

水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物的合成

刘晓康¹ 江盛玲² 裴少平³ 黄跃东⁴ 孙芳^{1*}

(北京化工大学: 1. 理学院; 2. 材料科学与工程学院, 北京 100029; 3. 国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京 100083; 4. 吉林工业职业技术学院, 吉林 132013)

摘要: 以三羟甲基丙烷(TMP)和 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯为单体,通过“准一步法”合成三代超支化聚胺-酯(HBP-OH),再与羟烷基硅油、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)和丙烯酸- β -羟乙酯(HEA)反应,合成了三代水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物(WHBPSUA)。研究了反应温度、DMPA 用量等因素对合成反应和产物性能的影响,确定了最佳反应条件,并通过 IR、¹H-NMR 和 GPC 对超支化聚胺-酯及低聚物结构进行了表征。结果表明,三代超支化聚胺-酯(HBP-OH)最佳反应温度分别为 120、130 和 135 °C; DMPA 和羟烷基硅油物质的量的比为 1:1 时,所合成产物 WHBPSUA 具有良好的水溶性和成膜性。

关键词: UV 固化; 水溶性; 有机硅; 超支化

中图分类号: TQ5724.4; TQ630.1; TQ323

引言

超支化光固化材料具有低黏度、高反应活性和极易功能化的优点,其在液态光致成像型油墨领域得到广泛应用^[1-2]。目前光固化成像体系多为有机溶剂显影类型,容易造成环境污染。为了减少溶剂对环境的污染,水显影替代有机溶剂显影正在逐渐成为液态光致成像型油墨显影工艺的发展趋势^[3]。Dvorchak 等^[4]报道了一种不需要使用单体的非离子型自乳化的不饱和聚酯,光固化基团为烯丙基醚。使用二醇、聚乙二醇与马来酸酐反应,得到的聚酯二酸再与三羟甲基丙烷二烯丙基醚进行酯化得到产品树脂。该树脂可直接乳化,涂膜预干后在通用的光引发剂引发下可进行紫外光固化。Chen 等^[5]合成了一种新型水性 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯,双键通过双羟基丙烯酸酯 PE-DA 和 HEA 引入,此法使得双键含量大大提高,并进一步研究了双键含量差异对涂膜硬度、耐丙酮性能、拉伸性能和热稳定性的影响,发现此种聚氨酯丙烯酸酯分散体的某些性能甚至优于溶剂型的产品。该体系在国内比较少见,其应用仍有待开发。

有机硅树脂具有突出的耐高温、耐候、电气绝缘性能及柔性^[6-11],在水溶性光固化体系上引入有机硅链段,将赋予水溶性光固化体系高柔性和耐高温性能。本文用“准一步法”^[12]以三羟甲基丙烷(TMP)为中心,N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯为单体合成了三代端羟基超支化聚胺-酯(HBP-OH),以 HBP-OH 为核,以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、羟烷基硅油、二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺、丙烯酸- β -羟乙酯(HEA)为原料,合成了 3 种不同支化度的水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物(WHBPSUA)。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,北京市庆盛达化工技术有限公司;二乙醇胺,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,天津市文达稀贵试剂化工厂;羟烷基聚硅氧烷(Q4-3667,羟值 46.67 mgKOH/g,分子量为 2400),道康宁公司;二羟甲基丙酸(DMPA)、二正丁胺,分析纯,北京益利精细化工公司;丙烯酸- β -羟乙酯(HEA),分析纯,东方化工厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二缩丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA),化学纯,青岛新宇田化工公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,山东大易化工有限公司;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(Irgacure 1173),分析纯,Ciba 公司。N,N-二甲基甲酰

收稿日期: 2011-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(50873011)

第一作者: 男,1986 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: sunfang60@yeah.net

胺(DMF),分析纯,北京化工厂。

Water 515-2410 凝胶色谱仪,美国 Waters 公司; Nicolet 50XC 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; Bruker DRX600 核磁共振谱仪,德国 Bruker 公司。

1.2 合成方法

1.2.1 端羟基超支化聚胺-酯(HBP-OH)

