至少一種多異氰酸酯(MA1)，及 b2)至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，其中輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1：0.5 至 1：10，及輻射硬化性組成物(X)在丙烯酸酯化後的玻璃轉移溫度(Tg)為至少 10°C。

The present invention generally relates to the field of radiation curable compositions comprising (meth)acrylated acrylic polymers comprising pendant hydroxyl groups, methods for making these radiation curable compositions and their uses. In particular, the present invention refers to a radiation curable composition (X) comprising at least one (meth)acrylated acrylic polymer (AA) comprising pendant hydroxyl groups which is the reaction product of: a) At least one water-insoluble (meth)acrylic polymer (AP) comprising pendant hydroxyl groups which is the reaction product of: a1) at least one hydroxy functional ethylenically unsaturated monomer (AP1), and a2) at least one ethylenically unsaturated monomer (AP2) which is different from (AP1), and b) At least one isocyanate group-containing monoadduct (MA) comprising at least one (meth)acrylate group and which attaches to the water-insoluble (meth)acrylic polymer (AP) comprising pendant hydroxyl groups by an urethane linkage and which is the reaction product of: b1) at least one polyisocyanate (MA1), and b2) at least one hydroxy functional (meth)acrylate monomer (MA2), wherein the equivalent ratio of NCO groups to OH groups of the radiation curable composition (X) is from 1:0.5 to 1:10, and the glass transition temperature (Tg) of the radiation curable composition (X) after acrylation is at least 10°C.

1:10 and the glass transition temperature (T_g) of the radiation curable composition (X) after the acrylation is at least 10°C .

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)

輻射硬化性組成物

RADIATION CURABLE COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明大致關於包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物，製造這些輻射硬化性組成物之方法，及其用途的領域。

【先前技術】

【0002】丙烯酸系聚合物已被作為發展具有指定性質之輻射硬化性聚合物組成物的主幹。當需要製造光學性質良好，黏著性良好，或室外抗性優異的塗料時，丙烯酸系聚合物經常較佳。

【0003】然而，該聚合物不含有乙烯不飽和官能性，結果，其在輻射硬化後不參與交聯網路而造成化學及機械抗性性質明顯降低，以及額外的安全性、健康、及環境顧慮。

【0004】為了提供最佳性能，更希望為將乙烯不飽和官能基直接共價附接至丙烯酸系聚合物。

【0005】(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物的丙烯酸酯化可經由不同的接枝化學實施，其包括例如羧酸與環氧基之間、羥基與 N-羥甲基之間、酞與羥基之間、或羧酸與羥基之間的反應。

【0006】進一步包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物在經常用於製備可後形成膜或保形塗層之雙重硬化系統中有利。

【0007】通常包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物係藉由將環氧化合物(如甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA))以丙烯酸反應而得到。此反應可得到直接共價附接至丙烯酸系聚合物之乙烯不飽和官能基。

【0008】然而，GMA 為有毒化合物，且現在被歸類為 CMR(致癌、致突變、生殖毒性)物質。其表示 GMA 會影響人類健康及環境。此外，由於丙烯酸酯化僅以單(甲基)丙烯酸酯化合物完成，其無法製備廣大範圍的不同的包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物。欲強調為當使用 GMA 將(甲基)丙烯酸酯基及羥基引入丙烯酸系聚合物主幹時，(甲基)丙烯酸酯基數量與引入的 OH 基數量成正比。另外，(甲基)丙烯酸酯基及羥基鍵聯至同一(甲基)丙烯酸酯化合物，因此在生成聚合物中二基彼此接近。其會影響聚合物反應性，因為羥基及(甲基)丙烯酸酯基為立體位阻，因此無法兩者均反應。結果，亦難以依所欲用途微調生成聚合物的反應性。

【0009】US20130122310 號專利揭示一種水性輻射硬化性組成物，其包含至少一種乙烯不飽和聚合物、水分散性(甲基)丙烯酸系聚合物、及至少一種乙烯不飽和化合物，該化合物在照射下可自由基聚合，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接至(甲基)丙烯酸系聚合物。然而，此種水性輻射硬化性組成物不適合所有的輻射硬化性塗佈。

【0010】EP2231796 號專利關於一種塗料組成物，其包含成分 A，其包含一種以上的具有一個以上的可化學交聯官能基 X 之丙烯酸系聚合物；成分 B，其包含一種以上的具有一個以上的與官能基 X 反應形成交聯的官能基 Y、及一個以上的輻射可交聯的官能基 D 之單體或寡聚物。官能基 X 與 Y 為配對選自羥基與異氰酸酯基、硫醇與異氰酸酯基、環氧基與酸基、環氧基與異氰酸酯基、異氰酸酯基與胺基、或異氰酸酯基與胺基甲酸酯基。然而，此塗料組成物在硬化前為膠黏性。

【0011】因此，為了得到各種適合眾多輻射硬化性塗佈的性質，現在需要發展包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物，其無 GMA，且可以廣大範圍的不同的羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體製造。

【發明內容】

技術問題

【0012】本發明之目標為提供包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物，其無 GMA，且可依目標塗層性質而微調。另外，輻射硬化性塗佈的其他必要性質不受影響，尤其是雙重硬化塗佈，例如低膠黏性。

發明之一般說明

【0013】為了克服上述技術問題，本發明提供：

【0014】一種包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基(OH))之輻射硬化性組成物(X)，其為以下的反應產物：

a. 至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，其為以下的反應產物：

a1)至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及

a2)至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)，及

b. 至少一種含異氰酸酯(NCO)基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，及其為以下的反應產物：

b1)至少一種多異氰酸酯(MA1)，及

b2)至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，

及其中輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1:0.5 至 1:10，及輻射硬化性組成物(X)在丙烯酸酯化後的玻璃轉移溫度(Tg)為至少 10℃。依照一具體實施例，玻璃轉移溫度(Tg)係依照標準 ASTM E1356-08 藉動態掃描量熱術(DSC)測量。

【0015】事實上，包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基(OH))之輻射硬化性組成物(X)無 GMA。另外，為了將(甲基)丙烯酸酯基引入包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)的丙烯酸系主幹，其可使用廣大範圍的不同羥基(甲基)丙烯酸酯單體。結果，其可使用各種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體與其他單體的組合。如此可微調生成的包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)的性質。

【0016】依照本發明，術語「丙烯酸酯化」表示經由胺基甲酸酯化步驟發生的(甲基)丙烯酸酯基接枝。其表示爲了形成胺基甲酸酯鍵聯，而將包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)的至少一個NCO基、與至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)的至少一個羥基反應。如此不使用GMA而將(甲基)丙烯酸酯基共價附接至包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)。

【0017】生成的輻射硬化性組成物(X)爲水不溶性，且包含定量的自由側接羥基，其適合用於指定雙重硬化塗佈，如熱成形。輻射硬化性組成物(X)在硬化前亦顯示令人滿意的性質，如在室溫爲低膠黏性，或者較佳爲無膠黏性，其對某些指定雙重硬化塗佈(如熱成形)爲特別需要。依照一具體實施例，在室溫輻射硬化性組成物(X)在硬化前不爲膠黏性或者爲無膠黏性。在硬化之後，生成塗層亦爲無膠黏性。

【0018】在本發明之內文中，「膠黏性」表示當以物體接觸乾燥膜的表面時，在表面上出現可視標記。「無膠黏性」或「觸摸乾燥」或「乾燥塗層」表示，當以物體(如手指)接觸時，在表面上不出現可視標記。

【0019】本發明之另一態樣爲一種輻射硬化性組成物(Y)，其包含：

- 至少一種輻射硬化性組成物(X)，及
- 至少一種多異氰酸酯化合物(P1)，其中輻射硬化性組成物(Y)的NCO基與OH基之間的比例爲0.7:1至

1.15:1。

【0020】本發明之另一態樣為一種製造輻射硬化性組成物(X)之方法，其步驟包含：

步驟 1：將至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)以至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)反應，而得到至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，及

步驟 2：藉由將生成的至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)混合以下，而進行胺基甲酸酯化步驟：

-至少一種包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含NCO基單加成物(MA)，

-或至少一種多異氰酸酯(MA1)及至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含NCO基單加成物(MA)係原處形成。

【0021】本發明之另一態樣為塗有輻射硬化性組成物(X)或(Y)之物品。

【0022】本發明之另一態樣為一種塗覆方法，其步驟包含：

-步驟 1：將輻射硬化性組成物(X)或(Y)塗佈於基材的至少一個表面，及

-步驟 2：使經塗覆基材接受輻射及/或熱，而將輻射硬化性組成物(X)或(Y)硬化。當輻射與熱均被用於硬化時，其可以任何次序實行。

【0023】本發明之另一態樣為輻射硬化性組成物(X)

或輻射硬化性組成物(Y)用於雙重硬化塗佈，例如用於製備可後形成膜，用於保形塗層，用於複合物，用於三維(3D)應用，用於光無法深入穿透(深度硬化)之濃顏色系統，或者作為黏著促進劑之用途。尤其是輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)均可用於各種領域，如汽車、化妝品包裝、傢俱等。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0024】本發明提出一種包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)，其為以下的反應產物：

a)至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，其為以下的反應產物：

a1)至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及

a2)至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)，及

b)至少一種含異氰酸酯基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，及其為以下的反應產物：

b1)至少一種多異氰酸酯(MA1)，及

b2)至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，

及其中輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1:0.5 至 1:10，及輻射硬化性組成物(X)在丙

烯酸酯化後的 T_g 為至少 10°C 。

【0025】術語「輻射硬化性組成物」表示在暴露於輻射下可硬化的組成物。

【0026】術語“OH”表示羥基。兩種術語在本文中可交替使用。

【0027】術語“NCO”表示異氰酸酯基。兩種術語在本文中可交替使用。

【0028】術語「丙烯酸系聚合物」表示所有由(甲基)丙烯酸酯單體之自由基聚合得到的聚合物、或包括(甲基)丙烯酸酯與乙烯系單體之共聚物。術語「丙烯酸系聚合物」亦包含「甲基丙烯酸系聚合物」。在此使用的術語「(甲基)丙烯酸酯」表示包含丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯化合物，其為包含至少一種丙烯酸酯基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)及/或甲基丙烯酸酯基($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$)之化合物。術語「乙烯系」表示包含至少一個乙烯基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)之化合物。

【0029】術語「(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物」表示包含至少一個可在暴露於輻射下硬化的(甲基)丙烯酸酯基官能基之丙烯酸系聚合物。

【0030】術語「單加成物」(MA)表示至少一種多異氰酸酯(MA1)與至少一種包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)的反應產物。該單加成物可原處製備，其表示將用於製備單加成物(MA)之所需反應物在反應器中同時與包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)混合。

【0031】「乙烯不飽和化合物」表示具有至少一個可進行自由基聚合的乙烯不飽和官能基之化合物。「乙烯不飽和官能基」表示具有一個以上的在照射及/或(光)引發劑影響下可進行自由基聚合的碳-碳雙鍵之基。該可聚合乙烯不飽和官能基通常選自烯丙基、乙烯基及/或(甲基)丙烯酸酯基，雖然該雙鍵亦可來自不飽和酸、不飽和脂肪酸、丙烯酸醯胺等。經常較佳為「(甲基)丙烯酸酯化合物」，其表示具有一個以上的(甲基)丙烯酸酯基之化合物。在本發明中應了解，術語「(甲基)丙烯酸系」包含「丙烯酸系*」及「甲基丙烯酸系*」化合物或衍生物，以及其混合物。通常較佳為「丙烯酸系*」基。

