



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I454539 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：098113828

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 27 日

(51) Int. Cl. : C09D175/14 (2006.01)

C09J175/14 (2006.01)

B05D7/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/04/28 德國

10 2008 021 151.6

(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 史帝芬 SOMMER, STEFAN (DE)；維卡德 詹恩 WEIKARD, JAN (DE)；  
呂曼 艾哈德 LUEHMANN, ERHARD (DE)

(74) 代理人：林秋琴；何愛文

(56) 參考文獻：

TW 200732419A

US 6207744B1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

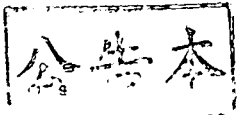
以高分子量、水性聚胺甲酸酯分散液為基礎之防粘連、輻射可固化之塗覆系統

BLOCK-RESISTANT, RADIATION-CURABLE COATING SYSTEMS BASED ON HIGH  
MOLECULAR MASS, AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(57) 摘要

本發明描述以高分子量水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的抗粘連性且可輻射固化的塗覆系統及其製備方法，以及該塗覆系統作為油漆和/或粘合劑的應用，本發明還涉及具有這些油漆和/或粘合劑的製品和基材。

The present invention describes block-resistant, radiation-curable coating systems based on high molecular mass, aqueous polyurethane dispersions, a process for preparing them, the use of the coating systems as paints and/or adhesives, and also articles and substrates provided with these paints and/or adhesives.



## 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：98113828

※申請日：98.4.27

※IPC 分類：C09D175/14 (2006.01)

C09J175/14 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以高分子量、水性聚胺甲酸酯分散液為基礎之防粘連、輻射可固化之塗覆系統

BLOCK-RESISTANT, RADIATION-CURABLE COATING

SYSTEMS BASED ON HIGH MOLECULAR MASS, AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

二、中文發明摘要：

本發明描述以高分子量水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的抗粘連性且可輻射固化的塗覆系統及其製備方法，以及該塗覆系統作為油漆和/或粘合劑的應用，本發明還涉及具有這些油漆和/或粘合劑的製品和基材。

三、英文發明摘要：

The present invention describes block-resistant, radiation-curable coating systems based on high molecular mass, aqueous polyurethane dispersions, a process for preparing them, the use of the coating systems as paints and/or adhesives, and also articles and substrates provided with these paints and/or adhesives.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：( 無 )。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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

## 六、發明說明：

### 相關申請的交叉引用

本申請根據 35 U.S.C. §119 (a-d) 要求於 2008 年 4 月 28 日提交的德國專利申請第 10 2008 021151 號的優先權。

### **【發明所屬之技術領域】**

本發明描述基於高分子量水性聚胺甲酸酯分散液的抗粘連性且可輻射固化的塗覆系統及其製備方法，以及該塗覆系統作為油漆和/或粘合劑的應用，本發明還涉及具有這些油漆和/或粘合劑的製品和基材。

### **【先前技術】**

基於聚胺甲酸酯聚合物的可輻射固化的水性塗覆系統已經用於包括木材、塑膠和皮革在內的基材的塗布，它們的顯著特徵在於具有多種有益的性質，例如良好的耐化學性和機械穩定性。特別有利的是在高能輻射輔助下，通過聚合物中存在的烯鍵式雙鍵的交聯，聚胺甲酸酯外塗層具有超快的固化速率。

對於許多應用，例如在木材/傢俱塗層或塑膠塗層的情況中，在水蒸發之後但輻射固化發生之前，初始物理乾燥起著重要作用。在輻射固化之前，基材具有仍然發粘不能堆疊的膜塗層，即使像傳輸過程中塗裝車間內發生的那種最輕微的機械應力也會在塗層上留下劃痕，損壞塗層。因此，為了傳輸和儲存已經進行了塗布但還沒有輻射固化的

基材，塗布機可能需要在高成本和複雜工藝條件下運行，以接受規格以外的產品。

在輻射固化之前，至今為止知道的具有良好物理乾燥性能的體系仍然是非常敏感的。原因在於處理水性粘合劑的塗裝車間內的大氣濕度通常較高，導致還沒有輻射固化的膜開始溶脹，變軟。因而導致抗粘連性塗層不再具有容易操作和堆疊儲存之類的優點。

希望獲得在物理乾燥後具有抗粘連性的塗層，該塗層的耐水性足以在高大氣濕度下也能保持防粘連性，或者在不完全輻射固化的情況下具有一定程度的防粘連性，這種不完全輻射固化的情況是例如複雜形狀的物品，例如椅子。使用這類塗覆系統將提高塗布操作的效率，因而降低塗布成本。

目前對塗覆系統的要求是多方面的。因此，如果可輻射固化的塗覆系統僅僅在物理乾燥後具有防粘連性是不夠的，還要求得到的膜在輻射固化後具有高化學穩定性和良好的機械強度。

EP-A 753 531 描述基於含羥基聚酯丙烯酸酯和聚環氧丙烯酸酯的聚胺甲酸酯丙烯酸酯分散液。儘管該文獻中描述的膜可以物理乾燥，但是在輻射固化之前它們的耐水性不佳，而且它們在輻射固化後對溶劑的耐受性也較差。在該申請中，特意不使用官能度大於或等於 3 的醇或胺形成高分子量聚胺甲酸酯丙烯酸酯，以提高防粘連性。

EP-A 942022 描述基於含羥基聚酯、聚醚或聚胺甲酸酯

丙烯酸酯以及聚環氧丙烯酸酯的聚胺甲酸酯丙烯酸酯分散液。根據文中所述，該塗覆系統形成物理乾燥的透明塗料，但是在輻射固化之前的耐水性不夠。而且，由於芳族組分，使用聚環氧丙烯酸酯會導致較差的耐侯穩定性。使用聚環氧丙烯酸酯同樣會導致在輻射固化後形成易碎的膜，因此對塑膠基材的粘附性較差。

EP-A 872 502 描述基於含羥基聚酯丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯的可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液。該塗覆系統形成可物理乾燥但防粘連性差的膜。溶劑耐受性同樣不夠。該文獻中沒有描述特意使用官能度大於或等於 3 的醇或胺來提高防粘連性。

#### 【發明內容】

本發明的目的是提供以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，該塗覆系統在物理乾燥之後、輻射固化之前提供具有良好防粘連性的塗層。這些塗層即使不進行輻射固化也具有足夠的耐水性，因此即使在高大氣濕度下仍然保持防粘連性。而且，在輻射固化後，膜塗層具有機械強度和高耐化學性。

通過使用官能度大於或等於 3 的胺和醇製備分散液中存在的聚胺甲酸酯來實現該目的。

因此，本發明提供以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，該體系包含：

I) 由 A)、B)、C)、D)、E)和 F)得到的聚胺甲酸酯：

- A) 40-80 重量%的含羥基組分，其包含：
- A1) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，10-80 重量%的一種或多種選自由聚酯(甲基)丙烯酸酯或聚醚(甲基)丙烯酸酯組成之群組的含羥基預聚物，其具有的 OH 值為 5-300 毫克 KOH/克固體，包含在暴露於高能輻射後會與烯鍵式不飽和雙鍵發生聚合反應的基團，
- A2) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0-50 重量%的一種或多種含(甲基)丙烯酸酯基的單體醇，其具有的 OH 值為 35-1000 毫克 KOH/克固體，
- B) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-20 重量%的一種或多種對異氰酸酯基呈活性的化合物，該化合物含有非離子型、離子型或能形成離子基團的類型的基團，並且對於聚胺甲酸酯分散液具有分散作用，
- C) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-30 重量%的含羥基和/或胺的組分，其包含：
- C1) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-10 重量%的羥基和/或胺官能的單體化合物，該化合物具有的官能度為 3-6，及分子量為 92-254 克/莫耳，
- 和/或

- C2) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-20 重量%的羥基和/或胺官能的聚酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚和聚醚酯，其具有的官能度為 2.3-4.0，及分子量為 238-4000 克/莫耳，
- D) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0-30 重量%的選自下組的羥基官能化合物：單醇和/或二醇，其分子量的範圍各為 32-118 克/莫耳；聚酯，聚碳酸酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯，其具有的官能度為 1.0-2.0，在各情況下具有的分子量範圍為 300-4000 克/莫耳，
- E) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-10 重量%的單胺、二胺和/或二官能胺基醇，
- F) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，10-50 重量%的一種或多種多異氰酸酯，

