

A6
B6

德 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☒ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明乃有關在高能量輻射感應下會固化之水性聚胺基甲酸酯乳液，及其作為塗覆溶液(特別是塗覆木材及傢俱)之用途。

5 先前技藝說明

EP-A-0 012 339 敘述以可輻射固化之預聚物為基底之水性分散體，係利用分散劑例如聚乙烷基吡咯烷酮使其穩定。然而，這些分散劑的缺點為其不與其他鹼性、可輻射固化之分散體或鹼性聚丙烯酸酯分散體溶混。再者，由於使用分散劑的結果，於蒸發後，有相當量的水留置於膜中，在以紫外線固化過程中，造成對膜的光學性質及硬度之干擾。

可輻射固化之聚胺基甲酸酯分散體亦見述於 EP-A-0 704 469、EP-A-0 753 531、EP-A-0 870 788 及 EP-A-0872 502，其中敘述之聚胺基甲酸酯分散體，於蒸發水之後及進行紫外線固化之前，已開始物理性地乾燥至相當程度，當施敷於吸收性物質(例如木材)時，僅顯示些微滲透，因此，不會強調木材紋理之天然結構，此強調作用為熟習此項技藝人士所悉知。此外，根據先前技藝之陳述，該等分散體開始乾燥，惟尚未固化，只可被不適當地再分散於水中，因而使分散體用途需求之裝置之再利用及清潔困難。

本發明之目的在於提供一種可與其他黏合劑相容且不含分散劑、對於吸收性基質具有良好滲透性且可強調木材外觀的可輻射固化之水性黏合劑。此外，此黏合劑於蒸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

發水分後，亦必須可再分散於水中。這些目的可由根據本發明之聚胺基甲酸酯乳液來達成。

發明概述

本發明乃有關一種可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯

5 乳液，其係利用下述方法製備：

I) 使下列成分反應：

(A) 40 至 90 重量%含有含羥基且 OH 含量為 40 至 200
毫克 KOH/克的聚丙烯酸酯之異氰酸酯-反應性
成分，及視需要含有 B)以外的其他異氰酸酯-反
應性化合物，及

10

(B) 0.5 至 20 重量%之一或多種含有陽離子或陰離子
基、潛在陽離子或陰離子基、或親水性醚基之單
官能及/或雙官能異氰酸酯-反應性化合物，與

(C) 10 至 50 重量%一或多種二異氰酸酯及/或多異氰
酸酯，

15

II) 視需要利用鹽形成法將任何潛在陽離子或陰離子基轉
化成陽離子或陰離子基，及

III) 形成 A)、B)及 C)反應產物在水中之分散體，使其與

(D) 0.1 至 10 重量%一或多種二胺及/或多胺反應，

20 其中(A)至(D)之重量%總和為 100%，(A)與(B)之異氰酸酯-
反應性基團之和對(C)之異氰酸酯基之當量比為 0.8:1 至
1.25:1，成分(A)及(B)與(C)反應之進行乃欲使(C)中的
65 至 95%異氰酸酯基與(A)及(B)之異氰酸酯-反應性基團反
應。

五、發明說明 (3)

本發明亦有關這些聚胺基甲酸酯乳液之製法，及塗覆該等聚胺基甲酸酯乳液之基質。

發明之詳細說明

適當之聚丙烯酸酯(A)包含二羧酸或低碳羧酸或其無水物(例如，己二酸、癸二酸、馬來酐、富馬酸及鄰苯二甲酸)與二官能多醇及/或高官能多醇(如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三甲醇丙烷、季戊四醇、烷氧基化二醇或多醇，例如羥基值 550 之環氧乙烷與三甲醇丙烷之加成物)及丙烯酸及/或甲基丙烯酸之縮聚產物。

- 10 見述於，例如，Progress in Organic Coatings, 9 (1981), 291-296 中之已知親水基團，亦可併入這些聚丙烯酸酯中。因此聚乙二醇及/或甲氧基聚乙二醇可經由醇成分併入。其實例包含起始於醇之聚乙二醇類與聚丙二醇類及其嵌段共聚物，以及這些聚二醇類之單甲基醚。特別適當的為分子
- 15 量 1500 之聚乙二醇及/或分子量 500 之聚乙二醇單甲基醚。

