



(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 I588318 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：101138163

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : *D06N3/18 (2006.01)* *D06N3/02 (2006.01)*
D06N3/14 (2006.01) *D06M13/332 (2006.01)*
D06M15/05 (2006.01) *D06M15/564 (2006.01)*

(30)優先權：2011/10/18 世界智慧財產權組織 PCT/CN2011/001733

(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：伊爾尼區 羅爾夫 IRNICH, ROLF (DE)；趙學輝 ZHAO, XUEHUI (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

CN	101568682A	EP	0707610B1
US	7306825B2	WO	2008/000622A2

審查人員：張玉台

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

經塗佈之織物、其製造方法與元素週期表第五族之一或多種元素之用途

COATED TEXTILE, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF ORGANIC ONIUM
SALTS OF ONE OR MORE ELEMENTS OF THE FIFTH MAIN GROUP OF THE PERIODIC TABLE
OF THE ELEMENTS

(57)摘要

一種經塗佈之織物的製造方法，至少包含下列步驟：a)使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液 A 接觸；b)使織物基材與包含至少一聚合物的水性分散液 B 接觸，該聚合物係選自由聚胺酯、聚丙烯酸酯與聚丁二烯所構成的族群；及 c)將該聚胺酯沈澱至該織物基材之中或之上。該分散液 A 的該鹽為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎔鹽。本發明更關於可藉由根據本發明之方法所獲得之經塗佈之織物及關於元素週期表第五族之一或多種元素之有機鎔鹽用以製造經塗佈之織物的用途。

A process for the production of coated textiles comprises at least the steps of a) bringing a textile substrate into contact with an aqueous dispersion A comprising at least one salt and at least one modified cellulose, b) bringing a textile substrate into contact with an aqueous dispersion B comprising at least one polymer selected from the group consisting of polyurethane, polyacrylate and polybutadiene and c) precipitation of the polyurethane in or on the textile substrate. The salt of dispersion A is an organic onium salt of one or more elements of the fifth main group of the periodic table of the elements. The invention further relates to a coated textile obtainable by a process according to the invention and to the use of organic onium salts of one or more elements of the fifth main group of the periodic table of the elements for the production of coated textiles.

發明摘要

※ 申請案號：101138163

D06N 3/8, 3/62, 3/14

※ 申請日：101.10.17

※ IPC 分類：D06M 13/332, 15/05, 15/564

【發明名稱】(中文/英文)

經塗佈之織物、其製造方法與元素週期表第五族之一或多種元素之用途
COATED TEXTILE, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF
AND USE OF ORGANIC ONIUM SALTS OF ONE OR MORE
ELEMENTS OF THE FIFTH MAIN GROUP OF THE PERIODIC TABLE
OF THE ELEMENTS

【中文】

一種經塗佈之織物的製造方法，至少包含下列步驟： a) 使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液 A 接觸；b) 使織物基材與包含至少一聚合物的水性分散液 B 接觸，該聚合物係選自由聚胺酯、聚丙烯酸酯與聚丁二烯所構成的族群；及 c) 將該聚胺酯沈澱至該織物基材之中或之上。該分散液 A 的該鹽為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎘鹽。本發明更關於可藉由根據本發明之方法所獲得之經塗佈之織物及關於元素週期表第五族之一或多種元素之有機鎘鹽用以製造經塗佈之織物的用途。

【英文】

A process for the production of coated textiles comprises at least the steps of a) bringing a textile substrate into contact with an aqueous dispersion A comprising at least one salt and at least one modified cellulose, b) bringing a textile substrate into contact with an aqueous dispersion B comprising at least one polymer selected from the group consisting of polyurethane, polyacrylate and polybutadiene and c) precipitation of the polyurethane in or on the

textile substrate. The salt of dispersion A is an organic onium salt of one or more elements of the fifth main group of the periodic table of the elements. The invention further relates to a coated textile obtainable by a process according to the invention and to the use of organic onium salts of one or more elements of the fifth main group of the periodic table of the elements for the production of coated textiles.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

經塗佈之織物、其製造方法與元素週期表第五族之一或多種元素之用途
COATED TEXTILE, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF
AND USE OF ORGANIC ONIUM SALTS OF ONE OR MORE
ELEMENTS OF THE FIFTH MAIN GROUP OF THE PERIODIC TABLE
OF THE ELEMENTS

【技術領域】

本發明係關於經塗佈之織物的製造方法，在此方法中先使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液接觸。本發明更關於可藉由根據本發明之方法所獲得之經塗佈之織物及關於有機鎨鹽用以製造經塗佈之織物的用途。

【先前技術】

利用塑膠來塗佈織物以製造合成皮革已為人所知一段時間。合成皮革尤其例如被用來作為鞋子的上層材料、用於布製品、作為包包的製造材料或用於裝潢部件中。除了其他塑膠如 PVC 外，此處所用的主要塗佈材料為聚胺酯。在 W. Schröer, Textilveredlung [Textile Finishing] 1987, 22 (12), 459-467 中記載了利用聚胺酯塗佈織物的一般公知原理。在 "New Materials Permeable to Water Vapor", Harro Träubel, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999, ISBN 3-540-64946-8 之 42 至 63 頁中更可找到凝結處理的說明。

製造合成皮革時所用的主要處理為直接塗佈處理、輪轉塗佈處理(間接塗佈)及凝結(濕式)處理。相對於直接處理，輪轉處理中的塗層係施加至暫時的支撐物，然後在後續的疊合步驟中組合織物基材與薄膜並自暫時支撐物(脫膜紙)脫離。輪轉處理較佳地與在塗佈期間不耐高伸張應力的織物基材或不尤其緻密的空洞織物一起使用。

在凝結處理中，織物基材通常塗有一種溶液，此溶液包含

了在 DMF 中的聚胺酯。在第二步驟中，經塗佈的基材會通過 DMF/水浴，在這期間水的比例會逐步增加。在此會發生聚胺酯沈澱以及形成微孔隙薄膜。此處使用水和 DMF 的原因在於，DMF 和水具有極佳的不互溶性且 DMF 與水對於聚胺酯而言可作為溶劑/非溶劑對。

經凝結的聚胺酯塗層尤其用於高品質的合成皮革，因為其具有比較好的呼吸行為與皮革感。凝結處理的基本原理係基於對聚胺酯使用溶劑/非溶劑對。凝結處理的極大優點為，可獲得具有極佳皮革感之微孔隙、呼吸活性合成皮革。實例例如合成皮革品牌 Clarino®與 Alcantara®。

凝結處理的缺點在於，必須要使用大量的 DMF 作為有機溶劑。為了儘量降低製造期間員工暴露至 DMF 排放物，必須要採取額外的設計措施，這代表著相較於較簡單之處理又多了一筆不可小觀之額外支出。又，必須要丟棄或處理大量的 DMF/水的混合物。由於水和 DMF 會形成共沸混合物且只能藉由更複雜的蒸餾才能加以分離，因此極麻煩。

US 2004/121113 A1 揭露了一種合成皮革，其係藉著使非織造或織造織物含浸水性聚胺酯分散液所製得，此聚胺酯分散液包含了不可離子化的聚胺酯與外部穩定界面活性劑。然後將含浸過的織物暴露至包含凝結劑的水一段足以充分凝結該分散液的凝結時間。可使用該方法來形成具有極佳濕層黏著性的合成皮革且可包含不可溶之多價陽離子有機酸。

在處理中織物基材先與無機凝結劑鹽類(如氯化鈉或硝酸鈣)溶液接觸，然後與聚胺酯分散液或聚胺酯膏接觸，接著聚胺酯凝結，由於無機鹽類對基材纖維呈現無親和力，因此聚胺酯分散液或聚胺酯膏可能會受到污染。一般而言，必須要進行額外的沖洗與乾燥步驟。