前提是在(I)的合成中不使用聚環氧(甲基)丙烯酸酯；  
和

II) 0-40 重量%的選自組分(A1)的低聚(甲基)丙烯酸酯，其雙鍵密度大於 2.0 莫耳雙鍵/千克固體，並且在暴露於高能輻射後能夠與烯鍵式不飽和化合物發生聚合反應，

組分(A)-(F)和組分(II)的重量百分數之和為 100 重量%，塗覆系統中存在的(I)和(II)的混合物的重均分子量 MW

大於 50 000-3 000 000 克/莫耳。

本發明還提供製備本發明的塗覆系統的方法，該方法包括以下步驟：

- i) 組分 A)-D)與組分 F)反應，形成聚胺甲酸酯預聚物，
- ii) 使組分 II 與步驟 i)的反應產物混合，和
- iii) 將步驟 ii)之後得到的混合物分散在水中，形成水性聚胺甲酸酯分散液，

如果合適，引入(潛)離子基團，組分 B)在與組分 II 混合之前、混合過程中或混合之後或者在分散之前、分散過程中或分散之後至少部分地被中和，以及

聚胺甲酸酯預聚物與組分 E 在步驟 i)之後的任意可能時刻進行反應。

### 優選實施方式詳述

本發明適宜按照如下方式進行：將組分(A)、(B)、(C)和(D)作為初始進料引入反應器中，如果合適用與水混溶但對異氰酸酯基呈惰性的溶劑稀釋，加熱到 30-80°C 的溫度，如果合適，在與多異氰酸酯(F)反應之前，向化合物(A)、(B)、(C)和(D)的混合物中加入異氰酸酯加成反應催化劑，(A)、(B)、(C)和(D)中的異氰酸酯-活性基團與異氰酸酯基(F)的莫耳比為 1 : 0,8-1 : 2,5，將依據步驟 i)得到的聚胺甲酸酯與低聚(甲基)丙烯酸酯(II)一起溶解在丙酮中，得到低聚(甲基)丙烯酸酯/丙酮溶液；劇烈攪拌下，依據步驟 iii)，將

該溶液引入含一種或多種胺(E)的分散水中，或者相反，將分散水/胺混合物加入聚胺甲酸酯低聚(甲基)丙烯酸酯/丙酮溶液中。如果合適，隨後蒸餾除去丙酮。

本發明還提供依據本發明方法得到的在物理乾燥後具有抗粘連性的可輻射固化的塗覆系統。

如果由組分(B)引入的酸和/或鹼的中和程度為 50% 及 125% 之間，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。中和程度超過 100% 是指與聚合物結合的酸或鹼相比，分別使用過量的鹼或酸進行中和。

如果預聚物的殘餘遊離異氰酸酯基與組分(E)的反應進行到 35%-150% 的程度，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。當使用化學計量不足的胺(E)時，殘餘的遊離異氰酸酯基與水反應而慢慢消耗。當使用過量的胺(E)時，將不再存在任何未反應的異氰酸酯基，得到胺官能聚胺甲酸酯。

如果存在以下組分，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的：0.1-10 重量% 的官能度為 3-6 且分子量為 92-254 克/莫耳的羥基和/或胺官能化合物，

和/或

0.1-20 重量% 的羥基和/或胺官能的聚酯，聚碳酸酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯，其官能度為 2.5-4.0，分子量為 238-4000 克/莫耳。

如果(I)和(II)的混合物的重均分子量 MW 優選為 100 000-2 000 000 克/莫耳，更優選為 150 000-1 000 000 克/莫

耳，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。

如果聚胺甲酸酯預聚物與組分(E)在丙酮溶液中的反應在組分(II)加入之前或之後進行，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。

如果水性聚胺甲酸酯分散液還包含至少一種引發劑，如果合適還包含助劑和添加劑，並且在高能輻射下固化，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。

如果水性聚胺甲酸酯分散液含有小於 5 重量%的有機溶劑，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。

本發明還提供依據本發明方法得到的塗覆系統在生產粘合劑和/或抗粘連性透明清漆或色漆中的應用。

本發明還提供依據本發明方法得到的塗覆系統在生產粘合劑和/或抗粘連性透明清漆或色漆中的應用。

本發明還提供包含依據本發明方法得到的塗覆系統的抗粘連性透明清漆或色漆。

本發明還提供包含依據本發明方法得到的塗覆系統的粘合劑。

本發明還提供包含依據本發明方法得到的塗覆系統的硬質透明清漆或色漆在生產帶塗層基材中的應用。

本發明還提供包含依據本發明方法得到的塗覆系統的粘合劑在生產由至少兩種或更多種材料構成的製品中的應用。

本發明還提供包含抗粘連性透明清漆或色漆的基材，所述清漆或色漆包含依據本發明方法得到的塗覆系統。

如果基材選自木材、木質材料、傢俱、木塊地面、門、窗框、金屬製品、塑膠、紙、紙板、軟木、礦物基材、織物或皮革，則具有包含依據本發明方法得到的塗覆系統的抗粘連性透明清漆或色漆的基材是較佳的。

本發明還提供包含粘合劑的製品，所述粘合劑包含依據本發明方法得到的塗覆系統。

如果製品由至少兩種類似和/或不同的選自下組的材料構成，則具有包含依據本發明方法得到的塗覆系統的粘合劑的製品是較佳的：木材、木質材料、傢俱、木塊地面、門、窗框、金屬製品、塑膠、紙、紙板、軟木或皮革。

組分(A)包含組分(A1)和任選的組分(A2)。

組分(A1)包含含飽和基團的低聚物和聚合物。這些含不飽和基團的低聚物和聚合物選自下組：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、包含烯丙基醚結構單元的不飽和聚酯、和所述化合物的組合。

在聚酯(甲基)丙烯酸酯中，可以用作組分(A1)的是 OH 值為 15-300 毫克 KOH/克固體、優選為 60-200 毫克 KOH/克固體的含羥基聚酯(甲基)丙烯酸酯。在該羥基官能聚酯(甲基)丙烯酸酯(A1)的製備中，總共可以使用 7 組單體組分：

第一組(a)包括烷二醇(alkanediol)或二醇(diol)或它們的混合物。烷二醇的分子量為 62-286 克/莫耳。烷二醇優選自下組：乙二醇，1,2-和 1,3-丙二醇，1,2-、1,3-和 1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，環己烷-1,4-二甲

醇，1,2-和 1,4-環己二醇，2-乙基-2-丁基丙二醇。優選的二醇是含醚氧的二醇，例如二甘醇，三甘醇，四甘醇，雙丙甘醇，三丙二醇，分子量為 200-4000、優選 300-2000、更優選 450-1200 克/莫耳的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。上述二醇與 $\epsilon$ -己內酯或其他內酯的反應產物也可用作二醇。

第二組(b)包括官能度大於或等於 3 且分子量為 92-254 克/莫耳的醇，和/或由這些醇開始製備的聚醚。特別優選的官能度大於或等於 3 的醇是丙三醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。一種特別優選的聚醚是 1 莫耳三羥甲基丙烷與 4 莫耳環氧乙烷的反應產物。

第三組(c)包括單醇。特別優選的單醇選自下組：乙醇，1-和 2-丙醇，1-和 2-丁醇，1-己醇，2-乙基己醇，環己醇和苜醇。

第四組(d)包括分子量為 104-600 克/莫耳的二羧酸和/或它們的酸酐。優選的二羧酸及其酸酐選自下組：鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸酐、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、第六組(f)中所列的脂肪酸的氫化二聚體。

第五組(e)包括偏苯三酸或偏苯三酸酐。

第六組(f)包括選自苯甲酸、環己羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸的單羧酸和選自月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、十七酸、硬脂酸、二十二碳烷酸、蠟酸、