亦可以單環氧化物、二環氧化物或多環氧化物，將特別是(甲基)丙烯酸之(過量)羧基部分予以轉化。此反應可用於，特別是，增加聚丙烯酸酯之羥基值，因為在環氧化物/酸反應過程中各情形下係形成 OH 基。

- 20 聚丙烯酸酯之製造見述於 DE-A-4 040 290、DE-A-3 316 592、P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp 124-135。

或者，亦可使用已知之含羥基之聚環氧丙烯酸酯，或

五、發明說明(4)

含羥基之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(較好具有 40 至 200 毫克 KOH/克之羥基值), 以及其混合物彼此及與含羥基之不飽和及/或飽和聚酯。

成分(A)亦可含有其量以成分(A)重量計, 少於 30 重量
5 % , 較好少於 10 重量% , 之短烷基鏈(2 至 10 個碳原子)二
醇。此等二醇實例包含乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-
或 1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇或其混合物。

成分(A)亦可含有其量以成分(A)重量計, 少於 30 重量
10 % , 較好少於 5 重量% , 之(甲基)丙烯酸羥基(C₁-C₆ 烷基)
酯。

含有陽離子基、陰離子基及/或親水性醚基之成分
(B), 包括含有銑、銨、羧酸根、磺酸根或利用鹽形成法可
轉化成這些基之基團(潛在離子或陰離子基)及/或聚醚基
者。這些基團藉由異氰酸酯-反應性基, 例如羥基及胺基,
15 可併入聚胺基甲酸酯乳液中。成分(B)之實例包含雙(羥甲
基)丙酸、雙(羥甲基)丁酸、羥基三甲基乙酸、蘋果酸、乙
醇酸、乳酸、甘胺酸、丙胺酸、胺乙磺酸、2-胺乙基胺基
乙烷磺酸、起始於醇之聚乙二醇類與聚丙二醇類及其嵌段
共聚物, 以及這些聚二醇類之單甲基醚。較佳者為雙(羥甲
20 基)丙酸及聚乙二醇單甲基醚, 特別是分子量為約 500 者。

可使用芳族、芳脂族、脂族或環狀脂族多異氰酸酯類
(C)進行加成聚合反應。亦可使用多異氰酸酯類(C)之混合
物。適當之多異氰酸酯類(C)包含二異氰酸伸丁酯、二異氰
酸伸己酯(HDI)、異氟爾酮二異氰酸酯(IPDI)、二異氰酸三

五、發明說明 (5)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

甲基己二酯(二異氰酸 2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基己二酯)、異構性雙(4,4'-異氰酸環己基)甲烷類、異氰酸甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、二異氰酸 1,4-伸環己酯、二異氰酸 1,4-伸苯酯、二異氰酸 2,4-及/或 2,6-伸甲苯酯、二異氰酸 1,5-伸萘酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯或含胺基甲酸酯、異氰尿酸酯、脲基甲酸酯、雙縮脲、尿丁酮、及/或亞胺基-嘓二吡二酮基之該等異氰酸酯之衍生物及其混合物。較佳者為二異氰酸伸己酯、異佛爾酮二異氰酸酯、異構性雙(4,4'-異氰酸環己基)甲烷類及其混合物。異佛爾酮二異氰酸酯尤佳。

二胺及/或多胺(D)用來增加莫耳量。由於此反應在水性介質中發生，這些二胺及/或多胺(D)在與異氰酸酯基之反應上，必須比水更具反應性。其實例包含伸乙基二胺、1,6-伸己基二胺、異佛爾酮二胺、1,3-伸苯基二胺、1,4-伸苯基二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺、胺基-官能性聚氧化乙烯或聚氧化丙烯(例如傑法明(Jeffamine)樹脂，D 系列，得自 Huntsman)、三伸乙基四胺及胼。以伸乙基二胺較佳。

亦可添加單胺類例如丁胺、乙胺及傑法明 M 系列(Huntsman)之胺類、胺基官能性聚氧化乙烯或聚氧化丙烯。

20 先前技藝中已知的所有方法均可用來製造聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體，例如乳化劑/剪切力、丙酮、預聚物-混合、熔融-乳化、酮亞胺及自然固體-分散等法或由其衍生之方法。該等方法之概述見於 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4th Edition, Volume E20/Part 2, p

