



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201202289 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100106589

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/65 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

C08L75/14 (2006.01)

C09D175/14 (2006.01)

C09J175/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/02

德國

10 2010 009 896.5

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：索莫 史蒂芬 SOMMER, STEFAN (DE)；魯赫曼 厄哈德 LUEHMANN, ERHARD

(DE)；芙羅斯 茱莉安 FLORES, JULIAN (ES)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

水性聚胺基甲酸酯分散液

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(57)摘要

本發明有關於以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(i)為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(i)包括下列作為補助劑成分 A)一或多種芳香族聚環氧基(甲基)丙烯酸酯，其具 20 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值，C)一或多種寡-或聚酯，其含有具 15 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值及大於 50g I₂/100g 物質的碘值之不飽和脂肪酸，E)一或多種化合物，其具至少一對異氰酸酯為反應性的基團及額外至少一具有親水作用的基團，及 F)一或多種有機聚異氰酸酯，有關於其製備方法，塗料組成物作為漆及 / 或黏著劑之用途，及以此等漆及 / 或黏著劑提供之物件及基材。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201202289 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100106589

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/65 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

C08L75/14 (2006.01)

C09D175/14 (2006.01)

C09J175/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/02

德國

10 2010 009 896.5

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：索莫 史蒂芬 SOMMER, STEFAN (DE)；魯赫曼 厄哈德 LUEHMANN, ERHARD

(DE)；芙羅斯 茱莉安 FLORES, JULIAN (ES)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

水性聚胺基甲酸酯分散液

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(57)摘要

本發明有關於以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(i)為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(i)包括下列作為補助劑成分 A)一或多種芳香族聚環氧基(甲基)丙烯酸酯，其具 20 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值，C)一或多種寡-或聚酯，其含有具 15 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值及大於 50g I₂/100g 物質的碘值之不飽和脂肪酸，E)一或多種化合物，其具至少一對異氰酸酯為反應性的基團及額外至少一具有親水作用的基團，及 F)一或多種有機聚異氰酸酯，有關於其製備方法，塗料組成物作為漆及 / 或黏著劑之用途，及以此等漆及 / 或黏著劑提供之物件及基材。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明敘述以水性聚胺基甲酸酯分散液之氧化可固化及輻射可固化塗料組成物，其製備方法，塗料組成物作為漆及／或黏著劑之用途，及以此等漆及／或黏著劑提供之物件及基材。

【先前技術】

以聚胺基甲酸酯分散液為主之輻射可固化水性塗料系統係用於尤其是木頭、塑膠及皮革之塗料且傑出於大量正面性質，例如良好化學品抗性及機械穩定性。特別優勢為藉助於高能量輻射使聚合物中所含乙烯屬(ethylenic)雙鍵交聯而瞬間固化聚胺基甲酸酯頂層。水性塗料系統之進一步優勢為低黏度。此特別有利於噴灑塗敷。

目前趨勢（尤其於家具工業）係在經著色調配物白、黑或有顏色色度中利用水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液。關於此點，某些顏色色度（例如黃、紅或黑）證明特別困難，因為其等在商業可得光引發劑吸收輻射之波長範圍中具有非常高吸收。結果為輻射誘發聚合不完全進行，且塗料可非常容易機械或被化學品摧毀。此外，未達到對基材良好黏著，因為漆的底層保持柔軟（Garrat, P. G., Strahlenhärtung, 1996, 第 115 至 131 頁, Vincentz Verlag, Hannover）。

EP-A 753 531 及 EP-A 942 022 敘述尤其以聚環氧基(甲

基) 丙烯酸酯為主之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯分散液。敘述與聚酯多元醇組合，但未與含有不飽和脂肪酸之聚酯組合。所述黏合劑僅不適當固化於經著色的調配物，以致缺乏化學品抗性或機械影響。

EP-A 1 914 253 揭示以經環戊二烯改質的聚酯為主之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯分散液。經環戊二烯改質的聚酯亦可含有尤其是豆油脂肪酸或油酸(a2)，但此等為非必要。聚環氧基(甲基)丙烯酸酯尤其用作含丙烯酸酯的單元。未接示芳香族聚環氧基(甲基)丙烯酸酯與含有不飽和脂肪酸之聚酯的組合。EP-A 1 914 253 敘述之黏合劑在經著色調配物中具有不充分性質輪廓(inadequate profile of properties)(參見此申請案之實施例6)。

EP-A 613 915 揭示聚胺基甲酸酯丙烯酸酯分散液，其包括20至80%含有聚乙二醇單元、不飽和脂肪醇或不飽和酸之酯。藉由不飽和脂肪酸或丙烯酸與環氧丙基酯之反應達到含有不飽和脂肪醇或不飽和酸之酯。未敘述芳香族聚環氧基(甲基)丙烯酸酯。再者，熟習技藝人士可見非常高含量的聚乙二醇單元導致塗料非常親水且因此易受著色劑及溶劑影響。

WO-A 2006047431 敘述輻射可固化之聚胺基甲酸酯分散液及非輻射可固化者，其含有以氫甲醯化不飽和脂肪酸為主之聚酯。不飽和脂肪酸之雙鍵係經氫甲醯化或藉由氫甲醯化而氫化。氧化固化之雙鍵因此不再存在於聚胺基甲酸酯分散液中。

在 WO-A 2005021615，第一步驟中不飽和脂肪酸 B) 添加於芳香族環氧化物 A) 上，第二步驟中聚丙烯酸酯係接枝於具 (甲基) 丙烯酸酯單體 C) 之脂肪酸的雙鍵，及使用以此方式獲得之最終產物作為輻射可固化聚胺基甲酸酯丙烯酸酯分散液之析出物。利用 (甲基) 丙烯酸酯單體 (例如 (甲基) 丙烯酸羥乙酯及羥丙酯) 作為合成聚胺基甲酸酯丙烯酸酯分散液之輻射可固化成分 D)。因為不飽和脂肪酸之雙鍵已與 (甲基) 丙烯酸酯單體共聚合，氧化固化之雙鍵不再存在於聚胺基甲酸酯分散液。

以不飽和脂肪酸及油為主之氧化乾燥漆樹脂係已知為醇酸樹脂 (Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., Lehrbuch der Lacktechnologie, 1st ed.; Vincentz: Hannover, 2000, 第 62 至 65 頁)。此等為非水性系統，因為高黏度，其必須用有機溶劑或低分子量反應性稀釋劑稀釋以便被用於噴灑塗敷。有機組份的發散及／或鑑定為刺激物係缺點。

以醇酸樹脂為主之氧化乾燥水性聚胺基甲酸酯分散液係敘述於 DE-A 19917161 及 DE-A 102006054237。將從那裏製備之漆視情況於催乾劑存在下以氧氛圍在室溫或升溫乾燥數小時至數日。相較於輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液，完全固化非常冗長。再者，機械性質及化學抗性次於輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液者。

EP-A 451590 及 DE-A 4405208 揭示以含有烯丙醚的聚酯為主之水性聚胺基甲酸酯分散液。該分散液可被輻射固化及氧化固化兩者。相較於含有不飽和脂肪酸的聚酯，含

有烯丙醚的聚酯顯著更親水且導致塗料中更差化學抗性。未揭示聚環氧基丙烯酸酯之組合。

組合兩種交聯機制（例如藉由添加未經封端或經封端 (blocked) 聚異氰酸酯組合輻射誘發自由基聚合與胺基甲酸酯化 (urethanization)）係同樣已知且被稱作雙重固化。因而，WO-A 03106577 揭示塗料組成物，其含有水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液及未經封端、經封端、親水化及／或非親水化聚異氰酸酯。若使用未經封端聚異氰酸酯，必須考慮漆的使用期限，亦即在數分鐘至數小時內之漆凝膠。使用期限對工作程序具有相當大影響且最後導致大量浪費，因為不需要的漆不可被再循環亦不可被貯存。若使用經封端聚異氰酸酯，塗料必須於輻射固化後在溫度高於 100°C 以火爐烤，以便實現異氰酸酯的去封端 (deblocking)。該溫度為熱敏感基材之缺點，例如木頭或塑膠。

【發明內容】

因此有目標研發較迄今經著色調配物中具有更好化學及機械抗性之輻射可固化水性黏合劑。特別是，物理乾燥後，其等必須造成抵抗結塊 (resistant to blocking) 之膜，以及塗料必須具有對著色劑及溶劑之高抗性。