棕櫚油酸、油酸、二十碳烯酸(icosenic acid)，亞油酸、亞麻酸和花生四烯酸的天然和合成脂肪酸。

第七組(g)包括丙烯酸、甲基丙烯酸和/或二聚丙烯酸。

合適的含羥基聚酯(甲基)丙烯酸酯(A1)包括至少一種選自組(a)或(b)的組分與至少一種選自組(d)或(e)的組分和至少一種選自組(g)的組分的反應產物。

特別優選的組(a)的組分選自下組：乙二醇，1,2-和 1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，環己烷-1,4-二甲醇，1,2-和 1,4-環己二醇，2-乙基-2-丁基丙二醇，含醚氧的二醇，其選自二甘醇、三甘醇、四甘醇、雙丙甘醇和三丙二醇。優選的組(b)的組分選自下組：丙三醇，三羥甲基丙烷，季戊四醇或 1 莫耳三羥甲基丙烷與 4 莫耳環氧乙烷的反應產物。特別優選的組(d)和(e)的組分選自下組：鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、富馬酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、第六組(f)中所列的脂肪酸的氫化二聚體、偏苯三酸酐。優選的組(g)的組分是丙烯酸。

如果需要，還可以在這些聚酯(甲基)丙烯酸酯中引入具有已知的分散作用的基團。例如，作為醇組分，可以按比例使用聚乙二醇和/或甲氧基聚乙二醇。作為化合物，可以使用由醇製備的聚乙二醇、聚丙二醇和它們的嵌段共聚物，以及這些聚二醇的單甲醚。特別合適的是分子量為 500-1500 克/莫耳的聚乙二醇單甲醚。

在酯化後，還可以使一些殘餘的未酯化的游離羧基，特別是(甲基)丙烯酸的一些羧基與單、二或聚環氧化物反應。優選的環氧化物是單體、低聚或聚合的雙酚 A、雙酚 F、己二醇和/或丁二醇或它們的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物的縮水甘油醚。該反應尤其可用于增加聚酯(甲基)丙烯酸酯的 OH 值，這是因為環氧化物/酸反應在各情況中都產生一個 OH 基。所得產物的酸值為 0-20 毫克 KOH/克，優選為 0-10 毫克 KOH/克，更優選為 0-5 毫克 KOH/克固體。該反應優選在催化劑催化下進行，催化劑的例子是三苯膦、硫二甘醇、鹵化銨和/或鹵化磷和/或鋇化合物或錫化合物，例如乙基己酸錫(II)。

聚酯(甲基)丙烯酸酯的製備參見以下文獻：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；P.K.T. Oldring (編)，Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints，第 2 卷，1991，SITA Technology，倫敦，第 123-135 頁。

同樣適合作為組分(A1)的是通過丙烯酸和/或甲基丙烯酸與聚醚反應得到的含羥基聚醚(甲基)丙烯酸酯。聚醚選自下組：在選自三羥甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、雙丙甘醇、丙三醇、季戊四醇、新戊二醇、丁二醇和己二醇的任何所需羥基和/或胺官能起始分子上具有環氧乙烷、環氧丙烷和/或四氫呋喃的均聚物、共聚物或嵌段共聚物。

除了不飽和化合物外，組分(A1)優選還包含 NCO-活性

化合物，更優選是羥基。通過這些羥基，組分(A1)部分或完全結合到聚胺甲酸酯框架中。

優選的組分(A1)是選自下組的化合物：具有羥基和不飽和基團的聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯和聚醚酯(甲基)丙烯酸酯。

特別優選作為組分(A1)的是羥基官能聚酯(甲基)丙烯酸酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯。

另外，可以單獨使用組分(A1)的化合物，或者使用組分(A1)和以下化合物(A2)的組合。

組分(A2)包括含(甲基)丙烯酸酯基團且具有 OH 值為 35-1000 毫克 KOH/克、優選 OH 值為 130-966 毫克 KOH/克固體的一種或多種單體醇。這類含(甲基)丙烯酸酯基的醇選自下組：(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯的己內酯增鏈的改性物，例如 Pemcure® 12A (考吉斯(Cognis)，德國)，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯，(甲基)丙烯酸 3-羥基-2,2-二甲基丙酯，平均單羥基官能的二、三、四或五(甲基)丙烯酸的多元醇酯，所述多元醇例如三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二(三羥甲基)丙烷、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、丙三醇、季戊四醇、二(三羥甲基)丙烷、二季戊四醇或它們的工業級混合物，(A2)結合到組分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)的加合物中的反應通過仍然游離的羥基官能團進行。

而且，還可以使用由含雙鍵的酸與任選含雙鍵的單體

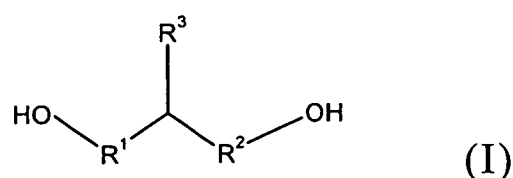
環氧化合物反應得到的醇作為組分(A2)。優選的反應產物選自(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或與飽和一元叔羧酸的縮水甘油酯的反應產物。飽和一元叔羧酸選自下組：2,2-二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸和乙基甲基辛酸。

特別優選作為組分 A2 的是(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯，三丙烯酸季戊四醇酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，乙基甲基庚酸縮水甘油酯與(甲基)丙烯酸的加合物，以及它們的工業級混合物。

組分(B)包括一種或多種對異氰酸酯基具有活性且對於水性聚胺甲酸酯分散液具有分散作用的化合物。對異氰酸酯基具有活性且具有分散作用的化合物是指酸、鹼、離子化合物和含醚基的化合物。優選的酸和鹼具有選自羥基、胺基和巰基的基團，通過這些基團化合物結合到組分(A)、(C)、(D)和(F)的反應產物中，它們的異氰酸酯-活性基團隨後轉化為相應的具有分散作用的基團，其選自銻鹽、銨鹽、羧酸鹽和磺酸鹽。特別優選的酸、鹼和離子化合物選自下組：一羥基和二羥基羧酸、一胺基和二胺基羧酸、一羥基和二羥基磺酸、一胺基和二胺基磺酸、一羥基和二羥基膦酸、一胺基和二胺基膦酸以及它們的鹽，例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基新戊酸、N-(2-氨基乙基)-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺乙基磺酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、賴氨酸、3,5-二氨基苯甲

酸、異佛爾酮二胺(1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷或 IPDA) 與丙烯酸的加合物(EP-A 916 647, 實施例 1)以及它們的鹼金屬鹽和/或銨鹽；亞硫酸氫鈉和丁-2-烯-1,4 二醇的加合物、聚醚磺酸酯、2-丁烯二醇和  $\text{NaHSO}_3$  的丙氧基化加合物(例如在 DE-A 2 446 440 (第 5-9 頁, 通式 I-III)中描述的), 以及 N-甲基二乙醇胺和具有羧基或羧酸根和/或磺酸根和/或銨根的化合物。特別優選的離子化合物是包含羧基和/或磺酸根作為離子基團的化合物, 例如 2-(2-胺基乙基胺基)乙磺酸的鹽或異佛爾酮二胺和丙烯酸的加合物(EP 916 647 A1, 實施例 1)的鹽、以及二羥甲基丙酸的鹽。

優選的含醚基的化合物選自由醇製備的聚乙二醇、聚丙二醇和它們的嵌段共聚物, 以及這些聚二醇的單甲醚。優選的是官能度為 1-3 的線型結構的聚醚, 還優選是通式(I)的化合物:



式中:

$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自獨立地表示具有 1-18 個碳原子的二價脂族、脂環族或芳族基, 該基團中可含有氧原子和/或氮原子,  $\text{R}^3$  是烷氧基封端的聚環氧乙烷基。

優選的聚醚選自下組: 平均每分子含有 5-70 個、優選 7-55 個環氧乙烷單元的單官能聚環氧烷聚醚醇, 例如通過

常規方法對合適的起始分子進行烷氧基化得到的類型，如 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie，第 4 版，第 19 卷，Verlag Chemie, Weinheim 第 31-38 頁中所述。

優選用於該目的的起始分子選自下組：飽和一元醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、仲丁醇、同分異構的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、同分異構的甲基環己醇或羥甲基環己烷、3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷或四氫糠醇、二甘醇單烷基醚，例如二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單丁醚；不飽和醇，例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳香醇，例如苯酚、同分異構的甲酚或甲氧基苯酚；芳脂族醇，例如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇；一元仲胺，例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-和 N-乙基環己胺或二環己胺；以及雜環仲胺，例如嗎啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑。特別優選的起始分子選自下組：飽和一元醇、二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚和二甘醇單丁醚。特別優選使用二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚或二甘醇單丁醚。