在接有氮气保护,冷凝管与机械搅拌的四口烧瓶中加入等物质的量的丙烯酸甲酯和二乙醇胺,适量甲醇为溶剂。在室温和通 N_2 的条件下搅拌 30 min 后升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h,然后除去溶剂,得到无色透明的 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3387 ~ 3524 ($-\text{OH}$), 2904 ~ 2952 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1035 ($-\text{C}-\text{O}$), 1734 ($>\text{C}=\text{O}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 2.45 ~ 2.49 ($-\text{CH}_2-\text{N} <$), 2.59 ~ 2.62 ($-\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.81 ~ 2.85 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 3.53 ~ 3.59 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.66 ($-\text{CH}_3-\text{OOC}-$), 3.44 ($-\text{OH}$)。

在接有分水器、加料漏斗与机械搅拌的四口烧瓶中加入 0.1 mol 的核组分 1,1,1-三羟甲基丙烷, 0.3 mol N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体、催化

剂 0.2 g 对甲苯磺酸和 10 g 溶剂 DMF,混合物加热至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h,然后旋蒸除去溶剂,得到第一代超支化聚胺-酯 $\text{HB}_1\text{P-OH}$ 。反应过程中用分水器除去不断产生的甲醇,以保证反应向产物方向进行。

按比例添加单体后继续按上述条件反应可获得所谓第二代超支化聚胺-酯 $\text{HB}_2\text{P-OH}$ 和第三代超支化聚胺-酯 $\text{HB}_3\text{P-OH}$ 。

所合成的 $\text{HB}_1\text{P-OH}$ 、 $\text{HB}_2\text{P-OH}$ 和 $\text{HB}_3\text{P-OH}$ 3 种超支化聚胺-酯的支化度分别为 6、12 和 24,反应式和结构式如图 1 ~ 2 所示。