驚人地已發現聚胺基甲酸酯丙烯酸酯之輻射可固化水性分散液在經著色調配物中達到良好化學及機械抗性，若其等係以芳香族聚環氧基（甲基）丙烯酸酯及含有不飽和脂肪酸之寡-與聚酯兩者為主。較迄今以已知聚胺基甲酸酯

丙烯酸酯分散液為主之漆個案，以該黏合劑為主之經著色漆塗料藉由輻射固化及氧化固化達到顯著更高機械強度及更好化學抗性。關於此點，著色劑抗性特別意外地良好。瞬間輻射固化後，塗漆基材已足夠抵抗欲被進一步加工或裝配之機械及化學應力。取決於氧化固化如何進行，在數小時至數日內達到塗料對應力之完全抗性。此為勝於專門氧化固化系統之必要優勢，因為原則上此等僅在氧化固化數小時至數日後可被進一步加工。根據本發明黏合劑不具有使用期限，且因為氧化交聯亦於室溫發生，故非必須於升溫交聯。

本發明有關以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 包括下列作為補助劑(builder)成分

- A) 至少一或多種芳香族聚環氧基 (甲基) 丙烯酸酯，其具 20 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值，
- B) 視情況化合物，其異於 A) 且具有至少一對異氰酸酯為反應性的基團及至少一輻射可固化雙鍵，
- C) 至少一或多種寡-或聚酯，其含有具 15 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值及大於 50g I₂/100g 物質的碘值之不飽和脂肪酸，
- D) 視情況一或多種化合物，其具有至少一對異氰酸酯為反應性的基團，但既無輻射可固化亦無氧化可固化雙鍵，
- E) 至少一或多種化合物，其具至少一對異氰酸酯為反應

性的基團及額外至少一具有親水作用的基團，

F) 至少一或多種有機聚異氰酸酯，及

G) 視情況化合物，其異於 A) 至 F) 且具有至少一胺官能。

分散液視情況含有包括反應性稀釋劑之成分 (ii)，該稀釋劑含有至少一可接受自由基聚合之基團。

本發明關於此點，「(甲基)丙烯酸酯」有關對應丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能或有關兩種的混合物。

根據 DIN 53240 決定 OH 值，根據 DIN 53241-1 決定碘值。

關於此點，補助劑成分 A) 與視情況成分 B) 及 (ii) 係以輻射可固化雙鍵之含量介於 0.5 至 6.0、較好介於 1.0 至 5.5、特別好介於 1.5 至 5.0mol/kg 之分散液的非水性組份之量使用。

成分 A) 的使用程度為 5 至 45 重量%、較好 10 至 40 重量%、特別好 15 至 35 重量%，成分 (i) 及 (ii) 總計為 100 重量%。

成分 C) 的使用程度為 15 至 65 重量%、較好 20 至 55 重量%、特別好 25 至 50 重量%，成分 (i) 及 (ii) 總計為 100 重量%。

較佳者，聚乙二醇單元的含量小於 20 重量%，其以分散液之所有非水性組份總和為基準。

本身已知含有羥基且具有 OH 值範圍 20 至 300mg KOH/g、較好 100 至 280mg KOH/g、特別好 150 至 250mg KOH/g 之聚環氧基 (甲基) 丙烯酸酯適合作為成分 A)。

該化合物敘述於 P. K. T. Oldring (ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, 倫敦, 第 37 至 56 頁。含有羥基之芳香族聚環氧基(甲基)丙烯酸酯係以丙烯酸及／或甲基丙烯酸與芳香族環氧丙基醚(環氧化物)之反應產物為主, 較好為單體、寡聚或聚合雙酚 A 及／或雙酚 F 或其烷氧基化衍生物之芳香族環氧丙基醚。

成分 A) 下列出之化合物可以其等本身或亦呈混合物使用。

成分 B) 包括一或多種選自由下列組成組群之化合物: 聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚-酯(甲基)丙烯酸酯及具 OH 值範圍 15 至 300mg KOH/g 物質的烯丙醚結構單元之不飽合聚酯及含有(甲基)丙烯酸基團之單羥基官能醇。

聚酯(甲基)丙烯酸酯中, 含有羥基且具有 OH 值範圍 15 至 300mg KOH/g 物質、較好 60 至 200mg KOH/g 物質之聚酯(甲基)丙烯酸酯係使用作為成分 B)。在單體總共 7 個組群中, 組份可作為成分 B) 被用於製備羥基官能聚酯(甲基)丙烯酸酯。

第一組群(a)含有烷二醇或二醇或此等混合物。烷二醇具有分子量範圍 62 至 286g/mol。烷二醇較好選自乙烷二醇、1,2-與 1,3-丙烷二醇、1,2-、1,3-與 1,4-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-與 1,4-環己烷二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇之組群。較

好二醇為含有醚氧的二醇，例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、具數量平均分子量 M_n 範圍 200 至 4,000、較好 300 至 2,000、特別好 450 至 1,200g/mol 之聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。上述二醇與 ϵ -己內酯或其他內酯之反應產物可同樣被使用作為二醇。

第二組群 (b) 含有具有分子量範圍 92 至 254g/mol 之三官能及大於三官能醇及／或此等醇上開始之聚醚。特別好三官能及大於三官能醇為甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇及山梨醇。特別好聚醚為 1mol 三羥乙基丙烷與 4mol 環氧乙烷之反應產物。

第三組群 (c) 含有單醇。特別好單醇係選自乙醇、1-與 2-丙醇、1-與 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、環己醇及苜醇之組群。

第四組群 (d) 含有具有分子量範圍 104 至 600g/mol 之二羧酸及／或其酐。較好二羧酸及其酐係選自酞酸、酞酸酐、異酞酸、四氫酞酸、四氫酞酸酐、六氫酞酸、六氫酞酸酐、環己烷二羧酸、馬來酸酐、富馬酸、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、脂肪酸（例如在第六組群 (f) 下列出者）的氫化二聚物之組群。

第五組群 (e) 含有偏苯三甲酸或偏苯三甲酸酐。

第六組群 (f) 含有單羧酸，例如苜酸、環己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、及天然與合成脂肪酸，如月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、珠光脂酸、硬脂

酸、蘿酸、蠟酸、軟脂油酸、油酸、二十碳烯酸(icosenic)、亞麻油酸、次亞麻油酸及二十碳四烯酸。

第七組群 (g) 含有丙烯酸、甲基丙烯酸及／或二聚丙烯酸。

適合的含有羥基之聚酯 (甲基) 丙烯酸酯 B) 含有至少一組群 (a) 或 (b) 的組份與至少一組群 (d) 或 (e) 的組份及至少一組群 (g) 的組份之反應產物。

來自組群 (a) 之特別好組份係選自由乙烷二醇、1,2-與 1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-與 1,4-環己烷二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇、含有醚氧之二醇 (選自二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、及三丙二醇之組群) 組成的組群。來自組群 (b) 之較好組份係選自甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、或 1mol 三羥乙基丙烷與 4mol 環氧乙烷之反應產物的組群。來自組群 (d) 及 (e) 之特別好組份係選自酞酸酐、異酞酸、四氫酞酸酐、六氫酞酸、六氫酞酸酐、馬來酸酐、富馬酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、脂肪酸 (例如在第六組群 (f) 下列出者) 的氫化二聚物及偏苯三甲酸酐組群。來自組群 (d) 之較好組份為丙烯酸。

一般從先前技藝已知具有分散作用之組群亦可視情況併入此等聚酯 (甲基) 丙烯酸酯。因而，可使用聚乙二醇及／或甲氧基聚乙二醇作為醇成分比例。可使用從醇上開始之聚乙二醇與聚丙二醇及其嵌段共聚物及此等聚二醇

(polyglycols)之單甲基醚作為化合物。特別適合為具有數量平均分子量 Mn 範圍 500 至 1,500g/mol 之聚乙二醇單甲基醚。

再者，在酯化後若干仍自由未酯化的羧基（特別是（甲基）丙烯酸者）可能與單-、二-或聚環氧化物反應。較好環氧化物為單體、寡聚或聚合雙酚 A、雙酚 F、己烷二醇及／或丁烷二醇之環氧丙基醚或其乙氧基化及／或丙氧基化衍生物。此反應可特別被用於增加聚酯（甲基）丙烯酸酯之 OH 值，因為各個案中 OH 基係形成於環氧化物-酸反應。所得產物之酸價係介於 0 至 20mg KOH/g、較好介於 0 至 10mg KOH/g、特別好介於 0 至 5mg KOH/g 物質。反應較好由觸媒催化，例如三苯膦、硫代二甘醇、鹵化銨及／或磷及／或銦或錫的化合物，例如乙基己酸錫（II）。