【0032】輻射硬化性組成物(X)包含、本質上由、或由包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)所組成。

【0033】輻射硬化性組成物(X)為非水性組成物。輻射硬化性組成物(X)，尤其是包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)，為無GMA。在室溫，輻射硬化性組成物(X)在硬化前顯示低膠黏性，或者較佳為無膠黏性。輻射硬化性組成物(X)為水不溶性。

【0034】包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)在丙烯酸酯化之後顯示T_g至少10℃。玻璃轉移溫度(T_g)表示發生玻璃轉移之溫度範圍，即從硬狀態轉移成為黏性狀態。聚合物的T_g可為聚合物膠黏性的良好指標。輻射硬化性組成物(X)在硬化前顯示低膠黏性，或者較佳為

無膠黏性。依照一具體實施例，輻射硬化性組成物(X)的 T_g 為至少 10°C ，較佳為至少 12°C ，更佳為至少 15°C ，且最佳為至少 17°C 。依照本發明之一具體實施例，輻射硬化性組成物(X)的 T_g 不超過 90°C ，較佳為最高 80°C ，更佳為最高 70°C ，且最佳為最高 50°C 。依照一指定具體實施例， T_g 值範圍為 10°C 至 90°C ，較佳為 12°C 至 60°C ，更佳為 15°C 至 50°C ，且最佳為 17°C 至 45°C 。

【0035】在本發明之內文中，當量比例表示為了得到包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例。其表示選擇包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)、及包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)之量，而提供包含 1:0.5 至 1:10，較佳為 1:1 至 1:7，且更佳為 1:1.5 至 1:4 之 NCO 基對 OH 基的當量比例。一般而言，NCO 基對 OH 基的當量比例表示將 NCO 基正規化為 1，NCO 基物質之量(當量)與 OH 基物質之量(當量)的比例。

【0036】包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)係經由包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)與包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)之間的胺基甲酸酯化步驟得到。胺基甲酸酯化步驟事實上在得到包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)的條件下進行。術語「側接羥基」表示殘留在包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)中，未與 NCO 基反應形成胺基

甲酸酯鍵聯的羥基。包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)因此實質上無 NCO 基。因而輻射硬化性組成物(X)亦實質上無 NCO 基。依照一具體實施例，組成物(X)中的 NCO 基之量為最多 0.015 meq/克。

【0037】包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)具有至少一個自由側接羥基。較佳為包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)顯示多個自由側接羥基。該側接羥基可在將輻射硬化性組成物(X)例如以其他的含 NCO 基化合物(如多異氰酸酯、或含 NCO 基胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)硬化期間反應。尤其是當將輻射硬化性組成物(X)用於二成分(2K)組成物(如輻射硬化性組成物(Y))時可為此情形。通常二成分(2K)組成物在一容器中含有第一成分，其具有輻射硬化性基(如丙烯酸酯雙鍵)與化學交聯性基(如羥基)。第二成分含有具有交聯基(如異氰酸酯基)之對應交聯劑，且被儲存在第二容器。恰在使用前混合第一成分與第二成分而形成單鍋混合物。在本發明之內文中，當將輻射硬化性組成物(X)用於二成分組成物時，將其混合到為至少一種多異氰酸酯化合物之第二成分。

【0038】依照一具體實施例，輻射硬化性組成物(X)之羥數 IOH 可為 20 至 350 毫克 KOH/克，較佳為 40 至 250 毫克 KOH/克，且更佳為 80 至 200 毫克 KOH/克。羥數(IOH)係以每克之 KOH 毫克數表示。其一般為將羥基官能基以反應物衍生而測量。特定而言，其對應羥基數量與樣品相同的氫氧化鉀質量 $mKOH$ 、與樣品質量 m 的

比例。所示的全部羥數值係按乾燥物質計。輻射硬化性組成物(X)之羥數 IOH 可較佳為至少 20 毫克 KOH/克，更佳為至少 40 毫克 KOH/克，且最佳為至少 80 毫克 KOH/克。依照一具體實施例，輻射硬化性組成物(X)之羥數 IOH 可較佳為最大 350 毫克 KOH/克，更佳為最大 250 毫克 KOH/克，且最佳為最大 200 毫克 KOH/克。依照一具體實施例，羥數 IOH 係藉以下方法測量：

- 步驟 1-乙醯化步驟：將全部羥基官能基在 75℃ 以乙醯氯進行乙醯化；

- 步驟 2-將過量乙醯氯藉 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)於水的溶液水解；及

- 步驟 3-滴定步驟：將形成的酸官能基以 0.5N KOH 溶液滴定。

【0039】輻射硬化性組成物(X)可較佳為顯示 5,000 道耳頓至 200,000 道耳頓，較佳為 8,000 道耳頓至 100,000 道耳頓，且更佳為 10,000 道耳頓至 60,000 道耳頓之重量平均分子量(Mw)。依照一具體實施例，包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)之重量平均分子量(Mw)為最大 200,000 道耳頓，較佳為最大 100,000 道耳頓，且更佳為最大 60,000 道耳頓。包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)之重量平均分子量(Mw)可為至少 5,000 道耳頓，更佳為至少 8,000 道耳頓，且更佳為至少 10,000 道耳頓。依照一具體實施例，重量平均分子量(Mw)係依照標準 DIN 55672-1 測量。

【0040】輻射硬化性組成物(X)之乙烯不飽和基之量

為每克固態材料 1 至 6，較佳為 1.5 至 5，且更佳為 2.5 至 4 毫當量。

【0041】至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)被作為用於製備包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)的反應物。依照一較佳具體實施例，至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)可較佳為包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基或官能基。

【0042】「水不溶性化合物」在本發明中表示在一種以上的外部乳化劑存在下，在水中不形成分散液或乳液之非自我分散性、非自我乳化性化合物。更特定而言，化合物(AP)為非自我分散性、非自我乳化性、及非水稀釋性化合物。「自我分散性化合物」在本發明中表示當混合水時，不用藉額外乳化劑之助而形成小粒子分散於水中的安定二相系統之化合物。「自我乳化性化合物」在本發明中表示當混合水時，不用藉額外乳化劑之助而形成小滴分散於水中的安定二相系統之化合物。「安定」在此表示在 60℃ 經過 1 日之後，較佳為甚至 2 日以上之後，一般為 4 日以上之後，最佳為甚至 10 日以上之後，實質上無聚結(滴)或絮凝(粒子)導致異質系統之相分離、凝稠、或沈降。「水稀釋性化合物」在本發明中表示當將化合物以寬廣濃度範圍(例如水與化合物的總質量中有 5 至 75 重量百分比之水)混合水時，且其無外部乳化劑，可形成均質、單相混合物之化合物。

【0043】包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)尤其是得自以下的反應：

- a1)至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及
- a2)至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)。

【0044】羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)具有至少一種羥基。羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)可包含一級羥基及/或二級羥基。較佳為羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)具有至少一個二級羥基。依照一具體實施例，羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)可為單羥基官能基化合物，其表示其包含僅一個羥基。

【0045】依照一具體實施例，羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)之乙烯不飽和官能基選自由烯丙基、乙烯基、(甲基)丙烯酸鹽胺及/或(甲基)丙烯酸鹽基、及其任何混合物所組成的群組。較佳為含有僅一個乙烯不飽和官能基之化合物。

【0046】依照一較佳具體實施例，羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)為羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)。在此使用的術語「(甲基)丙烯酸酯」表示包含丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯化合物，其為包含至少一種丙烯酸酯基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)及/或甲基丙烯酸酯基($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$)之化合物。較佳為含有僅一個(甲基)丙烯酸酯基官能基之化合物。

【0047】較佳為在烷鏈中具有 1 至 12 個碳原子之(甲基)丙烯酸羥基官能基烷酯。同樣適合為在聚烷氧化鏈中具有 2 至 300 個碳原子，更常為在聚烷氧化鏈中具有 2

至 60 個碳原子之聚烷氧化(甲基)丙烯酸酯。其實例為多醇之(甲基)丙烯酸烷酯。該烷鏈可為線形或分支。多醇表示具有至少 2 個羥基之醇。較佳為在線形或分支烷鏈中具有 1 至 12，較佳為 1 至 6，且最佳為 1 至 4 個碳原子之多醇，及/或具有含有 2 至 300 個碳原子，更特別是 2 至 60 個碳原子的線形或分支的聚氧烷基化部分之多醇。(甲基)丙烯酸羥基官能基完酯之合適實例包括(甲基)丙烯酸羥基甲酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸羥基戊酯、(甲基)丙烯酸羥基己酯、(甲基)丙烯酸羥基庚酯、(甲基)丙烯酸羥基辛酯、(甲基)丙烯酸羥基壬酯、(甲基)丙烯酸羥基癸酯、(甲基)丙烯酸羥基十一酯、(甲基)丙烯酸羥基十二酯、(甲基)丙烯酸羥基十三酯、(甲基)丙烯酸羥基十四酯、單丙烯酸甘油酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、及聚環氧乙烷與聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯的嵌段共聚物。當羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)包含至少一種選自由聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、及聚環氧乙烷與聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯的嵌段共聚物所組成的群組之單體時，此至少一種單體之量，相較於包含側接羥基之水不溶性乙烯不飽和聚合物(AP)總重量應不超過 5 重量百分比。結果，包含側接羥基之水不溶性乙烯不飽和聚合物(AP)的水不溶性質不受影響。

【0048】較佳為(甲基)丙烯酸羥基丙酯，且特別是甲基丙烯酸羥基丙酯。

【0049】任何羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)均可進一步與內酯反應，其係在開環反應中加入這些羥基。合適的內酯之實例為 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、與尤其是 ϵ -己內酯。乙交酯與乳酸交酯可用於同一目的。

【0050】羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)之其他實例為由脂肪族、環脂肪族、或芳香族羧酸與另一帶有一個環氧基官能基及一個乙烯不飽和官能基之化合物的反應得到的化合物。其他的較佳化合物得自乙烯不飽和羧酸與另一帶有一個環氧基官能基之化合物的反應。特別合適為 C_9 - C_{11} 叔碳酸(versatic acid)之環氧丙酯(例如 Cardura® E10P)與(甲基)丙烯酸的反應。 C_9 - C_{11} 叔碳酸(versatic acid)(例如 Cardura® E10P)與(甲基)丙烯酸的反應尤其是可在(甲基)丙烯酸酯共聚合反應之前、同時、或之後發生。

【0051】其可使用上述羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)之實例的任何混合物。

【0052】羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)可選自較佳為由烷鏈中具有 1 至 12 個碳原子之(甲基)丙烯酸羥基官能基烷酯、乙烯不飽和羧酸與另一帶有一個環氧基官能基之化合物的反應產物、及其任何混合物所組成的群組。

【0053】依照一具體實施例，羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)選自由(甲基)丙烯酸羥基丙酯、 C_9 - C_{11} 叔碳酸(versatic acid)之環氧丙酯(例如 Cardura® E10P)與(甲基)丙烯酸的反應產物、及其任何混合物所組成的

群組。

【0054】 羥基官能基乙烯不飽和單體 (AP1) 可為羥基官能基烯丙系單體 (AP12)。合適的羥基官能基烯丙系單體 (AP12) 為烯丙系醇，其包括但不限於烯丙醇、甲基烯丙醇、2-乙基-2-丙烯-1-醇、三羥甲基丙烷單烯丙基醚、及其乙氧化或丙氧化衍生物及/或混合物。較佳為羥基官能基烯丙系單體 (AP12) 為烯丙醇。羥基官能基烯丙系單體 (AP12) 可直接或組合其他的羥基官能基乙烯不飽和化合物使用。