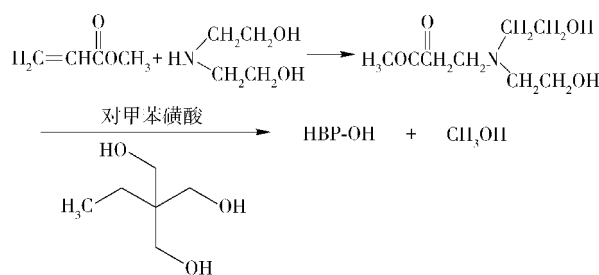


图 1 HBP-OH 的合成反应式

Fig. 1 Reaction scheme for the synthesis of HBP-OH

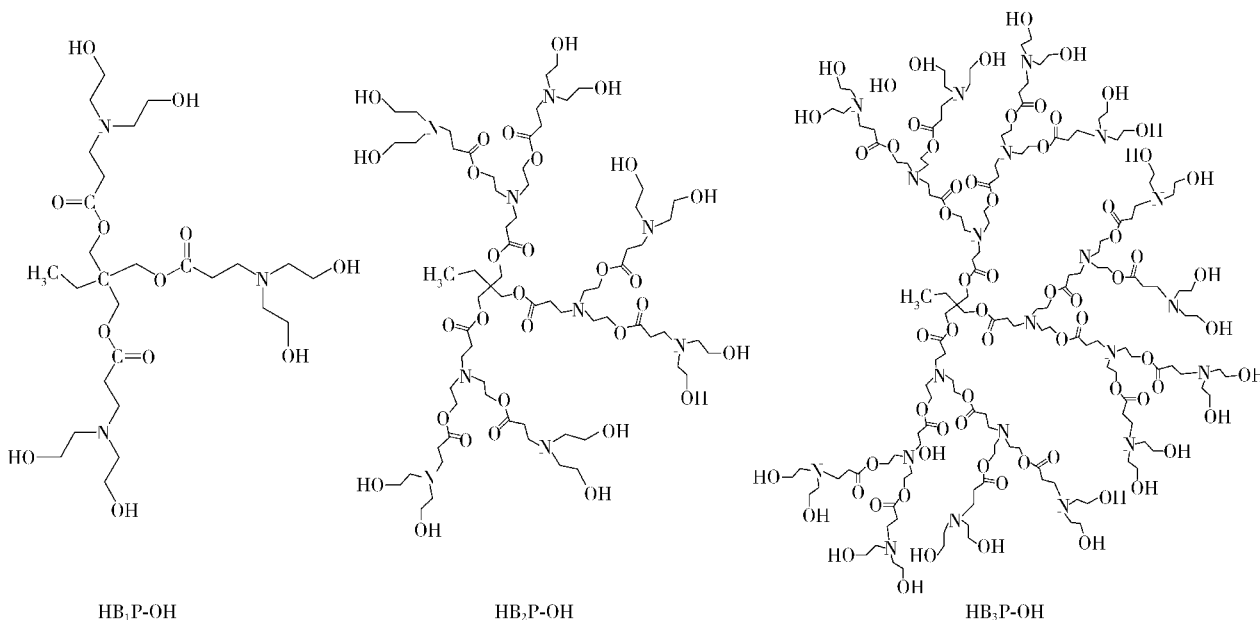


图 2 HBP-OH 的结构

Fig. 2 The structure of HBP-OH

1.2.2 IPDI-HEA

在四口烧瓶中加入 0.6 mol 的 IPDI 和适量的催化剂 DBTDL, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下滴加 0.6 mol 的 HEA,反应中不断监测 NCO 基团浓度,待达到初始理论值的 50% 时,得到产物 IPDI-HEA,反应式如图 3 所示。

1.2.3 水溶性超支化光敏有机硅低聚物(WHBPSUA)

将等物质的量的羟甲基硅油和 IPDI 与适量催化剂 DBTDL 加入接有搅拌器、加料漏斗、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,反应中不断监测 NCO 基团的浓度;当 NCO 为初始含量的 50% 时,加入与剩余

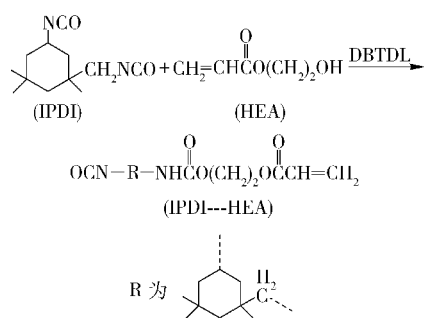


图3 IPDI-HEA的合成反应方程式

Fig. 3 Reaction scheme for the synthesis of IPDI-HEA

NCO 基团等物质的量的 DMPA, 在 40 °C 下反应至 NCO 含量为 0; 然后再加入与剩余 OH 基团等物质的量的 IPDI, 待 NCO 反应到含量为 50% 时加入适量的超支化聚胺-酯 (HBP-OH), 反应至 NCO 含量为 0, 得到以羟基为末端基团的中间产物。所得中间产物与 IPDI-HEA 在 40 °C 下反应至 NCO 含量为 0, 加入适量的中和剂三乙胺 (TEA) 中和, 得到淡黄色黏稠液体, 即为产物 WHBPSUA。根据 HBP-OH 支化度的不同命名为: 第一代水溶性超支化光敏有机硅低聚物 (WHB₁PSUA)、第二代水溶性超支化光敏有机硅低聚物 (WHB₂PSUA) 和第三代水溶性超支化光敏有机硅低聚物 (WHB₃PSUA)。

1.3 分析测试

1.3.1 异氰酸根 (—NCO) 含量的测定

参照文献^[13], 采用丙酮-二正丁胺溶液法测定。

1.3.2 GPC 分析

采用 Water 515-2410 凝胶色谱仪测定 WHBP-SUA 的分子量及其分布, 测定条件: 以聚苯乙烯为标准物, 四氢呋喃为流动相, 进样速度为 1.0 mL/min。