製備聚酯（甲基）丙烯酸酯係敘述於 DE-A 4 040 290 第 3 頁第 25 行至第 6 頁第 24 行、DE-A 3 316 592 第 5 頁第 14 行至第 11 頁第 30 行、及 P. K. T. Oldring (ed.)於 Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, 倫敦，第 123 至 135 頁。

含有羥基及起源於丙烯酸及／或甲基丙烯酸與聚醚的反應之聚醚（甲基）丙烯酸酯同樣適合作為成分 B），因而如環氧乙烷、環氧丙烷及／或四氫呋喃於任何所欲羥基-及／或胺-官能起始分子上（例如三羥甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、季戊四醇、新戊二

醇、丁烷二醇及己烷二醇)之同元-、共-或嵌段共聚物。

同樣適合作為成分 B) 者係單羥基官能醇，其含有(甲基)丙烯酸酯基，例如(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、經己內酯加長改質的(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯(例如 Pemcure[®] 12A (Cognis, DE))、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥-2,2-二甲基丙酯、多元醇之平均單羥基官能的二-、三-或五(甲基)丙烯酸酯，該多元醇係例如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二-三羥甲基丙烷(ditrimethylolpropane)、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二-三羥甲基丙烷、二季戊四醇、或其工業級混合物。

(甲基)丙烯酸與視情況含有雙鍵的單體環氧化合物之反應產物亦可再者被使用作為含有(甲基)丙烯酸酯基之單羥基官能醇。較好反應產物係選自(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯酸環氧丙基酯或三級飽和單羧酸之環氧丙基酯之組群。三級飽和單羧酸係例如 2,2-二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸及／或乙基甲基辛酸。

含有不飽合基之較好化合物係選自聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及乙基甲基庚酸環氧丙基酯與(甲基)丙烯酸的加成產物及其工業級混合物之組群。

在成分 B) 下列出之化合物可以其等本身或亦呈混合

物使用。

成分 C) 包含含有不飽和脂肪酸之羥基官能寡-或聚酯，其具 15 至 300mg KOH/g 物質、較好 50 至 180mg KOH/g 物質、特別好 70 至 140mg KOH/g 物質的 OH 值，及大於 50g I₂/100g 物質的碘值。

適合作為成分 C) 者係含有二-、三-、四醇及／或六醇與不飽和脂肪酸、視情況進一步飽和脂族及／或芳香族二-及三-酸作為補助劑成分之寡-或聚酯。

二-、三-、四醇及／或六醇作為成分 C) 用之補助劑為例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇、1,2-與 1,4-環己烷二醇、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥環己基)丙烷)、從二聚物脂肪酸衍生之二醇、2,2-二甲基-3-羥丙酸 (2,2-二甲基-3-羥丙酯)、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、二-三羥甲基丙烷、蓖麻油、部份脫水的蓖麻油、季戊四醇及／或二季戊四醇。不飽和脂肪酸作為成分 C) 用之補助劑為例如亞麻籽油脂肪酸、大豆油脂肪酸、葵花油脂肪酸、油菜籽油脂肪酸及鯊油脂肪酸、佔主導地位地 (>60 重量%) 含有油酸、亞麻油酸、十八碳-9,11,13-三烯-4-酮酸(licanic acid)、二十碳四烯酸、棕櫚油酸、蓖麻油酸及蘇子油酸之蒸餾產物；較好者為不飽和脂肪酸在其等有關脂肪酸基的組成對應於可從植物或動物油 (如大豆

油、松油、亞麻子油或葵花油) 獲得的天然發生脂肪酸混合物。可視情況存在飽合脂肪及／或芳香族二-與三-酸，例如酞酸、異酞酸、對酞酸、偏苯三甲酸、己二酸、六氫酞酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、栓酸、癸二酸、十二烷二酸、氫化二聚體脂肪酸、偏苯三甲酸及其類似酞。

在酸催化下使蓖麻油暴露於熱而獲得且敘述於 EP-A 709 414 (第 2 頁第 37 至 40 行) 之部份脫水的蓖麻油同樣適合作為成分 C)。

同樣適合作為成分 C) 者係不飽和脂肪酸及／或不飽和油與至少一雙官能多元醇化合物(較好三-及四-官能羥基成分，例如三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油、蓖麻油及季戊四醇) 之酯化及轉酯化產物。該轉酯化產物係敘述於 EP-A 017 199 (第 10 頁第 27 行至第 11 頁第 31 行)。

含有不飽和脂肪酸之進一步適合產物係敘述於 EP-A 640 632 (第 2 頁第 50 至 58 行及第 3 頁第 10 至 14 行)。其等藉由不飽和脂肪酸及／或不飽和油與多元醇之酯化獲得。可提及之該脂肪酸實例為亞麻油酸、十八碳-9,11,13-三烯-4-酮酸、二十碳四烯酸、棕櫚油酸及／或蘇子油酸，較好為植物或動物油(如大豆油、松油、亞麻子油或葵花油) 之脂肪酸混合物與多元醇(例如三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油或季戊四醇) 轉酯化。不飽和油(例如去氫化蓖麻油、葵花油、大豆油、亞麻子油、松油、橄欖油或此等混合物) 與三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油或季戊四醇之轉酯化產物為特別佳。

較好成分 C) 為不飽和酸 (例如油酸、月桂酸、亞麻油酸或蘇子油酸) 與蓖麻油於甘油存在下之反應產物及／或不飽和油與蓖麻油之反應產物。較好不飽和脂肪酸為從植物或動物油 (例如大豆油、松油、亞麻子油、葵花油或橄欖油) 可獲得之不飽和脂肪酸混合物。

成分 C) 特別好為蓖麻油與一或多種具大於 100 的碘值的油之轉酯化產物。

蓖麻油與大豆油之轉酯化產物係非常特別好作為成分 C)。

所述成分 C) 的混合物係同樣適合。

成分 D) 包括在各個案中具有分子量 32 至 240g/mol 之單體單-、二-及／或三醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇、1,2-與 1,4-環己烷二醇、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥環己基)丙烷)、從二聚物脂肪酸衍生之二醇、2,2-二甲基-3-羥丙酸 (2,2-二甲基-3-羥丙酯)、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、及／或蓖麻油。新戊二醇、1,4-丁烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇及／或三羥甲基丙烷為較佳。

成分 D) 再者包括寡聚及／或聚合羥基官能的化合物。此等寡聚及／或聚合羥基官能的化合物為例如聚酯、聚碳

酸酯、聚醚-碳酸酯多元醇、C2-、C3-及／或 C4-聚醚、聚醚酯及／或聚碳酸酯聚酯，其具有官能度 1.0 至 3.0，於各個案中具重量平均分子量 M_w 範圍 300 至 4,000、較好 500 至 2,500g/mol。

羥基官能的聚酯醇係以單-、二-及三羧酸與單體二-及三醇為主者（例如已列出作為成分 D），及以內酯為主之聚酯醇。羧酸為例如酞酸、異酞酸、對酞酸、偏苯三甲酸、己二酸、六氫酞酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、栓酸、癸二酸、十二烷二酸、脂肪酸與飽和脂肪酸之氫化二聚體，例如棕櫚酸及硬脂酸。二-及三羧酸中，亦可使用類似酞。

例如藉由聚合環狀醚或藉由環氧烷與起始分子反應可獲得羥基官能的聚醚醇。

羥基官能的聚碳酸酯為經羥基終端的聚碳酸酯，藉由二醇、經內酯改質的二醇或雙酚（如雙酚 A）與光氣或碳酸二酯（例如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯）之反應可得到之聚碳酸酯。羥基官能的聚醚碳酸酯多元醇係敘述於 DE 102008000478 A 針對構成聚胺基甲酸酯分散液者。

在成分 D) 下列出之化合物可以其等本身或亦呈混合物使用。

成分 E) 包括具至少一對異氰酸酯為反應性的基團及額外至少一具有親水作用的基團之化合物。

具有親水作用的基團包含離子基 E1) 及／或起源於潛在離子基 E2)（例如呈鹽形態）的離子基 E1)〔其可呈陰

離子天性 E1.1)，例如銻、磷、羧酸根、磺酸根、膦酸根，或呈陽離子天性 E1.2)，例如銨基〕，潛在離子基 E2)〔亦即可轉化成離子基 E1)的基團，例如呈鹽形態〕，及／或非離子基 E3)，例如藉由異氰酸酯反應性基可併入巨分子之聚醚基。較好適合的異氰酸酯反應性基為羥基及胺基。