【0055】 其可使用羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體 (AP11) 與羥基官能基烯丙系單體 (AP12) 的任何混合物。

【0056】 羥基官能基乙烯不飽和單體 (AP1) 之量，相較於包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物 (AP) 總重量可為 15 重量百分比至 95 重量百分比，較佳為 30 重量百分比至 90 重量百分比，更佳為 50 重量百分比至 85 重量百分比，且最佳為 60 重量百分比至 80 重量百分比。

【0057】 乙烯不飽和單體 (AP2) 包含至少一種乙烯不飽和官能基。

【0058】 乙烯不飽和單體 (AP2) 異於羥基官能基乙烯不飽和單體 (AP1)。依照一具體實施例，乙烯不飽和單體 (AP2) 不包含任何羥基。

【0059】 乙烯不飽和單體 (AP2) 可例如選自由苯乙烯系衍生物單體 (AP21)、(甲基)丙烯酸及巴豆酸與飽和線形或環狀醇之酯的單體 (AP22)、官能化單體 (AP23)、酸

性單體 (AP24)、及其任何混合物所組成的群組。

【0060】 苯乙烯系衍生物單體 (AP21) 的實施例可選自由苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、二乙基苯乙烯、鄰甲基異丙基苯乙烯、氯苯乙烯、氟苯乙烯、碘苯乙烯、溴苯乙烯、2,4-氰基苯乙烯、羥基苯乙烯、硝基苯乙烯、苯基苯乙烯、及其任何混合物所組成的群組。

【0061】 (甲基)丙烯酸及巴豆酸與飽和線形或環狀醇之酯的單體 (AP22) 具有較佳為在烷基或環狀基含有 1 至 20，更佳為 1 至 14 個碳原子之飽和線形或環狀醇。實例包括但不限於(甲基)丙烯酸烷酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸十四酯、與(甲基)丙烯酸異庚酯。單體 (AP22) 亦可選自雜環(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯及其混合物。

【0062】 官能化單體 (AP23) 包括(甲基)丙烯酸醯胺、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基吡咯酮、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺，以及另外含有以下之單體：可聚合基，如乙烯基、(甲基)丙烯酸醯胺或(甲基)丙烯酸基；酮基，如二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺；乙醯乙醯氧基，如(甲基)丙烯酸乙醯

乙醯氧基乙酯；或脲基(亦稱為 2-側氧-1-咪唑啉基)，如 N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)-伸乙脲(亦稱為(甲基)丙烯酸 2-(2-側氧-1-咪唑啉基)乙酯、(甲基)丙烯酸脲酯)；及其任何混合物。

【0063】亦可使用酸性單體(AP24)。然而，這些酸性單體必須以不使包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)溶於水之量加入。依照一具體實施例，酸性單體(AP24)之量，相較於包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)總重量應不超過 5 重量百分比，較佳為應不超過 3 重量百分比，且更佳為應不超過 2 重量百分比。

【0064】酸性單體(AP24)包含至少一個酸基或當接觸水時可形成酸基之基、及至少一個乙烯不飽和基。「可形成酸基之基」表示任何當在合適條件接觸水時可導致酸基形成之基，如酐及酯。當接觸水時可導致酸基形成之酯一般為活化酯，如 $-C(=O)-O-R$ ，其中 R 為拉電子活化基，如 N-羥基琥珀醯亞胺等。這些基可藉所屬技術領域者已知的習知方法轉化為酸基。合適的單體(AP24)包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙酯、巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、中康酸、亞甲基丙二酸、檸康酸與其酐、偏苯三甲酸 4-甲基丙烯醯氧基乙酐、(甲基)丙烯酸 N-羥基琥珀醯亞胺酯、2-(甲基)丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯醯胺基磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、及其混合物。單體(AP24)較佳為(甲基)丙烯酸、巴豆酸、或其

混合物，更佳為(甲基)丙烯酸，最佳為丙烯酸。

【0065】依照一具體實施例，至少一種乙烯不飽和單體(AP2)選自由苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸、及其任何混合物所組成的群組。

【0066】乙烯不飽和單體(AP2)之量，相較於包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)總重量可較佳為5重量百分比至85重量百分比，更佳為10重量百分比至70重量百分比，且最佳為20重量百分比至50重量百分比。

【0067】依照一指定具體實施例，至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)及/或至少一種乙烯不飽和單體(AP2)包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基官能基。

【0068】較佳為用於本發明之包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之重量平均分子量(Mw)在2,000道耳頓至100,000道耳頓，較佳為5,000道耳頓至50,000道耳頓，更佳為8,000道耳頓至40,000道耳頓，且最佳為10,000道耳頓至30,000道耳頓之間。較佳為包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之Mw為至少2,500道耳頓，一般為至少5,000道耳頓，較佳為至少8,000道耳頓，且更佳為至少10,000道耳頓。較佳為包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之Mw為最大100,000道耳頓，較佳為最大50,000道耳頓，更佳為最大40,000道耳頓，且最佳為30,000道耳頓。

【0069】用於本發明之包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)顯示玻璃轉移溫度(T_g)為至少 20°C ，較佳為至少 30°C ，更佳為至少 40°C ，且最佳為至少 50°C 。用於本發明之包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)顯示玻璃轉移溫度(T_g)為最高 90°C ，較佳為最高 80°C ，更佳為最高 75°C ，且最佳為最高 70°C 。依照一具體實施例，包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)的玻璃轉移溫度(T_g)為 20°C 至 90°C 之間，較佳為 30°C 至 80°C 之間，更佳為 40°C 至 75°C 之間，且最佳為 50°C 至 70°C 之間。依照一具體實施例，玻璃轉移溫度(T_g)係依照標準 ASTM E1356-08 藉動態掃描量熱術(DSC)測量。

【0070】包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)顯示羥數(IOH)為至少 50 毫克 KOH/克，較佳為至少 75 毫克 KOH/克，更佳為至少 150 毫克 KOH/克，且更佳為至少 200 毫克 KOH/克。包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)顯示羥數(IOH)為最大 500 毫克 KOH/克，較佳為最大 400 毫克 KOH/克，更佳為最大 350 毫克 KOH/克，且最佳為最大 300 毫克 KOH/克。依照一具體實施例，包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)的羥數為 50 毫克 KOH/克至 500 毫克 KOH/克，較佳為 75 毫克 KOH/克至 400 毫克 KOH/克，更佳為 150 毫克 KOH/克至 350 毫克 KOH/克，且最佳為 200 毫克 KOH/克至 300 毫克 KOH/克之間。依照一具體實施例，羥數 IOH 係藉以下方法測量：

- 步驟 1-乙醯化步驟：將全部羥基官能基在 75℃ 以乙醯氯進行乙醯化；

- 步驟 2-將過量乙醯氯藉 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)於水的溶液水解；及

- 步驟 3-滴定步驟：將形成的酸官能基以 0.5N KOH 溶液滴定。

【0071】包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計可為 20 重量百分比至 85 重量百分比。較佳為此量按輻射硬化性組成物(X)總重量計為至少 30 重量百分比，且更佳為至少 40 重量百分比。依照一具體實施例，包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計為最大 80 重量百分比，且更佳為最大 60 重量百分比。包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計可為 30 重量百分比至 80 重量百分比，且更佳為 40 重量百分比至 60 重量百分比。

【0072】包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)為共聚物，且可為無規、交替、或嵌段共聚物。其較佳為無規共聚物。

【0073】該共聚合係藉自由基共聚合發生。其可以所屬技術領域者已知的方式藉習知方法，尤其是使用熱自由基引發劑藉自由基聚合發生。合適的熱自由基引發劑之實例包括過氧化物，如過氧化苯甲醯、過氧化二第三丁基或己酸第三戊基過氧基-2-乙酯、過苯甲酸第三丁

酯、過辛酸第三丁酯、過氧化二第三戊基、偶氮化合物(如偶氮雙異丁腈)等。該引發劑可以例如起始單體之 0.01 至 5.0 重量百分比，較佳為 1.0 至 5.0 重量百分比之量使用。

【0074】為了良好控制分子量及其分布，在反應期亦可視情況添加鏈轉移劑，較佳為硫醇型，如正十二基硫醇、第三-十二烷硫醇、異辛基硫醇、正辛基硫醇、3-巰基丙酸正丁酯；或鹵烴型，如四溴化碳、溴三氯甲烷。鏈轉移劑通常以用於共聚合的單體之至多 5 重量百分比之量使用。

【0075】該共聚合通常在 60 至 180°C 的溫度，較佳為在惰氣大氣下進行。聚合可在大氣壓力下或在壓力下進行。

【0076】該共聚合通常進行直到單體轉化率為至少 96%，其係依照 DIN EN ISO 3251 以反應產物固態含量定量。

【0077】含異氰酸酯基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接包含側接羥基之(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，為以下的反應產物：

-b1)至少一種多異氰酸酯(MA1)，及

-b2)至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)。

【0078】特定而言，多異氰酸酯(MA1)之至少一個 NCO 基與羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)之至少

一個羥基反應，以形成胺基甲酸酯鍵聯。在多異氰酸酯(MA1)與羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)反應之後，至少一個NCO基必須仍為自由，較佳為約1個NCO基為自由。其表示包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)包含至少一個自由NCO基，且較佳為約1個自由NCO基。事實上，其需要此殘留未反應NCO基，以進行生成的包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)與包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之間的反應。因此，相較於羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)有當量過量的多異氰酸酯(MA1)。

【0079】包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)可在其與包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)反應之前的分離步驟中製備。或者，形成包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)亦可在將多異氰酸酯(MA1)及羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)混合包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)時同時發生。在此情形，將包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)、多異氰酸酯(MA1)、及羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)混合在一起。結果，包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)被原處製備且與包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)反應，而形成包含側接羥基之(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)。

【0080】依照本發明，使用至少一種多異氰酸酯(MA1)製備包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)。「多異氰酸酯」(MA1)表示包含至少 2 個且一般為至多 6 個異氰酸酯基之有機化合物。該多異氰酸酯化合物通常包含不超過 6 個異氰酸酯基，且較佳為不超過 3 個異氰酸酯基。多異氰酸酯(MA1)最佳為二異氰酸酯。多異氰酸酯(MA1)通常選自脂肪族、環脂肪族、芳香族及/或雜環多異氰酸酯或其組合。多異氰酸酯(MA1)可含有脲甲酯基、雙脲及/或三聚異氰酸酯基。

【0081】可使用的芳香族多異氰酸酯之實例為 1,4-二異氰酸酯基苯(BDI)、2,4-二異氰酸酯基甲苯(甲苯二異氰酸酯(TDI))、1,1'-亞甲雙[4-異氰酸酯基苯](MDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、聯甲苯胺二異氰酸酯(TODI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、與對伸苯基二異氰酸酯(PPDI)。可用於本發明內文之多異氰酸酯的其他實例為三甲基 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷、其與 2,4-二異氰酸酯基苯基甲烷以及上述二異氰酸酯之更高同系物的技術混合物、2,4-二異氰酸酯基甲苯及其與 2,6-二異氰酸酯基甲苯的技術混合物、以及 3-異丙基 α,α' -二甲苄基異氰酸酯(TMI)的共聚合產物。脂肪族及環脂肪族多異氰酸酯之實例為 1,6-二異氰酸酯基己烷(HDI)、1,1'-亞甲雙[4-異氰酸酯基環己烷](H12MDI)、5-異氰酸酯基-1-異氰酸酯基甲基-1,3,3-三甲基環己烷(異佛酮二異氰酸酯，IPDI)。含

