



(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 201317308 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：101124151 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 05 日

(51) Int. Cl. : C09D175/04 (2006.01) C08G18/72 (2006.01)
C08G18/40 (2006.01) C03C17/32 (2006.01)

(30) 優先權：2011/07/06 美國 13/176,871

(71) 申請人：拜耳材料科學有限責任公司 (美國) BAYER MATERIALSCIENCE LLC (US)
美國
拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72) 發明人：薩羅曼 羅曼許 SUBRAMANIAN, RAMESH (US)；史都華 雷曼 STEWART,
RAYMOND (US)；金 阿杜拉 EKIN, ABDULLAH (TR)；科索 威廉 CORSO,
WILLIAM (US)；史曼利 賴瑞 SMEDLEY, LARRY (US)；佛 托斯頓 POHL,
TORSTEN (DE)

(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：19 項 圖式數：0 共 61 頁

(54) 名稱

水性聚胺甲酸酯塗布組成物 (一)

WATERBORNE POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS

(57) 摘要

水相聚胺甲酸酯塗布組成物揭露於本說明書中。水相聚胺甲酸酯塗布組成物含有聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分、氨基塑料樹脂成分以及聚胺甲酸酯多元醇成分。



(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 201317308 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：101124151 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 05 日
(51) Int. Cl. : C09D175/04 (2006.01) C08G18/72 (2006.01)
C08G18/40 (2006.01) C03C17/32 (2006.01)
(30) 優先權：2011/07/06 美國 13/176,871
(71) 申請人：拜耳材料科學有限責任公司 (美國) BAYER MATERIALSCIENCE LLC (US)
美國
拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國
(72) 發明人：薩羅曼 羅曼許 SUBRAMANIAN, RAMESH (US)；史都華 雷曼 STEWART,
RAYMOND (US)；金 阿杜拉 EKIN, ABDULLAH (TR)；科索 威廉 CORSO,
WILLIAM (US)；史曼利 賴瑞 SMEDLEY, LARRY (US)；佛 托斯頓 POHL,
TORSTEN (DE)
(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：19 項 圖式數：0 共 61 頁

(54) 名稱

水性聚胺甲酸酯塗布組成物 (一)

WATERBORNE POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS

(57) 摘要

水相聚胺甲酸酯塗布組成物揭露於本說明書中。水相聚胺甲酸酯塗布組成物含有聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分、氨基塑料樹脂成分以及聚胺甲酸酯多元醇成分。

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：101124157

※申請日：101.7.5

※IPC 分類：

C09D175/04 (2006.01)
C08G18/72 (2006.01)
18/40 (2006.01)
C03C17/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水性聚胺甲酸酯塗布組成物(一)

WATERBORNE POLYURETHANE COATING

COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

水相聚胺甲酸酯塗布組成物揭露於本說明書中。水相聚胺甲酸酯塗布組成物含有聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分、氨基塑料樹脂成分以及聚胺甲酸酯多元醇成分。

三、英文發明摘要：

Aqueous polyurethane coating compositions are disclosed in this specification. The aqueous polyurethane coating compositions contain a polycarbonate-polyurethane resin component, an aminoplast resin component, and a polyurethane polyol component.

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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於單一成分水性聚胺甲酸酯塗布組成物以及應用該組成物於塗布基材。

【先前技術】

舉例來說，玻璃基材可以進行塗布以得到裝飾效果或者強化基材性質。例如，玻璃基材可以進行塗布以得到防爆性能、耐磨損性、彈性增加，和耐溶劑性。舉例來說，玻璃容器可以受益於透明塗料，其提供對於外部表面的機械保護以幫助將機械傷害最小化，像是在運輸、儲存、充填操作以及分配的過程所引起的劃傷或擦傷。

本說明書中的所揭露的具體實例是與水性聚胺甲酸酯塗布組成物有關。水性聚胺甲酸酯塗布組成物包含了多元醇樹脂、氨基塑料樹脂以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂。

在不同的具體實例中，水性聚胺甲酸酯塗布組成物包括：(a) 水可稀釋的羥基官能基聚胺甲酸酯樹脂；(b) 水可稀釋的氨基塑料樹脂；以及(c) 水可稀釋的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂。水可稀釋的羥基官能基聚胺甲酸酯樹脂包括下列反應的產物：(A1) 包括 50 至 100 重量%的脂肪族二異氰酸酯的聚異氰酸酯；(A2) 具有 OH 數目為 25 至 350 mg KOH/g 固體的多元醇；以及(A3) 包括離子基或潛在的離子基的可與異氰酸酯反應之成

份。羥基官能的聚胺甲酸酯樹脂(a)以及氨基塑料樹脂(b)在高於環境溫度的溫度下進行反應而形成交聯。聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂是非官能的。

據了解，在本說明書中揭示和描述的並不侷限於在摘要於摘要中的具體實例。

本說明書中，敘述及闡釋不同的具體實例均是為提供關於結構、功能、操作、製造以及所揭露的產品及製程的使用之整體的了解。也可以了解在本說明書中所敘述以及闡釋之不同的具體實例為非限制性及非徹底的。因此，本發明並不受限於本說明書中所揭露的不同的非限制性和非徹底的具體實例。相反的，本發明僅由申請專利範圍來定義。關於不同具體實例所闡釋及/或描述的特徵以及特性可結合其他具體實例中的特徵以及特性。這樣的修飾以及變化均也包含在本說明書中的範圍內。因此，本說明書中的申請專利範圍可經修正而引述本說明書中任何明示或本質上描述的特徵或特性，或引述本說明書中任何明示或本質上的支持的特徵或特性。再者，申請人有權修改申請專利範圍，以明確地排除可能存在於現有技術中的特徵或特性。因此，任何這樣的修正符合 35 U.S.C. § 112 的第一項，以及 35 U.S.C. §132 (a) 的要求。在本說明書中，所揭露以及描述之不同的具體實例可以是包括如本文所描述不同的功能和特性、由如本文所描述不同的功能和特性所組成或者基本上由如本文所描述不同的功能和特性所組成。

除非另有指示，本文所確認之任何專利、公開本或其他揭露資料係藉由參造全文併入，但只到經併入之資料不與本說明書中明確提出之存在定義、論述或其他揭露資料衝突之範圍。因此，以及至必要程度，本說明書中所提出的明確揭露內容取代藉由參照併入本文中的任何衝突資料。任何資料或其部分(即藉由參照併入本說明書，但與本文中提出之存在的定義、論述或其他揭露資料衝突)僅併入至經併入之資料與存在揭露資料之間不產生衝突之程度。申請人保留修改本說明書之權利，以明確地引述本文中藉由參照併入之任何標的、或其部分。

貫穿本說明對於"各種非限制具體實例，"或類似語之參照意指特別的特徵或特色可包含於具體實例中。因此，本說明書中片語"在各種非限制具體實例中，"或類似語之用途非一定是提及一般具體實例，且可能是提及不同具體實例。此外，特別特徵或特性可在一或多個具體實例中以任合適當方式組合。因此，與各種具體實例有關的所說明或敘述之特別特徵或特性，可與一或多個其他具體實例的特徵或特性全部或部分地組合而無限制。這樣修改與變化意指包含在本說明書之範圍中。以此方式，本說明書中所述之各種具體實例係非限制及非徹底的。

在本說明書中，除另有指明外，所有數值參數被理解為在所有例子中藉由術語"約"置前及修改，其中數值

參數具有在用於測定參數數值之以下量測技術的固有變化性特色。最低限度，並且不試圖將等同原則的應用限制在申請專利範圍的範圍，本文中所述的每個數值參數應至少根據所記錄的有效數字的數值並採用一般的捨入技術進行解釋。

而且，在本說明書中所引述之任何數值範圍意指包含在所述範圍中所包含的所有子範圍。例如，“1 到 10”的範圍意指包括在所述之最低值 1 和所述之最高值 10 之間(且包括端值)的所有子範圍；亦即，具有等於或高於 1 之最小值和等於或低於 10 的最大值。本說明書所述之任何最大數值限制意指包含其中所包含之所有更低的數值限制，以及本說明書所述之任何最小數值限制意指包含其中所包含之所有更高的數值限制。因此，申請人保留修改本說明書(包含申請專利範圍)之權利，以明確地引述在本說明書明確引述之範圍中所包含的任何子範圍。所有這樣的範圍係固有地敘述於本說明書中，以使明確引述任何這樣子範圍的修正符合美國專利法第 112 條第 1 項及第 132 條(a)款之要求。

本說明書所使用之文法冠詞“一種/一個(one)”、“一”以及“該”意指包括“至少一種(個)”或“一或多種(個)”，除非另外指明。因此，冠詞係使用於本說明書中以提及一種(個)或多於一種(個)(亦即，“至少一種(個)”)冠詞的文法物(grammatical objects)。例如，“一成分”意指一或多種成分，且因此可能考量多於一種成分以及可能使用於

所述具體實例之實施。此外，單數名詞的使用包括複數，以及複數名詞的使用包括單數，除非所使用之上下文另有需要。

本說明書中不同的具體實例揭露及描述了水性(waterborne)(亦即水相(aqueous))聚胺甲酸酯塗布組成物，其展現了有益於基材(像是玻璃基材)的性質。本文中揭露之水相聚胺甲酸酯塗布組成物提供展現硬度下降、柔軟性提升、耐衝擊提升、在嚴苛環境下與基材有良好黏著性、耐磨損提升、耐溶劑性提升的固化塗膜。水相聚胺甲酸酯塗布組成物可提供有益於基材(像是玻璃基材)的性質。水相聚胺甲酸酯塗布組成物可以是單一成分而沒有堵劑。水相聚胺甲酸酯塗布組成物可包括用以熱固化之氨基塑料交聯成份。

單一成分塗布組成物包括預混合組成物，其具有可接受的適用期以及儲存穩定性且可應用至基材上，以及在特定條件下固化，其特定條件例如是在升高的溫度或在暴露在紫外線光線下。舉例來說，單一成分系統包含了與烷氧基氨基塑料或可逆端封異氰酸酯交聯之羥基樹脂。相較之下，兩成分塗布組成物包括兩個獨立的和相互反應的成分，在應用至基材前先立即混合。這些獨立的成份分別包含了在周圍條件下可反應之成份以及在混合後便立即開始形成固化樹脂。因此，兩成分受限於適用期，在使用之前必須維持各自獨立。