含有潛在離子基 E2)之化合物包含具潛在陰離子基 E2.1)之化合物，例如單-與二羥羧酸、單-與二胺基羧酸、單-與二-羥磺酸、單-與二胺基磺酸、單-與二羥膦酸、單-與二胺基膦酸，及／或具潛在陽離子基 E2.2)之化合物，例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺及 N,N-二甲基乙醇胺。

含有潛在陰離子基 E2.1)之較好化合物係選自下列組成組群：二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥三甲基乙酸、N-(2-胺乙基)-丙胺酸、2-(2-胺基-乙胺基)-乙烷磺酸、伸乙二胺-丙基或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-伸丙二胺-乙基磺酸、3-(環己基胺基)丙烷-1-磺酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苳酸、異佛酮二胺(1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺甲基環己烷，IPDA)與丙烯酸之加成產物(EP 916 647 A1，實施例 1)、亞硫酸氫鈉於丁-2-烯-1,4-二醇聚醚磺酸酯上之加成物及如 DE-A 2 446 440 於第 5 至 9 頁式 I 至 III 所述 2-丁烯二醇與 NaHSO_3 之丙氧基化加成物。

特別好含有潛在離子基 E2)之化合物為含有羧基、磺

酸基及／或三級胺基之化合物，例如 2-(2-胺基-乙胺基)-乙烷磺酸、3-(環己基胺基)丙烷-1-磺酸、異佛酮二胺與丙烯酸的加成產物 (EP 916 647 A1，實施例 1)、羥三甲基乙酸、二羥甲基丙酸、三乙醇胺、三丙醇胺、N-甲基二乙醇胺及／或 N,N-二甲基乙醇胺。

成分 E) 非常特別好包括羥三甲基乙酸及／或二羥甲基丙酸作為具潛在離子基之化合物。

適合的具有非離子親水作用之基 E3) 為例如含有至少一羥基或胺基及一或多個環氧烷單元 (其至少一為環氧乙烷單元) 之聚環氧烷醚。此等聚環氧烷醚可以本身已知方式藉由適合起始分子的烷氧基化而得到。

適合起始分子為例如飽和單醇 (例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構戊醇、己醇、辛醇與壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構甲基環己醇或羥甲基環己烷、3-乙基-3-羥甲基環氧丙烷或四氫糠醇)、二乙二醇單烷醚 (例如二乙二醇單丁醚)、不飽和醇 (例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇)、芳香族醇 (例如酚、異構甲酚或甲氧基酚)、芳脂族醇 (例如苜醇、大茴香醇或桂皮醇)、二級單胺 (例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙-(2-乙基己基)-胺、N-甲基-與 N-乙基-環己胺或二環己胺)、及雜環二級胺 (例如嗎啉、吡咯啉、哌啉或 1H-吡唑)。僅在一個 OH 基上烷氧基化之三羥甲基丙烷同樣適合。較好起始分子為飽和單醇及僅在一個 OH 基上烷氧

基化之三羥甲基丙烷。二乙二醇單丁醚係特別好使用作為起始分子。

適合烷氧基化反應之環氧烷為例如環氧乙烷、1,2-環氧丁烷(1-butene oxide)及環氧丙烷，其可以任何所欲順序或亦呈混合物被用於烷氧基化反應。

聚環氧烷聚醚醇為純聚環氧烷聚醚或經混合的聚環氧烷聚醚，其環氧烷單元包含環氧乙烷單元達至少 30mol% 程度、較好達至少 40mol% 程度。較好非離子化合物為含有至少 40mol% 環氧乙烷單元及不超過 60mol% 環氧丙烷單元之單官能混合的聚環氧烷聚醚。起始於三羥甲基丙烷上且具有 OH 官能度 2 之聚環氧烷係同樣較佳，例如 Tegomer[®] D 3403 (Evonik Industries AG, Essen, DE) 及 Ymer[®] N 120 (Perstorp AB, 瑞典)。

藉由以中和劑反應，例如三乙胺、乙基二異丙胺、二甲基環己胺、二甲基乙醇胺、氨、N-乙基嗎啉、LiOH、NaOH 及／或 KOH，使成分 E2.1) 下提及之酸轉化成對應鹽。關於此點，中和程度較好介於 50 至 125%。中和程度係定義如下：在酸官能化的聚合物情況中，鹼與酸之商數；在鹼官能化的聚合物情況中，酸與鹼之商數。若中和大於 100%，在酸官能化的聚合物情況中，添加較聚合物中酸基更多的鹼；在鹼官能化的聚合物情況中，添加較聚合物中鹼基更多的酸。

藉由以中和劑反應，例如無機酸（如氫氯酸、磷酸及／或硫酸）及／或有機酸（如甲酸、乙酸、乳酸、甲烷-

乙烷-及／或對-甲苯磺酸)，使成分 E2.2) 下提及之鹼轉化成對應鹽。關於此點，中和程度較好介於 50 至 125%。

在成分 E) 下列出之化合物亦可程混合物使用。

離子親水化及離子與非離子親水化的組合優於純非離子親水化。

成分 F) 包括選自芳香族、芳脂族、脂族或環脂族聚異氰酸酯或該聚異氰酸酯混合物的組群之聚異氰酸酯。適合聚異氰酸酯為例如 1,3-環己烷-二異氰酸酯、1-甲基-2,4-二異氰酸基-環己烷、1-甲基-2,6-二異氰酸基-環己烷、四亞甲基-二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷、2,4'-二異氰酸基二苯基甲烷、2,4-二異氰酸基甲苯、2,6-二異氰酸基甲苯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-間-或-對-伸萘基-二異氰酸酯、1,6-六亞甲基-二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮-二異氰酸酯或 IPDI）、4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷、1,3-雙(異氰酸基-甲基)苯（XDI）、1,3-雙(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-苯（TMXDI）、4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷-二異氰酸酯（三異氰酸基壬烷，TIN）（EP-A 928 799），具縮二脲、碳二醯亞胺、三聚異氰酸、脲基甲酸酯、亞胺基嘮二吡二酮（iminooxadiazinedione）及／或縮脲二酮（uretdione）基之此等所列聚異氰酸酯的同系物或寡聚物，及其混合物。

同樣適合作為成分 F) 者係具至少兩個游離異氰酸酯基、至少一脲基甲酸酯基及至少一 C=C 雙鍵之化合物，其可接受自由基聚合且經由脲基甲酸酯基鍵結，例如 WO

2006089935 A1 中敘述為成分 a) 者。

較好為 1,6-六亞甲基-二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮-二異氰酸酯或 IPDI）及 4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷、具縮二脲、碳二醯亞胺、三聚異氰酸、脲基甲酸酯、亞胺基嘮二吡二酮（iminooxadiazinedione）及／或縮脲二酮（uretdione）基之 1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮-二異氰酸酯或 IPDI）及 4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷的同系物或寡聚物、及其混合物。

在成分 F) 下列出之化合物可以其等本身或亦呈混合物使用。

使用單-與二胺及／或單-或二官能胺基醇作為成分 G) 以增加聚胺基甲酸酯丙烯酸酯之重量平均分子量 M_w 。較好二胺係較水對異氰酸酯基更有反應性者，因為聚酯-胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯之加長視情況發生於水性媒質中。二胺係特別好選自伸乙二胺、1,6-六亞甲二胺、異佛酮二胺、1,3-伸苯二胺、1,4-伸苯二胺、哌啶、4,4'-二苯基甲烷二胺、胺官能的聚環氧乙烷、胺官能的聚環氧丙烷（已知名稱為 Jeffamin[®] D 系列（Huntsman Corp. Europe, Zavantem, 比利時））及胍組群。伸乙二胺係非常特別佳。

較好單胺係選自丁胺、乙胺及 Jeffamin[®] M 系列（Huntsman Corp. Europe, Zavantem, 比利時）之胺、胺官能的聚環氧乙烷、胺官能的聚環氧丙烷及／或胺基醇之組群。

根據本發明以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之水性分散液較好沒有經二環戊二烯改質之不飽和聚酯樹脂。

成分 (ii) 包括反應性稀釋劑，其被了解為含有至少一可接受自由基聚合的基團（較好為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯基）且較好無對異氰酸酯基或羥基為反應性的基團之化合物