【發明內容】

因此本發明之目的在於發展一種織物基材的塗佈方法，此方法能在毋需使用毒物學所不接受之溶劑如 DMF 的情況下以及減少或避免接續步驟中聚胺酯成分交互污染的情況下，使經塗佈

之織物具有良好特性如良好觸感。

藉由經塗佈之織物的製造方法可達到上述目的，此方法至少包含下列步驟：

a) 使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液 A 接觸；

b) 使織物基材與包含至少一聚合物的水性分散液 B 接觸，該聚合物係選自由聚胺酯、聚丙烯酸酯與聚丁二烯所構成的族群；及

c) 將該聚胺酯沈澱至該織物基材之中或之上，

其中該分散液 A 的該鹽為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎘鹽。

在一較佳實施例中，該經塗佈之織物的製造方法至少包含下列步驟：

a) 使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液 A 接觸；

b) 使織物基材與包含聚胺酯的水性分散液 B 接觸；及

c) 將該聚胺酯沈澱至該織物基材之中或之上，

其中該分散液 A 的該鹽為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎘鹽。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

已發現有機鎘鹽對基材纖維表現出極高的親和力以致於後續塗佈步驟中的聚胺酯分散液或膏狀物不會受到污染。因此，毋需自基材移除此些鹽類，於是可避免額外的沖洗與乾燥步驟。對纖維的親和力例如可以是以靜電為本質或以共價鍵結為本質。

針對步驟 a)，較佳地使織物基材在室溫下與水性分散液 A 接觸 2 至 4 分鐘尤其較佳地接觸 1 至 2 分鐘極尤其較佳地接觸 0.2 至 1 分鐘。為了達到本發明的目的，使其接觸意味著使其部

分或完全浸泡較佳地完全浸泡在分散液中或者藉由手工塗佈、印刷或噴塗施加分散液。

可較佳地自聚酯、耐綸(6 或 6,6)、棉花、聚酯/棉花混合物、羊毛、苧麻、彈性纖維、玻璃、熱塑性聚胺酯 (TPU)、熱塑性烯烴(TPO)等來建構織物基材。可在塗佈之前或之後以染料、著色劑、色素、UV 吸收劑、塑化劑、抗污垢再沈澱劑、潤滑劑、抗氧化劑、阻燃劑、流變劑等來處理織物基材，但較佳的是在塗佈前進行添加。

若以彈性體聚合物含浸經定義的非織造纖維並使其凝結，接著進行一般的著色處理，則可得到具有良好顯色特性的類麂皮合成皮革。

經改質之纖維素的實例包含烷化的纖維素、羥烷化的纖維素與羧烷化的纖維素。

針對步驟 b)，只要存在於分散液 B 中的聚胺酯能溶於水或能在水中分散，其並不限於特定者，「聚胺酯」一詞亦包含聚胺酯-聚脲。在 Rosthauser & Nachtkamp 的 "Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology", Vol. 10 (1987) 的 121-162 頁中回顧了聚胺酯 (PUR) 分散液與其處理。例如在 "Kunststoffhandbuch" [Plastics Handbook], Vol. 7, 2nd Edition, Hauser 的 24 至 26 頁中亦闡述了適當的分散液。在後面將更詳細地說明分散液 B 的構成成分。

針對步驟 c)，達到織物基材之中或之上之沈澱的方式大多取決於根據本發明所使用之分散液 B 的化學組成，尤其是在分散液 B 中存在著凝結劑時該凝結劑的類型。例如，可藉由汽相凝結或藉由鹽、酸或電解質凝結來進行沈澱。

在另一實例中，藉著增加溫度來達到沈澱。例如，織物基材可在例如 100 至 110°C 下受到短暫的蒸氣熱處理 1 至 10 秒。當使用銨鹽或有機酸來作為凝結劑時，此短暫的蒸氣熱處理尤其較佳。另一方面，若使用上述之酸生成化學品來作為凝結劑，較

佳地以 US 5,916,636、US 5,968,597、US 5,952,413 與 US 6,040,393 中所述的方式來進行沈澱。

或者，藉著浸入鹽溶液中而產生凝結。較佳地利用選自由鹼金屬鹽與鹼土金屬鹽所構成之族群的無機鹽來進行凝結。該無機鹽尤其較佳的是選自由下列者所構成之族群的鹽：鹼金屬鹵化物、鹼金屬硝酸鹽、鹼金屬磷酸鹽、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼土金屬鹵化物、鹼土金屬磷酸鹽、鹼土金屬硝酸鹽、鹼土金屬硫酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽、鹼土金屬碳酸氫鹽。該無機鹽尤其較佳的是氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、碳酸鈉、硫酸鉀、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氯化鎂、硫酸鎂、氯化鈣或硫酸鈣。該無機鹽更較佳的是氯化鈣或氯化鎂。

以鹽溶液的總量為基準，鹽溶液中的該無機鹽佔 1 至 25 重量%的量尤其較佳地佔 1 至 15 重量 % 的量極尤其較佳地佔 1 至 10 重量% 的量。

在步驟 c) 的沈澱後，若有需要可進行額外的步驟如乾燥或冷凝。

根據本發明所用之分散液 B 的構成成分如下：

1) 有機之二異氰酸酯及/或聚異氰酸酯例如四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、2-甲基五亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯(THDI)、十二烷亞甲基二異氰酸酯、1,4-二異氰酸環己烷、3-異氰酸甲基-3,3,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯 = IPDI)、4,4'-二異氰酸二環己基甲烷(Desmodur® W)、4,4'-二異氰酸-3,3'-三甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸-2,2-二環己基丙烷、1,4-二異氰酸苯、2,4-或 2,6-二異氰酸甲苯或此些異構物的混合物、4,4'-、2,4-或 2,2'-二異氰酸二苯基甲烷或此些異構物的混合物、4,4'-、2,4'-或 2,2'-二異氰酸-2,2-二苯基丙烷-對二甲苯二異氰酸酯、及 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-間-或-對二甲苯二異氰酸酯 (TMXDI)、及此些化合物所構成的混合物。對於改質的目的而言，可使用少量上述二異氰酸酯的三聚

體、胺基甲酸酯、縮二脲、脲基甲酸酯或脲二酮。尤其較佳的是 MDI、Desmodur W、HDI 及/或 IPDI。

2) 每個分子具有 1 至 8 較佳地 1.7 至 3.5 個羥基團的多羥基化合物，其平均分子量上至 16,000 g/mol 較佳地上至 4000 g/mol。在每一個例子中可考慮低分子量的多羥基化合物例如乙二醇、1,2-、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇、1 聯胺 + 2 丙二醇之反應的產物及分子量介於 350 g/mol 至 10,000 g/mol 尤其介於 840 g/mol 至 3000 g/mol 的低聚或聚合羥化合物。

較高分子量的羥化合物包含聚胺酯化學中為人所熟知的羥基聚酯、羥基聚醚、羥基聚硫醚、羥基聚醋酸酯、羥基聚碳酸酯及/或羥聚酯胺，較佳的是平均分子量介於 350 g/mol 至 4000 g/mol 者，尤其較佳的是平均分子量介於 840 g/mol 至 3000 g/mol 者。尤其較佳的是羥基聚碳酸酯及/或羥基聚醚。當使用它們時，可製備對水解具有尤其穩定性的凝結物。

3a) 離子或潛在離子親水化劑，包含酸基團及/或鹽形式的酸基團以及至少一對異氰酸酯有反應性的基團如 OH 或 NH₂ 基團。實例為乙二胺-β-乙磺酸(AAS 鹽溶液)、三羥甲基丙酸(DMPA)、三羥甲基丁酸、羥基新戊酸的鈉鹽，或者是 1 莫耳二胺較佳地為異佛爾酮二胺與 1 莫耳 α,β-不飽和羧酸較佳地為丙烯酸加成產物。