本說明書中的參考文獻 U.S.專利號 4,280,944 描述

水相以聚醚為主之聚胺甲酸酯分散體是由單一成分系統所構成而可進行熱固化，其中分散體包含憑藉本文中所提及的自由羥基和封端異氰酸酯基。然而，其也被預期得到單一成分水相聚胺甲酸酯分散體塗布組成物，其不包含堵劑以及為熱固化。使用三聚氰胺作為交聯劑與羥基官能聚胺甲酸酯分散體進行交聯可以是一個替代方案。

本說明書中的參考文獻 EP-A 519,074，揭露水相玻璃塗布組成物是以兩種塗布物進行應用，其中面塗層含有三個主要成份：水相聚胺甲酸酯分散體、水相環氧樹脂以及水相三聚氰胺/甲醛樹脂。聚胺甲酸酯分散體僅在加入大量其他兩個樹脂後達到其所需最終性質。因此，所揭露塗布組成物為多成分組成物，而非單一成分組成物。

胺基塑料交聯成份，像是三聚氰胺交聯劑，可加至水相聚胺甲酸酯塗布組成物中，而提供不含堵劑的單一成分熱可固化水性聚胺甲酸酯塗布組成物。一般而言，加入胺基塑料交聯劑成分會增加固化塗布膜的硬度。正因為如此，胺基塑料交聯成分的使用會導致不欲的塗布性質產生，像是會增加脆度、降低耐衝擊性以及降低耐磨損性。

【發明內容】

這些作用可能對於基材是特別有問題的，例如對於玻璃材料而言，其在基材上可以容易地顯示相對硬且脆

之塗布膜上的機械表面損傷。再者，相對硬以及脆之塗布膜傾向於存在提升的機械磨損、耗損和腐蝕。然而，本發明人發現不含堵劑之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其含有氨基塑料交聯成分，以及展現低硬度以及高可撓性、高耐衝擊性以及韌度，以及高耐磨損性。

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可包括：(a)多元醇樹脂；(b)胺基塑料樹脂；以及(c)聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂。如本文所使用的名詞”聚胺甲酸酯”意謂包括胺甲酸乙酯基、尿素基或兩者之聚合物或低聚物材料。另外，”聚胺甲酸酯”也意謂包含胺甲酸乙酯基、尿素基或兩者之聚合物或低聚物樹脂或交聯聚合物網絡。本文所使用的名詞”多元醇”意謂包括至少兩個未反應羥基的化合物。多元醇可以是包括至少兩個側鏈以及/或末端羥基的單體、聚合物以及/或低聚物。

在各種非限制性具體實例中，多元醇樹脂成份(a)可以是水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂。本文中所使用的名詞”水可稀釋”意謂可作為分子溶液在水中的溶解度，或者可作為分散體、乳化液、懸浮液、膠體、溶膠或相似態在水中的分散度，其中可以含有或不含有額外添加的分散劑、乳化劑、界面活性劑、共溶劑或相似物。本文中所使用的名詞”羥基官能”意謂含有至少一個未反應羥基的分子。

在各種非限制性具體實例中，水相聚胺甲酸酯塗布組成物的多元醇樹脂成份(a)可以包括水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂。本文中所使用的名詞”聚胺甲酸酯樹脂”意謂包括至少含有一個胺甲酸乙酯基或尿素基的低聚物或聚合物的巨分子。

水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂包括了下列反應的產物：(A1)聚異氰酸酯成分；(A2)多元醇成分；以及(A3)含有離子官能基或潛在離子官能基之可與異氰酸酯反應的成分。本文中所使用的名詞”聚異氰酸酯”意謂至少包括兩個未反應異氰酸酯官能基的化合物。聚異氰酸酯包括二異氰酸酯和二異氰酸酯反應產物，舉例來說，胺甲酸乙酯基、尿素基、脲二酮(uretdione)基、脲酮亞胺(uretonimine)基、三聚異氰酸酯基、亞胺基喹二吡二酮基、喹二吡三酮基、碳二亞胺基、醯基脲基、縮二脲基以及/或脲甲酸酯基。

在各種非限制性具體實例中，聚異氰酸酯成份(A1)可包括單體有機二異氰酸酯，其以分子式 $R(NCO)_2$ 表示，其中 R 可以是有機基團。在各種非限制性具體實例中，R 代表具有 4 至 18 個碳原子的二價脂肪族烴基、具有 5 至 15 個碳原子的二價環脂肪族烴基、具有 7 至 15 個碳原子的二價芳香脂肪族烴基或者具有 6 至 15 個碳原子的二價芳香族烴基。

合適的單體二異氰酸酯包括像是：1,4-四亞甲基二異氰酸酯；1,6-六亞甲基二異氰酸酯；1-甲基-2,4(2,6)-

二異氰酸基環己烷；2,2,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯；2,4,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯；1,12-十二亞甲基二異氰酸酯；環己烷-1,3-二異氰酸酯；環己烷-1,4-二異氰酸酯；1-異氰酸基-2-異氰酸基甲基環戊烷；1-異氰酸基-3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基-環己烷(異佛酮二異氰酸酯)，雙-(4-異氰酸基環己基)-甲烷；1,3-和1,4-雙-(異氰酸基甲基)-環己烷；雙-(4-異氰酸基環己基)-甲烷；2,4'-二異氰酸基二環己基甲烷；雙-(4-異氰酸基-3-甲基-環己基)甲烷； $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-和/或-1,4-伸苯二甲基二異氰酸酯；1-異氰酸基-1-甲基-4(3)-異氰酸基甲基環己烷；2,4-和/或2,6-六氫伸甲苯基二異氰酸酯(2,6-hexahydro-toluylene diisocyanate)；1,3-和/或1,4-伸苯基二異氰酸酯；2,4-和/或2,6-甲苯二異氰酸酯；2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯；伸萘基-1,5-二異氰酸酯；可以是上述的異構體或者是組合。

在各種非限制性具體實例，聚異氰酸酯成分可包括單體異氰酸酯，其包括三個或更多的異氰酸酯基團，舉例來說像是4-異氰酸基甲基-1,8-八亞甲基二異氰酸酯。聚異氰酸酯成分可包括由光氣化苯胺/甲醛縮合物得到的聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯。聚異氰酸酯成分也可包括具有三個或更多的異氰酸酯基團的芳香族異氰酸酯，像是4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯。

聚異氰酸酯成分(A1)也包括二異氰酸酯的加成物

以及/或包括胺甲酸乙酯基、脲基、脲二酮基、脲酮亞胺基、三聚異氰酸酯基、亞胺基喹二吡二酮基團、喹二吡三酮基、碳化二亞胺基團、醯基脲基團、縮二脲基，和/或脲甲酸酯基之低聚物。舉例來說，聚異氰酸酯分子可以包括：

(1) 可以由如 DE-PS 2,616,416; EP-OS 3,765; EP-OS 10,589; EP-OS 47,452; 美國專利 No. 4,288,586; 以及美國專利 No. 4,324,879 所述製備含三聚異氰酸酯基的聚異氰酸酯，其併入本說明書作為參考文獻；

(2) 縮脲二酮二異氰酸酯在合適的催化劑存在下，可藉由低聚合化部分二異氰酸酯中的異氰酸酯基製備而得，其催化劑可以例如是三烷基磷催化劑，以及其可以選擇性地與其他異氰酸酯混合使用，特別是在(1)中所述之含有三聚異氰酸酯的二異氰酸酯。

(3) 根據本說明書中的參考文獻美國專利 3,124,605; 3,358,010; 3,644,490; 3,862,973; 3,906,126; 3,903,127; 4,051,165; 4,147,714; 以及 4,220,749 所述之方法，可以藉由使用共反應物，像是水、三級醇、一級和二級的單胺類、一級和/或二級二胺類而製備含縮二脲基的聚異氰酸酯；

(4) 根據本說明書中的參考文獻 DE-A 19611849 所述，可在含氟催化劑的存在下製備亞胺基喹二吡二酮以及選擇性地含三聚異氰酸酯基的聚異氰酸酯。

(5) 根據本說明書中的參考文獻 DE-PS 1,092,007;

U.S. 專利 3,152,162; 以及 DE-OS 2,504,400, DE-OS 2,537,685, 以及 DE-OS 2,552,350 所述, 可在碳化二亞胺化催化劑的存在下藉由低聚合二異氰酸酯製備含碳二亞胺基的聚異氰酸酯; 以及

(6) 含有喹二吡三酮基的聚異氰酸酯, 像是兩莫耳的二異氰酸酯以及一莫耳的二氧化碳的反應產物。

聚異氰酸酯成分(A1)包括二異氰酸酯的加成物及/或具有平均異氰酸酯基官能度為例如 2 至 6 或 2 至 4 的低聚物。聚異氰酸酯成分(A1)包括二異氰酸酯的加成物以及/或包括具有平均異氰酸酯(NCO)含量基於該成分為 5 重量% 至 30 重量%、10 重量%至 25 重量%或 15 重量%至 25 重量%的低聚物。

在各種非限制性具體實例中, 聚異氰酸酯成分(A1)可以是單體(環)脂肪族二異氰酸酯, 舉例來說像是選自由 1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI); 1-異氰酸基-3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己烷(異佛酮二異氰酸酯或 IPDI); 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷(H₁₂MDI); 1-甲基-2,4(2,6)-二異氰酸基環己烷; 上述的異構物; 以及上述任意的組合所組成的二異氰酸酯。舉例來說, 在各種非限制性具體實例中, H₁₂MDI 可用以製備包括水可稀釋的羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂的多元醇樹脂成分(a)。在各種非限制性具體實例中, 聚異氰酸酯成分(A1)包括 50 至 100 重量%的脂肪族二異氰酸酯以及 0 至 50 重量%的其他具有分子量在 140 至 1500 之間的脂肪族

聚異氰酸酯，像是二異氰酸酯的加成物以及/或低聚物。

在各種非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以包括具有末端和/或羥基側基的低聚或聚合化合物。聚醚多元醇成分(A2)的羥官能基可以與聚異氰酸酯成分(A1)的異氰酸酯官能基至少部分反應，而製備水可稀釋的羥基官能聚胺甲酸酯樹脂。多元醇具有平均羥基官能度為 1 至 5 之間或其中之任何次範圍，舉例來說 1 至 2、1.5 至 2.5、1.2 至 2.2 或 1.8 至 2.2。多元醇可具有平均分子量為 300 至 10000 之間或其中之任何次範圍，舉例來說 300 至 5000、1000 至 8000、1000 至 6000、2000 至 6000、500 至 3000 或 1000 至 3000。多元醇可以具有 OH 數為 25 至 350 mg KOH/g 固體。