較好化合物 (ii) 含有 2 至 6、特別好 4 至 6（甲基）丙烯酸酯基。

特別好化合物 (ii) 在常壓下具有沸點大於 200°C。

反應性稀釋劑一般敘述於 P. K. T. Oldring（編輯），Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, 第 II 冊，第 III 章: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, 倫敦 1997。

反應性稀釋劑為例如醇類，甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、二氫二環戊二烯醇、四氫糠醇、3,3,5-三甲基己醇、辛醇、癸醇、十二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇、1,2-與 1,4-環己烷二醇、氫化雙酚 A（2,2-雙(4-羥環己基)丙烷）、三環癸烷二甲醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、季戊四醇、二-三羥甲基丙烷、二

季戊四醇及山梨醇、及以（甲基）丙烯酸完全酯化所列醇之乙氧基化及／或丙氧基化衍生物、及上述化合物的（甲基）丙烯酸酯化期間獲得之工業級混合物。

成分（ii）較好選自四醇及六醇之（甲基）丙烯酸酯組群，例如季戊四醇、二-三羥甲基丙烷、二季戊四醇、山梨醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化之季戊四醇、二-三羥甲基丙烷、二季戊四醇、山梨醇及所列醇之乙氧基化及／或丙氧基化衍生物、及上述化合物的（甲基）丙烯酸酯化期間獲得之工業級混合物之（甲基）丙烯酸酯。

從先前技藝已知之所有方法可被用於製備根據本發分散液，例如乳化劑剪切力、丙酮、預聚物混合、熔融乳化、酮亞胺及固體自發分散方法或其衍生。此等方法概要係發現於 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4th edition, volume E20／part 2, 第 1682 頁, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987。熔融乳化及丙酮方法為較佳。丙酮方法為特別佳。

本發明亦提供製備以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯（i）為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於在一或多個反應步驟中使成分 A）至 E）與成分 F）反應而獲得聚胺基甲酸酯丙烯酸酯（i），在製備 A）至 F）的加成產物之前、期間或之後可能添加中和劑以產生分散操作所需之離子基，隨後分散步驟藉由將水添加於 A）至 F）的加成產物或將 A）至 F）的加成產物轉移入水性貯槽，藉助成分 G）在分散之前、期間或之後可能進行鏈加長。

本發明亦提供根據以上敘述之方法，其中摻混一或多種含有至少一可接受自由基聚合的基團之反應性稀釋劑（成分（ii））。

針對製備以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯（i）為主之輻射可固化水性分散液，將成分 A）至 E）最初導入反應器及視情況以丙酮稀釋。成分（ii）亦可視情況被添加於成分 A）至 E）。再者可能添加技藝已知之胺基甲酸酯化用觸媒，例如二月桂酸二丁錫、辛酸錫（II）及辛酸鈹（III）。通常，混合物加熱至 30 至 60°C 以便開始反應。然後計量加入一或多種聚異氰酸酯 F）。亦可能為顛倒的變體，最初引導聚異氰酸酯 F），然後添加異氰酸酯反應性成分 A）至 E）。成分 A）至 E）亦可連續或呈任何所欲順序添加。逐步反應成分同樣可能，即在所得加成物與尚未被使用的成分進一步反應前，成分 F）與一或多種異氰酸酯反應性成分 A）至 E）之分開反應。

為了監控反應，在規律間隔經由滴定或紅外線或近紅外線光譜決定異氰酸酯含量。

異氰酸酯基 F）與對異氰酸酯為反應性的基團 A）至 E）之莫耳比率係 0.8：1 至 2.5：1、較好 1.2：1 至 1.5：1。

藉由根據本發明方法從成分 A）至 F）製備聚胺基甲酸酯丙烯酸酯（i）後，發生具有分散作用的成分 E）基團之鹽形成，若此尚未於起始分子中進行。在成分 E）含有酸基情況中，較好利用選自三乙胺、乙基二異丙胺、二甲基環己胺、二甲基乙醇胺、氨、N-乙基嗎啉、LiOH、NaOH

及／或 KOH 的組群之鹼。在成分 E) 含有鹼基情況中，較好利用選自乳酸、乙酸、磷酸、氫氯酸及／或硫酸的組群之酸。若利用僅含有醚基之化合物作為成分 E)，省略此中和步驟。

其後，可視情況添加反應性稀釋劑 (ii) 或反應性稀釋劑 (ii) 的混合物。成分 (ii) 較好摻混於 30 至 45°C。一旦此已溶解，視情況跟隨最後反應步驟，其中在水性媒質中發生根據本發明塗料系統所需之增加分子量及形成分散液。將視情況溶於丙酮從成分 A) 至 F) 合成之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 及視情況一或多種反應性稀釋劑 (ii) 以強力攪拌引入含有一或多種胺 G) 之分散水，或相反地，將分散水／胺混合物攪拌入聚胺基甲酸酯丙烯酸酯溶液。再者形成根據本發明塗料系統中所含之分散液。胺 G) 之使用量取決於仍存在之未反應異氰酸酯基。仍游離異氰酸酯基與胺 G) 之反應可發生達 35% 至 150% 程度。在使用不足胺 G) 情況中，則仍游離異氰酸酯基與水反應緩慢。若使用過量胺 G)，則不再存在未反應異氰酸酯基且獲得胺官能的聚胺基甲酸酯。較佳者，80% 至 110%、特別好 90% 至 100% 的仍游離異氰酸酯基係與胺 G) 反應。

進一步變體中，亦即可能在分散前且視情況在添加一或多種反應稀釋劑 (ii) 之前或之後，藉由胺 G) 於丙酮溶液中已進行的增加分子量。

進一步變體中，可能在分散步驟後藉由胺 G) 進行增加分子量。

若需要，可蒸餾掉有機溶劑（若存在）。分散液然後具有 20 至 60 重量％、特別是 30 至 58 重量％的固體含量。

同樣可能平行進行分散步驟，亦即同時或至少部分同時。

本發明亦提供根據本發明輻射可固化水性分散液於製造塗料（特別是漆及黏著劑）之用途。

藉由傳統方法移除水後，例如熱、熱輻射、移動視情況乾燥的空氣及／或微波，根據本發明分散液產生澄清膜。其後，進行輻射固化及氧化固化。關於此點，兩種類型固化之順序係如所欲。較佳者，首先進行輻射固化，其後為氧化固化。

能量（視情況添加適合光引發劑）充份達到自由基聚合（甲基）丙烯酸酯雙鍵之電磁輻射適合於由輻射化學誘發之聚合。

藉助波長小於 400nm 之輻射，例如 UV、電子、x-或加馬射線，較好進行由輻射化學誘發之聚合。UV 輻射為特別佳，在光引發劑存在下開始用 UV 輻射之固化。原則上差別在於兩種類型光引發劑—單分子（類型 I）及雙分子（類型 II）。適合（類型 I）系統為芳香族酮化合物，例如與三級胺組合之二苯基酮、烷基二苯基酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯基酮（Michler's 酮）、蒽酮及經鹵化的二苯基酮或提及類型之混合物。再者適合（類型 II）引發劑係例如安息香及其衍生物、二苯基乙二酮縮酮、氧化醯基磷、氧化 2,4,6-三甲基-苄醯基-二苯基磷、氧化雙醯基磷、苯基乙醛酸酯、

樟腦醌、 α -胺基苯烷基酮(α -aminoalkylphenones)、 α,α -二烷氧基苯乙酮及 α -羥基苯烷基酮。可容易併入水性塗料組成物之光引發劑為較佳。該產品為例如 Irgacure[®] 500 (二苯基酮及(1-羥環己基)苯基酮之混合物, Ciba, Lampertheim, DE)、Irgacure[®] 819 DW (氧化苯基-雙-(2,4,6-三甲基苄醯基)-膦, Ciba, Lampertheim, DE)、Esacure[®] KIP EM (寡-[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮], Lamberti, Aldizzate, 義大利)。亦可利用此等化合物之混合物。

極性溶劑(例如丙酮及異丙醇)亦可用於合併光引發劑。

輻射固化有利地進行於 30 至 70°C, 因為(甲基)丙烯酸酯基之轉化程度在更高溫度傾向增加。此可造成更好抵抗性質。然而, 在 UV 固化期間必須考慮基材之可能熱敏感性, 以致熟習技藝人士以簡單初步實驗決定特別塗料組成物/基材組合之最理想固化條件。