有超過 2 個異氰酸酯基之多異氰酸酯為例如上述二異氰酸酯的衍生物，如 1,6-二異氰酸酯基己烷雙脲與三聚異氰酸酯。

【0082】在本發明之內文中較佳為脂肪族及/或環脂肪族多異氰酸酯，更佳為二異氰酸酯。特佳為脂肪族及/或環脂肪族二異氰酸酯，且更特別是環脂肪族二異氰酸酯。特佳為 1,6-二異氰酸酯基己烷(HDI)及/或異佛酮二異氰酸酯(IPDI)。

【0083】用於本發明之至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)可較佳為單羥基聚(甲基)丙烯酸酯化合物，且更佳為單羥基聚丙烯酸酯化合物。其可使用數種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)的混合物。

【0084】可使用的羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)包括例如脂肪族及/或芳香族多醇與殘餘平均羥基官能基為約 1 個之(甲基)丙烯酸的酯化產物。較佳為(甲基)丙烯酸與三、四、五及/或六羥基多醇的部分酯化產物。亦可使用此多醇與環氧乙烷及/或環氧丙烷的反應產物、或此多醇與內酯(在開環反應中加入這些多醇)的反應產物。合適的內酯之實例為 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、與尤其是 δ ϵ -己內酯。乙交酯與乳酸交酯可用於同一目的。這些經修改或未修改多醇經丙烯酸、甲基丙烯酸、或其混合物部分酯化，直到得到所欲的羥基官能基。所屬技術領域者確知，對(甲基)丙烯酸酯成分的混合物進行多醇的(甲基)丙烯酸酯化，及將該混合物特徵化的簡單且合適方式，為使用合適方法(例如滴定法)測量其羥值(毫

克 KOH/克)。

【0085】合適的羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)爲例如包含至少 2 個(甲基)丙烯酸酯基官能基之化合物，如甘油二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、及其(聚)乙氧化及/或(聚)丙氧化等效物。特佳爲聚丙烯酸酯化新戊四醇，如新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、與新戊四醇四丙烯酸酯；及/或聚丙烯酸酯化二新戊四醇，如二新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、與二新戊四醇六丙烯酸酯，及其任何混合物。

【0086】其他合適的羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)爲烷鏈中具有 1 至 20 個碳原子之羥基官能基(甲基)丙烯酸酯。此類較佳分子爲(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、及其任何混合物。

【0087】依照一具體實施例，羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)選自由新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、及其任何混合物所組成的群組。

【0088】包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)的 NCO 基對 OH 基的當量比例可爲 1:0.50 至 1:0.90，較佳爲 1:0.55 至 1:0.80，且更佳爲 1:0.60 至 1:0.75。

【0089】依照一具體實施例，包含至少一個(甲基)丙

烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)爲新戊四醇三丙烯酸酯與 IPDI 的反應產物。

【0090】包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計可爲 15 重量百分比至 80 重量百分比。較佳爲此量按輻射硬化性組成物(X)總重量計爲至少 20 重量百分比，更佳爲至少 40 重量百分比。依照一具體實施例，包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計爲最大 70 重量百分比，且更佳爲最大 60 重量百分比。包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之量按輻射硬化性組成物(X)總重量計可爲 20 重量百分比至 70 重量百分比，且更佳爲 40 重量百分比至 60 重量百分比。

【0091】輻射硬化性組成物(X)可包含至少一種溶劑或溶劑混合物。這些溶劑係作爲處理助劑以在方法期間降低輻射硬化性組成物(X)的黏度。其並不含有可與異氰酸酯反應的化學官能基。

【0092】合適的溶劑系統包括：酮、乙酸酯、芳香族烴、脂肪族溶劑、及其任何混合物。合適的溶劑之實例爲乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙氧基丙酯、乙酸甲氧基丙酯、乙酸丙氧基甲酯、甲苯、二甲苯、己烷、丙二醇甲基醚乙酸酯、及其任何混合物。其可使用數種溶劑的混合物。依照一較佳具體實施例，該溶劑爲乙酸丁酯及/或丙二醇甲基醚乙酸酯。

【0093】輻射硬化性組成物(X)中溶劑之量按輻射硬

化性組成物(X)總重量計為 20 重量百分比至 80 重量百分比，更佳為 30 重量百分比至 70 重量百分比，且最佳為 40 重量百分比至 60 重量百分比。

【0094】輻射硬化性組成物(X)亦可包含至少一種觸媒。尤其是可使用觸媒以利於異氰酸酯基與羥基之間的胺基甲酸酯化反應。例如當將多異氰酸酯(MA1)以羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)反應時，或者當將包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)以包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)反應時，可使用觸媒。當為了雙重硬化塗佈而將輻射硬化性組成物(X)以至少一種多異氰酸酯化合物(P1)反應時，亦可使用觸媒。

【0095】該觸媒可為得自錫、鉍、鋅等之金屬鹽。較佳觸媒為二月桂酸二丁錫與新癸酸鉍。亦可單獨或結合以上金屬觸媒使用胺觸媒。合適的胺觸媒包括例如 1,4-二氮雙環[2,2,2]辛烷(DABCO)。該觸媒可以例如按輻射硬化性組成物(X)計為 0.005% (50 ppm)至 0.5% (5000 ppm)之量使用。

【0096】輻射硬化性組成物(X)可視情況包含(甲基)丙烯酸酯化單體(C1)或寡聚物(C2)。較佳為在室溫為液態者。合適的化合物之一些實例示於以下。

【0097】該輻射硬化性組成物亦可含有低分子量(甲基)丙烯酸酯化單體(C1)，如(甲基)丙烯酸、丙烯酸β-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸

環己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸辛酯/癸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、壬酚乙氧化物單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-丁氧基乙酯、Cardura (甲基)丙烯酸酯(新癸酸之環氧丙酯之(甲基)丙烯酸酯，亦已知為 Cardura® E-10P)、苯基環氧丙基醚(甲基)丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、得自將脂肪族環氧丙基醚以(甲基)丙烯酸進行酯化的(甲基)丙烯酸酯(尤其是其中烷鏈包含 6 至 24 個碳原子，更佳為 8 至 18 個碳原子者)、及/或飽和及不飽和羧酸之環氧丙酯(尤其是長鏈烷基羧酸之環氧丙酯)、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、3(4),8(9)-貳(羥基甲基)-三環-[5.2.1.02'6]癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二或三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化及/或丙氧化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、異山梨醇二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、新戊四醇三丙烯酸酯(PETIA)及其乙氧化及/或丙氧化衍生物、二新戊四醇五或六丙烯酸酯及其乙氧化及/或丙氧化衍生物。

【0098】可用於本發明之(甲基)丙烯酸酯化寡聚物(C2)的實例包括胺基(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚酯(甲基)

丙烯酸酯、(聚)胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、與環氧基(甲基)丙烯酸酯。再次丙烯酸酯化形式較佳。該寡聚物較佳為具有 500 至 5000 道耳頓的分子量。該寡聚物一般為每個分子包含至少 2 個官能基。

【0099】 聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物為已知的。這些(甲基)丙烯酸酯化聚酯可藉由將含羥基聚酯主幹以(甲基)丙烯酸反應，或者藉由將含羧基聚酯主幹以(甲基)丙烯酸羥基官能基烷酯(例如丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-或 3-羥基丙酯等)或以(甲基)丙烯酸環氧丙酯反應而得到。聚酯主幹可以習知方式藉由將至少一種多羥基醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、三羥甲基丙烷、雙酚 A、新戊四醇等)及/或其乙氧化物及/或丙氧化物，以至少一種多羧酸或其酐(如己二酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸等)之多縮合反應而得到。對聚酯合成使用不飽和化合物，例如反丁烯二酸、順丁烯二酸、伊康酸等，可得到聚合物鏈中帶有(甲基)丙烯酸系及乙烯系不飽和之聚酯。另外，其可使用聚內酯及/或聚乳酸交酯作為聚酯主幹。例如聚(ϵ -己內酯)、聚乳酸交酯及/或聚(乳酸交酯己內酯)可藉由將 ϵ -己內酯及/或乳酸交酯視情況在一種以上的多羥基醇存在下進行開環聚合而得到。較佳為市售 EBECRYL® 450、EBECRYL® 452、EBECRYL® 657、EBECRYL® 837、EBECRYL® 895、EBECRYL® 810、EBECRYL® 830、EBECRYL® 854、與 EBECRYL® 870 的聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物，其均得自 Allnex。

【0100】聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物可藉由將羥基官能基聚醚以(甲基)丙烯酸進行酯化而製備。羥基官能基聚醚可藉由將環狀醚(如四氫呋喃、環氧乙烷及/或環氧丙烷)進行開環同元或共聚合而得到，或者可藉由將多羥基醇以環氧乙烷及/或環氧丙烷反應而製備。

【0101】聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物為已知的。其可藉由將羥基官能基聚碳酸酯以(甲基)丙烯酸進行酯化而製備。

【0102】胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物可藉由將二及/或多異氰酸酯(如六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯)以羥基官能基(甲基)丙烯酸酯反應而製備。其可完全使用上述的羥基官能基(甲基)丙烯酸酯，但是為了延長鏈，亦可添加單或多羥基醇，如以上所述者，對含羥基的聚酯、聚醚、或聚碳酸酯進行合成。最佳為市售 EBECRYL® 220、EBECRYL® 2220、EBECRYL® 1290、EBECRYL® 1290N、EBECRYL® 1291、EBECRYL® 220、EBECRYL® 270、EBECRYL® 264、EBECRYL® 294/25HD、EBECRYL® 8254、EBECRYL® 4680、EBECRYL® 4513、EBECRYL® 8465、EBECRYL® 4654、EBECRYL® 4666、EBECRYL® 4738、EBECRYL® 4740、EBECRYL® 4883、EBECRYL® 5129、EBECRYL® 8210、EBECRYL® 8602、EBECRYL® 8415、EBECRYL® 225 的胺基甲酸酯丙烯酸酯，其均得自 Allnex。

【0103】環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物表示環氧化

物，較佳為多環氧化物(即包含至少 1 個，較佳為至少 2 個環氧化物官能基之化合物)之(甲基)丙烯酸酯。環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物通常由(甲基)丙烯酸與環氧化物的反應得到。該環氧化物通常選自環氧化烯烴、飽和或不飽和羧酸之環氧丙酯、芳香族或脂肪族醇或多醇之環氧丙基醚、及環脂肪族多環氧化物。較佳環氧化物為芳香族及脂肪族二醇之二環氧丙基醚，以及環脂肪族二環氧化物，如雙酚 A 之二環氧丙基醚、雙酚 F 之二環氧丙基醚、聚(環氧乙烷-共聚-環氧丙烷)之二環氧丙基醚、聚環氧丙烷之二環氧丙基醚、己二醇之二環氧丙基醚、丁二醇之二環氧丙基醚。特佳為雙酚 A 之二環氧丙基醚。亦可使用環氧化天然油或環氧化酚-甲醛共聚物。天然油之實例包括大豆油、亞麻仁油、紫蘇油、魚油、脫水蓖麻油、桐油、椰子油、玉米油、棉籽油、橄欖油、棕櫚油、棕櫚仁油、花生油、葵花油、紅花油、蓖麻油。合適的環氧基丙烯酸酯之實例包括 EBECRYL® 600、EBECRYL® 860、EBECRYL® 3420、EBECRYL® 608、EBECRYL® 3608、EBECRYL® 3702、EBECRYL® 3701、EBECRYL® 3700，其均得自 Allnex。