在非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以包括一個或多個聚醚多元醇。本說明書中參考文獻美國專利 3,278,457; 3,427,256; 3,829,505; 4,472,560; 3,278,458; 3,427,334; 3,941,849; 4,721,818; 3,278,459; 3,427,335; 以及 4,355,188 中敘述用以製備聚醚多元醇的方法之實施例。在各種非限制性具體實例中，聚醚多元醇可以例如由合適的起始分子進行烷氧基化而製造之聚醚二醇。舉例來說，起始分子像是乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇以及/或 2-乙基己烷-二醇-1,3 可進行乙氧基化和/或丙氧基化而製備聚乙醚二醇 (polyethylene ether glycol)、聚丙醚二醇 (polypropylene ether glycol)、或上述之共聚物。可從

Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA, USA,購得以環氧丙烷（聚乙醚二醇）為主之 Acclaim®系列的聚醚多元醇，其可用以製備多元醇樹脂成分(a)，其包括水可稀釋羥基官能聚醚-聚甲胺酸酯樹脂。

另外，在各種非限制性具體實例中，替代或除聚醚多元醇成分(A2)以外可以使用聚醚多胺。舉例來說，可以使用技術領域中習知反應轉換上述聚醚多元醇的羥基為一級胺基，而得到聚醚多胺。

在非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以包括個聚酯多元醇。聚酯多元醇可使用已知的方式從脂肪族、環脂肪族或芳香族二羧酸或多羧酸或其酸酐（例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二甲酸、癸烷二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、四氫酞酸、六氫酞酸或1,2,4-苯三甲酸），也可以是從酸酐（像是鄰苯二甲酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐或琥珀酸酐或上述之混合物）以及二元醇像是乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基-環己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇或其混合物製備而得。當然，環脂肪族和/或芳香族二羥基化合物也適合作為二元醇用以製備聚酯多元醇。也可以使用相對應的多羧酸酸酐或相對應的低醇

多羧酸酯或其混合物代替自由多羧酸以用於製備聚酯。

聚酯多元醇可以自然地為內酯類的均聚物或共聚物，其較佳的是由內酯類或內酯混合物，像是丁內酯、 ϵ -己內酯和/或甲基 ϵ -己內酯與合適二官能基起始分子，如上述提及的低分子量二羥基醇的加成反應而獲得。較佳的是 ϵ -己內酯的聚合物。

在各種非限制性具體實例中，聚酯多元醇成分可以包括二元醇以及多元羧酸，其選擇性地也可以與上述之一元醇以及/或單羧酸的反應產物。聚酯多元醇可具有平均羥基官能度為 1 至 5，或任意於其中的次範圍，像是 1 至 2、1.5 至 2.5、1.2 至 2.2 或 1.8 至 2.2。聚酯多元醇的平均分子量為 300 至 10000 或任意於其中的次範圍，像是 300 至 5000、1000 至 8000、1000 至 6000、2000 至 6000、500 至 3000 或 1000 至 3000。聚酯多元醇具有 OH 數目為 25 至 350 mg KOH/g 固體。

在非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以包括聚碳酸酯多元醇。在各種非限制性具體實例中，聚碳酸酯多元醇(A2)可以包括多元醇與光氣的聚縮合反應產物或多元醇與碳酸二酯的聚縮合反應產物。合適的多元醇包括像是二醇，如 1,3-丙二醇；乙二醇；丙二醇；1,4-丙二醇；二乙二醇；三乙二醇；四乙二醇；1,4-丁二醇；1,6-己二醇；三亞甲基戊二醇；1,4-環己二醇；1,4-環己烷二甲醇；新戊二醇，1,8-辛二醇；以及其任何混合物。合適的多元醇也包括像是三官能或多官能羥基化合物像是甘油；三羥甲基丙烷；三羥甲基乙烷；己三醇異構體；新戊四醇；以及其任何混合物。三官能或多官能羥基化合物可用以製

備具支鏈結構的聚碳酸酯多元醇。聚碳酸酯多元醇具有平均羥基官能度為 1 至 5 或其中任意之次範圍，舉例來說，可以是 1 至 2、1.5 至 2.5、1.2 至 2.2 或 1.8 至 2.2。聚碳酸酯多元醇具有平均分子量為 300 至 10000 之間或其中任意之次範圍，舉例來說，可以是 300 至 5000、1000 至 8000、1000 至 6000、2000 至 6000、500 至 3000 或 1000 至 3000。聚碳酸酯多元醇可以具有 OH 數為 25 至 350 mg KOH/g 固體。

在非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以包括聚丙烯酸樹脂。如本文中所使用的名詞“聚丙烯酸樹脂”意謂包括烯系不飽和單體之殘基的低聚物或聚合物的巨分子。水可稀釋之羥基官能聚丙烯酸樹脂可包括含烯烴不飽和單體之殘基的低聚物或聚合物，其單體包含羥基；磺酸基和/或羧基；磺酸酯基和/或羧酸酯基團；或其他離子基或潛在離子基。

水可稀釋之羥基官能聚丙烯酸樹脂可藉由下述物質進行共聚合而得：(A2i) 烯系不飽和羥基官能單體；(A2ii) 包含離子基或潛在離子基的烯系不飽和單體；以及(A2iii)其他烯系不飽和單體。在各種非限制性具體實例中，在成分(A2ii)以潛在離子態(像是包括非離子性磺酸基或羧基)存在下，進行由分子(A2i)至(A2iii)之共聚合，其在共聚合後至少會部分轉變為離子態。

在各種非限制性具體實例中，烯系不飽和羥基官能單體(A2i)可包括像是丙烯酸或甲基丙烯酸之羥基烷基酯(如在羥基烷基自由基中包括 2 至 4 個碳原子)，如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、在(甲基)丙烯酸上加成環氧

丙烷而形成(甲基)丙烯酸羥基丙酯的異構物、(甲基)丙烯酸羥基丁酯的異構物;以及其任何之混合物。

在各種非限制性具體實例中,包含離子基或潛在離子基之烯系不飽和單體(A2ii)可包括例如羧基或磺酸基。合適的單體(A2ii)包括例如分子量為72至207的烯系不飽和單羧酸或二羧酸,像是丙烯酸;甲基丙烯酸;順丁烯二酸;衣康酸;以及其任意組合。合適的單體(A2ii)也包括例如含磺酸基的烯系不飽和化合物,像是2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸。也可使用任意的含離子基或潛在離子基的烯系不飽和單體混合物。

在各種非限制性具體實例中,其他烯系不飽和單體(A2iii)可包括像是烯系不飽和化合物,其不含離子基、潛在離子基或羥基。合適的單體(A2iii)包括例如在醇基中含1至18或1至8個碳原子的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,像是(甲基)丙烯酸甲酯;(甲基)丙烯酸乙酯;(甲基)丙烯酸異丙酯;(甲基)丙烯酸正丙酯;(甲基)丙烯酸正丁酯;(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸正十八酯;以及其之混合物。合適的單體(A2iii)也包括像是苯乙烯;烷基取代的苯乙烯;丙烯基苯;丙烯腈;甲基丙烯腈;乙酸乙烯酯;硬脂酸乙烯酯;環氧官能的共單體像是丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯;N-甲氧基甲基丙烯醯胺;甲基丙烯醯胺;以及其之混合物。

水可稀釋羥基官能聚丙烯酸樹脂包括由成分(A2i)至(A2iii)共聚合的產物,其可藉由下述聚合方法而得,像是總體聚合、溶液聚合、乳化聚合、懸浮聚合,其為使用自由基起始劑的技術。如本說明書的參考文獻中,

合適的製程像是在美國專利 5,331,039 所述。

烯系不飽和羥基官能單體(A2i)可使用足以得到預期的羥基數的量，像是 0.5 至 8 重量%的羥基含量或者 1 至 5 重量%的水可稀釋羥基官能聚丙烯酸樹脂。舉例來說，羥基官能單體(A2i)可使用 3 至 75 重量%或者 6 至 47 重量% (以(A2i)至(A2iii)的總重計算)的量。在各種非限制性具體實例中，羥基官能單體(A2iii)的量可經選擇以致使統計平均下所形成的聚丙烯酸共聚物於每個巨分子中包括至少兩個羥基。

在各種非限制性具體實例中，烯系不飽和單體(A2ii)可以包括離子基或潛在離子基，其可藉由共價鍵結至巨分子而至少部分賦予水可稀釋度(像是水相溶解度或者水相分散性)於水可稀釋羥基聚丙烯酸樹脂，提升巨分子的親水性。在有或沒有額外添加的乳化劑、分散劑、共溶劑以及相似物下，單體(A2ii)的使用量以及未反應的磺酸基或羧基的去質子化的程度應足夠製備穩定水相分散體或水相溶液。舉例來說，在各種非限制性具體實例中，單體(A2ii)的使用量可以是 0.3 至 30 重量%或 1 至 20 重量% (以(A2i)至(A2iii)的總重計算)。

與聚丙烯酸樹脂的分子量有關，其離子基或潛在離子基、以及/或任何乳化劑、共溶劑以及相似物的存在下，包含聚丙烯酸樹脂的水性系統可以是膠體分散體、分子溶液或上述兩者混合物。在具體實例中，所使用相對低量的單體(A2ii)、通常會形成水相分散體(膠體)，但在水相溶液中可包括小量的聚合物。較高含量的單體(A2ii)增加的樹脂量形成水相溶液(以及降低的樹脂量係於膠