關於此點, 開始自由基聚合之一或多個輻射發射體可被固定於適當位置, 以及藉由適合傳統設備移動經塗佈的基材通過發射體, 或藉由傳統設備可移動輻射發射體, 以致經塗佈的基材在固化期間被固定於適當位置。亦可能進行照射如於腔室中, 其中將經塗佈的基材導入腔室, 然後接通輻射一段若干時間, 且照射後從腔室再度移除基材。

若適合, 在惰性氣體氛圍下(亦即排除氧)進行固化, 以便防止抑制由氧之自由基交聯。

代替輻射固化, 亦可進行藉助自由基之熱固化。非水

溶性引發劑之水溶性過氧化物或水性乳液適合於此。形成自由基之此等試劑可以已知方式與加速劑組合。

氧化固化於氧下發生。關於此點，氧氛圍通常充分。

針對氧化固化，可能在 30°C 至 200°C 加熱基材數小時以便加速氧化交聯。然而，氧化交聯亦於室溫發生。

為了加速氧化交聯，可添加催乾劑，例如鉛、鈷、鐵、錳及銅之鹽。

根據本發明水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液可藉由傳統技術塗敷於最多樣基材，較好為噴灑、輥軋、溢流、印刷、刀塗、澆注、擦刷及浸漬。

原則上，所有基材可被塗漆或塗佈有根據本發明水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液。較好基材係選自由礦物鹼(mineral bases)、木頭、木頭材料、傢具、嵌鑲地板、門、窗框、金屬物體、塑膠、紙、紙板、軟塞、礦物基材、紡織品或皮革組成的組群。其等適合此處作為底漆及／或作為頂漆。此外，根據本發明水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液亦可用於或作為黏著劑，如於接觸黏著劑、熱活化黏著劑或層合黏著劑。

根據本發明水性輻射可固化聚胺基甲酸酯分散液可以其等本身、但亦與其他分散液之黏合劑混合物使用。此等可為同樣含有不飽和基之分散液，例如含有不飽和可聚合基且以聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚醯胺、聚矽氧烷、聚碳酸酯、聚環氧基（甲基）丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯及／或聚丙烯酸酯為主之分散

液。

根據本發明塗料系統亦可包括以聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚醯胺、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚矽氧烷、聚碳酸酯及／或聚丙烯酸酯為主之彼等分散液，其含有視情況呈經封端形式存在之官能基，例如烷氧矽烷基、羥基及／或異氰酸酯基。可因而製備經由兩個不同機制可固化之雙重固化系統。

再者，將所謂交聯劑可同樣添加於雙重固化系統用之根據本發明塗料系統。未經封端及／或經封端之聚異氰酸酯、聚吡環丙烷、聚碳二醯亞胺及三聚氰胺樹脂為較佳可能者。未經封端及／或經封端之親水化聚異氰酸酯特別好於水性塗料組成物。添加較好 ≤ 20 重量％、特別好 ≤ 10 重量％固體交聯劑，以塗料組成物之固體含量為基準。

根據本發明塗料系統亦可包括不含官能基之以聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚醯胺、聚矽氧烷、聚乙烯醚、聚丁二烯、聚異戊二烯、氯化橡膠、聚碳酸酯、聚乙烯酯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、醇酸、聚環氧化物或聚環氧基（甲基）丙酸酯為主之分散液。可因而減少交聯密度程度，可影響（如加速）物理乾燥，或可進行彈性化或亦調整黏著性。

胺基交聯劑樹脂（以三聚氰胺或脲為基）及／或無或有經封端聚異氰酸酯基之聚異氰酸酯（以聚異氰酸酯為主，視情況含有親水化基團，來自具胺基甲酸酯、縮脲二

酮、亞胺基嘮二吡二酮、三聚異氰酸、縮二脲及／或脲基甲酸酯結構之六亞甲基-二異氰酸酯、異佛酮-二異氰酸酯及／或亞甲基苯基(toluyldiene)-二異氰酸酯)亦可被添加於根據本發明塗料組成物。碳二醯亞胺或聚吡環丙烷亦可能作為進一步交聯劑。

漆技術中已知之黏合劑、輔助物質及添加劑(例如顏料、染料或消光劑)可被添加或與根據本發明塗料組成物組合。此等為流動與潮濕添加劑、助滑添加劑、包含金屬效果顏料之顏料、填料、奈米顆粒、光穩定劑顆粒、抗變黃添加劑、增稠劑及減少表面張力之添加劑。

根據本發明塗料組成物適合於膜上之塗料，在氧化乾燥與UV固化間發生塗佈膜之變形。

根據本發明塗料組成物適合於木頭及塑膠基材上之澄清漆用途，其中重要為物理乾燥後之結塊抗性(blocking resistance)及輻射固化後之化學品抗性。

根據本發明塗料特別適合於製造木頭及塑膠用塗料之經著色調配物。

根據本發明塗料非常特別適合於製造木頭及塑膠用塗料之經彩色與黑色著色之調配物。

本發明同樣提供塗料組成物，包括根據本發明以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯為主之輻射可固化水性分散液、與以胺基樹脂為主之交聯劑、經封端之聚異氰酸酯、未經封端之聚異氰酸酯、聚吡環丙烷及／或聚碳二醯亞胺、及／或一或多種進一步分散液。

本發明再者提供經根據本發明塗料組成物塗佈之基材。

【實施方式】

實施例

根據 DIN 53185 於各個案中滴定監控 NCO 含量。

在已蒸發掉所有非揮發組份後，根據 DIN 53216 重力決定聚胺基甲酸酯分散液之固體含量。

藉由雷射相關光譜學決定平均粒徑。

根據 DIN 53211 藉助 4mm DIN 杯決定流動時間。

根據 DIN 53240 使用乙酸酐決定 OH 值，以及根據 DIN 53241-1 決定碘值。

室溫意指 23°C。

1) 以不飽和油為主之聚酯

3,200g 蓖麻油與 1,600g 豆油以及 2.4g 氫氧化鋰被秤重入具蒸餾附屬物之 5L 反應器。使氮流 (5L/h) 通過反應物。在 140 分鐘期間加熱混合物高至 240°C。在 240°C 7 小時後，冷卻混合物。OH 值：109mg KOH/g 物質，酸值：3.2mg KOH/g 物質，碘值：97mg I₂/100g 物質。

2) 製備輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液（根據本發明）

將 168.9 份雙酚 A 二環氧丙基二丙烯酸酯 AgiSyn[®] 1010（AGI 股份公司，台北，台灣）（成分 A））、247.1

份聚酯 1) (成分 C))、32.0 份二羥甲基丙酸 (成分 E))、323.1 份 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷 (成分 F))、及 0.7 份二月桂酸二丁基錫溶於 220 份丙酮，以及溶液於 60°C 同時攪拌反應至 4.0 重量%的 NCO 含量。藉由添加及攪拌於 21.0 份三乙胺然後進行中和，以及添加 78.6 份二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯 Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利時) (成分 (ii))。將澄清溶液同時攪拌引導入 1,230 份水。其後，22.3 份伸乙二胺 (成分 G)) 及 84.0 份水之混合物同時攪拌添加於分散液。然後在些微真空下從分散液蒸餾掉丙酮。獲得輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液 2)，其具有 37 重量%的固體含量、18 秒的流動時間、95nm 的平均粒徑及 pH 8.4。

3) 製備輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液 (根據本發明)

將 37.3 份雙酚 A 二環氧丙基二丙烯酸酯 AgiSyn[®] 1010 (AGI 股份公司, 台北, 台灣) (成分 A))、120.7 份聚酯丙烯酸酯 AgiSyn[®] 720 (AGI 股份公司, 台北, 台灣) (成分 B))、109.8 份聚酯 1) (成分 C))、8.2 份三羥甲基丙烷 (成分 D))、4.5 份 1,4-丁烷二醇 (成分 D))、22.1 份二羥甲基丙酸 (成分 E))、199.9 份 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷 (成分 F))、及 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶於 175 份丙酮，以及溶液於 60°C 同時攪拌反應至 1.9 重量%的 NCO 含量。藉由添加及攪拌於 15.2 份三乙胺然後進行中

和。將澄清溶液同時攪拌引導入 900 份水。其後，8.1 份伸乙二胺（成分 G）及 24.0 份水之混合物同時攪拌添加於分散液。然後在些微真空下從分散液蒸餾掉丙酮。獲得輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液 3），其具有 40 重量％的固體含量、24 秒的流動時間、146nm 的平均粒徑及 pH 8.8。