3b) 非離子親水化劑，具有單及/或多官能基聚環氧乙烷或聚乙烯-丙烯氧化物醇類的形式，分子量介於 300 g/mol 至 5000 g/mol 間。尤其較佳的是以正丁醇為基質之單羥官能基之環氧乙烷/環氧丙烷聚醚，具有 35 至 85 重量%之環氧乙烷單元及 900 g/mol 至 2500 g/mol 之莫耳重量。非離子親水化劑的含量較佳的是至少 3 重量% 尤其是至少 6 重量。

4) 異氰酸酯基團的封阻劑例如肟類(丙酮肟、丁酮肟或環己酮肟)、二級胺類(二異丙胺、二環己胺)、NH-酸雜環物質 (3,5-

三甲基吡唑、咪唑、1,2,4-三唑)、CH-酸酯類 (C1-4-烷基 丙二酸鹽、醋酸酯)或內酯類(ϵ -己內酯)。尤其較佳的是丁酮肟、二異丙胺與 1,2,4-三唑。

5) 聚胺作為內建鏈增長劑。這些包含例如 6)中所討論的聚胺。亦適合被包含作為鏈增長劑的是 3a)中所討論的二胺基親水化劑。

6) 聚胺交聯劑。雖然在必要時亦可使用三官能基聚胺或多官能基聚胺以達到特定的特性，但這些較佳的是脂肪族或環脂族二胺。一般而言，可使用包含額外官能基團如 OH 基團的聚胺。在正常或稍高的周圍溫度下未被包含於聚合物骨架中的聚胺交聯劑係於反應性分散液的製備期間即刻混合或後續混合之。適合的脂肪族聚胺的實例為乙二胺、1,2- 與 1,3-丙二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,6-六亞甲基二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺的異構物混合物、2-甲基五亞甲基二胺及二乙亞基三胺。

分散液 B 較佳地除了聚胺酯外更包含至少一凝結劑。凝結劑為能使聚胺酯在特定條件如特定溫度下凝結的鹽或酸例如有機酸的銨鹽。此些物質包含酸生成化學試劑即在室溫下非為酸但在加熱後會變成酸的物質。此類化合物的特定實例包含乙二醇二乙酸酯、乙二醇甲酸酯、二乙二醇甲酸酯、檸檬酸三乙酯、檸檬酸單硬脂及有機酸酯。

以分散液 B 的固體成分為基準，凝結劑在組成中較佳地佔 1 重量%至 10 重量%的量。

存在於分散液 B 中的聚胺酯較佳的是陰離子及/或非離子親水化之聚胺酯，其可由下列方式所獲得

AA) 自下列者備製具有異氰酸酯官能基的預聚物

AA1) 有機聚異氰酸酯

AA2) 聚合多元醇，具有 400 g/mol 至 8000 g/mol 較佳地 400 g/mol 至 6000 g/mol 尤其較佳地 600 g/mol 至 3000 g/mol 的數均分子量以及 1.5 至 6 較佳地 1.8 至 3 尤其較佳地 1.9 至 2.1

的 OH 官能度，及

AA3) 選擇性的羥-官能基化合物，其具有 32 至 400 g/mol 的分子量，及

AA4) 選擇性之對異氰酸酯有反應性、陰離子或潛在陰離子及/或選擇性的非離子親水化劑，

BB) 其全部或部分自由之 NCO 基團與下列者的接續反應

BB1) 選擇性地與胺基-官能基化合物，其具有 32 至 400 g/mol 的分子量，及/或

BB2) 對異氰酸酯有反應性、較佳地胺基-官能基的、陰離子或潛在陰離子親水化劑

以及鏈延伸，在步驟 BB)之前、期間或之後，將所得預聚物於水中分散，其中藉著與中和劑的部分或完全反應會將存在的任何潛在離子基團轉變為離子形式。

為了達到陰離子親水化，必須要利用親水化劑進行 AA4)及/或 BB2)，親水化劑包含對 NCO 基團具有反應性的至少一基團例如胺基、羥或硫醇基團且額外包含 -COO- 或 $\text{-SO}_3\text{-}$ 或 -PO_3^{2-} 作為陰離子基團或者其全部或部分質子化的酸形式作為潛在陰離子基團。

較佳的水性陰離子聚胺酯分散液具有低度親水化之陰離子基團，較佳地每 100 g 的固體樹脂具有 0.1 至 15 毫當量。

為了達到良好的沈降穩定性，以雷射相關光譜所測定之特定聚胺酯分散液的數均粒子尺寸係較佳地小於 750 nm 尤其較佳地小於 500 nm 且極尤其較佳地小於 400 nm。

在製備 NCO 官能基預聚物期間，在成分 AA1)之化合物中的 NCO 基團對成分 AA2) 至 AA4)之化合物中對 NCO 有反應性的基團如胺基、羥或硫醇基團的比例為 1.05 至 3.5 較佳地介於 1.2 至 3.0 尤其較佳地介於 1.3 至 2.5。

在步驟 BB)中所使用之胺基化合物的量使得在此些化合物中對異氰酸酯有反應性之胺基團對預聚物中自由異氰酸酯基團

的當量比為 40 至 150 %較佳地介於 50 至 125 %尤其較佳地介於 60 至 120 %。

成分 AA1)之適合聚異氰酸酯為熟知此項技藝者所熟知之具有 NCO 官能度為 2 之芳香族、芳脂族、脂肪族或環脂族之聚異氰酸酯。

此類型之適合聚異氰酸酯的實例為 1,4-伸丁基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI)、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構二(4,4'-異氰酸環己基)甲烷或其與任何期望異構物成分的混合物、1,4-亞環己基二異氰酸酯、1,4-亞苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲苯基二異氰酸酯、1,5-亞萘基二異氰酸酯、2,2'-及/或 2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷 二異氰酸酯、1,3-及/或 1,4-二(2-異氰酸丙-2-基)苯(TMEDI), 1,3-二(異氰酸甲基)苯(XDI)及包含 C1-C8 烷基團之烷基 2,6-二異氰酸己酸酯(離氨酸二異氰酸酯)。

除了上述的聚異氰酸酯之外，亦可依比例使用具有脲二酮、異氰脲酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二吡三酮及/或噁二吡三酮結構的改質二異氰酸酯及每個分子包含兩個 NCO 基團以上之未改質聚異氰酸酯例如 4-異氰酸甲基辛烷 1,8-二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯)或三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯。

這些較佳的是上述類型之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯的混合物，其只包含脂肪族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基團 且具有 2 至 4 較佳地 2 至 2.6 尤其較佳的 2 至 2.4 之混合物的平均 NCO 官能度。

在 AA1)中尤其較佳地使用 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、異構二(4,4'-異氰酸酯環己基)甲烷、與其混合物。

在 AA2)中使用數均分子量 M_n 介於 400 至 8000 g/mol 較佳地介於 400 至 6000 g/mol 尤其較佳地介於 600 至 3000 g/mol 的

聚合多元醇。這些者較佳地具有 1.5 至 6 尤其較佳地 1.8 至 3 極
尤其較佳地 1.9 至 2.1 的 OH 官能度。

此類型的聚合多元醇為聚胺酯塗佈技術中為人所熟知的聚
酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚胺酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、
聚醚多元醇、聚酯-聚丙烯酸酯多元醇、聚胺酯聚丙烯酸酯多元
醇、聚胺酯聚醚多元醇、聚胺酯聚醚多元醇、聚胺酯聚碳酸酯多
元醇及聚酯聚碳酸酯多元醇。在 A2) 中其可單獨使用或以任何混
合方式使用之。

此類型的聚酯多元醇為本身已知之二醇及選擇性的三醇與
四醇與二羧酸及選擇性的三羧酸與四羧酸或羧酸或內酯的聚
縮合物。亦可使用備製聚酯用之較低醇類的對應聚羧酸酐或對應
聚羧酸酯來取代自由多元羧酸。