體分散體中)。當單體(A2ii)的相對量增加時，會有更多的水可稀釋羥基官能聚丙烯酸樹脂可以溶解至水相溶液中。

水可稀釋羥基官能聚丙烯酸樹脂可具有重量平均分子量為 500 至 100000 或 1000 至 50000，其使用膠體滲透層析儀以聚苯乙烯作為標準品進行量測而得；其羥基數為 16.5 至 264 mg KOH/g 或者 33 至 165 mg KOH/g；以及酸值為 5 至 125 mg KOH/g (以任何酸性離子基或潛在離子基計算，其中 25%至 100%是以離子鹽形式存在)。水可稀釋羥基官能聚丙烯酸樹脂可以是水相溶液或者分散體的形式存在，其具有固含量為 5 重量% 至 90 重量%、10 重量% 至 60 重量%、10 重量% 至 50 重量%、20 重量% 至 45 重量%或 20 重量% 至 40 重量%；在 23°C 下黏度為 10 至 100000 mPa.s 或 100 至 10000 mPa.s；以及具有 pH 5 至 10 或 6 至 9。與聚丙烯酸樹脂的分子量有關，其離子基或潛在離子基的含量，以及/或任何乳化劑、共溶劑以及相似物的存在下，包括聚丙烯酸樹脂之水性系統可以是膠體分散體、分子溶液或兩者之混合物。在各種非限制性具體實例中，多元醇成分 A2 可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯以及聚丙烯酸樹脂以及/或其結合。

在各種非限制性具體實例中，異氰酸酯反應性成分(A3)包括離子基或潛在離子基，其藉由共價鍵結至大分子可至少部分賦予水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂水可稀釋度(像是水相溶解度或者水相分散性)中，提升巨分子的親水性。異氰酸酯反應性成分(A3)包括至

少一個離子基或潛在離子基，其本質上可以是陽離子或陰離子。異氰酸酯反應性成分(A3)也可以包括至少一個異氰酸酯反應性官能基，像是羥基以及/或胺基。異氰酸酯反應性成分(A3)的異氰酸酯反應性官能基以及多元醇成分(A2)的羥基官能基可以與聚異氰酸酯成分(A1)中的異氰酸酯官能基可至少部分反應而製備水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂。

陽離子和陰離子異氰酸酯反應性成分(A3)包括其包含像是銻基、銨基、磷基、羧酸鹽基、磺酸鹽基、膦酸鹽基、或相對應的非離子型酸基（即潛在的離子基）的化合物，其可藉由去質子化（即形成鹽類）而轉換成該等基團。

合適的異氰酸酯反應性成分(A3)包括像是單羥基羧酸；二羥基羧酸；單胺基羧酸；二胺基羧酸；單羥基磺酸；二-羥基磺酸；單-胺基磺酸；二-胺基磺酸；單-羥基膦酸；二-羥基膦酸；單-胺基膦酸；二-胺基膦酸；該等之離子鹽類；以及其任意組合。

合適的異氰酸酯反應性成分(A3)包括像是二羥甲基丙酸；二羥甲基丁酸；羥基三甲基乙酸；N-(2-胺基乙基)-β-丙胺酸；乙烯二胺-丙基-或丁基-磺酸；1,2-或 1,3-丙二胺-β-乙基磺酸；檸檬酸；羥乙酸；乳酸；2-胺基乙基胺基乙烷磺酸；甘胺酸，丙胺酸；牛磺酸；離胺酸；3,5-二胺基苯甲酸；異佛酮二異氰酸酯(IPDI)以及丙烯酸加成物（例如見歐洲專利號 916,647）以及其鹼金屬和/或銨鹽；亞硫酸氫鈉與丁-2-烯-1,4-二醇的加成物；聚醚磺酸鹽；和 2-丁烯二醇和 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物（例如見德

國專利號 2,446,440)。

同樣的，合適的異氰酸酯反應性成分(A3)包括像是其他 2,2-雙(羥甲基)烷烴羧酸，像是二羥甲基乙酸以及 2,2-二羥甲基戊酸。此外，合適的異氰酸酯反應性成分(A3)包括二羥基琥珀酸、丙烯酸和胺類的 Michael 加成物像是異佛酮二胺或六亞甲基二胺，或其酸之混合物，以及/或二羥甲基醇丙酸和/或羥基三甲基乙酸。更進一步地，合適的異氰酸酯反應性成分(A3)包括像是選擇性地含有醚基的磺酸二醇，如本說明書中參考文獻美國專利號 4,108,814 中所述之化合物。

在各種非限制性具體實例中，水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂包括成分(A1)、(A2)與具有羧基或羧酸鹽基、磺酸或磺酸鹽基、和/或銨基之異氰酸酯反應性成分(A3)的反應產物。異氰酸酯反應性成分(A3)可以藉由在異氰酸酯反應性基團與聚異氰酸酯成分(A1)上的異氰酸酯基之間進行胺甲酸乙酯化以及尿素化反應，而併入於水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂巨分子上。

在各種非限制性具體實例中，多元醇樹脂成分(a)包括水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂，其為下述之反應產物：

(A1) 20 重量%至 60 重量%的聚異氰酸酯成分，其包括 50 重量%至 100 重量%的脂肪族二異氰酸酯，像是 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷，以及 0 至 50 重量

%分子量為 140 至 1500 的其他脂肪族聚異氰酸酯；

(A2) 20 重量%至 60 重量%具有 OH 數為 25 至 350 mg KOH/g 固體的多元醇成分；

(A3) 2 重量%至 12 重量%具有異氰酸酯反應性官能基以及離子基或潛在離子基的離子或潛在離子成分；

(A4) 0 重量%至 12 重量%包括一個或兩個異氰酸酯反應性官能基以及側鏈或末端親水性聚醚鏈的非離子性親水性成分；

(A5) 0 重量%至 15 重量%具有 2 至 4 個羥基以及分子量在 62 至 250 之間的多元醇；

(A6) 0 重量%至 15 重量% 具有 2 至 4 個胺基以及分子量在 60 至 300 之間的(環)脂肪族多胺；

(A7) 0 重量%至 30 重量% 具有 2 至 4 個羥基以及胺基以及分子量在 61 至 300 之間的(環)脂肪族多胺/多元醇；

(A8) 0 重量%至 15 重量%的一個或多個穩定性成分，其可以是單官能或雙官能，用以異氰酸酯加成反應中以及具有 1 至 2 個醯肼基以及分子量在 74 至 300 之間。

在各種具體實例中，(A1)至(A8)的重量百分率加總至高為 100 %。多元醇樹脂成分包括成分(A1)-(A8)的反應產物，其包括胺甲酸乙酯官能基以及醚基，可溶解或分散於水中，以及其數量平均分子量為 500 至 100000

之間（以羥基含量以及羥基官能度計算而得），在各種具體實例中，為 1000 至 10000。該多元醇樹脂分子包括足夠的親水性官能基像是含有環氧乙烷單元以及羧酸基的聚醚鏈，以確保在水中多元醇樹脂成分的溶解度或分散性。如果多元醇樹脂成分內在水可稀釋性的親水性不足，可與額外的分散劑、乳化劑、界面活性劑、共溶劑以及相似物混合使用。

在各種非限制性具體實例中，聚異氰酸酯成分(A1)可以包括如上述之脂肪族二異氰酸酯或環脂肪族二異氰酸酯。舉例來說，成分(A1)可以是 HDI、IPDI、H₁₂MDI、1-甲基-2,4(2,6)-二異氰酸基環己烷以及其混合物。在各種非限制性具體實例中，聚異氰酸酯成分(A1)可以是 H₁₂MDI。

在各種非限制性具體實例中，多元醇成分(A2)可以是上述之聚醚多元醇。舉例來說，成分(A2)可以包括四氫呋喃、氧化苯乙烯、環氧丙烷、環氧乙烷、環氧丁烷、和/或表氯醇之聚合物或共聚物。在各種非限制性具體實例中，成分(A2)可以是聚環氧丙烷、選擇性的與環氧乙烷單體共聚，其可自起始分子製備，起始分子可以是水；乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；二乙二醇；1,4-丁二醇；1,6-己二醇；1,8-辛二醇；新戊二醇；2-甲基-1,3-丙二醇；雙-羥基甲基環己烷異構體；2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷；含有兩個 NH 鍵的胺類；三羥甲基醇丙烷；甘油；和乙二胺。在各種非限制性具體實例中，含有聚（環氧丙烷-

共-環氧乙烷)的成分(A2)可包含高達 10 重量%環氧乙烷單元。成分(A2)的數量平均分子量為 300 至 5000 或 500 至 3000(其由羥基含量以及羥基官能度計算而得)。

在各種非限制性具體實例中，異氰酸酯反應性成分(A3)可包含上述所提之異氰酸酯反應性分子。舉例來說，成分(A3)可包含含有至少一個羥基以及/或胺基的羧酸(或羧酸根)。在各種非限制性具體實例中，異氰酸酯反應性成分(A3)可包含含有兩個羥基、兩個胺基或一個羥基以及一個胺基的羧酸(或羧酸根)。這些羧酸可以是非離子性羧基形態或者是陰離子性羧酸根形態(即鹽類)。非離子性羧基為潛在離子基，當以鹼將酸去質子化得到之羧酸根基團為陰離子基而。舉例來說，在異氰酸酯與其他成分(如 A1、A2、以及 A4-A8)的加成反應中，羧酸可以呈非離子羧基形態，以及在所得反應產物(如水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂)溶解或分散於水中時，羧酸可以呈陰離子羧酸根形式。合適的胺基羧酸或羥基羧酸包括例如二羥甲基乙酸;2,2-二羥甲基丙酸;2,2-二羥甲基丁酸;2,2-二羥甲基-戊酸;二羥基丁二酸;羥基三甲基乙酸;和其任意組合。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A4)可包括非離子性親水性化合物，其包含了一個或兩個異氰酸酯反應性官能基，像是羥基或胺基。選擇性的成分(A4)可包含聚醚鏈。存在於選擇性的成分(A4)中的聚醚鏈至少 80 重量% 可為環氧乙烷單元。聚醚鏈中最多亦可存