五、發明說明(6)

1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987。經驗證明熔融-乳化法及丙酮法最為適當。熔融-乳化法尤佳。

於此方法中，將成分(A)與(B)裝填入反應器中，以製備起始聚丙烯酯胺基甲酸酯溶液。如果需要(例如，於丙酮
5 法之情形下，及視需要於熔融-乳化法之情形下)，則以可與水溶混惟對異氰酸酯基具惰性之溶劑將其稀釋。於熔融-乳化法之情形下，將其加熱至 50 至 120°C 之高溫，最好不加溶劑。

適當溶劑包含丙酮、丁酮、四氫呋喃、二噁烷、乙
10 二丙二醇二甲基醚及 1-甲基-2-吡咯烷酮。此外，亦可同時裝填入用於加速異氰酸酯-加成反應之已知觸媒(例如三乙胺、1,4-二氮雜雙環-[2.2.2]-辛烷、二辛酸錫或二月桂酸二丁錫)。

逐滴添加多異氰酸酯(C)於這些混合物中。(A)與(B)
15 中異氰酸酯反應性基團對異氰酸酯基之當量比為 0.8:1 至 1.25:1。然而，根據本發明，成分(C)對成分(A)與(B)之轉化作用，以(C)中 NCO 基總量計，只容許 65 至 95%，較好 80 至 90%之轉化率。

傳統上，轉化率係利用追蹤反應混合物之 NCO 量來
20 偵測。欲達此目的，可對抽取試樣進行光譜測定(IR 或 NIR 光譜)及化學分析(滴定)。於達到所需 NCO 量之後，即藉由儘快降低溫度，使(C)對(A)與(B)之進一步轉化大為減少。至於反應溫度需降至多低，則取決於所用之反應物(特別是，異氰酸酯之反應性)，並可進一步追蹤混合物之 NCO

五、發明說明 (7)

含量予以偵測。

若成分(B)在開始併入時，未呈陽離子或陰離子基之形式，於產生(A)、(B)及(C)之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯溶液後，這些基團即轉化為鹽基而形成陰離子及/或陽離子基。

- 5 於陰離子基之情形下，可使用鹼例如氨、三乙胺、三乙醇胺、氫氧化鉀或碳酸鈉。於陽離子基之情形下，可使用硫酸二甲酯或琥珀酸。若僅使用化合物(B)與醚基，則不需要中和步驟。

- 10 於下一反應步驟中，將(A)、(B)及(C)之聚胺基甲酸酯溶液引入含多胺(D)的水中，或者將分散之水/多胺 D 混合物攪拌入(A)、(B)及(C)之聚胺基甲酸酯溶液中。於最後之反應步驟，藉由殘留異氰酸酯基與胺基之反應使分子量增加，而形成根據本發明之分散體。所用多胺(D)之量取決於未反應的異氰酸酯基之含量。以不轉化仍與多胺(D)具反應性之所有異氰酸酯基，而僅轉化部分此等基為有利。未轉化之異氰酸酯基接著與水緩緩進行反應。較好少於 50% 之異氰酸酯基與多胺(D)反應。

於製法之另一具體實例中，先進行分散步驟，接著才添加以稀釋於水中為有利之成分(D)。

- 20 如果需要，則可蒸餾去除任何有機溶劑。因此分散體之固體含量為 20 至 60 重量%，較佳為 30 至 55 重量%。於蒸發水分而不添加任何添加劑之後，根據本發明之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體成為粉塵般乾燥至微黏之塗料。接著由於輻射化學及/或自由基引發之交聯，膜固化而得到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

特別高級、耐刮及具化學耐性之塗料。

於由輻射化學(紫外線、電子束、X 射線或 γ 射線)所引發的聚合作用之情形下，以紫外線固化特佳。紫外線固化係於光引發劑存在下被觸發。適當的光引發劑包含芳族
5 酮化合物例如二苯甲酮、烷基二苯甲酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯甲酮(米希勒酮(Michler's ketone)、蒽酮及經鹵化之二甲苯酮。鹽基磷氧化物例如 2,4,6-三甲基苯甲鹽基二苯基磷氧化物、苯基乙醛酸酯、蒽醌及其衍生物、苯偶鹽縮酮及羥烷基苯酮亦適當。也可使用該等化合物之混合物。