適當二醇的實例為乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、
聚乙二醇如聚乙二醇、及 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、
1,4-丁二醇、1,6-己二醇與異構物、新戊二醇或羧新戊酸新戊二
酯，其中較佳的是 1,6-己二醇與異構物、新戊二醇 及羧新戊酸
新戊二酯。此外，亦可使用多元醇如三羧甲基丙烷、丙三醇、赤
藻糖醇、季戊四醇、三甲醇苯或三羧乙基異氰脲酸酯。

可使用的二羧酸為鄰苯二甲酸、異鄰苯二甲酸、對苯二甲
酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、環己烷二羧酸、己二酸、
壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯鄰苯二甲酸、馬來酸、富馬酸、
衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸, 3,3-二乙基戊二酸及/
或 2,2-三甲基丁二酸。亦可使用對應的酐來作為酸源。

只要欲被酯化之多元醇的平均官能度 > 2 亦可額外地使用單
羧酸如苯甲酸與己烷羧酸。

較佳的酸類為上述類型的脂肪族或芳香族酸。尤其較佳的
是己二酸、異鄰苯二甲酸 與選擇性的偏苯三甲酸。

在備製包含終端羧基團之聚酯多元醇時可同時用來作為反
應參與物的羧酸例如是羧己酸、羧丁酸、羧癸酸、羧基硬脂酸

等。適合的內酯為己內酯、丁內酯與同系化合物。較佳的是己內酯。

在 AA2) 中類似地使用數均分子量 M_n 介於 400 至 8000 g/mol 較佳地介於 600 至 3000 g/mol 之含羥的聚碳酸酯較佳地使用聚碳酸酯二醇。此些可藉由碳酸衍生物如二苯基碳酸酯、三甲基碳酸酯或光氣與多元醇較佳地與二醇的反應所獲得。

此類二醇的實例為乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,3-與 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-二羥基甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A 與內酯改質之上述類型二醇。

聚碳酸酯二醇較佳地包含 40 至 100 重量%的己二醇較佳地為 1,6-己二醇及/或己二醇衍生物。此類型的己二醇衍生物係以己二醇為基質且除了終端 OH 基團外包含酯或醚基團。此類型的衍生物可藉由己二醇與過量己內酯的反應所獲得，或者己二醇與其本身的醚化反應而得到二-或三-伸己基二醇。

在 AA2) 中除了純的聚碳酸酯二醇外亦可使用聚醚聚碳酸酯二醇，或者在 AA2) 中利用聚醚聚碳酸酯二醇來代替純的聚碳酸酯二醇。

含羥的聚碳酸酯較佳地具有線性結構。

在 AA2) 中可類似地使用聚醚多元醇。

適合的聚醚多元醇例如是聚胺酯化學領域中為人所熟知的聚四亞甲基二醇聚醚，如藉由陽離子開環之四氫呋喃的聚合反應所能獲得者。

同樣地，適合的聚醚多元醇為本身已知之苯乙烯氧化物、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或環氧氯丙烷與二-或多-官能基之起始分子的加成產物。亦可使用基於環氧乙烷與二-或多-官能基起始分子之至少比例加成反應的聚醚多元醇作為成分 A4) (非離子親水化劑)。

適合使用的起始分子為先前技術所已知的所有化合物，例如，水、二乙二醇丁醚、丙三醇、二乙二醇、三羥甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。較佳的起始分子為水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇及二乙二醇丁醚。

聚胺酯分散液的尤其較佳實施例包含聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基乙二醇多元醇的混合物作為成分 AA2)，其中在此混合物中聚碳酸酯多元醇的比例為 20 至 80 重量% 而聚四亞甲基乙二醇多元醇的比例為 80 至 20 重量%。較佳的是比例為 30 至 75 重量%的聚四亞甲基乙二醇多元醇及比例為 25 至 70 重量%的聚碳酸酯多元醇。較佳的是比例為 35 至 70 重量%的聚四亞甲基乙二醇多元醇及比例為 30 至 65 重量%的聚碳酸酯多元醇，在每一情況下皆需符合下列條件：聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基乙二醇多元醇的重量百分比總和為 100 %且在成分 AA2)中聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基乙二醇聚醚多元醇的總和的比例為至少 50 重量%、較佳地至少 60 重量%尤其較佳地至少 70 重量%。

成分 AA3) 的化合物具有 62 至 400 g/mol 的分子量。

在 AA3)中可以使用在該分子量範圍內之具有上至 20 個碳原子的多元醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、對苯二酚 二羥乙基醚、雙酚 A (2,2-二(4-羥苯基)丙烷)、氫化的雙酚 A (2,2-二(4-羥環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、及其彼此的任何期望混合物。

亦適合的是在該分子量範圍內的酯二醇如 α -羥丁基- ϵ -羥己酸酯、 ω -羥己基- γ -羥丁酸酯、 β -羥乙基己二酸酯或 β -羥乙基對苯二甲酸酯。

又，在 AA3)中亦可使用單官能基、對異氰酸酯有反應性的含羥化合物。此類單官能基化合物的實例為乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單

丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚、二丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚、三丙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇。

成分 AA3)的較佳化合物為 1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇與三羥甲基丙烷。

成分 AA4)之陰離子或潛在陰離子親水化化合物代表所有包含至少一對異氰酸酯有反應性之基團如羥基團及至少一官能度如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ 的化合物，其中 M^+ 例如是一金屬陽離子 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ 而在每一情況下 R 是 C1-C12-烷基、C5-C6-環烷基及/或 C2-C4-羥烷基之基團，其與水性媒介互相作用而進入取決於 pH 的解離平衡且在此方式下可以是帶負電荷或中性。適合的陰離子或潛在陰離子親水化化合物為單-與二羥羧酸、單-與二羥磺酸及單-與二羥磷酸以及其鹽類。此類型之陰離子或潛在陰離子型親水化劑的實例為三羥甲基丙酸、三羥甲基丁酸、羥基新戊酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸及丙氧化之 2-丁烯二醇與 NaHSO_3 的加成產物，如 DE-A 2 446 440 第 5-9 頁通式 I-III 所揭露者。成分 AA4)之較佳的陰離子或潛在陰離子親水化劑為包含羧酸酯或羧酸基團及/或磺酸酯基團的上述類型化合物。

尤其較佳的陰離子或潛在陰離子親水化劑 AA4)為包含羧酸酯或羧酸基團作為離子或潛在離子基團者，例如三羥甲基丙酸、三羥甲基丁酸及羥基新戊酸或其鹽類。

適當的成分 AA4)之非離子親水化化合物例如是至少包含一羥或胺基團較佳地包含至少一羥基團的聚氧伸烷基醚。

實例為每分子統計平均包含 5 至 70 較佳地 7 至 55 個環氧乙烷單元之單羥基聚烯化氧聚醚醇，藉由適當起始分子的烷氧基化可以本身已知的方式取得（例如在 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim

31-38 頁中)。

這些是純聚環氧乙烷醚或者混合聚環氧烷醚，以所有存在的環氧烷化物單元為基準，混合聚環氧烷醚包含至少 30 mol % 較佳地至少 40 mol % 的環氧乙烷單元。

尤其較佳的非離子型化合物為單官能基混合聚環氧烷醚，其包含 40 至 100 mol % 的環氧乙烷單元以及 0 至 60 mol % 的環氧丙烷單元。

此類非離子親水化劑用的適當起始分子為飽和單醇如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、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、異構甲基環己醇或經甲基環己烷、3-乙基-3-經甲基氧雜環丁烷或四氫呋喃甲醇、二乙二醇單烷基醚例如二乙二醇單丁基醚、不飽和醇如烯丙醇、1,1-三甲基烯丙醇或油醇、芳香醇如酚、異構甲酚或甲氧基酚、芳脂醇如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇、二級單胺如三甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-與 N-乙基環己基胺或二環己胺及雜環二級胺如嗎啉、吡咯啉、哌啉或 1H-吡唑。較佳的起始分子為上述類型的飽和單醇。尤其較佳地使用二乙二醇單丁基醚或正丁醇作為起始分子。