1.3.3 固化膜吸水率的测定

按 HG2-1612-85《漆膜吸水率的测定》测涂

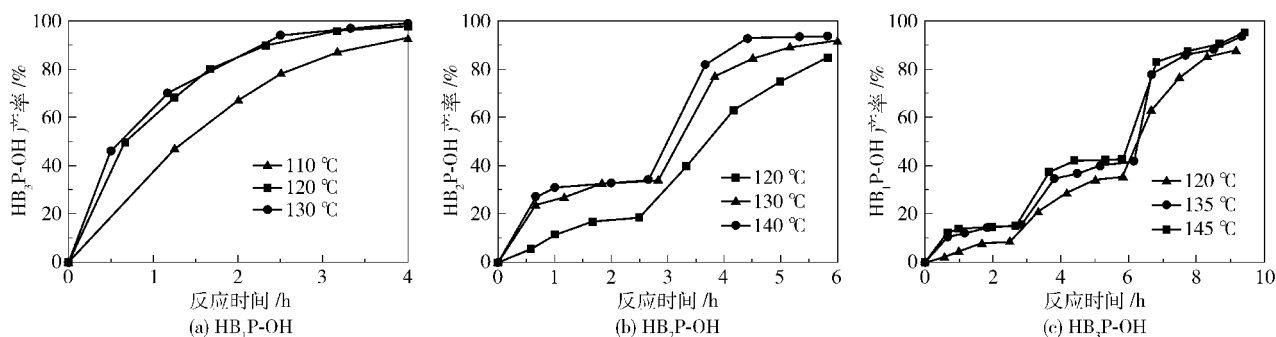


图4 反应温度对超支化聚胺-酯反应速率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the synthesis of hyperbranched poly(amine-ester)s

膜吸水率。

1.3.4 WHBPSUA 的成像性

将低聚物 WHBPSUA 与单体 DPGDA 以质量比 6:4 混合, 加入质量分数 0.07% Irgacure 1173, 配成感光液, 将感光液均匀涂覆在洁净的玻璃板上, 将带有图案的掩膜覆盖在感光液膜上面, 然后在 1000 W 的高压汞灯下曝光 90 s, 使其固化完全, 然后在去离子水中显影, 溶解未固化的部分, 得到图像。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成超支化聚胺-酯反应的影响

温度是影响合成反应的重要因素, 它不仅影响反应速率, 而且影响产物的结构和性能。图 4 显示随着温度的升高, 超支化聚胺-酯的合成反应速率加快。在图 4(a) 中, 在 110 °C 时, 当反应进行 2.5 h 后, 转化率为 77.4%, 而当升温到 120 °C 时转化率为 91.3%, 130 °C 时为 94.0%。反应温度由 110 °C 提高到 120 °C 时, 反应速率提高的幅度较大, 而由 120 °C 提高至 130 °C 时, 反应速率提升幅度较小。提高反应温度可以加快反应进程, 缩短反应时间, 但温度过高会导致副反应增多, N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体发生自缩聚, 产物颜色变深, 黏度增大, 因此, 兼顾反应速率和产物性能, 实验选择合成 HB₁P-OH、HB₂P-OH 和 HB₃P-OH 的适宜温度分别为 120、130 和 135 °C。

2.2 超支化聚胺-酯的结构

2.2.1 FT-IR 光谱

图 5 显示, 超支化聚胺-酯均在 3300 ~ 3400 cm⁻¹ 出现了 —OH 伸缩振动峰, 2952 cm⁻¹ 为 —CH₂ 的伸缩振动峰, 1730 cm⁻¹ 左右为酯羰基伸缩振动峰, 1616 cm⁻¹ 处还出现了 C—N 特征峰, 在 1045 cm⁻¹ 左右 C—O 伸缩振动峰。图 5 中未出现丙烯酸

甲酯中 C=C 和二乙醇胺中 N—H 的特征峰, 证明原料已反应完全。

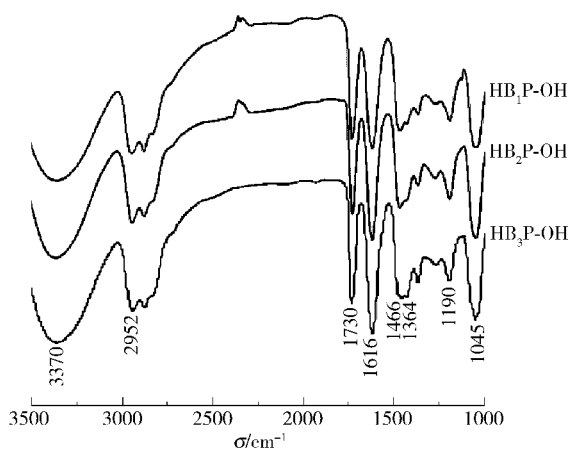


图 5 HBP-OH 的红外谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of HBP-OH

2.2.2 ¹H-NMR 光谱

3 种超支化聚胺-酯的结构相似, 本文只列出第一代超支化聚胺-酯 (HB₁P-OH) 的核磁谱图, 见图 6, 不同化学环境中 H 的示意图如图 7 所示。在第一代超支化聚胺-酯 (HB₁P-OH) 的核磁谱图中, $\delta = 0.82$ 处为图 7 中 H1 的峰, $\delta = 1.22$ 处为 H2 的化学位移, 其分别裂分为三重峰与四重峰, 符合 $n+1$ 规则。 $\delta = 2.58$ 附近出现一组裂分峰, 为 H4 与 H6 的峰重合到一起的结果。同样 H5, H7 由于化学位移接近, 其化学位移集中于 $\delta = 3.59$ 附近。 $\delta = 4.15$ 处为连接酯基 H3 的峰, $\delta = 3.80$ 处为羟基上 H8 的化学位移, 该氢为活泼氢, 峰形较宽。