【0104】視情況地可對本發明之組成物直接添加胺基(甲基)丙烯酸酯。合適的胺基(甲基)丙烯酸酯之實例包括 EBECRYL® 7100、EBECRYL® 80、EBECRYL® 81、EBECRYL® 83、EBECRYL® 85、EBECRYL® LEO 10551、EBECRYL® LEO 10552、及 EBECRYL® LEO 10553，其均得自 Allnex。

【0105】輻射硬化性組成物(X)亦可包含至少一種自由基抑制劑。在胺基甲酸酯化步驟期間使用的合適自由基抑制劑之實例包括氫醌(HQ)、甲基氫醌(THQ)、第三丁基氫醌(TBHQ)、二第三丁基氫醌(DTBHQ)、氫醌單甲基醚(MEHQ)、2,6-二第三丁基-4-甲基酚(BHT)等。合適的抑制劑之其他實例包括膦，如三苯膦(TPP)，及亞磷酸參壬基苯酯(TNPP)、啡噻吡(PTZ)、三苯錫(TPS)、及其任何混合物。使用的抑制劑總量通常為輻射硬化性組成物(X)之 0 至 0.1 重量百分比，較佳為 0.01 至 0.5 重量百分比，最佳為 0.01 至 0.1 重量百分比。

【0106】輻射硬化性組成物(X)亦可包含至少一種在 UV 光下可引發輻射硬化性組成物聚合之光化學引發劑。光化學引發劑(亦稱為光引發劑)為可因吸生光，一般為 UV 光，而產生自由基之化合物。

【0107】輻射硬化性組成物(X)中光引發劑之量按本發明之輻射硬化性組成物(X)總重量計較佳為 0.1 至 10 重量百分比之間，更佳為 0.5 至 5 重量百分比之間。本發明之輻射硬化性組成物(X)亦可包含 0 至 5 重量百分比之一種以上的所屬技術領域者已知的光敏劑。或者，該組成物可無引發劑而硬化，尤其是藉電子束。合適的光引發劑可為 α -羥基酮、 α -胺基酮、二苯乙二酮甲基縮酮、醯基膦、二苯基酮衍生物、9-氧硫吡啶、及其摻合物，且更佳為選自由 α -羥基酮、二苯基酮、醯基膦、及其任何混合物所組成的群組。

【0108】本發明之組成物亦可包含惰性或官能性樹

脂、顏料、著色劑、填料及/或其他適合改良調配組成物對基材的塗佈之添加劑，且包括但不限於潤濕劑、抗氧化劑、流動調節劑、助滑劑、阻燃劑、UV 保護劑、黏著促進劑、流變調節劑、調平劑、潤濕劑、助滑添加劑、安定劑、消泡劑、烷氧基矽烷、水、及其混合物。本發明之輻射硬化性組成物(X)中顏料、著色劑、惰性樹脂、填料及/或添加劑的總量通常不超過輻射硬化性組成物(X)總重量之 60 重量百分比，較佳為其不超過 40 重量百分比。

【0109】輻射硬化性組成物(X)可視情況包含至少一種顏料及/或至少一種消光劑。

【0110】該至少一種顏料可為無機顏料，且選自由氧化鈦、氧化鋅、氧化銻、碳酸鈣、矽石煙氣、氧化鋁、及其混合物所組成的群組。依照一具體實施例，該至少一種顏料可為有機顏料，且可選自由酸與鹼染料顏料、重氮顏料、單偶氮顏料、酞花青顏料、喹吖酮顏料、金屬效果顏料、及其混合物所組成的群組。

【0111】該至少一種消光劑可較佳為無機消光劑，尤其是無機氧化物消光劑。較佳消光劑選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、及其混合物所組成的群組。該氧化物可為各種形式，包括膠化、沈澱、發煙、膠態等。無機氧化物亦可包括天然礦物、加工/活化礦物、蒙脫石、鎂鋁海泡石、膨土、矽藻土、石英砂、石灰石、高嶺土、球土、滑石、葉蠟石、珍珠岩、矽酸鈉、矽酸鋁鈉、矽酸鎂、矽酸鋁鎂、矽石水凝膠、

矽膠、矽石煙氣、沈澱矽石、透析矽石、氧化鋁沸石、分子篩、矽藻土、逆相矽石、漂白土、及其混合物。

【0112】包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)較佳為藉以下製備方法製備，其涉及以下步驟：

-步驟 1：將至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)以至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)反應，而得到至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，

-步驟 2：藉由將生成的至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)混合以下，而進行胺基甲酸酯化步驟：

-至少一種包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含NCO基單加成物(MA)，

-或至少一種多異氰酸酯(MA1)及至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含NCO基單加成物(MA)係原處形成。

【0113】本發明之另一態樣為輻射硬化性組成物(Y)，其包含：

-至少一種前述的輻射硬化性組成物(X)，及

-至少一種多異氰酸酯化合物(P1)，及其中輻射硬化性組成物(Y)的NCO基對OH基的當量比例為0.7:1至1.15:1。

【0114】至少一種多異氰酸酯化合物(P1)有關具有自由異氰酸酯基之化合物。具有自由異氰酸酯基之多異氰

酸酯爲例如任何具有經脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族及/或芳香族鍵結的自由異氰酸酯基之有機多異氰酸酯。此種多異氰酸酯對所屬技術領域者爲已知的，且揭述於文獻中。

【0115】多異氰酸酯較佳爲具有平均 1.5 至 5 個，較佳爲 2 至 4 個 NCO 官能基者。

【0116】所謂的「塗漆(塗料)多異氰酸酯」亦適合，例如基於六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基-環己烷(IPDI)及/或貳(異氰酸酯基環己基)甲烷者，及這些含有雙脲、脲甲酸酯、胺基甲酸酯及/或三聚異氰酸酯基之二異氰酸酯的已知衍生物，在其製備之後自其移除(較佳爲藉蒸餾)過量的起始二異氰酸酯到殘餘含量小於 0.5 重量百分比。亦可使用三異氰酸酯，如壬烷三異氰酸酯。

【0117】立體位阻多異氰酸酯亦適合。其實例爲 1,1,6,6-四甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,5-二丁基五甲基二異氰酸酯、對或間四甲基二甲苯二異氰酸酯、及對應的氫化同系物。

【0118】原則上，二異氰酸酯可以習知方式反應成更多官能基的化合物，例如藉三聚合，或者藉由以水或多醇(如三羥甲基丙烷或甘油)反應。

【0119】除了或代替上述多異氰酸酯作爲多異氰酸酯化合物(P1)，亦可使用經異氰酸酯修改樹脂，例如 NCO 官能基丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚酯及/或環氧樹脂。合適的經異氰酸酯修改樹脂亦包括具有自由異氰酸酯基

且具有可進行自由基聚合之烯烴雙鍵的樹脂。其實例包括基於另外含有一個以上的異氰酸酯基之聚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚酯、聚酯胺基甲酸酯及/或環氧樹脂的習知(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚化合物及/或聚合化合物。尤其是多異氰酸酯化合物(P1)可為含 NCO 基聚胺基甲酸酯，例如 Ebecryl® 4150、Ebecryl® 4250、Ebecryl® 4396、Ebecryl® 4397、Ebecryl® 4510、Ebecryl® 4765、與 Ebecryl® 4141，其均得自 Allnex。

【0120】至少一種多異氰酸酯化合物(P1)可包括寡聚多異氰酸酯，其包括但不限於二聚物，如 1,6-六亞甲基二異氰酸酯之脲二酮，三聚物，如 1,6-六亞甲基二異氰酸酯之雙脲與三聚異氰酸酯(由 Covestro 市售的 Desmodur® N 3300)及異佛酮二異氰酸酯之三聚異氰酸酯，以及聚合寡聚物。亦可使用經修改多異氰酸酯，其包括但不限於碳二亞胺與脲二酮、及其混合物。較佳多異氰酸酯之實例為含有雙脲、三聚異氰酸酯及/或亞胺基嘧二吡二酮結構者。尤其是多異氰酸酯化合物(P1)可為基於 1,6-二異氰酸酯基己烷及/或異佛酮二異氰酸酯之脂肪族、脂肪族/環脂肪族及/或環脂肪族單型或混合三聚物。

【0121】至少一種多異氰酸酯化合物(P1)可個別或以混合物使用。其被用於塗料工業，廣泛揭述於文獻，且亦可得自市售產品。

【0122】依照一較佳具體實施例，至少一種多異氰酸酯化合物(P1)選自由 1,6-己烷二異氰酸酯之雙脲與三聚

異氰酸酯(由 Covestro 市售的 Desmodur® N 3300)、Ebecryl® 4397(由 Allnex 市售)、及其混合物所組成的群組。

【0123】輻射硬化性組成物(Y)之 NCO 基與 OH 基之間的當量比例較佳為 0.7:1 至 1.15:1，且更佳為 0.95:1 至 1.05:1。在本文中，當量比例表示當將兩種成分反應以得到輻射硬化性組成物(Y)時，至少一種多異氰酸酯化合物(P1)之 NCO 基與至少一種輻射硬化性組成物(X)之 OH 基的比例。

【0124】輻射硬化性組成物(Y)可依照以下製備方法製備：

-將前述的至少一種輻射硬化性組成物(X)與至少一種多異氰酸酯化合物(P1)反應，其中選擇兩種成分之量，以使生成的輻射硬化性組成物(Y)中 NCO 基對 OH 基的當量比例為 0.7:1 至 1.15:1。

【0125】依照一具體實施例，輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)均為雙重硬化組成物。「雙重硬化」表示可藉 2 種硬化機制(如輻射及熱交聯)硬化的組成物。此組成物必須暴露於輻射(如 UV 輻射)及熱以達到完成所欲性能性質所需的交聯程度。因此在一態樣中，本發明之塗料組成物可為在暴露於輻射時至少部分可硬化。在本發明之另一態樣中，本發明之塗料組成物可為在暴露於熱能量時至少部分熱可硬化。

【0126】輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)為能量硬化性且藉照射，一般藉紫外線輻射，通常在

光引發劑存在下硬化；其亦可藉電子束照射硬化，且組成物不使用光引發劑。輻射硬化係較佳為藉由暴露於高能量輻射，即 UV 輻射或日光，例如波長為 172 至 750 奈米之光，或藉由以高能量電子(電子束，70 至 300 keV)撞擊而完成。其可使用各種型式的光化輻射，如紫外線(UV)輻射、 γ 輻射、及電子束。較佳的輻射硬化手段為紫外線輻射。依照一具體實施例，該 UV 輻射為 UV-A、UV-B、UV-C 及/或 UV-V 輻射。

【0127】光或 UV 光的合適輻射來源之實例包括高壓汞蒸汽燈，汞蒸汽可因摻雜其他元素而修改，如鎘或鐵。亦可使用雷射、脈衝燈(以 UV 閃光燈之名而得知)、鹵素燈或準分子燈、高或低壓鎘燈、汞燈、冷陰極管、氙燈、黑光、UV 低能量紫外線光源(LED)、UV 雷射、及閃光燈。