適合用於烷氧基化反應的環氧烷化物尤其是環氧乙烷及環氧丙烷，在烷氧基化反應中可以任何期望的順序使用之或以混合物使用之。

可使用二胺或聚胺如 1,2-乙二胺、1,2- 與 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺的異構物混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二亞乙基三胺、三胺基壬烷、1,3-與 1,4-對二甲苯二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-對二甲苯二胺及 4,4-二胺基二環己基甲烷及/或三甲基乙二胺作為成分 B1)。亦可類似地使用聯胺或醯肼如含脂醯肼。較佳的是異佛爾酮二胺、1,2-乙二胺、1,4-二胺基丁烷、

聯胺與二亞乙基三胺。

此外，亦可使用除了一級胺基團外更包含二級胺基團或者除了胺基團(一級或二級)外更包含 OH 基團的化合物來作為成分 BB1)。其實例為一級/二級胺，如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷及烷醇胺如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇與新戊醇胺。

又，亦可使用單官能基、對異氰酸酯有反應性之胺基化合物，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二胺、硬脂胺、異壬氧基丙胺、三甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺丙胺、二乙基(甲基)胺丙胺、嗎啉、哌啶或其適合的取代衍生物、由雙一級胺所製成的胺基胺與單羧酸、雙一級胺的單酮亞胺、一級/三級胺如 N,N-三甲基胺基丙胺來作為成分 BB1)。

成分 BB1)的較佳化合物為 1,2-乙二胺、1,4-二胺基丁烷與異佛爾酮二胺。

成分 BB2)之陰離子或潛在陰離子親水化化合物代表包含至少一個對異氰酸酯有反應性之基團較佳地胺基團以及至少一官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ 的所有化合物，其中 M^+ 例如是金屬陽離子 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中在每一種情況下 R 可以是 C1-C12-烷基團、C5-C6-環烷基團及/或 C2-C4-羥烷基團，其與水性媒介互相作用而進入取決於 pH 的解離平衡且在此方式下可以是帶負電荷或中性。

適合的陰離子或潛在陰離子親水化化合物為單-與二胺基羧酸、單-與二胺基磺酸及單-與二胺基膦酸及其鹽。此類型之陰離子或潛在陰離子親水化劑的實例為 N-(2-胺基乙基)-β-丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)-乙烷磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺-β-乙磺酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸及 IPDA 與丙烯酸之加成反應產物 (EP-A 0 916 647，實例 1)。又，可使用 WO-A 01/88006 所揭露的環己基胺基

丙烷磺酸(CAPA)作為陰離子或潛在陰離子親水化劑。

成分 BB2)之較佳的陰離子或潛在陰離子親水化劑為上述類型者，其包含羧酸酯或羧酸基團及/或磺酸酯基團，例如 N-(2-胺基乙基)-β-丙胺酸的鹽、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸的鹽、或者 IPDA 與丙烯酸之加成反應的產物 (EP-A 0 916 647，實例 1)。

亦可利用陰離子或潛在陰離子親水化劑與非離子親水化劑的混合物來進行親水化。

在一較佳實施例中，為了製備特定的聚胺酯分散液，使用下列量的成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)使得單獨成分的加總總是上至 100 重量%：

5 至 40 重量%的成分 AA1)，

55 至 90 重量%的 AA2)，

總和為 0.5 至 20 重量%的成分 AA3)與 BB1)，

總和為 0.1 至 25 重量%的成分 AA4)與 BB2)，其中以成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)的總量為基準，使用 0.1 至 5 重量%之來自 AA4)及/或 BB2)的陰離子或潛在陰離子親水化劑。

在製備特定聚胺酯分散液的尤其較佳實施例中，使用下列量的成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)使得單獨成分的加總總是上至 100 重量%：

5 至 35 重量% 的成分 AA1)，

60 至 90 重量%的 AA2)，

總和為 0.5 至 15 重量%的成分 AA3)與 BB1)，

總和為 0.1 至 15 重量%的成分 AA4)與 BB2)，其中以成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)的總量為基準，使用 0.2 至 4 重量%之來自 AA4)及/或 BB2)的陰離子或潛在陰離子親水化劑。

在製備特定聚胺酯分散液的極尤其較佳實施例中，使用下列量的成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)使得單獨成分的加總總是上至 100 重量%：

10 至 30 重量%的成分 AA1)，

65 至 85 重量%的 AA2)，

總和為 0.5 至 14 重量%的成分 AA3)與 BB1)，

總和為 0.1 至 13.5 重量%的成分 AA4)與 BB2) 其中以成分 AA1)至 AA4)及 BB1)至 BB2)的總量為基準，使用 0.5 至 3.0 重量%之來自 AA4)及/或 BB2)的陰離子或潛在陰離子親水化劑。

陰離子親水化聚胺酯分散液的製備可以在一或多步之均質步驟中進行，或者在複數步驟的反應中進行其中部分步驟是在分散相中進行。在完成或部分完成自 AA1)至 AA4)之聚合加成反應後，進行一個分散、乳化或溶解步驟。若需要，接著在分散相中進行一額外的聚合加成或改質步驟。

在此處可使用所有先前技術已知的處理，例如預聚物混合處理、丙酮處理或熔融分散處理。較佳地使用丙酮處理。

對於藉由丙酮處理之製備而言，為了製備異氰酸酯官能基聚胺酯預聚物，一般而言在初始階段導入全部或部分的成分 AA2)至 AA4)以及聚異氰酸酯成分 AA1)，並選擇性地利用可溶於水但對異氰酸酯基團惰性的溶劑來稀釋並將其加熱至介於 50 至 120°C 的溫度。為了加速異氰酸酯加成反應，可使用在聚胺酯化學中已知的催化劑。

適合的溶劑為傳統脂肪族、酮族溶劑如丙酮、2-丁酮，其不僅僅可以在製備初期添加，若有需要也可以在後續部分添加。較佳的是丙酮與 2-丁酮。

可額外地使用其他溶劑如二甲苯、甲苯、環己烷、乙酸丁酯、甲氧基乙酸丙酯、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、含醚或酯單元的溶劑，然後將其完全或部分蒸餾去除，在使用 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮的情況下可將其完全留在分散液中。然而，較佳地不使用傳統脂肪族、酮族溶劑之外的其他溶劑。

在反應初期尚未添加之 AA1)至 AA4)中的任何成分可以在後續過程中計量加入。

自 AA1)至 AA4)製備聚胺酯預聚物時，異氰酸酯基團對對

異氰酸酯有反應性之基團的莫耳比為 1.05 至 3.5 較佳地 1.2 至 3.0 尤其較佳地 1.3 至 2.5。

將成分 AA1)至 AA4)部分或全部轉化為預聚物，但較佳地將其全部轉化。是以，獲得固態或溶液態之包含自由異氰酸酯基團的聚胺酯預聚物。

在將潛在陰離子基團部分或完全轉化為陰離子基團的中和步驟中，使用鹼例如三級胺如具有 1 至 12 個碳原子較佳地 1 至 6 個碳原子尤其較佳地 2 至 3 個碳原子的三烷基胺，在每一種情況下使用烷基團或鹼金屬鹼如對應的氫氧化物。

其實例為三甲胺、三乙胺、甲基二乙胺、三丙胺、N-甲基嗎啉、甲基二異丙胺、乙基二異丙胺與二異丙基乙胺。烷基團亦可帶有例如羥基團，例如在二烷基單醇胺、烷基二醇胺及三醇胺的情況。若有需要，可使用的中和劑亦為無機鹼如氨水或氫氧化鈉或氫氧化鉀。

較佳的是氨、三乙胺、三乙醇胺、三甲基乙醇胺或二異丙基乙胺以及氫氧化鈉與氫氧化鉀，尤其較佳地為氫氧化鈉與氫氧化鉀。

鹼的莫耳量為欲中和之酸基團之莫耳量的 50 至 125 mol % 較佳地介於 70 至 100 mol %。若分散液之水已經包含中和劑，則中和可與分散同時進行。