10 若係以自由基產生固化，則以水溶性過氧化物或不溶於水的引發劑之水性乳液為適當。這些自由基形成劑可以已知方法與促進劑組合。

根據本發明之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體可利用習知技術包括噴霧、輥壓、翼片塗覆、澆注、刷佈或浸漬
15 等方法施敷於廣範圍之基質上。若將根據本發明之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體施敷於木材上，則所得表面具有引人注意之表面光學性質，強調木材之天然結構。因此，根據本發明之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體特別適用為底漆塗料，例如用於注重表面製造的嵌木地板之多層油漆。該
20 底漆塗料上再被覆嵌木地板塗覆中已知之其他塗料組成物，例如紫外線可固化之水性聚胺基甲酸酯分散體、或 100% 紫外線可固化之聚丙烯酸酯及/或胺基甲酸酯丙烯酸酯。

除了木材之外，其他吸收性基質(例如紙、卡紙板及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

皮革)，以及金屬及塑料均可塗覆根據本發明之分散體。

根據本發明之聚丙烯酸酯胺基甲酸酯分散體可作為單一黏合劑用，或可與其他已知黏合劑，及已知添加劑包括分散劑、色素、染料或均染劑混合或組合。特別是，可
5 毫無困難地與其他聚胺基甲酸酯分散體或聚丙烯酸酯分散體組合。

實施例

不飽和聚酯 1a)

於備有攪拌器、內部溫度計、氣體饋入器及蒸餾頭之
10 可加熱反應容器中，以 3 至 4 升/小時的速率通入氮氣之同時，於 150°C 攪拌 706 克馬來酐及 382 克二乙二醇 6 小時。接著，進一步添加 611 克二乙二醇及 324 克分子量 1500 之聚乙二醇及 0.4 克甲基氫醌及，維持氮流及攪拌下，於 150°C 蒸除反應水。4 小時後，將溫度升至 180°C，維持於
15 該溫度至產物酸價落到 15 毫克 KOH/克以下。

產物之碘色指數為 2.0，於 23°C 之黏度為 17.7 Pa·s，靜置長時間有結晶化傾向，在藉加熱至 60°C 進一步將產物轉化之前，此現象為可逆。

聚醚丙烯酸酯 1b)

20 於備有攪拌器、內部溫度計、氣體饋入器及蒸餾頭之可加熱反應容器中，以 3 至 4 升/小時的速率通入空氣之同時，使 6028 克羥基值 550 之乙氧基化三甲醇丙烷、2837 克丙烯酸、3495 克異辛烷、82 克甲苯-對-磺酸、25 克氫醌單甲基醚及 2 克 2,5-二-第三丁基-氫醌於水分離器加熱至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

急劇沸騰(內溫 90-100℃)16 小時。當混合物酸價落至 7 毫克 KOH/克以下時，終止反應。接著，添加 168 克甲基丙烯酸縮水甘油酯，減壓(100 毫巴)蒸餾去除異辛烷，同時使溫度緩緩升高至 100℃。當產物酸價落至 2 毫克 KOH/克以下時，終止反應。

產物之碘色指數為 0.2，於 23℃ 之黏度為 170 mPa · s 及羥基值為 143 毫克 KOH/克。

聚丙烯酸酯 2)

於備有攪拌器、內部溫度計、氣體饋入器及蒸餾頭之可加熱反應容器中，以 3 至 4 升/小時的速率通入空氣之同時，使 734 克羥基值 550 之乙氧基化三甲醇丙烷、734 克丙烯酸、268 克環己烷、10 克甲苯-對-磺酸、3 克氫醌單甲基醚及 0.2 克 2,5-二-第三丁基-氫醌於水分離器加熱至急劇沸騰(內溫 85-95℃)16 小時。當混合物酸價落至 4 毫克 KOH/克以下時，終止反應。接著，減壓(100 毫巴)蒸餾去除環己烷，同時使溫度緩緩升高至 100℃。

產物之碘色指數為 0.7，於 23℃ 之黏度為 350 mPa · s 及羥基值為 65 毫克 KOH/克。

聚丙烯酸酯 3)