在約 20 重量% 之環氧丙烷單元。合適的非離子性親水性化合物包含數量平均分子量為 350 至 5000 的單官能聚乙二醇單烷基醚(其由羥基含量以及羥基官能度計算而得)。例如本說明書中參考文獻 DE-A 2,651,506 所述，合適的成分(A4)也可以是單官能化合物，其具有一個異氰酸酯反應性官能基以及含有環氧乙烷單元之親水性鏈段。如本說明書中參考文獻 DE-A 2,551,094 所述，合適的成分(A4)也可以是二異氰酸酯以及/或含有兩個異氰酸酯反應性官能基之化合物，其也包含在側鏈具環氧乙烷單元之親水性鏈段。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A5)可以是化合物，其選自由乙二醇;丙二醇;1,4-丁二醇;1,6-己二醇;甘油;三羥甲基丙烷;三羥甲基乙烷;己三醇異構體;新戊四醇，以及其的任意組合所組成之群組。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A6)可包含選自由乙二胺;1,2-二胺基丙烷;1,3-二胺基丙烷;1,6-二胺基己烷;1,3-二胺基-2,2-二甲基丙烷;異佛酮二胺;1,3-二胺基己烷;1,4-二胺基己烷;4,4'-二胺基二環己基甲烷;2,4-二胺基-1-甲基環己烷;2,6-二胺基-1-甲基環己烷;4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基甲烷;1,4-雙-(2-胺基丙-2-基)環己烷;胼;醯胼;二胺和/或胼的混合物;以及它們的任意組合所組成群組之化合物。選擇性的成分(A6) 可以是較高官能的多胺，像是二伸乙基三胺;三伸乙基四胺;二伸丙基三胺;三伸丙基四胺;脂肪族

或環脂肪族二胺上的丙烯腈氫化加成產物(如六亞甲基伸丙基三胺;四亞甲基伸丙基三胺;異佛酮二伸丙基三胺;1,4-環己烷伸丙基三胺;1,3-環己烷伸丙基三胺);以及其之任意組合。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A7)可包括選自由乙醇胺;二乙醇胺;三乙醇胺;羥基乙基-乙二胺;和其的任意組合所組成群組之化合物。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A8)可包括選自由單官能以及/或雙官能的羧酸醯肼之成分，像是己二酸二醯肼;苯甲醯肼;對-羥基苯甲醯肼;對苯二甲醯肼異構體; N-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-N-胺基草醯胺(例如，Luchem HA-R100，Elf Atochem); 3-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)丙醯肼;2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苯基乙醯肼;或其任意組合。如說明書中參考文獻 EP-A 654,490 以及 EP-A 682,051 所述，其他合適的醯肼包括由環碳酸酯以及肼所製備之加成反應產物。實例包括 1 莫耳肼以及 1 莫耳碳酸丙烯酯、1 莫耳肼以及 2 莫耳碳酸丙烯酯的加成產物。在各種非限制性具體實例中，選擇性的成分(A8) 可以是己二酸二醯肼以及/或 N-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-N-胺基草醯胺。

反應物用量係經選擇以使成分(A2)至(A8)的異氰酸酯反應性官能基與成分(A1)的異氰酸酯官能基的當量比為 0.8:1 至 2:1，在其他具體實例中，可以是 0.95:1 至 1.5:1，以及在其他具體實例中可以是 0.95:1 至 1.2:1。

成分(A3)的離子基或潛在離子基(像是羧基或羧酸鹽基)、任何用以中和羧基的中和劑、以及用來製備溶液、分散體或相似物或者是水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂的水均不包含於此當量比的計算之中。

成分(A5)的用量可以是 0 至 75 重量%，或者是 0 至 70 重量%，以成分(A2)為基礎計算。成分(A4)之用量可使是 0 至 30 重量%，或者是 0 至 20 重量%的環氧乙烷單元併入存在於巨分子中末端或側鏈排列之聚醚鏈。

成分(A3)的用量以及併入成分(A3)的任何離子基或潛在離子基(例如，羧基/羧酸鹽基)的中和程度是可以計算的，以使每 100 g 固體的巨分子產物中存在 0.1 至 120 毫當量或 1 至 80 毫當量，只要離子基或潛在離子基的總量足以保證其樹脂可溶解或分散於水中。成分(A1)至(A8)的性質以及用量比例亦可計算的，以使所得之水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂以樹脂固體計包含至高達 15 重量%，或高達 10 重量%，或高達 5 重量%的未反應羥基。

水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂包括成分(A1)至(A3) 以及選擇性地(A4)至(A8)的反應產物，其可在一或多次反應階段所製備。對於異氰酸酯基為惰性之溶劑可使用，以使反應產物可在此類溶劑中得到溶液之形態。在這方面，“溶液”意謂一個真正的分子溶液和油包水乳化，例如可能發生在使用水相溶液形態的某些結

構性成分分子上。合適的溶劑例如包括丙酮、甲基乙基酮、N-甲基吡咯啉酮以及此等以及/或與其他溶劑之混合物。可使用溶劑用量足以提供至少在 10 重量%之由成分(A1)至(A8)所製備而得到反應產物的溶液。這些溶劑可以蒸餾除去以形成水相溶液或分散體、無溶劑，包含以成分(A1)至(A8)反應產物得到之水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂。

水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂可在催化劑的存在或不存在下製備而得。合適的催化劑係於聚胺甲酸酯化學之習知技藝熟知，且包括例如三級胺像是三乙胺、以及錫化合物像是辛酸錫(II)、氧化二丁錫(dibutyltin oxide)和二月桂酸二丁錫(dibutyltin dilaurate)。用以製備水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂之分散體或溶液的合適反應方法包括乳化劑/剪切力法、丙酮法、預聚物混合法、熔融乳化法、酮亞胺法、和自發的固體分散法(或由其衍生之方法)。在本說明書中參考文獻 *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4th Edition, Volume E20/Part 2, p. 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 中可找到所述之合適的方法。

用於讓潛在離子酸基(像是羧基或磺酸基)至少部分去質子化的鹼，其可以在將水加入之前、期間、或之後加入水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂中。合適的鹼包括例如氨;N-甲基嗎福啉;二甲基異丙醇胺;三乙胺;二甲基乙醇胺;甲基二乙醇胺;三乙醇胺;嗎福啉;三丙胺;乙醇

胺;三異丙醇胺;2-二乙基胺基-2-甲基-1-丙醇;氫氧化鈉;氫氧化鋰;氫氧化鉀;以及其任意組合。

用以形成水可稀釋羥基聚胺甲酸酯樹脂的溶液或分散體的水的量可經選擇，以使所得溶液或分散體的固含量為 5 重量%至 90 重量%、10 重量%至 60 重量%、10 重量%至 50 重量%、20 重量%至 45 重量%或 20 重量%至 40 重量%。一旦水已經加入了，任何共溶劑可適當地藉由蒸餾移除以及/或添加。

水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂的分子量(重量平均分子量，其使用聚苯乙烯作為標準品以膠體滲透層析儀量測)可為 500 至 100000、或 1000 至 50000;羥基數為 16.5 至 264 mg KOH/g 或 33 至 165 mg KOH/g;以及酸值為 5 至 125 mg KOH/g(以任何酸基離子基或潛在離子基計算，其中 25 %至 100 %是以離子鹽形式存在)。水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂可呈水相溶液以及/或分散體，其固含量為 20 重量%至 50 重量%;在 23°C 下的黏度可以是 10 至 100000 mPa.s 或 100 至 10000 mPa.s;以及 pH 為 5 至 10 或 6 至 9。與其聚胺甲酸酯樹脂的分子量有關、其離子基或潛在離子基的含量、以及/或乳化劑、共溶劑以及相似物的存在，包含聚胺甲酸酯樹脂之水性系統可以是膠體分散體、分子溶液或兩者之混合物。

如本說明書中參考文獻美國專利號 5,852,106 中所述，在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚

胺甲酸酯塗布組成物的多元醇樹脂成分(a) 可包含水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚胺甲酸酯塗布組成物的多元醇樹脂成分(a)包括水可稀釋羥基官能樹脂的混合物，像是聚醚-聚胺甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚丙烯酸樹脂或上述任意之組合。合適的水可稀釋羥基官能樹脂包括聚醚-聚胺甲酸酯樹脂、聚酯樹脂以及聚丙烯酸樹脂，其可以由 Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA, USA,所購得，其商標為 Bayhydrol®。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚胺甲酸酯塗布組成物中的氨基塑料樹脂成分(b)可選自由以脲為基底之水溶性樹脂以及以三聚氰胺為基底之水溶性樹脂所組成之群組。本文所用名詞”氨基塑料樹脂” 意謂其為基於脲-甲醛或三聚氰胺-甲醛縮合產物的樹脂。合適的氨基塑料樹脂可以由 Cytec Surface Specialties Inc., Smyrna, GA, USA,所購得，其商標為 Cymel®。氨基塑料樹脂包括官能基，像是烷氧基甲基團，其可以在高於環境溫度的溫度下與羥基反應。舉例來說，包含烷氧基甲基團之氨基塑料樹脂主要藉由在多元醇樹脂上的羥基以及氨基塑料樹脂上的烷氧基甲基之轉酯化反應可用以交聯以及固化多元醇樹脂。

如本文所用之名詞”固化” 意謂在液體組成物的狀態下如 ASTM D 5895- Standard Test Methods for

Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorder 所定義將組成物的施用膜至少能夠碰觸(set-to-touch)，此文獻也併入本說明書中作為參考。本文所用”固化(cure)”以及”固化(curing)”意謂使用的液體組成物由液態轉變固化態的過程。名詞”固化(cured)”、“固化(cure)”以及”固化(curing)”涵蓋組成物經由溶劑揮發以及組成物中成分的化學交聯的乾燥過程。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚胺甲酸酯塗布組成物中的氨基塑料樹脂成分(b)可包含以脛為基底之樹脂，其包括脛-甲醛縮合產物。合適的脛-甲醛縮合產物包括例如像是脛-甲醛縮合物，其可與含 1 至 20 個碳原子的一元醇非醚化、部分醚化、或全醚化。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚胺甲酸酯塗布組成物中的氨基塑料樹脂成分(b)可包含以三聚氰胺為基底之樹脂，其包括了三聚氰胺-甲醛縮合產物。合適的三聚氰胺-甲醛縮合產物包括例如像是三聚氰胺-甲醛縮合物，其可與含 1 至 20 個碳原子的單羥基醇非醚化、部分醚化、或全醚化。在各種非限制性具體實例中，氨基塑料樹脂成分(b)可以是單體、低聚物、或聚合的三聚氰胺-甲醛樹脂，像是甲基化三聚氰胺、乙基化三聚氰胺、丙基化三聚氰胺、丁基化三聚氰胺和混合烷基化三聚氰胺(如甲基化/丁基化三聚氰胺)。