4) 製備輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液（非根據本發明）

將 241.5 份雙酚 A 二環氧丙基二丙烯酸酯 AgiSyn[®] 1010（AGI 股份公司，台北，台灣）（成分 A））、127.27 份聚酯 Desmophen[®] PE 170 HN（Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE）（成分 D））、5.25 份新戊二醇（成分 D））、31.98 份二羥甲基丙酸（成分 E））、323.10 份 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷（成分 F））、及 0.7 份二月桂酸二丁基錫溶於 200 份丙酮，以及溶液於 50°C 同時攪拌反應至 3.7 重量％的 NCO 含量。將 80.50 份丙氧基化甘油三丙烯酸酯 OTA 480（Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利時）（成分（ii））及 78.32 份二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯 Ebecryl[®] 140（Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利時）（成分（ii））之混合物添加於以此方式獲得的溶液並攪拌。藉由添加及攪拌於 22.93 份三乙胺然後進行中和。將澄清溶液同時攪拌引導入 1,150 份水。其後，22.36 份伸乙二胺（成分 G）及 134.2 份水之混合物

同時攪拌添加於分散液。然後在些微真空下從分散液蒸餾掉丙酮。獲得輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液 4)，其具有 40 重量%的固體含量、34 秒的流動時間、125nm 的平均粒徑及 pH 8.5。

5) 製備來自 EP-A 1 914 253 之不飽和經二環戊二烯改質的聚酯樹脂 a1)

將 42.47 份馬來酸酐及 22.95 份二乙二醇秤重入具電加熱、內部冷卻線圈、錨攪拌器、回流冷凝器、管柱、玻璃橋及氮入口或轉移線之高級鋼裝置，用氮使混合物呈惰性並在一小時期間加熱至 150°C，同時通過氮且利用放熱反應，在此溫度攪拌一小時以便結束半酯形成。冷卻至 140°C 後，添加 16.45 份二環戊二烯，並將混合物保持於 140°C 四小時。此終了時，決定酸值 (205+/-5) 及 OH 值 (<15)。然後添加 5.95 份乙二醇、17.73 份二乙二醇及 0.2 份甲氫醌(tolyhydroquinone)。加熱混合物高至 190°C 以致頂部溫度未上升高於 105°C，並保持於此溫度直到藉由酯化達到大約 12 的酸值及 105 至 125mg KOH/g 物質的羥基值(hydroxyl number)。冷卻至 150°C 後，添加 0.1 份甲氫醌及 0.03 份三甲基氫醌。混合物然後進一步冷卻至 55°C 且溶於丙酮。產生經二環戊二烯改質的不飽和聚酯樹脂 5) 之 71 %強度溶液。

6) 製備來自 EP-A 1 914 253 實施例 2) 以不飽和經二環戊二烯改質的聚酯樹脂為主之輻射可固化水性聚胺基甲酸酯分散液 (非根據本發明)

將 158.4 份實施例 5) 製備之丙酮溶液、425.6 份聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE) (成分 B))、26.8 份二羥甲基丙酸 (成分 E))、50.4 份六亞甲基二異氰酸酯與 102.2 份異佛酮二異氰酸酯 (成分 F))、及 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶於 180 份丙酮，以及溶液於 50°C 同時攪拌反應至 1.6 重量%的 NCO 含量。將 20.2 份三乙胺添加至以此方式獲得的聚合物溶液並攪拌。然後將形成的澄清溶液同時攪拌引導入 1,100 份蒸餾水，以及 10.2 份伸乙二胺 (成分 G)) 及 31.0 份水之混合物同時攪拌添加於分散液。在些微真空下從分散液蒸餾掉丙酮。獲得聚胺基甲酸酯分散液 6)，其含有不飽和經二環戊二烯改質的聚酯且具有 40 重量%的固體含量、27 秒的流動時間、112nm 的平均粒徑及 pH 8.1。

表 1：用於經著色系統之調配物

	無催乾劑下經 著黃色漆 [A-1] 及經著紅色漆 [A-2] (重量 份)	有催乾劑下經 著黃色漆 [A-3] 及經著紅色漆 [A-4] (重量 份)
UV 分散液 ¹	100.0	100.0

BYK [®] 093 ²	0.4	0.4
BYK [®] 346 ³	0.3	0.3
Borchi [®] Oxy Coat ⁴	—	0.1
Acematt [®] TS 100 ⁵	0.5	0.5
Aquamatt [®] 208 ⁶	2.0	2.0
Irgacure [®] 5007	0.5	0.5
Irgacure [®] 819 DW ⁸	1.0	1.0
Tafigel [®] PU 50 ⁹	1.6	1.6
顏料 Xfast [®] (黃或紅)	5.9	5.9
10		
水	11.2	11.2
合計	123.4	123.5

¹ 適應 35% 固體具水／丁二醇 = 1／1

² 來自 BYK, Wesel, DE 以聚矽氧烷為主之消泡劑

³ 來自 BYK, Wesel, DE 以經聚醚改質的羥基官能聚二甲基矽氧烷為主之流動劑

⁴ 來自 OMG Borchers GmbH, Langenfeld, DE 以鐵為主之氧化乾燥用催乾劑

⁵ 來自 Evonik Industries AG, Essen, DE 以矽氧為主之消光劑

⁶ 來自 BYK, Wesel, DE 之聚乙烯蠟水性分散液

⁷ 來自 Ciba, Lampertheim, DE 的二苯基酮及(1-羥基環己基)苯基酮之混合物

⁸ 來自 Ciba, Lampertheim, DE 之苯基-雙-(2,4,6-三甲基苄醯

基)-磷氧化物

- ⁹ 來自 Münzing Chemie GmbH, Heilbronn, DE 以聚胺基甲酸酯為主之增稠劑
- ¹⁰ 來自 BASF SE, Ludwigshafen, DE 之黃色顏料：Xfast[®]黃 1256（芳基化物黃）、紅色顏料：Xfast[®]紅 3860(二酮基吡咯并-吡咯)

表 2：用於經著色系統之塗敷及固化條件

經著色漆	
〔 A-1 〕 、 〔 A-2 〕 、 〔 A-3 〕 、 〔 A-4 〕	
基材	木頭
藉由刀塗法塗敷	盒刀，2 x 150μm，濕膜
熱乾燥	10 分鐘，50℃
輻射固化	3m/min（Ga+Hg），80W

在蒸發水之熱乾燥後，實施例 2、3 及 4 之塗料非常抵抗結塊(resistant to blocking)，亦即手指可按在塗料上而未留下壓痕。實施例 6 的塗料仍些微膠黏且相應地對於灰塵或機械破壞敏感。輻射固化後，在室溫貯存經塗佈的基材三日，然後授予測試。於室溫三日期間，發生藉由氧氛圍之氧化固化。

表 3：輻射固化後，氧化固化前 1 小時，無催乾劑下經著黃色漆〔 A-1 〕之使用測試數據

使用測試¹¹

UV 分散液	實 施	實 施	實 施	實施例 6
--------	-----	-----	-----	-------

	例 2	例 3	例 4 (比 較)	(EP-A 1 914 253)
水抗性，16 小時	4	4	4	3
咖啡抗性，16 小時	3	3	4	3
紅酒抗性，16 小時	3	3	4	3
乙醇／水（50％）抗性，6 小時	3	3	3	1
乙醇／水（50％）抗性，16 小時	3	3	3	1

¹¹ 暴露後藉由目視檢閱評估抵抗性質（持續期間呈小時）
評比 5：無可見改變（無損壞）。

評比 4：照射或顏色色度些微改變，僅可見當光源反射在或接近標記上的測試表面且被直接反射於觀看者眼睛時，或若干區別標記恰好可偵測（膨脹環可偵測，或用手指甲無軟化可偵測）。

評比 3：從數個觀測角可見些微標記，例如幾乎完整圓形或圓形區域恰好可偵測（膨脹環可偵測，手指甲的刮痕軌跡可偵測）。

評比 2：嚴重標記，但表面結構大部份未改變（封閉膨脹環，刮痕軌跡可偵測）。

評比 1：嚴重標記，但表面結構大部份未改變，標記可被擦刮過基材。

針對氧化固化，在室溫貯存塗料三日。

表 4：輻射固化及氧化固化後，無催乾劑下經著黃色漆 [A-1] 之使用測試數據

使用測試 ¹²

UV 分散液	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4 (比 較)	實施例 6 (EP-A 1 914 253)
水抗性，16 小時	4	4	4	3
咖啡抗性，16 小時	5	5	5	3
紅酒抗性，16 小時	5	4	4	3
乙醇／水 (50%) 抗性，6 小時	4	3	3	1
乙醇／水 (50%) 抗性，16 小時	4	3	3	1