於備有攪拌器、內部溫度計、氣體饋入器及蒸餾頭之可加熱反應容器中，以 3 至 4 升/小時的速率通入氮氣之同時，使 58.8 克馬來酐、734.4 克羥基值 550 之乙氧基化三甲醇丙烷、77.6 克分子量 1500 之聚乙二醇、78.4 克乙二醇、12.5 克甲苯-對-磺酸、0.1 克甲基氫醌及 300 克異辛

五、發明說明 (¹¹)

烷回流(於約 100°C)攪拌 4 小時。接著，於冷卻之混合物中，添加 345.6 克丙烯酸、3.5 克甲苯-對-磺酸、3.6 克氫醌單甲基醚及 0.3 克 2,5-二-第三丁基-氫醌。以 3 至 4 升/小時的速率通入空氣之同時，於水分離器進行加熱至急劇
5 沸騰(內溫 85-95°C)約 14 小時。當混合物酸價落至 4 毫克 KOH/克以下時，終止反應。於冷卻至 80°C 後，添加 36.8 克雙酚 A 之二縮水甘油醚，減壓(50 毫巴)蒸餾去除異辛烷，同時使溫度緩緩升高至 95°C。

產物之碘色指數為 0.7，於 23°C 之黏度為 390 mPa·s
10 及羥基值為 128 毫克 KOH/克。

PUR 乳液 1)

於 100°C，在備有攪拌器、內部溫度計、氣體饋入器(空氣流 2 至 3 升/小時)及滴液漏斗之反應容器中，以很短的時間使 31.8 克不飽和聚酯 1a)、198.7 克聚醚丙烯酸酯 1b)、
15 7.9 克二甲醇丙酸、0.3 克二月桂酸二丁錫及 0.2 克甲基氫醌均質化。於 65°C，逐滴添加 53.3 克 IPDI 與 20.2 克 HDI 之混合液，使溫度不升高至 70°C 以上。於 65°C 進行攪拌至反應混合物之 NCO 含量為 1.7% 以下為止。然後冷卻至 50°C，迅速添加 3.2 克三乙胺及 3.6 克二異丙基乙胺。30 分
20 鐘後，於 40°C 添加 420 克水，並迅速攪拌。於形成分散體後，添加含 2.4 克伸乙基二胺之 9.6 克水。於室溫再攪拌 2 小時後，將產物過濾。於 23°C 之黏度為 120 mPa·s。

PUR 乳液 2)

重複 PUR 乳液 1)之製備步驟，惟有下列變化。先於

五、發明說明 (12)

反應容器添加 240 克聚丙烯酸酯 2)、9.6 克二甲醇丙酸及 0.3 克二月桂酸二丁錫。然後逐滴添加 42.6 克 IPDI。於 65℃ 進行攪拌至反應混合物之 NCO 含量為 1.1% 以下為止。然後冷卻至 50℃，迅速添加 3.7 克三乙胺及 4.5 克二異丙基乙胺。30 分鐘後，於 40℃ 添加 438 克水，並迅速攪拌。於形成分散體後，添加含 0.5 克伸乙基二胺之 2.0 克水。於室溫再攪拌 2 小時後，將產物過濾。於 23℃ 之黏度為 24 mPa · s。

PUR 乳液 3)

- 10 重複 PUR 乳液 1) 之製備步驟，惟有下列變化。先於反應容器添加 199.0 克聚丙烯酸酯 3)、6.0 克二甲醇丙酸、6.4 克分子量 500 之甲氧基聚乙二醇及 0.3 克二月桂酸二丁錫。然後逐滴添加 64.0 克 IPDI。於 65℃ 進行攪拌至反應混合物之 NCO 含量為 1.3% 以下為止。然後冷卻至 50℃，
- 15 迅速添加 2.2 克三乙胺及 2.9 克二異丙基乙胺。30 分鐘後，於 23℃ 添加 412 克水，並迅速攪拌。於形成分散體後，添加含 0.6 克伸乙基二胺之 2.3 克水。於室溫再攪拌 2 小時後，將產物過濾。於 23℃ 之黏度為 17 mPa · s。