在各種非限制性具體實例中，氨基塑料樹脂成分(b)可以是羥甲基、烷氧基甲基或兩者。烷氧基甲基的常見式為 $-\text{CH}_2\text{OR}^1$ ，其中 R^1 可以是具有1至20個碳原子的線性、環狀或分枝烷基鏈。在各種非限制性具體實例中，氨基塑料樹脂成分(b)可包括含有低聚、甲基化、和含高-亞胺基及低羥甲基含量的三聚氰胺-甲醛的縮合產物。舉例來說，氨基塑料樹脂成分(b)包括低聚甲基化三聚氰胺-甲醛縮合產物，其中包括亞胺基、甲氧基甲基、羥甲基。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露的水相聚胺甲酸酯塗布組成物中的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)可包括水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂。本文所用之名詞“聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂”意謂低聚或聚合的巨分子中，包含碳酸酯基和至少一個胺甲酸乙酯基或脲基。合適的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂包括脂肪族聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂於水之分散體，其可以由Bayer MaterialScience, LLC, Pittsburgh, PA, USA,購得，商標為Bayhydrol®。

水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂包括下述之反應產物：(A1') 聚異氰酸酯成分；(A2') 聚碳酸酯多元醇成分；以及 (A3') 包含離子基或潛在離子基的異氰酸酯基反應性成分。

在各種非限制性具體實例中，聚異氰酸酯成分(A1')可包括上述與水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂相關

的任何一或多個聚異氰酸酯成分(A1)。舉例來說，具異氰酸酯成分(A1')可包含至少 HDI、IPDI、H₁₂MDI、1-甲基-2,4(2,6)-二異氰酸基環己烷、以及/或該等含有三聚異氰酸酯基、脲二酮基、縮二脲基、和/或亞胺基嘓二吡二酮基的二異氰酸酯之加成物。

在各種非限制性具體實例中，聚碳酸酯多元醇成分(A2')可包括多元醇以及光氣的聚縮合反應產物或多元醇以及碳酸二酯的聚縮合反應產物。合適的多元醇包括例如 1,3-丙二醇；乙二醇；丙二醇；1,4-丙二醇；二乙二醇；三乙二醇；四乙二醇；1,4-丁二醇；1,6-己二醇；三亞甲基戊二醇；1,4-環己二醇；1,4-環己烷二甲醇；新戊二醇；1,8-辛二醇；以及其任意組合。合適的多元醇可以是三官能以及多官能羥基化合物，像是甘油；三羥甲基醇丙烷；三羥甲基乙烷；己三醇異構體；新戊四醇；以及其任意組合。三官能以及多官能羥基化合物可用以製備具有支鏈結構的聚碳酸酯多元醇。

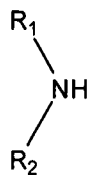
聚碳酸酯多元醇可含有平均羥基官能度為 1 至 5 或其中任意次範圍，像是 1 至 2、1.5 至 2.5、1.2 至 2.2、1.8 至 2.2。聚碳酸酯多元醇的平均分子量為 300 至 10000 或其中任意次範圍，像是 300 至 5000、1000 至 8000、1000 至 6000、2000 至 6000、500 至 6000、500 至 3000 或 1000 至 3000。聚碳酸酯多元醇的 OH 數為 25 至 350 mg KOH/g 固體。

在各種非限制性具體實例中，包含離子基或潛在離

子基之異氰酸酯反應性成分(A3')，其可包括上述與水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂相關的一個或多個成分(A3)。舉例來說，包括離子基或潛在離子基之異氰酸酯反應性分子，其可以包括至少一個二羥甲基丙酸；二羥甲基丁酸；和/或羥基三甲基乙酸。

在各種非限制性具體實例中，選擇性的異氰酸酯反應性成分(A4')可以包括例如鏈延伸劑以及/或鏈終止劑。鏈延伸以及/或鏈終止成分可以包含離子基或潛在離子基以及至少一個在加成反應中可與異氰酸酯基反應的基團。鏈延伸成分可包括亞甲基二胺(methylenediamine)；乙二胺；丙二胺；1,4-丁二胺；1,6-六亞甲基二胺；2-甲基-1,5-戊二胺（來自 DuPont 的 Dytek-A）；1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷（異佛酮二胺）；哌啶；1,4-二胺基環己烷；雙（4-胺基環己基）甲烷；己二酸二醯肼；氧化烯二胺；二丙胺二甘醇(dipropylamine diethyleneglycol)；N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸（或其鹽類）；N-(2-胺基乙基)-2-胺基丙酸（或其鹽類）；以及其任意組合。

鏈終止分子的實例包括具有如下述結構式化合物：



其中， R_1 可以是氫原子或烷基，選擇性地具有羥基端，以及 R_2 可以是烷基，選擇性地具有羥基端。合適的鏈終止化合物包括例如單氨以及單醇化合物。舉例來說像是(但不以此為限制)甲胺；乙胺；丙胺；丁胺；辛胺；月桂胺；硬脂胺；異壬氧基丙胺；二甲胺；二乙胺；二丙胺；二丁胺；N-甲基胺基丙胺；二乙基(甲基)胺基丙胺；嗎福啉；哌啶；二乙醇胺；以及其任意組合。合適者亦可為鏈終止醇類，諸如 C_1 - C_{10} 或更高的醇類，包括甲醇、丁醇、己醇、2-乙基己醇、異癸醇、和相似物、以及其混合物，以及胺基醇，像是胺基甲基丙醇 (AMP)。

水可稀釋聚碳酸酯聚胺甲酸酯樹脂是由使用丙酮法或其修飾使成分(A1')至(A4')反應所製備而得。例如本說明書中參考文獻 *Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl*, 4th Edition, Volume E20/Part 2, p. 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, 可找到合適的方法。

非限制性實施例的丙酮法如下所述。在第一階段，含有未反應異氰酸基的加成物是由聚異氰酸酯成分(A1')、聚碳酸酯多元醇成分(A2')以及含有離子官能基或潛在官能基之異氰酸-反應性成分(A3')所合成而得。在第二階段中，該加成物溶解在有機的、至少部分是與水混溶的溶劑中，其不含有異氰酸酯反應性官能基。合適的溶劑包括丙酮；甲基乙基酮 (MEK)；2-丁酮；四氫

呋喃；戴奧辛；及其任意組合。在第三階段，未反應的含異氰酸酯之加成物溶液與胺基官能鏈延伸劑以及/或鏈終止劑的混合物反應。胺基官能鏈延伸劑可以包含磺酸基或羧基（可以是非離子性酸形式或離子性鹽類形式）。在第四階段，水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂產物藉由將水加至有機溶劑中或者將有機溶劑加至水中，分散而形成細緻粒子分散體形式。在第五階段，有機溶劑可部分或全部經由蒸餾移除，選擇性可以在減壓的環境下進行。

水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的特徵可為玻璃轉化溫度為 -60°C 與 0°C 之間，像中 -40°C 與 -20°C 之間。水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的分散體的黏度於 25°C 為低於 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 或低於 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，例如在 50 至 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 或 50 至 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的數量平均分子量為 500 至 6000 之間。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可藉由多元醇樹脂成分(a)；氨基塑料樹脂成分(b)以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)進行摻合配製而得。多元醇樹脂成分(a)以及氨基塑料樹脂成分(b)使用量可使氨基塑料樹脂的成分(b)的烷氧基甲基與多元醇樹脂(a)的羥基之當量比至少為 $0.05:1$ ，比如從 $0.05:1$ 至 $20:1$ 。

在各種非限制具體實例中，聚碳酸酯-聚胺甲酸酯

樹脂成分(c)是非官能的。如本文所使用與本文中所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物中的化學成分相關之名詞”非官能的”，意謂實質地缺乏與多元醇樹脂成分(a)和氨基塑料樹脂成分(b)之化學反應性。舉例來說，非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)不會與塗布組成物的成分(a)以及/或(b)在熱固化期間進行化學反應。以這種方式，非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)為實質地沒有未反應的異氰酸酯基、未反應的羥基、異氰酸酯反應性官能基、羥基反應性官能基以及其他可與多元醇樹脂成分(a)以及氨基塑料樹脂成分(b)所包含任何官能基反應的其他官能基。

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可藉由將水可稀釋多元醇樹脂成分(a)、水可稀釋氨基塑料樹脂(b)以及水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)摻合而得。這些成分可以在水相分散體中、水相溶液中或水相分散體以及水相溶液的結合中進行摻合，選擇性可以添加乳化劑、分散劑、界面活性劑、共溶劑以及/或相似物。舉例來說，水可稀釋多元醇樹脂成分(a)、水可稀釋氨基塑料樹脂成分(b)以及水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)可以各自的水相分散體、水相溶液以及/或分散體/溶液在與水混溶的溶劑中提供，其可結合在一起以創造成分(a), (b), 以及 (c)的水相混合物。也可能是在無水形式下結合成分(a), (b), 以及/或(c)，或者在非水相與水混溶溶劑中以溶液/分散

體提供，接著於水中分散成分(a)，(b)，以及 (c)的混合物。

單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物包括多元醇樹脂成分(a)；氨基塑料樹脂成分(b)；以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)，其特徵在於混合粘結劑，其中在固化以交聯此樹脂時，成分(a)和(b)相互反應，但成分(c)對於成分(a)和(b)而言為非官能的(即非反應性)，因此創造出與含有成分(a)和(b) 的反應產物之交聯聚合物網絡相互交錯之非交聯聚合物網絡。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可包含 1 重量%至 99 重量%的水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂以及水可稀釋氨基塑料樹脂固體，較佳的是 60 重量%至 90 重量%，最佳的是 70 重量%至 80 重量%；以及可包含 99 重量%至 1 重量%的水可稀釋非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂固體，較佳的是 40 重量%至 10 重量%，最佳的是 30 重量%至 20 重量%；

在各種非限制具體實例中，多元醇樹脂成分(a)固體含量相較於氨基塑料樹脂成分(b)的重量比例可為 40:60 至 99:1。在各種非限制具體實例中，多元醇樹脂成分(a)固體含量相較於氨基塑料樹脂成分(b)的重量比例為 60:40 至 85:15。

在各種非限制具體實例中，含有多元醇樹脂成份(a)；氨基塑料樹脂成分(b)；以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯

樹脂成分(c)之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其可包括選擇性的成分，例如額外的基於聚多元醇的水可稀釋樹脂成分。額外的基於聚多元醇水可稀釋樹脂成分，可包括例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚環氧化物多元醇、聚內酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、以及其任意組合。額外的水可稀釋樹脂成分可在水相溶液以及/或水相分散體與成分(a)、(b)和(c)預混合配製而得。

在各種非限制具體實例中，含有多元醇樹脂成份(a)；氨基塑料樹脂成分(b)；以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)的單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其可藉由技術領域中熟悉技術者所習知之任何合適的技術方法使其乾燥固化以及/或熱固化，例如空氣乾燥、暴露於熱中加速乾燥以及暴露在熱中熱固化。舉例來說，在各種非限制具體實例中，含有多元醇樹脂成份(a)；氨基塑料樹脂成分(b)；以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)的單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其可以藉由暴露在溫度 100°C 至 250°C 經過 15 分鐘至 60 分鐘進行熱固化。固化此系統所需之能量可以來自技術領域中熟悉技藝者所習知之任何來源，包括(但不限於)傳統的對流烘箱、紅外熱源、微波、電子束、或其組合。

本文所揭露之單一成分熱固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可製備固化塗布膜，其展示了微硬度值不高於

100 N/mm² (馬式(Martens)/通用(Universal) 硬度)。在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可製備固化塗布膜，其展示了微硬度值不高於 80 N/mm²、75 N/mm²、65 N/mm²、55 N/mm²、50 N/mm²、45 N/mm²、35 N/mm²、25 N/mm²、20 N/mm² 或 5 N/mm²。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可製備固化塗布膜，其展示了衝擊強度至少(或大於)可達 60 in-lbs(直接以及/或反向，以 ASTM D2794 - 93 (2010):*Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)*進行量測，其已納入本說明書參考文獻)。在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可製備固化塗布膜，其展示了衝擊強度至少可達 120 in-lbs、140 in-lbs 或 160 in-lbs。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物亦可包含矽烷官能黏著促進劑，像是本發明書中參考文獻美國專利號 6,403,175 中所述之黏著促進劑。合適的黏著促進劑包括 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷；3-胺基丙基三乙氧基矽烷；3-胺基丙基矽烷水解產物；3-縮水甘油基氧基丙基三乙氧基矽烷；以及其任意組合。

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯

塗布組成物可使用任何合適方法施用至基材上，像是噴塗；刀塗；簾式塗佈；真空塗佈；輥軋；澆注；浸漬；旋轉塗佈；塗刷；刷塗；噴射；網版印刷；凹版印刷；柔版印刷或平版印刷。合適的基材包括像是玻璃；木材；金屬；紙；皮革；紡織品；毛毯；混凝土；磚石；陶瓷；石頭；和塑料，像是 ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, 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 的模製物和薄膜(根據 DIN 7728T1 之縮寫)。本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可施用於包含上述材料的結合之基材。本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可以在其他塗布前當作底塗布或外塗布(overcoatings)。本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可以例如施用至暫時性基材支撐物、部分或全部乾燥以及/或固化，以及自基材支撐物上脫離而製備自由的薄膜。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物特別適合用於玻璃基材，像是平板玻璃、玻璃面板和玻璃容器、如玻璃廣口瓶或玻璃瓶。再者，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可提供耐磨擦性以及耐久性，舉例來說在玻璃容器的灌裝作業會是優點。包含

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物的玻璃基材其特徵是具有良好的手感。本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物在有或沒有熱端噴塗下、有或沒有冷端噴塗下或其兩者均可施用至玻璃基材上；以及至有或沒有矽烷預處理的玻璃基材。

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可提供設計自由度以製造在玻璃基材的透明、著色、高光澤、無光、磨砂外觀。可以配製至本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物中之合適代表性顏料包括例如金紅石和銳鈦礦二氧化鈦、黃色和紅色氧化鐵、綠色和藍色的銅酞青、炭黑、浮型(leafing)和非浮型(nonleafing)鋁、硫酸鋇、碳酸鈣、矽酸鈉、矽酸鎂、氧化鋅、氧化銻、二-芳基化物黃(di-arylide yellow)、單芳基化物黃(monoarylide yellow)、鎳芳基化物黃、苯并咪唑酮橙、萘酚紅、喹吡啶酮紅、珠光顏料(例如，雲母片晶)、青銅片晶、鎳片晶、不銹鋼片晶、微粉化的消光劑(例如，亞甲基二胺基 - 甲基醚聚縮物)，和其任意組合。

本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可以用在標籤上(如感壓標籤、UV-活化標籤、熱轉移標籤以及相似物)或在已先施用於玻璃基材上之裝飾有機以及/或非有機塗布上。可以與本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物

一同使用的合適的裝飾有機塗布，舉例來說，包括像是 EcoBrite Organic Ink (PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA, USA) 以及 SpecTruLite (Ferro Corporation, Cleveland, OH, USA)。

在施用本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物之前，於玻璃基材會先進行底漆處理。底漆處理可以是任何的塗布，其可提供潤滑以在製造時間以及施用此塗布的時間保護玻璃基材以及/或改善塗布與玻璃基材之間的黏著效果。底漆處理可以包括熱端噴塗和冷端噴塗。玻璃基材可能不會有熱端噴塗，以使在基材大致已冷卻後再施用包括冷端噴塗的底漆處理。底漆處理可包括冷端噴塗，冷端噴塗包括稀釋的矽烷組成物或矽烷組成物以及表面處理組成物之混合物。任何適合當作底漆使用於玻璃基材上之矽烷組成物可使用於底漆塗布，非限制性實例包括單烷氧基矽烷、二烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷和四烷氧基矽烷。

表面處理的組成物包括聚乙烯組成物、硬脂酸組成物或其混合物，其中在施應用進一步的塗佈於玻璃基材上之前不需要移除。硬脂酸組成物包括硬脂酸(十八烷酸)的鹽類以及酯類，像是 T75 硬脂酸塗布(Tegoglas, Arkema, Philadelphia, PA, USA)。底漆塗布可呈水相溶液、分散體或乳化液形式。舉例來說，表面處理組成物可包括聚乙烯乳化物，像是 Duracote, Sun Chemical。底漆處理也包括額外組成物以改善後續應用塗布，非限制

性實例為介面活性劑以及潤滑劑。

在各種非限制具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物的功能可以是底漆塗布以及面塗佈，提供足夠的潤滑性、抗磨擦性以及玻璃容器中線加工的韌度。

非限制性以及非耗盡的實施例，其將進一步敘述各種非限制性以及非耗盡性的具體實例，而不限制本說明書中具體實例所述之範圍。在接下來實施例中，除非另為指明，所有份以及百分比均以重量表示。

【實施方式】

含有多元醇樹脂、氨基塑料樹脂以及聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物如下所製備。羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂的水相分散體如美國專利號 5,852,106 中的實施例 1 進行製備，其已併入本說明書為參考文獻。羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂的水相分散體與 Cymel® 327 (Cytec Surface Specialties Inc., Smyrna, GA, USA) 以及 Bayhydrol® XP 2637 (Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA USA) 進行混合。Cymel® 327 是甲基化高亞胺基三聚氰胺樹脂，其在異丁醇中的固含量為 88-92 %。Bayhydrol® XP 2637 是脂肪族聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的陰離子水相分散體，其在水中的固含量為 38-42 %，其中沒有其他共溶劑。

二丙二醇， γ -巰基丙基三甲氧基矽烷(Silquest® A-189, Momentive Performance Materials, Albany, NY, USA)以及 3-胺基丙基-三乙氧基矽烷(Dynasylan® AMEO, Evonik Corporation, Parsippany, NJ, USA)進行連續攪拌加入此羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂、氨基塑料樹脂以及聚碳酸酯-聚胺甲酸樹脂之水相混合物。所形成的混合物使用機械混合機進行攪拌直到得到均勻混合物。均勻混合物使用前進行除氣和保存至隔夜。根據列於表 1 以及 2 中的配方製備混合物(重量份，也包括溶劑重量)。

表 1

配方									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
聚醚-聚胺甲酸酯樹脂 分散體	97.7	94.8	92.3	90.5	87.2	74.8	60.5	83.1	73.8
氨基塑料樹脂	0.3	3.2	5.7	7.5	10.8	23.2	37.5	5.2	4.6
聚碳酸酯-聚胺甲酸樹 脂分散體	0	0	0	0	0	0	0	9.8	19.6
二丙二醇	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
γ - 巰基丙基三甲氧基 矽烷	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

3- 胺基丙基 - 三乙 氧基矽烷	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘劑樹脂成分重量比率									
聚醚-聚胺甲酸酯樹脂 /氨基塑料樹脂 (wt/wt 固體)	99/1	92/8	86/14	82/18	76/24	56/44	39/61	86/14	86/14
塗布性質									
直接衝擊 (in-lbs)	160	160	160	160	160	80	40	160	160
反向衝擊 (in-lbs)	160	160	160	160	60	20	20	160	160
微硬度 (N/mm ²)	23	55	82	91	104	134	160	66	53
刻劃粘著	通 過	通 過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過

表 2

配方 (承上)									
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
聚醚-聚胺甲酸酯樹脂 分散體	64.6	55.4	73.3	69.2	67.9	65.4	60.77	56.1	45.4
氨基塑料樹脂	4.0	3.4	0.2	4.3	5.6	8.1	12.73	17.4	28.2
聚碳酸酯-聚胺甲酸樹 脂分散體	29.4	39.2	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5

二丙二醇	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
γ - 巰基丙基三甲氧基 矽烷	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3 - 胺基丙基 - 三乙 氧基矽烷	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘劑樹脂分子重量比率(承上)									
聚醚-聚胺甲酸酯樹脂/ 氨基塑料樹脂 (wt/wt 固體)	86/14	86/14	99/1	86/14	82/18	76/24	65/35	56/44	39/61
塗布性質(承上)									
直接衝擊 (in-lbs)	160	160	160	160	160	160	160	160	160
反向衝擊 (in-lbs)	160	160	160	160	160	160	160	160	160
微硬度 (N/mm ²)	44	34	<20	<20	<20	23	36	80	96
刻劃粘著	通過	通過	通 過	通過	通過	通過	通過	通過	通過