在更進一步的處理步驟中，若所得的預聚物尚未溶解或只部分溶解，接著利用脂肪族酮類如丙酮或 2-丁酮的輔助來溶解所得的預聚物。

在步驟 BB)中的鏈延伸反應中， NH_2 - 及/或 NH -官能基成分會部分或全部與預聚物的剩餘異氰酸酯基團反應。較佳地在水中分散之前便進鏈延伸/終止。

針對鏈終止劑，通常使用包含對異氰酸酯有反應性之基團的胺類 BB1)如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二胺、硬脂胺、異壬氧基丙胺、三甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基

胺丙胺、二乙基(甲基)胺丙胺、嗎啉、哌啶或其適當的取代衍生物、由二級胺與單羧酸所製得的胺基胺、雙一級胺的單酮亞胺、一級/三級胺如 N,N-三甲基胺丙胺。

若利用用來定義包含 NH_2 或 NH 基團之 BB2) 的陰離子或潛在陰離子親水化劑來進行部分或全部鏈延伸，較佳地在分散之前便進行預聚物的鏈延伸。

在根據本發明的方法中，可選擇性地使用經水稀釋或經溶劑稀釋之胺類成分 BB1) 與 BB2)，其可單獨使用或使用其混合物，無論在何種情況下，原則上可以任何順序來添加之。

若同時使用水或有機溶劑來作為稀釋劑，在 BB) 中鏈延伸用之成分的稀釋劑含量較佳地介於 70 至 95 重量%。

較佳地在鏈延伸之後才進行分散。為達此目的，將已溶解且已經鏈延長的聚胺酯聚合物導入選擇性地具有高剪切應力(例如，猛烈攪拌)的分散水中，或者反過來將分散水攪拌加入已經鏈延長之聚胺酯聚合物溶液中。較佳地將水添加至已溶解且已經鏈延長的聚胺酯聚合物。

一般而言會藉由蒸餾來移除在分散步驟後仍存在於分散液中的溶劑。類似地，亦可在分散期間進行溶劑移除。

以整個分散液為基準，在聚胺酯分散液中有機溶劑的殘餘含量係通常少於重量%。

聚胺酯分散液的 pH 值通常小於 9.0 較佳地小於 8.5 尤其較佳地小於 8.0 極尤其較佳地介於 6.0 至 7.5 之間。

聚胺酯分散液的固體含量係介於 40 至 70 重量%較佳地介於 50 至 65 重量%尤其較佳地介於 55 至 65 重量%。

聚丙烯酸酯聚合物係自含羥基團的單體、「酸」單體或既不包含酸也不包含 OH 基團的單體所備製。

適合之含羥基團的單體包含較佳地在烷基團中具有 2 至 4 個碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的羥烷酯，例如 2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、2-或 3-羥丙基丙烯酸酯與甲基丙烯

酸酯、異構之羥丁基丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯以及此些單體之混合物。

適合的「酸」共聚單體包含：包含至少一羧酸基團及/或磺酸基團之烯化不飽和的可聚合化合物，例如分子量介於 72 至 207 之間之烯化不飽和單羧酸或二羧酸。實例包含丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、衣康酸以及包含磺酸基團之烯化不飽和化合物如 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸以及此些烯化不飽和酸的混合物。

在製造聚丙烯酸酯聚合物時可共同使用之第三類烯化不飽和單體包含：既不包含酸基團也不包含羥基團的烯化不飽和化合物。實例包含：在醇基團中具有 1 至 18 較佳地具有 1 至 8 個碳原子之丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類如甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、異丙基丙烯酸酯、正丙基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、正硬脂基丙烯酸酯、對應至此些丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、烷基取代之苯乙烯、丁二烯、異戊二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯以及此些單體的混合物。亦可少量使用包含環氧化物基團的共聚單體如縮水甘油丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或單體如 N-甲氧基甲基丙烯醯胺或 N-甲基丙烯醯胺。

包含聚丙烯酸酯及/或聚丁二烯之水性分散液係根據已知的自由基聚合方法例如，溶液聚合法、乳化聚合法及懸浮聚合法來進行製造。較佳的是在水性媒介中的自由基乳化聚合法。

可使用連續或不連續的聚合方法。不連續方法的實例為批次法與饋送法，較佳地使用饋送法。在饋送法中，單獨添加水或者添加水與部分的陰離子乳化劑與選擇性的非離子乳化劑以及部分的單體混合物，然後將其加熱至聚合溫度。在添加單體的情況下，藉由自由基來開始聚合反應，然後在 1 至 10 小時期間較佳地在 3 至 6 小時期間計量一起加入剩餘的單體混合物以及引發劑混合物與乳化劑。若有必要，接著對反應混合物進行後活化以使聚合反應達到至少 99% 的轉化率。

所用的乳化劑可以是陰離子及/或非離子的。陰離子乳化劑為包含羧酸酯、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯或膦酸酯基團的乳化劑。較佳的乳化劑為包含硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯或膦酸酯基團的乳化劑。乳化劑可具有低分子量或高分子量。例如，在 DE-A 3 806 066 與 DE-A 1 953 349 中揭露了具有高分子量的乳化劑。

較佳的陰離子乳化劑係由下列者所建構：長鏈醇類或經取代之酚類以及鍵結至包含 2 至 100 個環氧乙烷單元之羥基團的聚醚鏈以及以酯單元的形式鍵結的硫酸或磷酸基團。氨或胺類為非酯化酸基團的較佳的中和劑。可將複數乳化劑分別添加至批次乳液或以混合物的形式添加之。

可與陰離子乳化劑一起使用之適合的非離子型乳化劑為環氧化物如環氧乙烷與下列者的反應產物：脂肪族、芳脂族、環脂族或芳香羧酸、醇類、酚類衍生物及/或胺類。實例包含環氧乙烷與下列者的反應產物：蓖麻油羧酸及松香酸；長鏈醇類如油醇、月桂醇、硬脂醇；酚類衍生物如取代的苯基酚、苯基酚及壬基酚；及長鏈胺類如十二烷基胺及硬脂胺。具有環氧乙烷的反應產物包含低聚醚及/或聚合程度介於 2 至 100 較佳地介於 5 至 50 的聚醚。

以單體的混合物為基準，此些乳化劑的添加量係介於 0.1 至 10 重量%之間。適合的共溶劑包含可溶於水及不溶於水的溶劑。適合的共溶劑包含芳香族化合物如苯、甲苯、二甲苯及氯苯；酯類如乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基二醇乙酸酯、乙基二醇乙酸酯及甲氧基丙基乙酸酯；醚類如丁基乙二醇、四氫呋喃、二氧陸圓、乙二醇醚及二甘醇的醚類；酮類如丙酮、甲基 乙基酮、甲基異丁基酮；三氯單氟乙烷；及環胺如 N-甲基-吡咯烷酮與 N-甲基己內酯。

可藉由可溶於水與不溶於水的引發劑或引發劑系統來起始自由基所引發的聚合反應，此些引發劑或引發劑系統在 10°C 至 100°C 之溫度下的分解半生期為 0.5 秒至 7 小時。

一般而言，在前述的溫度範圍較佳地介於 30°C 至 90°C 下及 103 至 2×10^4 mbar 的壓力下，在水性乳液中進行聚合反應。確切的聚合反應溫度係取決於引發劑的類型。以所有單體的總量為基準，所用的引發劑的量係介於 0.05 至 6 重量%。

適合的引發劑包含溶於水及不溶於水的偶氮化合物如偶氮二異丁腈或 4,4'-偶氮-二-(4-氰基戊酸)；無機及有機的過氧化物如過氧化二苯甲醯、第三丁基過新戊酸酯、第三丁基-過-2-己酸乙酯、過苯甲酸第三丁酯、第三丁基氫過氧化物、二-第三丁基過氧化物、異丙苯氫過氧化物、二碳酸二環己酯、過氧二碳酸二苯酯、過氧二硫酸的鈉鹽、鉀鹽與銨鹽以及氫過氧化物。過氧二硫酸鹽與氫過氧化物可與還原劑如甲脒磺酸、抗壞血酸的鈉鹽或聚烷烯聚胺一起使用。藉此通常可以大幅降低聚合溫度。