原料 TMP 分子中与羟基相连的亚甲基上的氢, 反应后与酯基相连, 即 H3, 导致其化学位移向低场移动, 而 TMP 甲基上的氢的化学位移基本不变。因此, 可以通过计算 H3 与 H1 化学位移积分的比值来判断 HB₁P-OH 的结构规整性, 由图 6 可得该比值为 2.34:1 与理论比值 2:1 接近, 证明所合成的 HB₁P-OH 接近图 2 所示的理想结构。同样地, 计算了 HB₂P-OH 和 HB₃P-OH 的这一比值, 分别为 6.36:1 和 13.96:1, 与它们的理论比值 6:1 及 14:1 接近, 说明所合成的 HB₂P-OH 和 HB₃P-OH 均接近其理想结构。

2.3 DMPA 用量对 WHB₁PSUA 的合成影响

DMPA 分子中的羧基与中和剂反应形成季铵盐基团, 赋予低聚物水溶性, 同时羧基的引入也会影响树脂的分子量、水溶性及其光固化膜的物理性能。从表 1 中可以发现, 随着 DMPA 用量的增加, WHB₁-

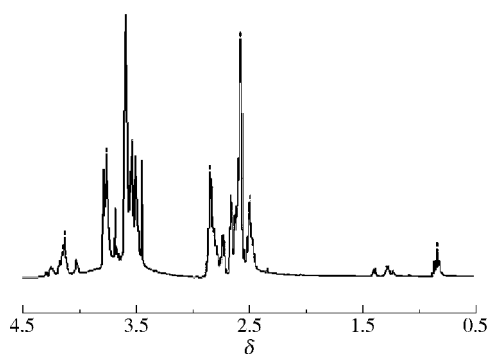


图 6 HB₁P-OH 的核磁图谱

Fig. 6 ¹H-NMR spectrum of HB₁P-OH

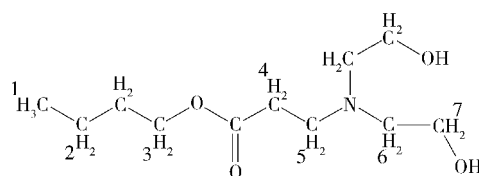


图 7 HB₁P-OH 中不同的 H 原子

Fig. 7 Labeling of H atoms in HB₁P-OH

PSUA 数均分子量随之降低, 其感光体系固化膜的吸水率随之增加。这是因为 DMPA 和羟烷基硅油中的羟基与 NCO 基团发生了竞争反应, 生成低分子量的副产物, 造成最终产物分子量下降。当 $n(\text{DMPA}):n(\text{硅油})$ 的值大于 0.9 时, 低聚物的水溶性均很好, 且吸水率升高, 原因可能是产物分子侧链中悬挂的羧基过多, 导致低聚物成膜后的吸水率升高, 当 $n(\text{DMPA}):n(\text{硅油})$ 的值大为 1:1 时, WHB₁PSUA 的数均分子量为 5070, 具有良好水溶性, 吸水率为 4.3%, 符合使用要求。

表 1 DMTA 加入量对 WHB₁PSUA 性能的影响

Table 1 The effect of DMPA content on the properties of WHB₁PSUA

$n(\text{DMPA}):n(\text{硅油})$	M_n	水溶性	吸水率/%
1.2:1	5027	好	7.2
1.1:1	5042	好	5.7
1:1	5070	好	4.3
0.9:1	8655	中	2.8
0.8:1	9012	差	2.1