適用於烷氧基化反應的環氧烷是環氧乙烷和環氧丙烷，它們可以按照任意的順序、或者以混合物的形式用於烷氧基化反應中。

聚環氧烷聚醚醇可以是純聚環氧乙烷聚醚，也可以是其中至少 30 莫耳%、優選至少 40 莫耳%的環氧烷單元由環

氧乙烷單元組成的混合聚環氧烷聚醚。優選的非離子化合物是其中包含至少 40 莫耳%的環氧乙烷單元和不超過 60 莫耳%的環氧丙烷單元的單官能混合聚環氧烷聚醚。

上述酸可通過與中和劑反應轉化為相應的鹽，所述中和劑是例如三乙胺、乙基二異丙基胺、二甲基環己胺、二甲基乙醇胺、氨、N-乙基嗎啉、LiOH、NaOH 和/或 KOH。在此情況中，中和的程度為 50%-125%。

組分(C)包括組分(C1)和/或組分(C2)。

組分(C1)優選自下組：含 3-10 個碳原子的脂族或脂環族三醇、四醇和六醇以及三胺和四胺。優選的三醇是丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷和三羥甲基丁烷。優選的四醇選自季戊四醇和二(三羥甲基)丙烷。優選的六醇是二季戊四醇、山梨糖醇和己糖，例如葡萄糖和果糖。優選的三胺和四胺是二亞乙基三胺和三亞乙基四胺。

特別優選的三醇是丙三醇和三羥甲基丙烷，特別優選的四醇是二(三羥甲基)丙烷和季戊四醇，特別優選的六醇是二季戊四醇。

組分(C2)包括羥基和/或胺官能的聚酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚和聚醚酯，其官能度為 2.3-4.0，分子量為 238-4000 克/莫耳。

優選的羥基官能聚酯醇是基於脂族、脂環族和/或芳族單羧酸、二羧酸、三羧酸和/或多元羧酸(polycarboxylic acid)與單醇、二元醇、三元醇和/或多元醇的聚酯醇。特別優選的聚酯醇選自己二酸、間苯二甲酸和鄰苯二甲酸酐與三羥

甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、己二醇、丁二醇、二甘醇、單乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反應產物，其分子量為 300-4000，優選為 300-2500。

優選的羥基官能聚醚醇選自：通過環醚聚合得到的反應產物，或通過環氧烷與在(C1)中提及的三官能或六官能起始分子反應得到的產物。特別優選的是平均分子量為 238-4000 克/莫耳的聚乙二醇和/或聚丙二醇，以及平均分子量為 500-4000 克/莫耳、優選為 800-3000 克/莫耳的聚四氫呋喃。

組分(D)包括選自下組的羥基官能化合物：單醇和/或二醇，分子量的範圍都為 32-118 克/莫耳；羥基官能聚酯，聚碳酸酯，聚胺甲酸酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯，它們的官能度都為 1.0-2.0，分子量範圍都為 300-4000 克/莫耳。

優選的組分(D)的二醇選自下組：含 2-20 個碳原子的脂族、芳脂族或脂環族單醇和/或二醇。單醇優選自下組：甲醇、乙醇，1-丙醇，1-丁醇，1-戊醇，1-己醇，2-丙醇，2-丁醇和 2-乙基己醇。優選的二醇選自下組：乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、雙丙甘醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-和 1,4-環己二醇、氫化的雙酚 A (2,2-二(4-羥基環己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羥基丙酸 2,2-二甲基-3-羥基丙基酯。特別優選的是 1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇和 1,6-己

二醇。

優選的數均分子量為 300-4000 克/莫耳、優選 500-2500 克/莫耳的低聚物和/或更高分子量二醇或胺基醇，例如羥基官能低聚物和/或聚合物如羥基官能聚酯，聚碳酸酯，聚胺甲酸酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚，聚醚酯或聚碳酸酯聚酯的平均羥基官能度為 1.0-2.0。

優選的羥基官能聚酯醇是基於脂族、脂環族和/或芳族二羧酸與二醇的聚酯醇，以及基於內酯的聚酯醇。特別優選的聚酯醇選自下組：己二酸、間苯二甲酸和鄰苯二甲酸酐與己二醇、丁二醇、二甘醇、單乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反應產物，其分子量為 500-4000，優選為 800-2500。

優選的羥基官能聚醚醇選自下組：通過環醚聚合得到的反應產物，或通過環氧烷與起始分子反應得到的產物。特別優選的是平均分子量為 500-4000 克/莫耳的聚乙二醇和/或聚丙二醇，以及平均分子量為 500-4000 克/莫耳、優選為 800-3000 克/莫耳的聚四氫呋喃。

優選的羥基官能聚碳酸酯是通過二醇或其他內酯改性的二醇或選自雙酚 A 的雙酚反應得到的羥基封端的聚碳酸酯，通過光氣或碳酸二酯如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯得到的聚碳酸酯，平均分子量為 500-4000 克/莫耳的 1,6-己二醇的聚合碳酸酯，1,6-己二醇與 $\epsilon$ -己內酯以 1 到 0.1 的莫耳比反應的產物碳酸酯。特別優選的是平均分子量為 800-3000 克/莫耳的基於 1,6-己二醇的上述聚碳酸酯二醇，和/或 1,6-

己二醇與 $\epsilon$ -己內酯以 1 到 0.33 的莫耳比反應的產物碳酸酯。

優選使用羥基官能聚酰胺醇作為組分(D)。

特別優選作為組分(D)的是羥基官能聚酯。

組分(F)是選自下組的多異氰酸酯：芳族、芳脂族、脂族或脂環族多異氰酸酯或這類多異氰酸酯(F)的混合物。優選的多異氰酸酯選自下組：1,3-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-二異氰酸根合環己烷、1-甲基-2,6-二異氰酸根合環己烷、1,4-丁二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-間亞二甲苯基二異氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-對亞二甲苯基二異氰酸酯、1,6-己二異氰酸酯、1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯或 IPDI)、4-異氰酸甲酯基-1,8-辛二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和它們的混合物，如果合適，還可以選自其他異氰酸酯和/或更高官能度的同系物和/或具有胺基甲酸酯基、縮二脲基、碳二亞胺基、異氰脲酸酯基、脲基甲酸酯基、亞胺基噁二嗪二酮基(iminooxadiazinedione)和/或脲二酮(uretdione)基的低聚物。

多異氰酸酯組分(F)優選含有至少 60 重量%的官能度至少為 2 的脂環族和/或脂族異氰酸酯。

特別優選的是多異氰酸酯組分(F)包括 1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯或 IPDI)、1-甲基-2,4/(2,6)-二異氰酸根合環己烷、4,4'-二環

己基甲烷二異氰酸酯和/或 1,6-己二異氰酸酯和/或更高官能度的同系物和/或具有胺基甲酸酯基、縮二脲基、碳二亞胺基、異氰脲酸酯基、脲基甲酸酯基、亞胺基噁二嗪二酮基和/或脲二酮基的低聚物。

以聚胺甲酸酯分散液中使用的全部多異氰酸酯為基準計，脂環族多異氰酸酯如 1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯或 IPDI)、1-甲基-2,4/(2,6)-二異氰酸根合環己烷和/或 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯所占的比例優選為 50-100 重量%，更優選為 70-100 重量%。

被排除用於製備聚胺甲酸酯(I)的是含羥基的環氧(甲基)丙烯酸酯，例如二縮水甘油醚與  $\alpha,\beta$ -烯鍵式不飽和單羧酸和/或二羧酸及其酸酐的反應產物，所述羧酸或酸酐的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、富馬酸、馬來酸、馬來酸酐、巴豆酸、衣康酸等，如 EP-0942022 A 中所描述的。尤其要排除的是二縮水甘油醚與丙烯酸和/或甲基丙烯酸的反應產物。

合適的低聚(甲基)丙烯酸酯(II)是雙鍵密度大於 2.0 莫耳雙鍵/千克固體、優選大於 3.0 莫耳雙鍵/千克固體的組分(A1)的化合物。特別優選的是雙鍵密度大於 5.0 莫耳雙鍵/千克固體的低聚(甲基)丙烯酸酯(II)。

低聚甲基丙烯酸酯(II)的 OH 值優選為 5-150 毫克 KOH/克固體，更優選為 15-100 毫克 KOH/克固體，更特別優選為 15-60 毫克 KOH/克固體。