應用實例

- 20 根據本發明之聚胺基甲酸酯分散體(PUR1、PUR2、PUR3)，以及，參考用之紫外線可固化之分散體 Laromer PE 55W(具有分散劑之聚丙烯酸酯，BASF)及 Bayhydrol UV VP LS 2282(開始物理性地乾燥至相當程度之紫外線可固化之 PUR 分散體，Bayer AG)

五、發明說明 (13)

		PUR 1	PUR 2	PUR 3	Laromer PE 55W	Bayhydrol UV VP LS 2282
固體含量	1	40 重量%	40 重量%	40 重量%	49 重量%	40 重量%
pH 值	2	7.3	8.4	7.9	4.6	8.3
黏度	3	120 mPas	24 mPas	17 mPas	466 mPas	20 mPas
乳液外觀	4	些微膠態	些微膠態	些微膠態	乳狀	些微膠態
擺錘硬度	5	129 113 102	99 72 44	140 122 91	79 64 38	165 151 136
粒度	6	87	109	129	650	150
強調作用	7	0	0	0	0	4
耐水性	8	0	0	0	0	0
耐乙醇性	9	0	0	0	0	0
與 Neocryl XK 55 之 相容性	10	可 玻璃狀 漆層微濁	可 玻璃狀 漆層微濁	可 玻璃狀 漆層微濁	可 玻璃狀 漆層混濁	可 玻璃狀 漆層微濁
與 NeoRad R450 之相 容性	10	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	不穩定	可 玻璃狀 漆層清微
與 Luhdran 848 S 之相 容性	10	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	不穩定	可 玻璃狀 漆層清微
與 Joncryl SCX 8222 之相容性	10	可 玻璃狀 漆層混濁	可 玻璃狀 漆層混濁	可 玻璃狀 漆層混濁	不穩定	可 玻璃狀 漆層混濁
與 Bayhydrol UV VP LS 2282 之相 容性	10	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	可 玻璃狀 漆層清微	不穩定	可 玻璃狀 漆層清微

1 根據 DIN EN ISO 3251 (125°C , 1 克)

2 根據 DIN 53785

3 旋轉式黏度計

5 4 視覺評估

5 黏合劑分散體 + 1.5% Irgacure 500 (Ciba) ; 濕膜 150

五、發明說明 (14)

微米；於 20 至 23℃ 乾燥 60 分鐘；紫外線固化用 Hg 燈 80 瓦/公分 a) 3 米/分鐘饋料；b) 5 米/分鐘饋料；c) 10 米/分鐘饋料；根據 König 測量擺錘硬度

6 根據雷射相關光譜測定法

5 7 膜塗覆於胡桃木上，見第 5 點；視覺評估並予以分級：
0 級 = 結果最佳；5 級 = 結果最差

8 以醫師用盒裝刀片交互塗覆；2 * 150 微米，於楓木上，中間乾燥及中間拋光；見第 5 點；載荷 16 小時(亦見 DIN 68861)

10 9 見第 8 點

10 以 1:1 摻和，然後評估該摻和物是否變得不穩定(例如黏性或凝結很快地增加)；如果可能，則製造 150 微米濕膜，於 20-23℃ 乾燥，然後視覺評估膜之澄清度
Neocryl XK 55(丙烯酸酯分散體，Zeneca)；

15 NeoRad R450(紫外線可固化之 PUR 分散體，Zeneca)；
Luhdran 848S(丙烯酸酯分散體，BASF)；
Joncryl SCX 8222(丙烯酸酯分散體，Jonssen)；
Bayhydrol UV VP LS 2282(紫外線可固化之 PUR 分散體，Bayer AG)。

20 雖然為了說明之目的，前文已詳細敘述本發明，惟需瞭解該等細節僅為達該項目的之用，在不偏離本發明精神及範疇下，熟習此項技藝人士可加以變化而仍為申請專利範圍所限制。

公告本

申請日期	89.11.27
案 號	89125080
類 別	C08G18/68, C09D175/14

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 89125080 號
 ROC Patent Appln. No. 89125080
 修正後無劃線之中文說明書替換頁-附件四
 Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(IV)
 (民國 92 年 6 月修正)
 (Submitted on June 9, 2003)