為了調整聚合物的分子量，可使用傳統的調節劑如正十二烷基硫醇、第三十二烷基硫醇、二異丙基亞黃原基二硫化物、二(亞甲基-三羥甲基丙烷)亞黃原基二硫化物及 硫乙二醇。以單體混合物為基準，調節劑的添加量至多為 3 重量%。

若在聚合反應結束後有必要，將中和劑添加至存在於水性分散液中的聚合物，以獲得 30 至 100%較佳地 50 至 100%的中和程度。添加無機鹼類、氨類或胺類作為中和劑。實例包含無機鹼如氫氧化鈉與氫氧化鉀；及胺類如氨、三甲胺、三乙胺、三甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺及三乙醇胺。可使用不足化學計量的或過多化學計量的中和劑的量，導致上述含量的磺酸酯及/或羧酸酯基團尤其是羧酸酯基團與上述的酸數。

當選擇性存在的酸基團被完全中和時，會導致酸數為零，使得磺酸酯及/或羧酸酯基團的含量會相當於磺酸基團及/或羧基的原始含量。當部分中和時，磺酸酯及/或羧酸酯基團的含量會相當於所用之中和劑的量。所得的水性分散液具有前述的濃度與黏度。

在水性分散液中可留下前述量的選擇性共溶劑，或者在聚

合反應後可藉由蒸餾將選擇性的共溶劑移除。

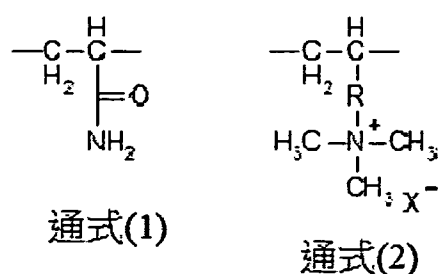
包含聚丙烯酸酯之較佳的水性分散液 B 為 Rohm and Hass, Philadelphia, Pa., USA 以 Primal®作為商標名稱販售的分散液。

包含聚丁二烯之較佳的水性分散液 B 包含 Euderm®-Resin40B 與 Euderm®-Resin50B。

分散液 B 除了陰離子型親水化聚胺酯外，可額外地包含凝結劑。

可使用於分散液 B 中之該凝結劑皆為包含至少兩個陽離子基團的有機化合物，較佳地皆為先前技術所已知的陽離子絮聚劑與沈澱劑，如下列者之鹽的陽離子均聚物或共聚物：聚[2-(N,N,N-三甲基胺基)乙基丙烯酸酯]、聚乙烯亞胺、聚[N-(三甲基胺基-甲基)丙烯醯胺]、經取代之丙烯醯胺、經取代之甲基丙烯醯胺、N-乙烯甲醯胺、N-乙烯乙醯胺、N-乙烯咪唑、2-乙烯吡啶或 4-乙烯吡啶。

較佳的額外凝結劑為包含通式(2)之結構單元之丙烯醯胺的陽離子共聚物，尤其較佳的是包含通式(1)之結構單元與通式(2)之結構單元之丙烯醯胺的陽離子共聚物：



其中

R 為 C=O、-COO(CH₂)₂- 或 -COO(CH₂)₃-，且

X-為鹵素離子，較佳地為氯。

所用的陽離子凝結劑尤其較佳的是數均分子量介於 500,000 至 50,000,000 g/mol 的此類型聚合物。

市售的此類型凝結劑例如是以 Praestol® (Degussa

Stockhausen, Krefeld, DE)作為商標名稱販售的污水用絮聚劑。
Praestol®類的較佳的凝結劑為 Praestol® K111L、K122L、
K133L、BC 270L、K 144L、K 166L、BC 55L、185K、187K、190K、
K222L、K232L、K233L、K234L、K255L、K332L、K 333L、K 334L、
E 125、E 150 及其混合物。極尤其較佳的凝結劑為 Praestol®
185K、187K 與 190K 以及其混合物。

分散液 B 較佳地包含至少一顏料。

更參考額外實施例以及不同的態樣來更進一步說明本發明。除非文義中明確禁止，否則其可任意結合。

在根據本發明之方法的一實施例中，分散液 A 的該鹽係選自由下列者所構成的族群：三級銨鹽、四級銨鹽、三級磷鹽及四級磷鹽。在此態樣中，應瞭解三級鹽為已經被質子化的三級胺或磷。

在根據本發明之方法的另一實施例中，分散液 A 的該鹽係選自由下列者所構成的族群：(氯-羥烷基)三烷基銨鹽、三烷基[(三烷氧基甲矽烷基)烷基]銨鹽、三烷基烷氧基銨鹽、三烷基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的單銨鹽及 N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的二銨鹽。

前述烷基可較佳地在烷基部中包含 1-10 個碳原子且可為取代或未取代者，取代者可選擇性地具有 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 個取代基，取代基係分別選自由下列者所構成的族群：F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-OH、-NH₂、-SH、-O(C₁₋₅ 烷基)、-S(C₁₋₅ 烷基)、-NH(C₁₋₅ 烷基)、-N(C₁₋₅ 烷基)(C₁₋₅ 烷基)、OCF₃、C₃₋₈ 環烷基及-SCF₃。

較佳的是選自由下列者所構成之群族的烷基基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、與戊基、第二戊基、新戊基與正己基，其可具有 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 個取代基，此取代基分別可選自由下列者所構成的族群：F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-OH、-NH₂、-SH、-O(CH₃)、

-O-C₂H₅、-SCH₃、-S-C₂H₅、-OCF₃、-SCF₃、-NH-CH₃、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂及 N(CH₃)(C₂H₅)。更較佳的為選自由下列者所構成的未取代烷基基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、新戊基與正己基。

三烷基銨環氧丙烷胺鹽又被稱為環氧乙烷甲烷胺之三烷基銨鹽，藉此環氧乙烷甲烷胺具有下列結構：



更較佳地，分散液 A 的鹽係選自由下列者所構成的族群：(3-氯-2-羥丙基)三甲基銨氯(CHPTAC)、三甲基十八基[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]銨氯、三甲基十八基羥乙基硝酸銨、N,N,N-三甲基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N-三乙基銨環氧丙烷銨鹽、N,N,N',N'-四(2-羥戊基)乙二胺的單銨鹽及 N,N,N',N'-四(2-羥戊基)乙二胺的二銨鹽。

在根據本發明之方法的另一實施例中，以分散液 A 的總量為基準，該有機銨鹽在分散液 A 中的量係介於 ≥ 0.01 重量%至 ≤ 15 重量%。以分散液 A 的總量為基準，較佳的量係介於 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 10 重量%更較佳地介於 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 8 重量%。

在根據本發明之方法的另一實施例中，該經改質之纖維素為選自由下列者所構成之族群的化合物：甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、羧乙基纖維素與羧丙基纖維素。尤其較佳的是甲基纖維素或乙基纖維素。

在根據本發明之方法的另一實施例中，以分散液 A 的總量為基準，存在於分散液 A 中之該經改質之纖維素的量係 ≥ 10 重量 ppm 至 ≤ 25 重量%。以分散液 A 的總量為基準，較佳的量為 100 ppm 至 10 重量%尤其較佳的量為 100 ppm 至 3 重量%。

在根據本發明之方法的另一實施例中，所用之該織物基材為以自然及/或合成纖維為基質的織造纖維、針織纖維或不織

布。織物基材尤其較佳地為非織造(短纖非織品、超微細纖維非織品等)。

在根據本發明之方法的另一實施例中，在步驟 c) 中於含水浴及/或加熱至 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍下沈澱該聚胺酯。較佳的溫度範圍係 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 。