組分(II)優選自下組：四醇和六醇的(甲基)丙烯酸酯，例如季戊四醇、二(三羥甲基)丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇，乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的季戊四醇、二(三羥甲基)丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇的(甲基)丙烯酸酯，和/或在上述這些醇化合物的(甲基)丙烯酸酯化中得到的工業級混合物。低聚(甲基)丙烯酸酯(II)還可以以混合物形式使用。

為了提高莫耳質量，單胺和二胺和/或單官能或二官能胺基醇用作組分(E)。優選的二胺是對異氰酸酯基比水活性更高的二胺，因為聚酯氨酯(甲基)丙烯酸酯的增鏈反應任選地在水性介質中進行。特別優選的是選自下組的二胺：乙二胺，1,6-己二胺，異佛爾酮二胺，1,3-、1,4-苯二胺，4,4'-二苯基甲烷二胺，胺基官能聚環氧乙烷，胺基官能聚環氧丙烷(商品名為 Jeffamin®，D 系列[比利時澤塔的歐洲亨斯曼公司(Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgium)])和胍。特別優選的是乙二胺。

優選的單胺選自下組：丁胺、乙胺和 Jeffamin® M 系列的胺(比利時澤塔的歐洲亨斯曼公司)、胺基官能聚環氧乙烷、胺基官能聚環氧丙烷和/或胺基醇。

為了製備本發明的分散液，可以使用現有技術中已知的所有方法，例如乳化/剪切力法、丙酮法、預聚物混合法、熔融乳化法、酮亞胺法和固體/自發分散法或它們的衍生方法。這些方法的彙編參見 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 第 4 版，第 E20 卷 / 第 2 部分，第 1682 頁，Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987。優選的是熔融乳化法

和丙酮法。特別優選的是丙酮法。

為了依據步驟 i) 製備反應產物，將組分(A)、(B)、(C)和(D)加入反應器中，如果合適，用丙酮稀釋。為了加快與異氰酸酯的加成反應，加入選自三乙胺、1,4-二氮雜二環-[2,2,2]辛烷、二辛酸錫或二月桂酸二丁基錫的異氰酸酯加成反應催化劑，加熱混合物以使反應開始。通常，該步驟要求 30-60°C 的溫度。然後，滴加一種或多種多異氰酸酯(F)。也可以以相反的方式進行，將多異氰酸酯(F)作為初始進料引入，然後加入異氰酸酯-活性組分(A)、(B)、(C)和(D)。

為了監控反應，通過滴定、紅外光譜或近紅外光譜以規律的間隔定期檢測 NCO 含量。

(A)、(B)、(C)和(D)中的異氰酸酯-活性基團與(F)中的異氰酸酯基團的莫耳比為 1:0,8-1:2,5，優選為 1:1,2-1:1,5。

在依據本發明方法的步驟 i) 由組分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)製備產物之後，可以進行化合物(B)的離子分散中心的鹽形成反應，如果該反應在起始分子中還沒有進行的話。如果組分(B)含酸性基團，則優選使用選自下組的鹼：三乙胺、乙基二異丙基胺、二甲基環己胺、二甲基乙醇胺、氨、N-甲基嗎啉、LiOH、NaOH 和/或 KOH。如果組分(B)含鹼性基團，則優選使用選自下組的酸：乳酸、乙酸、磷酸、鹽酸和/或硫酸。如果僅僅只有含醚基的化合物用作組分(B)，則中和步驟省略。

在步驟 i) 後，加入低聚(甲基)丙烯酸酯(II)或低聚(甲基)

丙烯酸酯(II)的混合物。在這些化合物溶解後，儘快進行最後一步反應步驟，在該反應步驟，在水性介質中，莫耳質量增加，形成本發明塗覆系統所必需的聚酯(甲基)丙烯酸酯分散液：在劇烈攪拌下，將依據步驟 i)由組分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)合成的聚胺甲酸酯和在丙酮溶液中的一種或多種低聚(甲基)丙烯酸酯(II)加入含一種或多種胺(E)的分散水中；或者，相反地，在攪拌下將分散水/胺混合物加入聚胺甲酸酯-低聚(甲基)丙烯酸酯-丙酮溶液中。而且，形成本發明塗覆系統中存在的分散液。胺(E)的用量取決於仍然存在的未反應的異氰酸酯基。殘餘的遊離異氰酸酯基與胺(E)的反應可以進行到 35%-150%的程度。當胺(E)的用量不足時，殘餘的遊離異氰酸酯基與水反應而慢慢消耗。當使用過量的胺(E)時，仍然存在未反應的異氰酸酯基，得到胺官能聚胺甲酸酯。優選 80%-110%、更優選 90%-100%的殘餘遊離異氰酸酯基與胺(E)反應。

優選在步驟 i)結束時通過冷卻反應混合物而減慢組分(A)-(D)與(F)的反應，然後在攪拌下、在降低的溫度即優選 30-40°C下加入組分(II)(步驟 ii)。

如果步驟 i)結束時 NCO 含量與理論可以獲得的 NCO 含量之間的差值在 +2.0 重量%至 -1.0 重量%、優選 0 重量%至 -0.7 重量%、更優選 -0.1 重量%至 -0.5 重量%，則依據本發明方法得到的塗覆系統是較佳的。負差值在這裏表示步驟 i)結束時的 NCO 含量低於理論 NCO 含量。

在另一種方式中，在加入低聚(甲基)丙烯酸酯(II)之前

或之後，可以通過胺(E)增加分子質量，而體系仍然保持在丙酮溶液中。

如果需要，在存在有機溶劑的情況下，可以通過蒸餾除去有機溶劑。則分散液的固體含量為 20-60 重量%，更優選為 30-58 重量%。

分散步驟和蒸餾步驟也可以平行進行，即同時進行。

如果在分散步驟前不久加入低聚(甲基)丙烯酸酯(II)，則組分(II)與由組分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)合成的聚胺甲酸酯共分散。含羥基的低聚(甲基)丙烯酸酯(II)被引入聚胺甲酸酯框架中是不利的，通過在分散步驟之前不久加入低聚(甲基)丙烯酸酯可以防止這種情況。

在水蒸發後，本發明的分散液產生透明膜。然後進行輻射誘導和/或自由基誘導交聯，結果使得膜固化形成特別高價值的耐刮擦性和耐化學性膜塗層。

適用於輻射誘導聚合的輻射源是電磁輻射，其發出的能量(如果合適可以加入合適的光引發劑)足以使(甲基)丙烯酸酯雙鍵發生自由基聚合。

輻射誘導聚合優選通過波長小於 400 納米的輻射進行，例如紫外輻射、電子輻射、X 射線輻射或  $\gamma$  輻射。特別優選的是紫外輻射，其中在光引發劑存在下通過紫外輻射引發固化。關於光引發劑，原則上分為兩類：單分子型(I型)和雙分子型(II型)。合適的 I 型體系是選自下組的芳族酮化合物：二苯甲酮與叔胺的組合，烷基二苯甲酮，4,4'-二(二甲基胺基)二苯甲酮(米蚩(Michler)酮)，蒽酮和鹵代二

苯甲酮，或所述類型的混合物。其他合適的是以下例舉的 II 型引發劑：苯偶姻及其衍生物、苄基縮酮(benzyl ketal)、酰基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、二酰基氧化膦、苯基乙醛酸酯、樟腦醜、 $\alpha$ -胺基烷基苯酮(phenone)、 $\alpha, \alpha$ -二烷氧基乙酰苯和  $\alpha$ -羥基烷基苯酮。優選的光引發劑是容易引入水性塗料中的光引發劑。這類產品的例子是 Irgacure® 500 (二苯甲酮和(1-羥基環己基)苯基酮的混合物，德國藍姆思布的汽巴公司(Ciba, Lampertheim, DE))、Irgacure® 819 DW (苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(德國藍姆思布的汽巴公司)、Esacure® KIP EM (低聚[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]，義大利阿德茲的蘭姆特公司(Lamberti, Aldizzate, Italy))。也可以使用這些化合物的混合物。

為了引入光引發劑，可以使用選自丙酮和異丙醇的極性溶劑。

如果合適，紫外固化優選在 30-70°C 的溫度下進行，這是因為較高的溫度往往提高(甲基)丙烯酸酯基的反應程度。這樣可以得到更好的耐受性。但是，在紫外固化的情況中，必須考慮基材部件可能的溫度敏感性，因此必須由本領域技術人員通過簡單的初步試驗確定特定塗料/基材組合最佳的固化條件。