【0128】該燈可固定裝設，使得欲被照射材料藉機械裝置被移動通過輻射來源，或者該燈可為移動式，且照射材料在硬化期間不改變其位置。在 UV 硬化情形通常足以交聯的輻射劑量在 0.1 至 2000 毫焦/平方公分之範圍。

【0129】若合適亦可在無氧下進行照射，例如在惰性氣體大氣或減氧大氣下。合適的惰氣較佳為氮、二氧化碳、貴重氣體、或可燃氣。照射可為將塗層以對輻射透光的介質覆蓋而發生。其實例為例如聚合膜、玻璃、或液體。

【0130】本發明之輻射硬化性組成物(X)及(Y)可在任

何種類的基材上得到性質令人滿意之塗層。尤其是輻射硬化性組成物(X)及(Y)在硬化前為低膠黏性，且較佳為無膠黏性。本發明之輻射硬化性組成物(X)及(Y)可藉習用技術塗佈於任何種類眾多的基材，例如噴灑、滾動、刀塗、傾倒、噴灑、塗刷、浸漬、浸泡、印刷、或其他轉移方法。較佳為本發明之輻射硬化性組成物(X)及(Y)可藉噴灑或滾動塗佈。合適基材為例如木材、陶瓷、複合物、金屬，尤其是用於已知為電線、線圈、金屬罐、或容器塗料的應用之金屬，以及塑膠，尤其是 ABS、ABS/PC、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PC、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM、及 UP(依照 DIN 7728T1 之簡稱)、紙、皮革、紡織品、毛氈、玻璃、混凝土、無機鍵結基材(如膠合木板與石棉水泥板)、電子組件組合件、或礦物基材。亦可塗繪由來自所述的不同材料組成的基材、或已塗覆基材。又一種可能為，為了例如製造片、膜、或箔，尤其是塑膠箔，將輻射硬化性組成物(X)及(Y)暫時塗佈於基材，然後將其部分或完全硬化，再將其分開。輻射硬化性組成物(X)及(Y)可用於車輛塗料，尤其是汽車車體或零件，較佳為透明漆之形式。

【0131】本發明之另一態樣為輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)用於雙重硬化塗佈，例如用於製備可後形成膜(post-formable films)之用途。

【0132】輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)亦可用於保形塗層或作為黏著促進劑。

【0133】本發明之另一態樣為一種由輻射硬化性組成物(X)或由輻射硬化性組成物(Y)製備的塗料、黏著劑、墨水、塑膠箔、或罩光漆。

【0134】本發明關於一種塗有輻射硬化性組成物(X)或(Y)之物品。

【0135】本發明之輻射硬化性組成物(X)或(Y)可如所需為單成分(1-K)或二成分(2-K)系統。

【0136】本發明亦關於一種將輻射硬化性組成物(X)硬化之方法，其包含以下步驟：

-步驟 1：閃蒸視情況添加的溶劑，較佳為在室溫或在高溫，較佳為至高 80℃。視情況地亦藉熱氣流(例如空氣)。溫度提高可藉已知方法發生，如紅外線或近紅外線輻射器，或藉烤箱加熱的其他方式，及

-步驟 2：以輻射來源，例如紫外線(UV)輻射、 γ 輻射、或電子束，進行輻射硬化。

【0137】輻射硬化性組成物(Y)之硬化方法係依照以下步驟進行：

-步驟 1：閃蒸視情況添加的溶劑，較佳為在室溫或在高溫，較佳為至高 80℃。視情況地亦藉熱氣流(例如空氣)。溫度提高可藉已知方法發生，如紅外線或近紅外線輻射器，或藉烤箱加熱的其他方式，及

-步驟 2：以例如輻射來源，如紫外線(UV)輻射、 γ 輻射、或電子束，進行輻射硬化，及

-步驟 3：交聯含 NCO 組分與異氰酸酯基反應性化合物而進行熱硬化。

其可在高溫進行，有利為低於 150℃。溫度可藉已知方法提高，如紅外線或近紅外線輻射器，或藉烤箱加熱的其他方式。當後硬化結束時，在將經塗覆物品進行進一步處理之前可為冷卻階段。處理步驟 2 及 3 可以任何次序實行。

【0138】輻射硬化性組成物(Y)一般被包裝在 2 個分別的容器中。最終使用者必須恰在使用前使用習知混合設備將該二部分以指定比例混合，且最佳為以合適的措施將輻射來源最小化。一旦混合該二包裝，則異氰酸酯基馬上開始與羥基反應而導致緩慢、連續、且不可逆的反應。輻射硬化性組成物可使用的期間被定義為「適用期」。指定輻射硬化性組成物的適用期一般由實驗測定。已可使用的調配物之最初黏度變成 2 倍，則適用期結束。如果所欲的雙頭噴鎗有利於處理，則最終使用者亦可使用：在此條件，調配物適用期被延長且 2 種成分在噴灑塗佈之後混合。

【0139】其可添加溶劑以利於噴灑塗佈。其經常添加觸媒以加快 OH-NCO 交聯。

【0140】輻射硬化及熱硬化可循序或同時發生。在一較佳具體實施例中，本發明之輻射硬化性組成物接受第一硬化階段，繼而為第二硬化階段。輻射硬化或熱硬化均可先發生。在一具體實施例中，本發明之輻射硬化性組成物首先接受輻射(如 UV 輻射)，繼而為第二硬化階

段，其中使已先接受輻射(如 UV 輻射)硬化之輻射硬化性組成物將接受熱硬化(通常用於 3D 零件)。在另一具體實施例中，爲了防止溶劑包容，及確保輻射(較佳爲 UV 射線)未到達的遮蔽區硬化，該二階段硬化方法係藉強制乾燥(空氣循環或 IR)將 NCO-OH 基反應而完成。工件因藉輻射來源(如 UV 光)在幾秒內進行的下游聚合而獲得其最終表面性質，且工件可立即進行進一步處理(塗膜之熱成形及高壓成形)。

【0141】在強制乾燥時一般在 60-80℃ (空氣循環或 IR) 將溶劑閃蒸及部分熱硬化實行 7 至 10 分鐘之間。一般由 OH/NCO 交聯組成的調節步驟係藉由讓塗料組成物在室溫反應一週而完成。但是爲了在 2 日內達成與室溫硬化一週相同的硬化，其可進行在 60℃ 加熱的加速條件。

【0142】第二階段不必在第一階段之後立即進行，且可在塗佈一層以上的後續塗膜之後發生。例如對本發明之輻射硬化塗層塗佈一層以上的額外塗料組成物，然後將該一層以上的額外塗佈塗層隨本發明之輻射硬化塗層一起同時熱硬化，係在本發明之範圍內。這些步驟可以任何次序實行。

【0143】本發明亦有關一種以輻射硬化性組成物(X)或輻射硬化性組成物(Y)塗覆基材之方法，其步驟包含：

-步驟 1：將輻射硬化性組成物(X)或(Y)塗佈於基材的至少一個表面，及

-步驟 2：使經塗覆基材接受輻射及/或熱，而將輻射硬化性塗料組成物(X)或(Y)硬化。當輻射與熱均被用於

硬化時，其可以任何次序或同時實行硬化步驟。

【0144】所有的前述具體實施例均可個別實施，或者可合理組合。

【0145】本發明現在在以下實施例中進一步詳細說明，其絕不意圖限制本發明或其應用。

實驗資料

【0146】材料列表：

- ABS：丙烯腈丁二烯苯乙烯，Magnum 3616, Dow。
- PC：聚碳酸酯，Lexan 9030, Sabic。
- ABS/PC：Bayblend T65, Bayer。
- HPMA：甲基丙烯酸羥基丙酯，單體，Evonik。
- MMA：甲基丙烯酸甲酯，單體，Evonik。
- Sty：苯乙烯，單體，Brenntag。
- BuA：丙烯酸丁酯，單體，BASF。
- BuMA：甲基丙烯酸丁酯，單體，Evonik。
- AA：丙烯酸，單體，BASF。
- EA：丙烯酸乙酯，單體，Arkema。
- Cardura® E10P：Versatic Acid 10 之環氧丙酯，單體，Hexion。
- TAPEH：過氧基-2-乙基己酸第三戊酯，引發劑，Arkema。
- BAC：乙酸丁酯，溶劑，Celanese。
- IPDI：異佛酮二異氰酸酯，Evonik。
- PETIA：新戊四醇三丙烯酸酯，Allnex。
- BHT：丁基化羥基甲苯，安定劑，Innochem。

- Valikat Bi2010：新癸酸鉍，觸媒，Umicore。
- Additol® CPK：1-羥基-環己基苯基酮，光引發劑，Allnex。
- Desmodur® N 3300：脂肪族多異氰酸酯(HDI三聚物)，Covestro。
- DBTL：二月桂酸二丁錫，觸媒，Vesta Intracon。
- Modaflow® 9200：丙烯酸系流動調節劑，不添加聚矽氧，Allnex。
- Neorad® A20：丙烯酸酯化丙烯酸系於 50% BAC，由 DSM 市售。

【0147】 測量係依照以下標準完成：

【0148】 羥值(IOH，毫克 KOH/克)係使用以下方法測量。此「OH 數」方法涵蓋憑藉電位滴定的自動化羥基定量步驟。羥數係定義為中和每克樹脂所製備的全乙醯化衍生物之水解產物所需的氫氧化鉀毫克數。步驟 1-乙醯化步驟：將全部羥基官能基在 75°C 以乙醯氯進行乙醯化。步驟 2-水解步驟：將過量乙醯氯藉 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)於水的溶液水解。步驟 3-滴定步驟：將形成的酸官能基以 0.5N KOH 溶液滴定。

【0149】 異氰酸酯基含量(INCO，meq/克)可依照測試方法 ASTM E200-72，將 N-甲基吡咯酮中的殘餘二丁胺(0.5N)以鹽酸於 2-丙醇(0.1N)進行反滴定。

【0150】 固體含量係藉重量分析法測量，其涉及在 125°C 將溶液乾燥 2 小時。

【0151】 樹脂的黏度係依照 DIN EN ISO 3219，25/

秒，23℃，以錐板型流變計 MCR100 (Paar-Physica)在固定剪切率測量。

【0152】重量平均分子量(Mw)係藉習知凝膠滲透層析術(GPC)，以得自 Polymer Laboratories 之 EasyCal 聚苯乙烯標準品(分子量範圍：200-400,000 克/莫耳)測量。將樣品溶於(1.0%重量/重量)含 0.5%甲苯之四氫呋喃(THF)作為流速標記。藉裝有 3 PLGel Mixed-D LS 聚苯乙烯二乙烯基苯 GPC 管柱(300×7.5 毫米×5 微米)之液態層析儀(Merck-Hitachi L7100)實行分析。樣品成分在溶液中基於分子量被 GPC 管柱分離，且以折射率偵側儀偵測。藉 Polymer Laboratories Cirrus GPC 軟體收集資料及處理。結果所示的平均分子量及微分分子量分布係依照所屬技術領域已知的公式計算(參考 DIN 55672-1)。

【0153】玻璃轉移溫度(Tg)係依照標準 ASTM E1356-08 藉動態掃描量熱術(DSC)以每分鐘 10 度攝氏的加熱梯度測量。

【0154】實施例 1：包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)之製備

【0155】用以製備化合物 AP_a 至 AP_d 的試劑之型式及量歸納於表 1。

【0156】將乙酸丁酯(最初裝載)裝入 2000 毫升三頸圓底玻璃反應器中。將反應器以氮沖洗且加熱到 120℃。在 140℃及劇烈攪拌下，將表 1 所述的單體混合物、及引發劑(TAPEH)於乙酸丁酯的溶液經 4 小時的時間連續進料到反應混合物。為了達成單體完全轉化，另外添加