¹² 見腳註 11，表 3

表 5：輻射固化及氧化固化後，有催乾劑下經著黃色漆 [A-3] 之使用測試數據

使用測試 ¹³

UV 分散液	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4 (比 較)	實施例 6 (EP-A 1 914 253)
水抗性，16 小時	5	5	4	3

咖啡抗性，16 小時	5	5	5	3
紅酒抗性，16 小時	5	5	4	3
乙醇／水（50％）抗性，6 小時	5	4	3	1
乙醇／水（50％）抗性，16 小時	4	3	3	1

¹³ 見腳註 11，表 3

表 6：輻射固化及氧化固化後，無催乾劑下經著紅色漆〔A-2〕之使用測試數據

使用測試 ¹⁴

UV 分散液	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4 (比 較)	實施例 6 (EP-A 1 914 253)
水抗性，16 小時	4	4	4	3
咖啡抗性，16 小時	5	5	5	3
紅酒抗性，16 小時	5	4	4	3
乙醇／水（50％）抗性，6 小時	4	3	3	1
乙醇／水（50％）抗性，16 小時	3	3	3	1

¹⁴ 見腳註 11，表 3

表 7：輻射固化及氧化固化後，有催乾劑下經著紅色漆〔

A-4] 之使用測試數據

使用測試¹⁵

UV 分散液	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4 (比 較)	實施例 6 (EP-A 1 914 253)
水抗性，16 小時	5	5	4	3
咖啡抗性，16 小時	5	5	5	3
紅酒抗性，16 小時	5	5	4	3
乙醇／水（50％）抗性，6 小時	5	4	3	1
乙醇／水（50％）抗性，16 小時	5	3	3	1

¹⁵ 見腳註 11，表 3

表 3 顯示直接於輻射固化後之化學抗性。在此時間點幾乎尚未發生氧化固化。根據本發明實施例 1 及 2 之塗料已具有相當良好抗性且呈比較例 4 的水平。從經驗而言，來自純氧化乾燥系統之塗料（例如醇酸樹脂或以醇酸樹脂為主之水性聚胺基甲酸酯分散液）在此時間點仍非常軟，因此未用此等系統進行機械及化學抗性之測試。

塗佈有根據本發明黏合劑之基材已可被裝配且隨後進一步氧化固化於貯存期間或於運輸期間。

在輻射固化後三日於室溫發生之氧化固化效果顯示於

表 4 至 7。根據本發明實施例 2 及 3 較比較例 4 及 6 顯示更好抗性於無催乾劑下黃色及紅色漆兩者（表 4 及 6）。特別於水／乙醇（50%）情況中，此變得明瞭。欲再次強調實施例 4 的確係以聚環氧基丙烯酸酯為主，但未存在含有不飽和脂肪酸之聚酯。組合如實施例 2 及 3 聚環氧基丙烯酸酯及含有不飽和脂肪酸之聚酯的優勢從而變得明瞭。

藉由添加催乾劑（表 5 及 7），實施例 2 及 3 之抗性仍變更好，而實施例 4 及 6 可見並無改良，因為其等不含有氧化可固化基團。添加催乾劑加速氧化固化。無催乾劑之塗料更長時間後將達成相似良好結果。

相較於實施例 3，更高含量的實施例 2 芳香族聚環氧基丙烯酸酯及含有不飽和脂肪酸之聚酯導致更好抗性同樣變得明瞭。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100106589

C08G 18/65 (2006.01)

※申請日：100.3.1

※IPC 分類：

C08G 18/67 (2006.01)

C08L 75/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 175/14 (2006.01)

水性聚胺基甲酸酯分散液

C09J 175/14 (2006.01)

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

二、中文發明摘要：

本發明有關於以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 包括下列作為補助劑成分

A) 一或多種芳香族聚環氧基 (甲基) 丙烯酸酯，其具 20 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值，

C) 一或多種寡-或聚酯，其含有具 15 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值及大於 50g I₂/100g 物質的碘值之不飽和脂肪酸，

E) 一或多種化合物，其具至少一對異氰酸酯為反應性的基團及額外至少一具有親水作用的基團，及

F) 一或多種有機聚異氰酸酯，

有關於其製備方法，塗料組成物作為漆及／或黏著劑之用途，及以此等漆及／或黏著劑提供之物件及基材。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to radiation-curable aqueous dispersions based on polyurethane acrylates (i), which are characterized in that the polyurethane acrylate (i) comprises as builder components

A) one or more aromatic polyepoxy(meth)acrylates with an OH number of from 20 to 300 mg of KOH/g of substance,

C) one or more oligo- or polyesters containing unsaturated fatty acids with an OH number of from 15 to 300 mg of KOH/g of substance and an iodine number of greater than 50 g of I₂/100 g of substance,

E) one or more compounds with at least one group which is reactive towards isocyanate and additionally at least one group having a hydrophilizing action and

F) one or more organic polyisocyanates,

a process for the preparation thereof, the use of the coating compositions as lacquers and/or adhesives, and objects and substrates provided with these lacquers and/or adhesives.

七、申請專利範圍：

1. 一種以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於該聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 包括下列作為補助劑成分
 - A) 一或多種芳香族聚環氧基 (甲基) 丙烯酸酯，其具 20 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值，
 - C) 一或多種寡-或聚酯，其含有具 15 至 300mg KOH/g 物質的 OH 值及大於 50g I₂/100g 物質的碘值之不飽和脂肪酸，
 - E) 一或多種化合物，其具至少一對異氰酸酯為反應性的基團及額外至少一具有親水作用的基團，及
 - F) 一或多種有機聚異氰酸酯。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於其等含有成分 B)，其異於 A) 且具有至少一對異氰酸酯為反應性的基團及至少一輻射可固化雙鍵。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於其等含有具一或多種化合物之成分 D)，該化合物具有至少一對異氰酸酯為反應性的基團，但既無輻射可固化亦無氧化可固化雙鍵。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於其等含有成分 G)，其異於 A) 至 F) 且具有至少一胺

官能。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主之輻射可固化水性分散液，其特徵在於該水性分散液含有作為成分 (ii) 之反應性稀釋劑，其具至少一可接受自由基聚合之基團。
6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之輻射可固化水性分散液，其特徵在於成分 A) 包括 (甲基) 丙烯酸與芳香族環氧丙基醚之反應產物，該芳香族環氧丙基醚係選自由單體、寡聚或聚合雙酚 A 及／或雙酚 F 或其烷氧基化衍生物組成之組群。
7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之輻射可固化水性分散液，其特徵在於成分 C) 包括不飽和脂肪酸及／或不飽和油與至少一雙官能多元醇化合物之酯化及轉酯化產物或為蓖麻油與一或多種具大於 100 碘值的油之轉酯化產物。
8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之輻射可固化水性分散液，其特徵在於成分 C) 為蓖麻油與大豆油之轉酯化產物。
9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之輻射可固化水性分散液，其特徵在於此等沒有不飽和經二環戊二烯改質之聚酯樹脂。
10. 根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之輻射可固化水性分散液，其特徵在於其等含有成分 A) 達 5 至 45 重量％之程度，以及成分 C) 達 15 至 65 重量％之程度。

11. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i) 為主的輻射可固化水性分散液之方法，其特徵在於在一或多個反應步驟中藉由成分 A) 至 E) 與成分 F) 之反應而獲得聚胺基甲酸酯丙烯酸酯 (i)，在製備 A) 至 F) 的加成產物之前、期間或之後可能添加中和劑以產生分散操作所需之離子基，隨後分散步驟藉由將水添加於 A) 至 F) 的加成產物或將 A) 至 F) 的加成產物轉移入水性貯槽，藉助成分 G) 在分散之前、期間或之後可能進行鏈加長。
12. 一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之本發明輻射可固化水性分散液之用途，其係用於製造塗料，特別是漆及黏著劑。
13. 一種塗料組成物，其包括根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之以聚胺基甲酸酯丙烯酸酯為主之本發明輻射可固化水性分散液。
14. 一種根據申請專利範圍第 13 項之塗料組成物之用途，其係用於木頭及塑膠的塗料之經著色調配物。
15. 一種基材，其以根據申請專利範圍第 13 項之塗料組成物塗佈。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無