如果需要，固化在惰性氣氛下進行，即排除氧氣，以防止氧抑制自由基交聯。

在通過熱自由基方式固化時，適合使用水溶性過氧化

物或水不溶性引發劑的水性乳液。這些自由基引發劑可以已知的方式與加速劑組合使用。

可通過常規技術將本發明的塗覆系統施加到很多類型的基材上，優選通過噴塗、輥塗、流塗、印刷、刮塗、澆注、展塗和浸塗進行。

本發明的塗覆系統原則上可以塗敷或塗布所有基材。優選的基材選自下組：礦物基材、木材、木質材料、傢俱、木塊地面、門、窗框、金屬製品、塑膠、紙、紙板、軟木、礦物基材、織物或皮革。在這些情況中，它們適合作為底塗層和/或外塗層。另外，本發明的塗覆系統還可以用於或用作粘合劑，例如用於接觸粘合劑、熱活化粘合劑或層壓粘合劑。

本發明的塗覆系統可以單獨使用，也可以與其他分散液一起作為粘合劑混合物使用。這些其他分散液可以是同樣含有不飽和基團的分散液，選自含有可聚合基團的基於聚酯、聚胺甲酸酯、聚環氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚矽氧烷、聚碳酸酯、環氧丙烯酸酯、加成聚合物、聚酯丙烯酸酯、聚胺甲酸酯聚丙烯酸酯和/或聚丙烯酸酯的不飽和分散液。

在本發明的塗覆系統中也可以存在這類分散液：基於聚酯、聚胺甲酸酯、聚醚、聚酰胺、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚矽氧烷、聚碳酸酯、加成聚合物和/或聚丙烯酸酯，含有烷氧基矽烷基、羥基或異氰酸酯基之類的官能團，如果合適，這些官能團以封端形式存在。以此方式，可以產生能

通過兩種不同的機理固化的雙固化體系。

同樣對於雙固化體系，也可以向本發明塗覆系統中加入所謂的交聯劑。較佳地，這些合適的交聯劑包括未封端的和/或封端的多異氰酸酯、聚氮丙啶、聚碳二亞胺和三聚氰胺樹脂。對於水性塗料特別優選的是未封端的和/或封端的親水化(hydrophilicized)的多異氰酸酯。相對於塗料的固體含量，優選加入 $\leq 20$  重量%、更優選 $\leq 10$  重量%的固體交聯劑。

本發明的塗覆系統還可以包含基於聚酯、聚胺甲酸酯、聚醚、聚酰胺、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、聚乙酯、聚氯乙炔、加成聚合物、聚丙烯酸酯、聚胺甲酸酯-聚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、醇酸樹脂、聚碳酸酯、聚環氧化物、環氧(甲基)丙烯酸酯的不含任何官能團的分散液。以此方式，可以降低交聯密度，從而影響—例如加快—物理乾燥，或者產生彈性或其他粘合改進作用。

包含本發明塗覆系統的塗料還可以包含基於三聚氰胺或脲的胺基交聯劑樹脂，和/或具有游離或封端的多異氰酸酯基的多異氰酸酯，該多異氰酸酯基於由 1,6-基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯和/或甲苯二異氰酸酯形成的任選地含親水化基團的多異氰酸酯，其具有加成到本發明塗覆系統的該組分上的胺基甲酸酯、脲二酮、亞胺基噁二嗪二酮、異氰脲酸酯、縮二脲和/或脲基甲酸酯結構。交聯劑還可以是碳二亞胺或聚氮丙啶。

本發明的塗覆系統可以與常規漆技術粘合劑、助劑和添加劑混合和/或組合，所述助劑和添加劑選自顏料、染料或削光劑。它們是流動控制添加劑和潤濕添加劑、滑爽添加劑、顏料(包括金屬效應顏料)、填料、納米顆粒、光穩定顆粒、抗泛黃添加劑、增稠劑和降低表面張力的添加劑。

在以整個配劑為基準計顏料含量 $\geq 10$  重量%的情況下，本發明的塗覆系統特別適合用於木材和塑膠用品。如果顏料含量高，會導致塗覆系統中的可輻射固化基團在輻射固化過程中不完全反應，所得塗層具有抗粘連性。

本發明的塗覆系統同樣特別適用於塗敷在密切接觸外界的日常常用物品的木材和塑膠上，例如移動電話外殼，在該情況中重要的因素是低刮擦性和對化學物品如防曬霜之類的耐受性。

本發明的塗覆系統同樣特別適用於箔用品，在該情況中，在物理乾燥和輻射固化之間塗敷箔會發生變形。

## 【實施方式】

### 實施例

採用以下體系進行凝膠滲透色譜測量：

泵	惠普(Hewlett Packard)1100 系列 II
注射器	惠普 1100 系列 II
柱加熱爐	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus
檢測器	折射率檢測器，惠普 1100 系列 II

條件：

柱	1. PSS HEMA 40 ; 50×7.8 毫米 2. PSS HEMA 1000 ; 300×7.8 毫米 3. PSS HEMA 300 ; 300×7.8 毫米 4. PSS HEMA 40 ; 300×7.8 毫米 5. PSS HEMA 40 ; 300×7.8 毫米
流動相	N,N-二甲基乙酰胺
流量	0.6 毫升/分鐘
壓力	100 巴
溫度	30°C
注射體積	100 微升
樣品濃度	13.4 克/升
分子量標準	PSS 聚合物-標準-服務有限公司 (Polymer-Standard-Service GmbH) , 美因茨, 德國
MP [克/莫耳]	162 ; 374 ; 1620 ; 9130 ; 18 100 ; 32 500 ; 67 500 ; 128 000 ; 246 000 ; 659 000 ; 1 000 000

在各情況中，依據 DIN 53185 通過滴定測定法監控 NCO 含量。

在所有非揮發性組分蒸發除去後，依據 DIN 53216 通過重量測定檢測固體含量。

通過鐳射關聯能譜法(laser correlation spectroscopy)測量平均粒度。

依據 DIN 53157 測量擺測硬度(pendulum hardness)。

1) 製備本發明的用作抗粘連性塗料粘合劑的紫外可固化水性聚胺甲酸酯分散液

將 339.9 份作為組分(A)的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (OH 值 80 毫克/KOH/克固體，德國路德維希港的巴斯夫公司 (BASF AG, Ludwigshafen, DE))，30.3 份作為組分(B)的二羥甲基丙酸、10.7 份作為組分(C)的三羥甲基丙烷、199.7 份作為組分(F)的 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶解在 185 份丙酮中，在 60°C 攪拌下反應至 NCO 含量為 1.90 重量%(理論：1.72 重量%)。將所得的預聚物溶液與作為組分(II)的 143.7 份五丙烯酸二季戊四醇酯 Photomer® 4399 (德國考尼斯公司 (Cognis AG, Düsseldorf, DE))混合，並且組分(II)是攪拌加入的。然後邊攪拌邊加入 21.0 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 1080 份水中。然後，在攪拌下，將 10.2 份作為組分(E)的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣得到固體含量為 40.1 重量%、平均粒度為 69 納米、pH 為 8.5 的本發明可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 1)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $7.52 \times 10^5$  克/莫耳。

2) 製備三官能聚酯：

在攪拌下，將 244.6 份三羥甲基丙烷、638.1 份四氫鄰苯二甲酸和 442.9 份新戊二醇一起在 220°C 加熱。保持該溫度，直到酸值小於 3.0 毫克 KOH/克固體。這樣得到官能度為 3.0、羥值為 250 毫克 KOH/克固體的聚酯。

3) 製備本發明的用作抗粘連性塗料粘合劑的紫外可固化水性聚胺甲酸酯分散液

將 339.9 份作為組分(A)的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (OH 值 80 毫克/KOH/克固體，德國路德維希港的巴斯夫公司)，40.0 份作為組分(B)的二羥甲基丙酸、42.2 份作為組分(C)的實施例 2)的三官能聚酯、199.7 份作為組分(F)的 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶解在 195 份丙酮中，在 60°C 攪拌下反應至 NCO 含量為 1.44 重量%(理論：1.62 重量%)。將所得的預聚物溶液與作為組分(II)的 115.0 份乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯 Miramer® 4004 (瑞士蘇黎世的瑞尼公司(Rahn AG, Zurich, CH))混合，並且組分(II)是攪拌加入的。然後邊攪拌邊加入 23.6 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 1085 份水中。然後，在攪拌下，將 8.0 份作為組分(E)的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣得到固體含量為 38.3 重量%、平均粒度為 34