感光体系组成: $m(\text{WHB}_1\text{PSUA}):m(\text{DPGDA}) = 60:40$

光引发剂 1173, $w = 0.07\%$

2.4 WHBPSUA 的结构

2.4.1 FT-IR 光谱分析

WHBPSUA 的红外图如图 8 所示, 低聚物红外

光谱图中 $3325 \sim 3380 \text{ cm}^{-1}$, $1455 \sim 1533 \text{ cm}^{-1}$ 为酰胺的特征峰, $2870 \sim 2880 \text{ cm}^{-1}$, $2950 \sim 2970 \text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 伸缩振动峰, 在 $1721 \sim 1727 \text{ cm}^{-1}$ 处为—COO 特征峰, 且 2257 cm^{-1} 处的 NCO 特征峰完全消失, 证明 NCO 与 OH 发生了加成反应, 且 NCO 已反应完全。 1727 cm^{-1} 处为 C=O 特征峰, 在 1636 cm^{-1} 处出现较弱的 C=C 特征峰, 硅氧烷中 Si—O—Si 伸缩振动频率在 1093 cm^{-1} , Si—C 的伸缩振动频率在 804 cm^{-1} 。

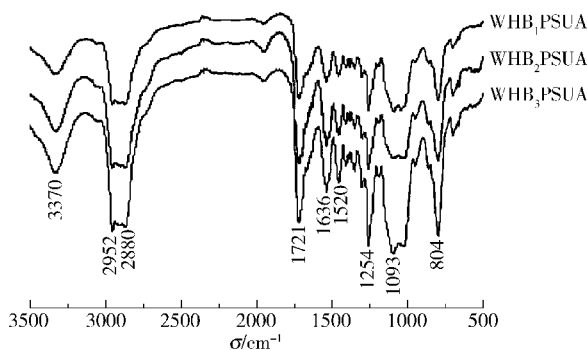


图8 WHBPSUA 的红外图

Fig. 8 FT-IR spectra of WHBPSUA

2.4.2 GPC 分析

WHBPSUA 的 GPC 测试结果如表 2 所示, 随着支化度的增大, WHBPSUA 的重均分子量和数均分子量均不断增大, 表明随着支化度的增大, 低聚物的分子量不断增大。WHBPSUA 的重均分子量和数均分子量均小于理论值, 而且分子量分布系数较大。由于 GPC 测试采用线性标准聚合物标定, 超支化的低聚物是三维的类似球状结构, 与相同分子量的线性高分子相比, 超支化的产物相当于将线性分子链剪断后像树枝一样接在一起, 分子链的密度变大, 伸展到空间的变小, 流体力学直径比线性分子减小了, 导致黏度降低。所以在 GPC 中超支化的分子比相同分子量的线性分子淋洗时间长, 计算出的相对分子量远小于理论值。

表2 WHBPSUA 的分子量

Table 2 The molecular weights of WHBPSUA samples

低聚物	M_n	M_w	M_w/M_n
WHB ₁ PSUA	5070	15570	3.07
WHB ₂ PSUA	7386	18715	2.53
WHB ₃ PSUA	8226	22465	2.73

2.5 WHBPSUA 的成像性

WHBPSUA 低聚物溶解于去离子水中 ($m(\text{WH-}$

BPSUA): $m(\text{去离子水}) = 6:4$), 静置 1 h, 低聚物完全溶解, 混合物澄清透明, 表明 WHBPSUA 具有良好的水溶性。当 $m(\text{WHBPSUA}):m(\text{DPGDA}) = 6:4$ 的感光体系在透过掩膜的紫外光 ($I = 10 \text{ mW/m}^2$) 下曝光 90 s 后, 用去离子水中显影时, 未曝光部分易溶解于去离子水, 形成清晰图像, 如图 9 所示, 表明低聚物具有良好成像性。

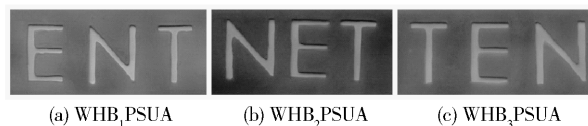


图9 WHBPSUA 体系成像性能

Fig. 9 The imaging properties of the WHBPSUA system

3 结论

本文合成了三代水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物 (WHBPSUA), 确定了最佳反应条件。合成三代超支化聚胺-酯 (HBP-OH) 最佳反应温度分别为 120 、 130 和 $135 \text{ }^\circ\text{C}$; 合成 WHBPSUA, 采用 DBTDL 为催化剂, 当 DMPA 和羟烷基硅油物质的量的比为 $1:1$ 时, 产物 WHBPSUA 具有适宜的吸水率和良好的水溶性。所合成三代低聚物 WHBPSUA 数均分子量分别为 5070 、 7386 和 8226 。WHBPSUA 具有较好的成像性。