引發劑而在反應溫度進行 1 小時的單體追捕步驟。然後將反應溫度在 125℃ 保持又 2 小時，以分解大部分的未反應熱引發劑。

表 1：

	AP _a	AP _b	AP _c	AP _d
HPMA	378	378	346.56	420
Sty	90		90	
BuA	120			
BuMA		222		180
Cardura EP 10			60	
AA			25.44	
EA			78	
TAPEH 並行	18	18	18	18
TAPEH 單體追捕	3	3	3	3
乙酸丁酯最初裝載	180	120	180	120
乙酸丁酯並行	24	24	24	24
乙酸丁酯單體追捕	12	12	12	12
乙酸丁酯後稀釋	42	444	384	444
25℃黏度(mPas)	979	5313	2307	13570
固體含量(wt%)	48.5	50.02	53.3	51.3
丙烯酸酯化前的 Tg (°C)	49	60	45	63
IOH(毫克 KOH/克)-理論	236	236	240	261
丙烯酸酯化前的 Mw	18000	17800	14000	15000

【0157】 實施例 2：包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)之製備

【0158】 用以製備組成物 X1 至 X5 的試劑之型式及量歸納於表 2。

【0159】 將異佛酮二異氰酸酯在換氣下與新癸酸鉍、丁基化羥基甲苯、及乙酸丁酯裝入 1000 公升反應器中。將反應器加熱到 60℃。將 PETIA 在 2 小時內逐滴加入，在不超過 65℃ 的溫度反應直到達到指定的異氰酸酯基含

量。然後將稀釋的丙烯酸系中間物 AP 與額外的新癸酸鋇、丁基化羥基甲苯、及乙酸丁酯加入反應混合物，且加熱到 85℃。在 85℃ 完成熟化而生成不超過 0.015 meq/克之指定異氰酸酯基含量。

【0160】表 2：

	X1	X2	X3	X4	X5
IPDI	53.06	53.06	40	40	30
PETIA	173.5	173.45	122.04	122.04	87.61
BHT	0.57	0.57	0.32	0.36	0.24
新癸酸鋇	0.28	0.28	0.16	0.18	0.12
乙酸丁酯	84.94	84.94	48.61	54.01	32.28
包含側接羥基之水不溶性 (甲基)丙烯酸系聚合物(AP)	AP _a	AP _b	AP _c	AP _d	AP _d
(AP)量	431.17	679.26	304.02	383.52	229.25
乙酸丁酯	367.72	119.63	120.78	185.47	79.06
新癸酸鋇	0.28	0.28	0.16	0.18	0.12
化學計量(NCO/OH)-工件	1:0.75	1:0.75	1:0.7	1:0.7	1:0.67
NCO/OH(莫耳)	0.32	0.32	0.52	0.41	0.52
單加成物%	40	40	50	45	50

25℃黏度(mPas)	214	657	665	2800	1316
IOH(毫克 KOH/克)-理論	127	127	100	128	110
固體含量(wt%)	46.7	49.7	52.3	51.2	52.7
老化(在 80℃經過 10 日)	OK	OK	OK	OK	OK

丙烯酸酯化後的 Tg (°C)	17	22	25	22	22
丙烯酸酯化後的 Mw(克/莫耳)	14600	13200	34200	42580	27580

該量為克數。

【0161】實施例 3: 包含丙烯酸系聚合物(其包含羥基)之比較性組成物

【0162】組成物 Comp1 及 Comp2 所包含的包含羥基之丙烯酸系聚合物未被丙烯酸酯化。事實上，其未形成包含可與包含側接羥基之水不溶性乙烯不飽和聚合物主幹中的甲基丙烯酸酯基官能基接枝的包含至少一個(甲

基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物。

【0163】用以製備組成物 Comp1 及 Comp2 的成分之型式及量歸納於表 3。

【0164】表 3：

	Comp1	Comp2
PETIA	173.5	173.5
包含側接羥基之水不溶性 (甲基)丙烯酸系聚合物(AP)	AP _b	AP _d
(AP)量	431.7	679.3
25℃黏度(mPas)	1840	396
IOH(毫克 KOH/克)	155	155
固體含量(wt%)	60.0	55.0

該量為克數。

【0165】實施例 4：組成物 X1 至 X5 及比較性組成物 Comp1 及 Comp2 之性質的評定

【0166】純樹脂評估

【0167】將組成物 X1 至 X5 及比較性組成物 Comp1 及 Comp2 混合表 4 所述的光引發劑(組成物 X'1 至 X'5 及比較性組成物 Comp'1 及 Comp'2)。另外已製備包含 Neorad® A20 之組成物 Comp0 且亦評定。依照以下方法測量抗溶劑性、膠黏性、溶劑蒸發後的膜沾黏、以及生成塗層之黃化。

【0168】抗溶劑性(PC 上丙酮雙擦)：將 25 微米膜塗佈在白色非吸收性紙上，且將溶劑在烤箱中於 60℃ 蒸發 10 分鐘。然後使用 120 瓦/平方公分汞燈，將塗層在 UV 光下以 10 米/分鐘的硬化速度硬化。抗溶劑性係以丙酮雙擦(ADR)，藉由以丙酮飽和的棉布在塗覆表面上以來回動作壓迫而評定；一次雙擦等於在塗覆表面上的一次來回行程。報告次數為磨穿塗層所需的雙擦次數。確保

塗層及基材針對任何家居或工業產品灑落有良好的保護需要高抗溶劑性(超過 100 次丙酮雙擦)。

【0169】溶劑蒸發後及硬化前的膠黏性及膜沾黏：將 25 微米膜塗佈在白色非吸收性紙上。將溶劑在烤箱中於 60℃ 蒸發 10 分鐘，及以手指壓迫膜表面頂部而評估膠黏性。將結果以 1-5 的尺度記錄：0=潮濕/1=非常膠黏/2=膠黏性/3=稍微膠黏性/4=無塵之指紋/5=無膠黏性。5 分相當於無膠黏性膜，表面上未出現可視標記。4 或 5 分令人滿意。另外，在將 2 片膜彼此接觸及分離之後評估膜沾黏。將結果以 0-3 的尺度記錄：0=非常強烈的沾黏/1=強烈沾黏/2=稍微沾黏/3=無沾黏。2-3 或 3 分令人滿意。

【0170】黃化：將 25 微米膜塗佈在 Lenetta 紙上，硬化及對 UV 光暴露數次。黃化(Δb)為係在短 UV 曝光(10 米/分鐘通過 2 次)及長 UV 曝光(10 米/分鐘通過 5 次)之後，立即以 Supercolor 型設備測量。 Δb 值越高則 UV 曝光之塗層黃化越大。

【0171】表 4：

	Comp0	X'1	Comp'1	X'2	Comp'2	X'3	X'4	X'5
組成物	Neorad® A20	X1	Comp1	X2	Comp2	X3	X4	X5
量之克數	100	100	100	100	100	100	100	100
Additol® CPK	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
抗溶劑性								
30 米/分鐘	>100	80	40	>100	60	>100	>100	>100
40 米/分鐘	>100	40-45	30	35-40	15	>100	>100	>100
50 米/分鐘	75-80	-	-	-	-	>100	>100	>100
無膠黏性/指紋-								
膜沾黏	5	5	2	5	3	4	5	5
	3	2-3	0	3	1	2-3	2-3	2-3
黃化：								
2×10 米/分鐘	8.1	6.9	6.8	6.6	-	7.4	6.8	7.1
黃化：								
5×10 米/分鐘	8.9	7.4	7.3	7.1	-	7.9	7.3	7.7

【0172】相較於包含未丙烯酸酯化化合物之比較性組成物 Comp'1 及 Comp'2，本發明之組成物 X'1 至 X'5 的膠黏性及沾黏程度獲得改良。相較於包含未丙烯酸酯化化合物之比較性組成物 Comp'1 及 Comp'2，本發明之組成物 X'1 至 X'5 的抗溶劑性及反應性獲得改良。尤其是相較於包含 Neorad® A20 之組成物 Comp0(GMA 途徑)，本發明之組成物 X'3、X'4、及 X'5 顯示類似程度的性能(膠黏性、抗溶劑性、反應性)。相較於 Neorad® A20，本發明之塗料組成物 X'1 至 X'5 呈現較低的黃化。

【0173】實施例 5：輻射硬化性組成物(Y)-2K 組成物之製備

【0174】使用歸納於表 5 的化合物之量及型式，製備本發明之輻射硬化性組成物 Y1 至 Y3 及比較性輻射硬化性組成物 Comp3。

【0175】表 5：

	組成物	Comp3	Y1	Y2	Y3
量之克數		Neorad® A20	X3	X4	X5
成分 I		80.0	76.5	78.1	75.9
	乙酸丁酯	5.0	4.75	17.5	6.5
	Modaflow® 9200	0.7	0.7	0.7	0.7
	Additol® CPK	3.0	3.0	3.0	3.0
成分 II	Desmodur® N3300 /BAC (90/10)	24.09	16.05	20.55	17.67
成分 III	DBTL/BAC (1/100)	2	2	2	2
NCO/OH(莫耳)		1.05	1.05	1.05	1.05

【0176】實施例 6：輻射硬化性組成物 Y1 至 Y3 及 Comp3 的性質之評定

【0177】以輻射硬化性組成物 Y1 至 Y3 及 Comp3 製備膜。使用桿塗覆器將 25 微米厚的塗層塗佈於基材上。然後使用 120 瓦/平方公分汞燈，將塗層在 UV 光下以 10 米/分鐘的硬化速度硬化 2 次。然後在烤箱中於 60℃ 實行膜調節 2 日。使用的基材為 PC、ABS、ABS/PC。所有得到的膜在烤箱前後及在 UV 硬化後均顯示美好、透明的層面而無缺陷。

【0178】依照以下方法評定輻射硬化性組成物 Y1 至 Y3 及 Comp3 的性質。

【0179】-膜外觀(透明性)：對不同的層面評定塗層透明性。將結果目視評分且以 1-5 的尺度記錄：5=完全透明；4=非常輕微的霧狀；3=輕微霧狀；2=霧狀；1=不透明。預期高值(5)對塗覆物件提供最佳的外觀及功能性。

【0180】-抗刮性(PC 上鋼絲絨)：此測試係藉由以鋼絲絨刮劃塗層 5 次雙擦而實行。將結果目視評分及以 1-5 的尺度記錄：5=無刮傷；4=非常輕微的刮傷；3=中等刮

傷；2=強烈刮傷；1=非常強烈的刮傷。預期高值(5)對塗覆物件提供針對任何退化的最佳保護。

【0181】-黏著性(交叉線膠帶)：使用依照 ISO 2409 之交叉切割測試評定對 ABS、PC 及 ABS/PC 的黏著性。使用刀片在塗層中切割 5 條～1 公分長且間隔～1 毫米之切痕，繼而在垂直方向切割 5 條類似的切痕。使用穩固壓迫在交叉切割塗層上的膠帶(Scotch®)且快速移除而測量黏著性；將由於黏著性損失造成的塗層交叉切割表面積損壞以 0-5 的尺度表示，5B=最佳。確保塗層與基材之間有強烈的永久黏結需要高黏著性。