納米、pH 為 8.7 的本發明可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 3)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $6.04 \times 10^5$  克/莫耳。

- 4) 製備本發明的用作抗粘連性塗料粘合劑的紫外可固化水性聚胺甲酸酯分散液

將 425.6 份作為組分(A)的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (OH 值 80 毫克/KOH/克固體，德國路德維希港的巴斯夫公司)，34.0 份作為組分(B)的二羥甲基丙酸、3.1 份作為組分(C)的二亞乙基三胺、4.8 份作為組分(D)的新戊二醇、199.7 份作為組分(F)的 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶解在 210 份丙酮中，在 60°C 攪拌下反應至 NCO 含量為 0.92 重量%(理論：1.07 重量%)。將所得的預聚物溶液與作為組分(II)的 118.5 份乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯 Miramer® 4004 (瑞士蘇黎世的瑞尼公司)混合，並且組分(II)是攪拌加入的。然後邊攪拌邊加入 23.6 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 1155 份水中。然後，在攪拌下，將 5.3 份作為組分(E)的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣得到固體含量為 43.8 重量%、平均粒度為 55 納米、pH 為 8.6 的本發明可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 4)。凝膠滲透色譜顯示重

均分子量  $M_w$  為  $7.51 \times 10^5$  克/莫耳。

- 5) 製備本發明的用作抗粘連性塗料粘合劑的紫外可固化水性聚胺甲酸酯分散液

將 339.9 份作為組分(A)的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (OH 值 80 毫克/KOH/克固體，德國路德維希港的巴斯夫公司)，34.0 份作為組分(B)的二羥甲基丙酸、8.2 份作為組分(C)的三羥甲基丙烷、199.7 份作為組分(F)的 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基錫溶解在 180 份丙酮中，在  $60^\circ\text{C}$  攪拌下反應至 NCO 含量為 1.80 重量%(理論：1.72 重量%)。然後邊攪拌邊加入 23.6 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 970 份水中。然後，在攪拌下，將 8.0 份作為組分(E)的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣得到固體含量為 40.2 重量%、平均粒度為 31 納米、pH 為 8.4 的本發明可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 5)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $3.54 \times 10^5$  克/莫耳。

- 6) 按照 EP-B 872 502 的實施例 1 製備聚酯丙烯酸酯 A1)

在攪拌和回流沸騰的狀態下，224.9 份 1,6-己二醇、96.6 份三羥甲基丙烷、146.0 份己二酸、144.3 份丙烯酸、3.1 份對甲苯磺酸、1.7 份氫醌單甲醚、

0.6 份 2,6-二叔丁基甲酚和 250 正庚烷在 96°C 反應 10 小時，分離水。然後，通過蒸餾除去溶劑。OH 值為 165 毫克 KOH/克，酸值為 1.0 毫克 KOH/克，在 23°C 依據 DIN 53018 測量的動態粘度為 520 mPas。

7) 按照 EP-B 872 502 的實施例 1 製備加合物 f1)

向配置了攪拌器、溫度計、滴液漏斗、回流冷凝管和可控加熱系統的反應容器中加入 55.0 份丙烯酸 2-羥乙酯和 0.06 份氧化二丁基錫。在空氣密集(intensively)通過反應混合物的同時，將反應混合物加熱到 110°C，在 1 小時內通過滴液漏斗計量加入 45.94 份  $\epsilon$ -己內酯。將該混合物邊攪拌邊在 110°C 加熱 3 小時以上，直到依據 DIN EN ISO 2431 測量的在 23°C 的粘度為 66-70 秒(sec)。

8) 依據 EP-B 872 502 的實施例 1 製備可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液

在攪拌下，在 55-70°C 的溫度下於 3 小時內向 200 份聚酯丙烯酸酯 6)、68.4 份加合物 7)、36.0 份二羥甲基丙酸和 23.9 份三乙胺的混合物中滴加 214.0 份 1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷。在 75-80°C 進行的隨後的反應中，NCO 含量下降到恒定值 2.2 重量%。然後，在 38-42°C 的溫度下，在劇烈攪拌下將所得預聚物分散到 749.4 份水中。然後，在相同的溫度下，在

15 分鐘內向所得的分散液中滴加 9.6 份乙二胺和 14.3 份水的混合物，並混合。然後，繼續攪拌，直到通過紅外光譜在  $2270 \text{ 釐米}^{-1}$  處不再檢測到異氰酸酯為止。這樣按照 EP-B 872 502 的實施例 1 獲得固體含量為 40 重量%、平均粒度為 99 納米、pH 為 7.6 的可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 8)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $3.45 \times 10^4$  克/莫耳。

- 9) 依據 EP-B 942 022 的實施例 5 製備可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液

將 41.3 份基於己二酸的聚酯丙烯酸酯 AgiSyn® 720 (OH 值為 116 毫克/KOH/克固體，臺灣臺北 AGI 公司 (AGI Co., Taipei, Taiwan))、90.1 份聚環氧丙烯酸酯 AgiSyn® 1010 (OH 值為 240 毫克/KOH/克固體，臺灣臺北 AGI 公司)、17.1 份二羥甲基丙酸、33.6 份 1,6-己二異氰酸酯、44.4 份 1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷和 0.24 份二月桂酸二丁基錫溶解在 131 份丙酮中，在  $60^\circ\text{C}$  攪拌下反應至 NCO 含量為 1.60 重量% (理論：1.25 重量%)。然後邊攪拌邊加入 12.7 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 500 份水中。然後，在攪拌下，將 3.6 份乙二胺和 30.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣按照

EP-B 942 022 的實施例 5 獲得固體含量為 32.8 重量%、平均粒度為 90 納米、pH 為 8.4 的可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 9)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $9.03 \times 10^4$  克/莫耳。

- 10) 依據 EP-B 753 531 的實施例 2 製備可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液

將 150.2 份聚酯丙烯酸酯 Laromer® 8800 (OH 值為 70 毫克/KOH/克固體，德國路德維希港的巴斯夫公司)，15.0 份二羥甲基丙酸、24.0 份 1,6-己二異氰酸酯、31.7 份 1-異氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷和 0.22 份二月桂酸二丁基錫溶解在 129 份丙酮中，在 60°C 攪拌下反應至 NCO 含量為 2.20 重量%(理論：1.92 重量%)。然後邊攪拌邊加入 11.2 份三乙胺進行中和。在攪拌下，將該澄清溶液加入 515 份水中。然後，在攪拌下，將 3.6 份乙二胺和 30.0 份水的混合物加入分散液中。然後，通過在低真空下蒸餾除去分散液中的丙酮。這樣按照 EP-B 735 531 的實施例 2 獲得固體含量為 29.0 重量%、平均粒度為 180 納米、pH 為 7.7 的可紫外固化的水性聚胺甲酸酯分散液 10)。凝膠滲透色譜顯示重均分子量  $M_w$  為  $8.40 \times 10^4$  克/莫耳。

性能測試

表 1：製劑

	透明清漆[1]、[2]和[3] [重量份數]
紫外分散液 (調節到 40%固體)	98.0
潤濕劑 BYK® 348 <sup>1</sup>	1.0
Irgacure® 500 <sup>2</sup>	1.0
總和	100.0

表 2：施塗和固化條件

	清漆[1]	清漆[2]	清漆[3]
基材	玻璃	Bayfol <sup>3</sup>	Makrofol <sup>4</sup>
通過 刮塗 施塗	箱型刮刀 (Box-type doctor), 1 × 120 微米, 濕膜	絲型刮刀(Wire doctor), 1 × 100 微米, 濕膜	絲型刮刀, 1 × 100 微米, 濕 膜
脫氣 時間	10 分鐘, 室溫 和 30 分鐘, 50°C	10 分鐘, 室溫 和 30 分鐘, 50°C	10 分鐘, 室溫 和 30 分鐘, 50°C
固化	Hg <sup>5</sup>	Hg <sup>5</sup>	Hg <sup>5</sup>