在根據本發明之方法的另一實施例中，該方法更包含在步驟 a) 後及/或在步驟 b) 後至少部分地移除過多液體的步驟。在使織物基材與分散液 A 接觸後，較佳地使織物基材通過包含兩個滾輪的絞扭設備以移除過多的分散液 A。在使基材與包含聚胺酯之分散液 B 接觸前，應較佳地設定該絞扭設備，俾使留在織物基材中的剩餘分散液 A 佔基材(含水)之單位面積的 60 至 180 重量% 尤其較佳地 70 至 140 重量% 極尤其較佳地 80 至 120 重量%。在織物基材與包含聚胺酯之分散液 B 接觸前，較佳地利用空氣、紅外線或熱滾筒部分乾燥織物基材 2 至 10 分鐘尤其較佳地 1 至 5 分鐘。

本發明的另一態樣為藉由根據本發明之方法可獲得之經塗佈之織物。在一實施例中該經塗佈之織物為合成皮革。

本發明的另一態樣為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎘鹽用於經塗佈之織物之製造的用途。

在根據本發明之用途的一實施例中，該有機鎘鹽係選自由三級銨鹽、四級銨鹽、三級鎘鹽與四級鎘鹽所構成的族群。在此態樣下，三級鹽應被理解為已經質子化的三級胺或鎘。

在另一實施例中根據本發明的用途，該有機鎘鹽係選自下列者所構成的族群：(氯-羥烷基)三烷基銨鹽、三烷基[(三烷氧基甲矽烷基)烷基]銨鹽、三烷基烷氧基銨鹽、三烷基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的單銨鹽與 N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的二銨鹽。此些類型的較佳鹽類為(3-氯-2-羥丙基)三甲基銨氯(CHPTAC)、三甲基十八基[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]銨氯、三甲基十八基羥乙基硝酸銨、N,N,N-三甲基銨

環氧丙烷胺鹽、N,N,N-三乙基銨環氧丙烷銨鹽、N,N,N',N'-四(2-羥戊基)乙二胺的單銨鹽與 N,N,N',N'-四(2-羥戊基)乙二胺的二銨鹽。

上述烷基在烷基部中可較佳地包含 1-10 個碳原子且可為可為取代或未取代者，取代者可選擇性地具有 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 個取代基，取代基係分別選自由下列者所構成的族群：F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-OH、-NH₂、-SH、-O(C₁₋₅ 烷基)、-S(C₁₋₅ 烷基)、-NH(C₁₋₅ 烷基)、-N(C₁₋₅ 烷基) (C₁₋₅ 烷基)、OCF₃、C₃₋₈ 環烷基及-SCF₃。

較佳的是選自由下列者所構成之族群的烷基基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、新戊基與正己基，其可選擇性地具有 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 個取代基，取代基係分別選自由下列者所構成的族群：F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-OH、-NH₂、-SH、-O(CH₃)、-O-C₂H₅、-SCH₃、-S-C₂H₅、-OCF₃、-SCF₃、-NH-CH₃、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂ 及 N(CH₃)(C₂H₅)。更較佳的是選自由下列者所構成之族群的未取代烷基基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、新戊基與正己基。

在根據本發明之用塗的另一實施例中，該經塗佈之織物為合成皮革。

現在將參考下列實例來說明本發明，但本發明並不受其限制。

實例

抗靜電劑 SN：包含由 Jiangshu Haihua Trading Company 所供應的 N,N,N',N'-四(2-羥戊基)乙二胺，

甲基羥乙基纖維素：由 Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Germany 所供應

Impranil® LP DSB 1069：水性聚胺酯分散液，由 Bayer

MaterialScience AG, Germany 所供應

凝結劑 WS：由 Lanxess GmbH, Germany 所供應

Emulvin WA：由 Lanxess GmbH, Germany 所供應

分散液 A 具有下列組成：

抗靜電劑 SN 80 pbw

甲基羥乙基纖維素 1 pbw

水 919 pbw

利用 Brookfield Viscometer DV-II+ PRO.來測定，分散液 A 具有 400 至 500 cps 的黏度。

分散液 B 具有下列組成：

Impranil® LP DSB 1069 1000 pbw

凝結劑 WS 20 pbw

Emulvin WA 20 pbw

利用 Brookfield Viscometer DV-II+ PRO.來測定，分散液 B 具有 300 至 400 cps 的黏度。

將織物基材浸入分散液 A 中 10 秒，施以 4 bar 之壓力並在 100°C 下乾燥 1 至 2 分鐘。接著，將織物基材浸入分散液 B 中 10 至 15 秒並施以 4 bar 的壓力。利用 80°C 下的空氣以低速處理基材三次，每次歷時 3 分鐘。最後，將基材滾軟。

經歷過上述處理但未浸過分散液 A 的基材具有極硬的觸感。

相反地，經歷過上述本發明之處理的基材表現出令人愉悅的柔軟圓潤觸感。在所得基材的後續塗層上，在經歷過分散液 A 與 B 處理過之基材與僅經歷過分散液 B 處理過之基材間類似地呈現出明顯差異，使得在未經處理的基材中出現強烈的折痕及/或起泡。根據本發明處理過的基材表現出圓潤、光學完美的折疊。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種經塗佈之織物的製造方法，至少包含下列步驟：

a) 使織物基材與包含至少一鹽與至少一經改質之纖維素的水性分散液 A 接觸；

b) 使織物基材與包含至少一聚合物的水性分散液 B 接觸，該聚合物係選自由聚胺酯、聚丙烯酸酯與聚丁二烯所構成的族群；及

c) 將沈澱該聚胺酯至該織物基材之中或之上，其特徵在於，該分散液 A 的該鹽為元素週期表第五族之一或多種元素的有機鎔鹽。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A 之該鹽係選自由三級銨鹽、四級銨鹽、三級鎘鹽與四級鎘鹽所構成的族群。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A 之該鹽係選自由下列者所構成的族群：(氯-羥烷基)三烷基銨鹽、三烷基[(三烷氧基甲矽烷基)烷基]銨鹽、三烷基烷氧基銨鹽、三烷基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的單銨鹽及 N,N,N',N'-四(2-羥烷基)伸烷基二胺的二銨鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以該分散液 A 的總量為基準，存在於該分散液 A 中的該有機鎔鹽的量係介於 ≥ 0.01 重量%至 ≤ 15 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經改質之纖維素為選自由下列者所構成之族群的化合物：甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、羧乙基纖維素

與羧丙基纖維素。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以該分散液 A 的總量為基準，存在於該分散液 A 中之該經改質之纖維素的量係 ≥ 10 ppm 重量至 ≤ 25 重量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用之該織物基材為以自然及/或合成纖維為基質的織造纖維、針織纖維或非織造物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 c)中於含水浴及/或加熱至 $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍下沈澱該聚胺酯。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含在步驟 a)後及/或在步驟 b)後至少部分地移除過多液體的步驟。

10. 一種經塗佈之織物，可藉由如申請專利範圍第 1 至 9 項中之一或多項之方法所獲得。

11. 如申請專利範圍第 10 項之經塗佈之織物，其中該經塗佈之織物為合成皮革。

12. 一種元素週期表第五族之一或多種元素之有機鎘鹽用於製造經塗佈之織物的用途，

其中該有機鎘鹽係選自由下列者所構成的族群：(氯-羥烷基)三烷基鎘鹽、三烷基[(三烷氧基甲矽烷基)烷基]鎘鹽、三烷基烷氧基鎘鹽、三烷基鎘環氧丙烷胺鹽、N,N,N',N'-四(2-羥烷基)仲烷基二胺的單鎘鹽及 N,N,N',N'-四(2-羥烷基)仲烷基二胺的二鎘鹽。

13. 如申請專利範圍第 12 項之用途，其中該經塗佈之織物為合成皮革。