補充

發明專利說明書 572924

一、發明 名稱	中 文	可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯乳液，製備其等之方法及含有其等之塗覆組成物
	英 文	Radiation-curable, aqueous polyurethane emulsions, the process for preparing the same and coating compositions containing the same
二、發明 人	姓 名	1. 魏 傑 (Jan WEIKARD) 2. 魯爾哈 (Erhard LÜHMANN) 3. 艾迪特 (Dieter ERDMANN) 4. 費沃格 (Wolfgang FISCHER) 5. 柯沃格 (Wolfgang KREMER) 1-5 皆為德國籍(Germany)
	國 籍	1. 德國庫林市奈思街 112a 號 Neusserstr.112a 50670 Köln, Germany 2. 德國雷佛庫森市漢瑞斯街 4 號 Heinrich-Strerath-Str. 4, 51375 Leverkusen, Germany 3. 德國克瑞費得市闊特奇街 60 號 Quartelkämpchen 60, 47809 Krefeld, Germany 4. 德國弭布奇市艾奇克街 6 號 Eschendonk 6, 40668 Meerbusch, Germany 5. 德國克肯市歷林維街 6 號 Lilienweg 6, 47647 Kerken, Germany
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國(Germany)
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯乳液，製備其等之方法及含有其等之塗覆組成物）

本發明乃有關一種可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯乳液，其係利用下述方法製備：

I) 使下列成分反應：

5 A) 40 至 90 重量%含有含羥基且 OH 含量為 40 至 200 毫克 KOH/克的聚丙烯酸酯之異氰酸酯-反應性成分，及視需要含有 B)以外的其他異氰酸酯-反應性化合物，及

10 B) 0.5 至 20 重量%之一或多種含有陽離子或陰離子基、潛在陽離子或陰離子基、或親水性醚基之單官能及/或雙官能異氰酸酯-反應性化合物，與

 C) 10 至 50 重量%一或多種二異氰酸酯及/或多異氰酸酯，

15 II) 視需要利用鹽形成法將任何潛在陽離子或陰離子基轉化成陽離子或陰離子基，及

 III) 形成 A)、B)及 C)反應產物在水中之分散體，使其與

20 D) 0.1 至 10 重量%一或多種二胺及/或多胺反應，其中(A)至(D)之重量%總和為 100%，(A)與(B)之異氰酸酯-反應性基團之和對(C)之異氰酸酯基之當量比為 0.8:1 至 1.25:1，成分(A)及(B)與(C)反應之進行乃欲使(C)中的 65 至 95%異氰酸酯基與(A)及(B)之異氰酸酯-反應性基團反應。

本發明亦有關這些聚胺基甲酸酯乳液之製法，及塗覆該等聚胺基甲酸酯乳液之基質。

四、英文發明摘要（發明之名稱：Radiation-curable, aqueous polyurethane emulsions, the process for preparing the same and coating compositions containing the same）

The present invention relates to a radiation-curable, aqueous polyurethane emulsion which is prepared by

- I) reacting
 - A) 40 to 90 wt.% of an isocyanate-reactive component that contains a polyester acrylate containing hydroxyl groups and having an OH content of 40 to 200 mg KOH/g and optionally other isocyanate-reactive compounds other than B) and
 - B) 0.5 to 20 wt.% of one or more monofunctional and/or difunctional isocyanate-reactive compounds that contain cationic or anionic groups, potential cationic or anionic or hydrophilic ether groups, with
 - C) 10 to 50 wt.% of one or more diisocyanates and/or polyisocyanates,
- II) optionally converting any potential cationic or anionic groups into cationic or anionic groups by salt formation and
- III) forming a dispersion of the reaction product of A), B) and C) in water and reacting it with
 - D) 0.1 to 10 wt.% of one or more diamines and/or polyamines,
 wherein the wt.% percentages of (A) to (D) add up to 100 %, and the equivalent ratio of the sum of the isocyanate-reactive groups in (A) and (B) to the isocyanate groups in (C) is 0.8:1 to 1.25:1 and the reaction of components (A) and (B) with (C) is carried out such that 65 to 95% of the isocyanate groups in (C) react with the isocyanate-reactive groups of (A) and (B).

The present invention also relates to a process of making these polyurethane emulsions and to substrates coated with the polyurethane emulsions.