<sup>1</sup> 來自德國韋瑟爾 BYK 公司(BYK, Wesel, DE)的聚醚改性的聚二甲基矽氧烷的溶液

<sup>2</sup> 來自德國藍姆思布的汽巴公司的 50 重量%1-羥基環己基苯基酮和 50 重量%二苯甲酮的混合物

<sup>3</sup> 來自德國勒沃庫森拜爾材料科學有限公司的由聚碳酸酯混合物和 ABS 組成的工業級膜

<sup>4</sup> 來自德國勒沃庫森拜爾材料科學有限公司的由聚碳酸酯組成的工業級膜

<sup>5</sup> 紫外體系, 來自克弗樂(Cefla), I (約 80 瓦/釐米, 約 1000 毫焦/釐米<sup>2</sup>)

在紫外固化後，將經過塗布的基材在室溫下儲存 16 小時，然後進行測試。

表 3a: 性能測試資料

性能測試	實施例			
	1	3	4	5
在玻璃上透明清漆[1] 紫外固化之前的擺測 硬度	25 秒	24 秒	26 秒	28 秒
在玻璃上透明清漆[1] 紫外固化之後的擺測 硬度	147 秒	164 秒	176 秒	171 秒
在 Bayfol 上透明清漆 [2]紫外固化之前的耐 水性 <sup>6</sup>	好	好	好	好
在 Bayfol 上透明清漆 [2]紫外固化之後的耐 水性 <sup>7</sup>	100%	100%	100%	100%
在 Makrofol 上透明清 漆[3]紫外固化之後的 耐水性 <sup>7</sup>	100%	100%	100%	100%
在 Bayfol 上透明清漆 [2]紫外固化之後的耐 乙醇性，98%強度 <sup>7</sup>	100%	100%	100%	100%
在 Makrofol 上透明清 漆[3]紫外固化之後的 耐乙醇性，98%強度 <sup>7</sup>	100%	100%	100%	100%

表 3b：性能測試資料

性能測試	實施例		
	8	9	10
在玻璃上透明清漆[1]紫外 固化之前的擺測硬度	粘住	65 秒	15 秒
在玻璃上透明清漆[1]紫外 固化之後的擺測硬度	80 秒	195 秒	176 秒
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫 外固化之前的耐水性 <sup>6</sup>	牛奶 狀，柔 軟	嚴重 溶脹	白色， 柔軟
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫 外固化之後的耐水性 <sup>7</sup>	100%	100%	100%
在 Makrofol 上透明清漆[3] 紫外固化之後的耐水性 <sup>7</sup>	100%	100%	80%
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫 外固化之後的耐乙醇性，98 %強度 <sup>7</sup>	60%	80%	80%
在 Makrofol 上透明清漆[3] 紫外固化之後的耐乙醇 性，98%強度 <sup>7</sup>	60%	80%	80%

<sup>6</sup> 在暴露 5 分鐘後通過目測評價耐受性質。“好”表示膜與先前相比沒有光學變化。

<sup>7</sup> 在暴露 16 小時後通過目測評價耐受性質。

100%：無可見損害，並且膜沒有軟化

80%：輕微的可見光學變化，膜沒有軟化

60%：無可見損害，但是膜軟化

40%：輕微的可見損害，而且膜軟化

20%：明顯的可見損害，而且膜軟化

0%：表面被破壞

本發明實施例 1-4 顯示在乾燥之後、紫外輻射固化之前具有耐水性的不粘表面。對比例 8-10 在紫外固化之前不具有耐水性，甚至像實施例 9 中的情況，在具有極高擺測硬度時也是如此。

雖然在前文中為了說明起見對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描寫僅僅是為了說明，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下本領域技術人員可對其進行修改，本發明僅由權利要求書限定。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其包含：

I) 由 A)、B)、C)、D)、E)和 F)得到的聚胺甲酸酯：

A) 40-80 重量%的含羥基組分，其包含：

A1) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，10-80 重量%的一種或多種選自由聚酯(甲基)丙烯酸酯或聚醚(甲基)丙烯酸酯組成之群組的含羥基預聚物，其 OH 值為 5-300 毫克 KOH/克固體，包含在暴露於高能輻射後會與烯鍵式不飽和雙鍵發生聚合反應的基團，

A2) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0-50 重量%的一種或多種含(甲基)丙烯酸酯基的單體醇，其 OH 值為 35-1000 毫克 KOH/克固體，

B) 0.1-20 重量%的一種或多種對異氰酸酯基呈活性的化合物，該化合物含有為非離子型、離子型或能形成離子基團的基團，並且對於聚胺甲酸酯分散液具有分散作用，

C) 0.1-30 重量%的含羥基和/或胺的組分，其包含：

C1) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-10 重量%的羥基和/或胺官能的單體化合物，其具有的官能度為 3-6，及分子量為

92-254 克/莫耳，

和/或

C2) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-20 重量%的羥基和/或胺官能的聚酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚和聚醚酯，其具有的官能度為 2.3-4.0，及分子量為 238-4000 克/莫耳，

D) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0-30 重量%的選自下組的羥基官能化合物：單醇和/或二醇，其具有的分子量範圍各為 32-118 克/莫耳；聚酯，聚碳酸酯，C2、C3 和/或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯，其具有的官能度為 1.0-2.0，在各情況下具有的分子量範圍為 300-4000 克/莫耳，

E) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，0.1-10 重量%的單胺、二胺和/或二官能胺基醇，

F) 以組分(A)-(F)和(II)的總重量為基準計，10-50 重量%的一種或多種多異氰酸酯，

前提是在(I)的合成中不使用聚環氧(甲基)丙烯酸酯，  
和

II) 0-40 重量%的選自組分(A1)的低聚(甲基)丙烯酸酯，其雙鍵密度大於 2.0 莫耳雙鍵/千克固體，並且在暴露於高能輻射後能夠與烯鍵式不飽和化合物發生聚合反應，

組分(A)-(F)和組分(II)的重量百分數之和為 100 重量 %，塗覆系統中存在的(I)和(II)的混合物的重均分子量 MW 大於 50 000-3 000 000 克/莫耳。

2. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中組分(C1)包含含有 3-10 個碳原子的脂族或脂環族三醇、四醇、六醇、三胺和/或四胺。
3. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中組分(C1)包含丙三醇、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、山梨糖醇、葡萄糖、果糖、二亞乙基三胺和/或三亞乙基四胺。
4. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中組分(C2)包括選自下組的聚酯醇：己二酸、間苯二甲酸和鄰苯二甲酸酐與三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、己二醇、丁二醇、二甘醇、單乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反應產物。
5. 如申請專利範圍第 4 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中該聚酯醇具有的分子量為 300-4000 克/莫耳。
6. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中組分(C2)包括聚乙二醇、聚丙二醇和/或聚四氫呋喃。

7. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中該塗覆系統中存在的(I)和(II)的混合物的重均分子量 MW 為 100 000-2 000 000 克/莫耳。
8. 如申請專利範圍第 1 項的以可輻射固化的水性聚胺甲酸酯分散液為基礎的塗覆系統，其中該塗覆系統中至少包含引發劑，如果需要，還包含助劑和添加劑，使得可以在高能輻射下固化。
9. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的塗覆系統的方法，其包括以下步驟：
  - i) 將組分 A)至 D)與組分 F)反應，形成聚胺甲酸酯預聚物，
  - ii) 使組分 II 與步驟 i)的反應產物混合，和
  - iii) 將步驟 ii)之後得到的混合物分散在水中，形成水性聚胺甲酸酯分散液，如果合適，引入(潛)離子基團，組分 B)在與組分 II 混合之前、混合過程中或混合之後或者在分散之前、分散過程中或分散之後至少部分地被中和，和聚胺甲酸酯預聚物與組分 E 在步驟 i)之後的任意可能時刻進行反應。
10. 如申請專利範圍第 9 項的方法，其中聚胺甲酸酯預聚物的殘餘遊離異氰酸酯基與組分(E)的反應進行到 80 %-110%的程度。
11. 如申請專利範圍第 9 項的方法，其中在步驟 i)結束時

的 NCO 含量與理論上可獲得的 NCO 含量之間的差值在+2.0 重量%至-1.0 重量%之間。

12. 一種包含如申請專利範圍第 1 項的塗覆系統的粘合劑或漆。
13. 一種塗布如申請專利範圍第 12 項的漆的基材。
14. 如申請專利範圍第 13 項的基材，其中該基材選自由下列組成之群組：礦物基底、木材、木質材料、傢俱、木塊地面、門、窗框、金屬製品、塑膠、紙、紙板、軟木、礦物基材、織物和皮革。
15. 一種包含如申請專利範圍第 1 項的塗覆系統的雙固化體系。