【0182】-黏著性(塔柏(Taber)霧值)：依照 ASTM D1044 以塔柏霧值評定塗層對磨耗的抗性。測量 PC 上的最初塗層霧值。然後將測試樣本置於磨耗測試機上。將 500 克負載置於磨輪 CS-10F 頂部，且旋轉指定圈數。進行最終霧值測量且與最初值比較。目視判斷磨損，且依照測試方法 D1003 以磨耗與未磨耗樣本之間的霧值百分比之差定量。霧值百分比差越小，塗層越抗磨損。

【0183】-抗水解性：依照 VW TL 226 評估塗層對水解的抗性。將塗佈於塑膠基材上的塗層放入潮氣室中，在 90℃，95%相對濕度經過 72 小時。在潮氣測試之後，評估塗層的目視損壞、光澤、及交叉線黏著性。當塗層未損壞且當測試前後得到同等程度的光澤及黏著性時，通過測試。

【0184】-抗護手霜及防曬乳性：依照 VW PV 3964 評估塗層對護手霜及防曬乳的抗性。將防曬乳及護手霜塗

佈於繃帶上且置於塗層上。將樣品置於通風烤箱中在 80℃ 經過 24 小時，將繃帶移除，及將護手霜/防曬乳殘留物以紙巾擦掉。在評估前將樣品在室溫靜置至少 4 小時。在測試後對塗層評估目視損壞、光澤、交叉線黏著性、及刮痕(依契遜(Erichsen)筆 10 牛頓)。當時塗層未損壞且當測試前後得到同等程度的光澤及黏著性時，通過測試。

【0185】-光澤測量：在本發明全部及在此，依照 DIN EN ISO 2813 以 BYK Gardner micro TRI-gloss 20-60-85 光澤計完成光澤測量。

【0186】-依契遜(Erichsen)筆(刮痕/黏著性)：以 10 牛頓的負載使用筆尖為 0.75 毫米之依契遜筆 318。如果未記錄到塗層破裂，則通過測試。然而，其可有壓印。

【0187】關於輻射硬化性組成物 Y1 至 Y3 及 Comp3 的性質評定結果歸納於表 6。

【0188】表 6：

	組成物	Comp3	Y1	Y2	Y3
對塑膠的黏著性					
黑色 ABS	膜外觀	OK	OK	OK	OK
	光澤 20/60°	93/96	86/92	82/90	82/90
	黏著性 (交叉線膠帶)	5	5	5	5
黑色 ABS/PC	膜外觀	OK	OK	OK	OK
	光澤 20/60°	92/97	87/92	85/91	85/92
	黏著性 (交叉線膠帶)	3	5	5	5
PC 片 250	膜外觀	OK	OK	OK	OK
	黏著性 (交叉線膠帶)	5	5	5	5
磨耗					
抗刮性 (鋼絲絨 5 次雙擦)		3	3	3	3
抗磨耗性 (Taber 霧值)	100 次循環	8.7	9.3	8.4	8.2
	200 次循環	11.9	11.8	11.0	10.8
	300 次循環	14.4	14.5	13.0	12.9
抗水解性					
黑色 ABS/PC	光澤 20/60°	92/96	87/92	86/91	87/92
	黏著性 (交叉線膠帶)	3	5	5	5
抗護手霜性					
黑色 ABS	光澤 20/60°	94/97	88/92	81/90	82/91
	黏著性 (交叉線膠帶)	5	5	5	5
	依契遜筆 10 牛頓	OK	OK	OK	OK
抗防曬乳性					
黑色 ABS	光澤 20/60°	93/97	84/92	82/91	84/91
	黏著性 (交叉線膠帶)	5	5	5	5
	依契遜筆 10 牛頓	OK	OK	OK	OK

【0189】本發明之組成物 Y1 至 Y3 對不同的塑膠基材具有傑出的黏著性。本發明之塗料組成物 Y1 至 Y3 可得到所欲的最適性能性質(光澤/磨耗)平衡，尤其是類似包

含 Neorad® A20 之組成物 Comp3(GMA 途徑)的程度。本發明之塗料組成物 Y1 至 Y3 通過一般用於汽車內裝的所有挑戰性化學抗性測試，即抗水解、抗護手霜、及抗防曬乳性。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

輻射硬化性組成物

RADIATION CURABLE COMPOSITION

【中文】

本發明大致關於包含(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物，製造這些輻射硬化性組成物之方法，及其用途的領域。特定而言，本發明關於一種包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)(其包含側接羥基)之輻射硬化性組成物(X)，其為以下的反應產物：

a)至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，其為以下的反應產物：

a1)至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及

a2)至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)，及

b)至少一種含異氰酸酯基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，及其為以下的反應產物：

b1)至少一種多異氰酸酯(MA1)，及

b2)至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，

其中輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1:0.5 至 1:10，及輻射硬化性組成物(X)在丙烯酸酯化後的玻璃轉移溫度(Tg)為至少 10℃。

【英文】

The present invention generally relates to the field of radiation curable compositions comprising (meth)acrylated acrylic polymers comprising pendant hydroxyl groups, methods for making these radiation curable compositions and their uses. In particular, the present invention refers to a radiation curable composition (X) comprising at least one (meth)acrylated acrylic polymer (AA) comprising pendant hydroxyl groups which is the reaction product of:

a) At least one water-insoluble (meth)acrylic polymer (AP) comprising pendant hydroxyl groups which is the reaction product of:

a1) at least one hydroxy functional ethylenically unsaturated monomer (AP1), and

a2) at least one ethylenically unsaturated monomer (AP2) which is different from (AP1), and

b) At least one isocyanate group-containing monoadduct (MA) comprising at least one (meth)acrylate group and which attaches to the water-insoluble (meth)acrylic polymer (AP) comprising pendant hydroxyl groups by an urethane linkage and which is the reaction product of:

b1) at least one polyisocyanate (MA1), and

b2) at least one hydroxy functional (meth)acrylate monomer (MA2),

wherein the equivalent ratio of NCO groups to OH groups of the radiation curable composition (X) is from 1:0,5 to 1:10 and the glass transition temperature (T_g) of the radiation curable composition (X) after the acrylation is at least 10°C.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種輻射硬化性組成物(X)，其包含至少一種(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)，該(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸系聚合物(AA)包含側接羥基，且為以下的反應產物：
 - a) 至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，其為以下的反應產物：
 - a1) 至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)，及
 - a2) 至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)，及
 - b) 至少一種含異氰酸酯基單加成物(MA)，其包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基，且其藉胺基甲酸酯鍵聯附接至包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，且其為以下的反應產物：
 - b1) 至少一種多異氰酸酯(MA1)，及
 - b2) 至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，

其中該輻射硬化性組成物(X)之 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1:0.5 至 1:10，且該輻射硬化性組成物(X)在丙烯酸酯化後的玻璃轉移溫度(T_g)為至少 10℃，且其中該玻璃轉移溫度(T_g)係依照標準 ASTM E1356-08 藉動態掃描量熱術(dynamic scanning calorimetry, DSC)測量。
2. 如請求項 1 之輻射硬化性組成物(X)，其中該輻射硬化性組成物(X)之羥數 IOH 為 20 至 350 毫克 KOH/克，及其中羥數 IOH 係藉以下方法測量：
 - 步驟 1-乙醯化步驟：將全部羥基官能基在 75℃ 以

乙醯氯進行乙醯化；

- 步驟 2-將過量的乙醯氯以 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)於水的溶液進行水解；及
- 步驟 3-滴定步驟：將形成的酸官能基以 0.5N KOH 溶液滴定。

- 3.如請求項 1 或 2 之輻射硬化性組成物(X)，其中輻射硬化性組成物(X)之重量平均分子量(Mw)為 5,000 道耳頓至 200,000 道耳頓之間，且係依照標準 DIN 55672-1 測量。
- 4.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)為羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(AP11)及/或羥基官能基烯丙系單體(AP12)。
- 5.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)包含至少一個二級羥基。
- 6.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)選自於由烷鏈中具有 1 至 12 個碳原子之(甲基)丙烯酸羥基官能基烷酯、乙烯不飽和羧酸與另一帶有環氧基官能基之化合物的反應產物、及其任何混合物所組成的群組。
- 7.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種乙烯不飽和單體(AP2)選自於由苯乙烯系衍生物單體(AP21)、(甲基)丙烯酸及巴豆酸與飽和線形或環狀醇之酯類的單體(AP22)、官能化單體(AP23)、

酸性單體 (AP24)、及其任何混合物所組成的群組。

- 8.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)的玻璃轉移溫度(T_g)為至少 20℃，且其中該玻璃轉移溫度(T_g)係依照標準 ASTM E1356-08 藉動態掃描量熱術(DSC)測量。
- 9.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)的羥數為 50 毫克 KOH/克至 500 毫克 KOH/克，且其中該羥數 IOH 係藉以下方法測量：
 - 步驟 1-乙醯化步驟：將全部羥基官能基在 75℃ 以乙醯氯進行乙醯化；
 - 步驟 2-將過量的乙醯氯以 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)於水的溶液進行水解；及
 - 步驟 3-滴定步驟：將形成的酸官能基以 0.5N KOH 溶液滴定。
- 10.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中該至少一種羥基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)為單羥基聚(甲基)丙烯酸酯化合物。
- 11.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其中包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之該含異氰酸酯基單加成物(MA)的 NCO 基對 OH 基的當量比例為 1:0.5 至 1:1。
- 12.如以上請求項中任一項之輻射硬化性組成物(X)，其為水不溶性。

13.一種製備如請求項 1 至 12 中任一項之輻射硬化性組成物(X)之方法，其包含以下步驟：

- 步驟 1：將該至少一種羥基官能基乙烯不飽和單體(AP1)以該至少一種異於(AP1)之乙烯不飽和單體(AP2)反應，而得到至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)，
- 步驟 2：藉由將生成的至少一種包含側接羥基之水不溶性(甲基)丙烯酸系聚合物(AP)混合以下，而進行胺基甲酸酯化步驟：
- 至少一種包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)，
- 或至少一種多異氰酸酯(MA1)及至少一種羥基官能基(甲基)丙烯酸酯單體(MA2)，該包含至少一個(甲基)丙烯酸酯基之含異氰酸酯基單加成物(MA)係原處形成。

14.一種輻射硬化性組成物(Y)，其包含：

- 至少一種如請求項 1 至 12 中任一項或依照請求項 13 之方法得到的輻射硬化性組成物(X)，及
- 至少一種多異氰酸酯化合物(P1)，其中該輻射硬化性組成物(Y)的 NCO 基對 OH 基的當量比例為 0.7:1 至 1.15:1。

15.一種如請求項 1 至 12 中任一項之輻射硬化性組成物(X)、或如請求項 14 之輻射硬化性組成物(Y)用於雙重硬化塗佈之用途，其係用於保形塗層，用於複合物，用於三維(3D)應用，用於濃顏色系統，或者作為黏著

促進劑。

- 16.一種塗料、黏著劑、墨水、塑膠箔、或罩光漆，其係由如請求項 1 至 12 中任一項之輻射硬化性組成物(X)、或如請求項 14 之輻射硬化性組成物(Y)所製備。
- 17.一種塗覆基材之方法，其係以如請求項 1 至 12 中任一項之輻射硬化性組成物(X)、或如請求項 14 之輻射硬化性組成物(Y)塗覆基材，其步驟包含：
 - 步驟 1：將該輻射硬化性組成物(X)或(Y)塗佈於基材的至少一個表面，及
 - 步驟 2：使經塗覆的基材接受輻射及/或熱，而將輻射硬化性塗料組成物硬化。