單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物進行耐衝擊、微硬度以及黏著度的測試。塗布的耐衝擊測試是在 Bonderite B1000 冷軋鋼板上使用號碼 50 的繞線棒進行測試。塗布的微硬度測試是在玻璃盤上使用 Eppendorf 移液器(80 微升)以及使用移液管使其散佈在盤上進行測試。塗布的黏著測試是在 4*4 英吋的玻璃

Taber 板的空氣端上使用號碼 50 的繞線棒進行測試。

所使用的塗布在烘箱中以 120°C 下固化 30 分鐘。施用至玻璃磁盤上的用於硬度測試之塗佈於烘箱固化前在乾燥空氣中在環境條件下擺放約 120 分鐘。所有測試至少要在施用之塗布以及基材從烘箱移除後的 24 小時後進行。多個塗布配方的測試在不同固化條件下重複進行測試，包括在烘箱溫度 150°C 固化 25 分鐘、在烘箱溫度 170°C 固化 20 分鐘、在烘箱溫度 170°C 固化 30 分鐘、在烘箱溫度 200°C 固化 15 分鐘以及在烘箱溫度 200°C 固化 30 分鐘。在所有情況下，固化條件並不影響固化塗布的測試性質，但固化塗布隨著溫度的增加以及時間對於溫度的影響而逐漸變黃。在鋼板上的固化塗布薄膜厚度是使用 Fischerscope MMS 儀器，根據 ASTM D1186-93: *Standard Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a Ferrous Base* 進行量測，其已併入本說明書中作為參考文獻。薄膜厚度的範圍是 0.5 至 0.75 mils。

耐衝擊測試是根據 ASTM D2794 - 93 (2010): *Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)* 進行測試，其已併入本說明書中作為參考文獻。微硬度(馬式/通用硬度)測試是在 Fischerscope H100C 儀器上進行進行。黏著測試是根據 ASTM D4060-95: *Standard Test Method*

for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser 進行，其已併入本說明書中作為參考文獻。刻劃黏著測試是在玻璃 Taber 板上進行。使用美工刀進行兩個 1 英吋長彼此呈對角線刻劃以及以目視檢查在玻璃上之薄膜黏著。如果沒有膜從基材上被拉起，此塗布則標示為”通過”。

耐衝擊測試、微硬度測試以及刻劃黏著測試的結果顯示於表 1 以及表 2。配方 A 至 G 顯示當氨基塑料樹脂含量增加時，其塗布的微硬度增加，其中認為是增加交聯密度之結果。增加氨基塑料樹脂的含量也與衝擊強度的降低、韌度的降低以及柔軟性的降低是相關的。

加入非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂可提升可撓性、以及塗布的韌度，如降低微硬度以及增加直接以及/或反向衝擊強度所示。再者，加入非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂並不會對黏著產生負面效應。舉例來說，配方 O、Q 以及 R 以及配方 E、F 以及 G 中分別具有羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂對氨基塑料樹脂之相同的重量比率。比較配方 O 以及配方 E(兩者均具有 76/24 重量比率)，其顯示加入非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂至配方 O 中會降低其硬度以及增加或維持其衝擊強度。同樣的，比較配方 Q 以及配方 F，及比較配方 R 以及配方 G，其顯示加入非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂至配方 Q 以及 R 中，會降低其硬度以及增加其衝擊強度。

再者，配方 C, H, I, J, K, 以及 M 中的羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂對於氨基塑料樹脂均具有相同重量比率。配方 C 是沒有添加非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂，以及配方 H, I, M, J 以及 K 是逐漸增加其非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的含量。比較配方 C 與配方 H, I, M, J 以及 K，其結果顯示當增加非官能的聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂的含量，會降低其硬度，同時維持高衝擊強度以及韌度以及良好的基材黏著性。

如上述實施例所述，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物顯示當沒有阻斷劑和包括氨基塑料樹脂組成時，其具有低硬度、高耐衝擊性、高韌度、高耐磨損性、於玻璃基材上之良好黏著性。這些結果是顯著以及不可預期的，因為一般而言，當使用氨基塑料樹脂以交聯多元醇樹脂時，會產生相對硬的固化塗布膜。因此，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物促進氨基塑料樹脂的使用而不會得到非預期塗布性質，像是增加脆性、降低耐衝擊性以及韌度。因此，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物對於基材有特別的優點，像是玻璃材料，其在基材上，可以容易地顯示於相對堅硬且脆的塗布薄膜之機械表面損傷。

在各種非限制性具體實例中，本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可用在塗布玻璃容器，像是玻璃瓶以及玻璃廣口瓶。藉由本文所揭露

之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物所展現之改善塗布之性質(例如低硬度、高耐衝擊性、高韌度、對於玻璃基材有良好黏著性)當容器以機器之線操作和經歷其線壓力下，容器可能會經歷顯著的劃傷和/或擦傷，對於玻璃容器生產操作是具有特別優點。本文所揭露之單一成分熱可固化水相聚胺甲酸酯塗布組成物可提供表面塗佈，其中能夠承受和吸收線操作過程中的衝擊壓力，使其降至最小或零的表面劃傷或擦傷。

本說明書在各種非限制性以及非耗盡性具體實例下以參考文獻進行撰寫。然而，在本技術領域的通常技術人員於本說明書的範圍之內進行各種替換、修改、或可以由任何所公開的實施例(或其部分)的組合的人將可確認。因此，可以設想並理解的是，本說明書中支持本文沒有明確闡述之本發明的附加具體實例。這樣的具體實例，可以藉由像是組合、修改或重組的任何在本說明書中描述之各種非限制性實施例所公開的步驟、成分、元件、特徵、態樣、特徵、限制、和類似者而獲得。在這種方式下，申請人有權在申請過程中修正以增加如在本說明書中不同描述之新的特徵，且符合 35 U.S.C. § 112, 第一項, 以及 35 U.S.C. § 132(a)。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其包括：
 - (a) 水可稀釋羥基官能聚胺甲酸酯樹脂，包含下述之反應產物：
 - (A1) 包括 50 至 100 重量%脂肪族二異氰酸酯的聚異氰酸酯；
 - (A2) 具有 OH 數為 25 至 350 mg KOH/g 固體的多元醇；以及
 - (A3) 包括離子基或潛在離子基的異氰酸酯反應性成分；
 - (b) 水可稀釋氨基塑料樹脂；以及
 - (c) 水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂，
其中該聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂為非官能的。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該羥基官能聚胺甲酸酯樹脂成分(a)包括下述之反應產物：
 - (A1) 20 重量%至 60 重量%的聚異氰酸酯成分，其包括 50 重量%至 100 重量%的 4,4' - 二異氰酸基二環己基甲烷以及 0 至 50 重量%分子量為 140 至 1500 的其他脂肪族的聚異氰酸酯；
 - (A2) 20 重量%至 60 重量% 具有 OH 數為為 25 至 350 mg KOH/g 固體的聚醚多元醇成分；
 - (A3) 2 重量%至 12 重量%包含異氰酸酯反應性官能基以及離子基或潛在離子基的陰離子或潛在陰離

子成分；

- (A4) 0 重量%至 12 重量%包括一個或兩個異氰酸酯反應性官能基以及側鏈或末端親水性聚醚鏈的非離子性親水性分子；
- (A5) 0 重量%至 15 重量%包括 2 至 4 個羥基以及分子量為 62 至 250 的多元醇；
- (A6) 0 重量%至 15 重量%包括 2 至 4 個羥基以及分子量為 60 至 300 的(環)脂肪族多胺；
- (A7) 0 重量%至 30 重量%包括總共 2 至 4 個羥基以及胺基以及分子量為 61 至 300 的(環)脂肪族聚胺/多元醇；以及
- (A8) 0 重量%至 15 重量%一個或多個穩定性成分，其中對加成反應為單官能或雙官能的以及具有 1 至 2 個醯肼基以及分子量為 74 至 300。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該胺基塑料樹脂成分(b)包括三聚氰胺-甲醛縮合產物。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該胺基塑料樹脂成分(b)包括低聚合的甲基化三聚氰胺-甲醛縮合產物，其包括亞胺基、甲氧基甲基以及羥甲基。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中成分(b)的羥甲基以及甲氧基甲基與成分(a)的羥基之當量比至少為 0.05:1。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)包括聚碳酸酯多元醇與聚異氰酸酯的反應產物，該聚異氰酸酯選自由 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷、異佛酮二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、和 -甲基-2,4(2,6)-二異氰酸基環己烷所組成之群組。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該聚碳酸酯多元醇具有數量平均分子量為 500 至 6000 之間。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)的特徵在於玻璃轉化溫度在 -60°C 至 0°C 。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂成分(c)的特徵在於在 25°C 下的黏度低於 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，其中水相分散體的固體為 38% 至 42%。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其包括：
以固體計 99 重量% 至 1 重量%水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂以及水可稀釋氨基塑料樹脂；以及
以固體計 1 重量% 至 99 重量%水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂，其中總重為 100 重量%。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其包括：
以固體計 60 重量% 至 90 重量%水可稀釋羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂；水可稀釋氨基塑料樹脂；以及
以固體計 40 重量% 至 10 重量%水可稀釋聚碳酸酯-聚胺甲酸酯樹脂，
其中總重為 100 重量%。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂相對於氨基塑料樹脂之重量比率以固體計為 40:60 至 99:1。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之水相聚胺甲酸酯塗布

組成物，其中該羥基官能聚醚-聚胺甲酸酯樹脂相對於氨基塑料樹脂之重量比率以固體計為 40:60 至 85:15。

14. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其進一步包括矽烷官能黏著促進劑。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其中該黏著促進劑可選自由 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷；3-胺基丙基三乙氧基矽烷；3-胺基丙基矽烷水解產物；3-縮水甘油基氧基丙基三乙氧基矽烷；以及其任意組合所組成之群組。
16. 根據申請專利範圍第 1 項之水相聚胺甲酸酯塗布組成物，其進一步包括額外的多元醇樹脂，其選自水可分散羥基官能聚酯樹脂、水可分散羥基官能聚丙烯酸樹脂、水可分散羥基官能聚碳酸酯樹脂以及/或其任意組合所組成之群組。
17. 一種基材，其以申請專利範圍第 1 項之塗布組成物至少部分塗佈。
18. 一種玻璃基材，其以申請專利範圍第 1 項之塗布組成物進行至少部分塗佈。

19. 一種玻璃容器，其以申請專利範圍第 1 項之塗布組成物進行至少部分塗佈。

201317308

八、圖式：無