参考文献:

- [1] Mansfield M L. Molecular weight distributions of imperfect dendrimers [J]. *Macromolecules*, 1993, 26 (15): 3811-3814.
- [2] 张国彬, 范晓东. 紫外光固化超支化聚硅氧烷的合成及其光固化动力学研究[J]. *高分子学报*, 2007(7): 645-652.
Zhang G B, Fan X D. Syntheses of UV-curable hyperbranched polysiloxanes and studies on their photo-curing behavior[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(7): 645-652. (in Chinese)
- [3] 白湘云, 刘磊, 金养智. 紫外线固化水性聚氨酯丙烯酸树脂的研究[J]. *影像技术*, 2000(3): 33-36.
Bai X Y, Liu L, Jin Y Z. A study on UV-curable water-soluble polyurethane acrylic resins[J]. *Imaging Technology*, 2000(3): 33-36. (in Chinese)
- [4] Dvorchak H J, Riberi B H. UV curing of pigmented high build wood coating based on non-air inhibited unsaturated polyesters[J]. *Journal of Coatings Technology*, 1995, 67 (842): 49-53.

- [5] Chen Y B, Xing Y Z, Jia B D, et al. A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of C=C content on the film properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(3): 291–295.
- [6] Sun F, Jiang S L. Synthesis and characterization of photosensitive polysiloxane [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 254: 125–130.
- [7] Sun F, Jiang S L, Liu J. Study on cationic photopolymerization reaction of epoxy polysiloxane[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 264: 318–322.
- [8] Frank B, Gläsel H J, Ulrich D, et al. Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance [J]. *Progress Organic Coatings*, 2003, 47(2): 147–153.
- [9] Sung P H, Lin C Y. Polysiloxane modified epoxy polymer network- II : Dynamic mechanical behavior of multicomponent graft-IPNs (epoxy/polysiloxane/polypropylene glycol)[J]. *European Polymer Journal*, 1997, 33(3): 231–233.
- [10] Bartlett I D, Marshall J M, Maud J M. Characterization and application of carbazole modified polysiloxanes to electrochromic displays [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 198/199/200: 665–668.
- [11] Vlastimil M, Klaus R, Miloš H, et al. Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 1997, 39(3): 438–442.
- [12] 陆玉, 林德, 魏焕郁, 等. 超支化聚(胺-酯)的分子设计及其制备[J]. *高分子学报*, 2000(4): 411–414.
Lu Y, Lin D, Wei H Y, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(amine-ester) [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(4): 411–414. (in Chinese)
- [13] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. *分析试验室*, 2007, 26(8): 73–76.
Xiong J, Sun F, Du H G. Determination of isocyanate group in polyurethane by di-*n*-Butylamine-Acetone method [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007, 26(8): 73–76. (in Chinese)

Synthesis of water-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate oligomers

LIU XiaoKang¹ JIANG ShengLing² PEI ShaoPing³ HUANG YueDong⁴ SUN Fang¹

(1. School of Science; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

3. Patent Examination Cooperation Beijing Center, Patent Office, State Intellectual Property Office of the People's Republic of China,

Beijing 100083; 4. Jilin College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

Abstract: Hyperbranched poly(amine-ester)s (HBP-OH) have been synthesized using trimethylolpropane (TMP) and N,N-diethylol-3-amine methylpropionate as raw materials through the pseudo-one-step route. Then water-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane oligomers (WHBPSUA) were synthesized using HBP-OH, hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid (DMPA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) as raw materials. The structures of HBP-OH and WHBPSUA were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and gel permeation chromatography (GPC). The influences of the reaction temperature and concentration of DMPA on the synthesis reaction and the properties of the oligomers were studied in detail. The optimum reaction temperatures for the synthesis of the first, second and third generations of HBP-OH were 120, 130 and 135 °C, respectively. When the molar ratio of DMPA to polysiloxane was 1 to 1, the WHBPSUA oligomers had good water solubilities and imaging properties.

Key words: UV-curable; water-soluble; polysiloxane; hyperbranched