公告本

六、申請專利範圍

專利申請案第 89125080 號
ROC Patent Appln. No. 89125080
修正後無劃線之申請專利範圍中文本替換頁一附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 92 年 6 月 9 日送點)
(Submitted on June 9, 2003)
補充

1. 一種可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯乳液，其係利用下述方法製備：

I) 使下列成分反應：

A) 40 至 90 重量%含有含羥基且 OH 含量為 40 至 200 毫克 KOH/克的聚丙烯酸酯之異氰酸酯-反應性成分，及視需要含有 B)以外的其他異氰酸酯-反應性化合物，及

B) 0.5 至 20 重量%之一或多種含有陽離子或陰離子基、潛在陽離子或陰離子基、或親水性醚基之單官能及/或雙官能異氰酸酯-反應性化合物，與

C) 10 至 50 重量%一或多種二異氰酸酯及/或多異氰酸酯，

II) 視需要利用鹽形成法將任何潛在陽離子或陰離子基轉化成陽離子或陰離子基，及

III) 形成 A)、B)及 C)反應產物在水中之分散體，使其與

D) 0.1 至 10 重量%一或多種二胺及/或多胺反應，其中(A)至(D)之重量%總和為 100%，(A)與(B)之異氰酸酯-反應性基團之和對(C)之異氰酸酯基之當量比為 0.8:1 至 1.25:1，成分(A)及(B)與(C)反應之進行乃欲使

六、申請專利範圍

- (C)中的 65 至 95%異氰酸酯基與(A)及(B)之異氰酸酯-反應性基團反應。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺基甲酸酯乳液，其中(A)與(B)之異氰酸酯-反應性基團之和對(C)之異氰酸酯基之當量比為 0.96:1 至 1.25:1。
 3. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺基甲酸酯乳液，其中成分(A)含有 C₂-C₁₀ 烷基二醇。
 4. 如申請專利範圍第 2 項之聚胺基甲酸酯乳液，其中成分(A)含有 C₂-C₁₀ 烷基二醇。
 5. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺基甲酸酯乳液，其中成分(A)含有(甲基)丙烯酸羥基(C₁-C₆ 烷基)酯。
 6. 如申請專利範圍第 2 項之聚胺基甲酸酯乳液，其中成分(A)含有(甲基)丙烯酸羥基(C₁-C₆ 烷基)酯。
 7. 一種用於製備可輻射固化之水性聚胺基甲酸酯乳液之方法，包括：
 - I) 使下列成分反應：
 - A) 40 至 90 重量%含有含羥基且 OH 含量為 40 至 200 毫克 KOH/克的聚丙烯酸酯之異氰酸酯-反應性成分，及視需要含有 B)以外的其他異氰酸酯-反應性化合物，及
 - B) 0.5 至 20 重量%之一或多種含有陽離子或陰離子基、潛在陽離子或陰離子基、或親水性醚基之一或多種單官能及/或雙官能異氰酸酯-反應性化合物，與

六、申請專利範圍

- C) 10 至 50 重量%一或多種二異氰酸酯及/或多異
 氰酸酯，
- II) 視需要利用鹽形成法將任何潛在陽離子或陰離子基
 轉化成陽離子或陰離子基，及
- III) 形成 A)、B)及 C)反應產物在水中之分散體，使其
 與
- D) 0.1 至 10 重量%一或多種二胺及/或多胺反應，
 其中(A)至(D)之重量%總和為 100%，(A)與(B)之異氰
 酸酯-反應性基團之和對(C)之異氰酸酯基之當量比為
 0.8:1 至 1.25:1，成分(A)及(B)與(C)反應之進行乃欲使
 (C)中的 65 至 95%異氰酸酯基與(A)及(B)之異氰酸酯-
 反應性基團反應。
8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，包括藉添加水與成分
 (D)之混合物至(A)、(B)及(C)之反應產物中而形成分散
 體。
9. 如申請專利範圍第 5 項之方法，包括將(A)、(B)及(C)
 之反應產物分散於水與成分(D)之混合物中。
10. 一種含黏合劑之塗覆組成物，含有如申請專利範圍第
 1 項之聚胺基甲酸酯乳液作為黏合劑。
11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其係用於塗覆基
 質。
12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該基質為木
 材。