



(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 201610001 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104125974

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09D11/102 (2014.01)

C09J177/06 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/11 美國

62/035,697

(71)申請人：盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：厄多蒂 嘉寶 ERDODI, GABOR (HU)；納格夫卡 戴夫達特 S NAGVEKAR,
DEV DATT S. (US)；施洛德 科特 SCHROEDER, KURT (US)；波拉瑪迪 那什
POURAHMADY, NASER (US)；潘 雲龍 PAN, YUN-LONG (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 73 頁

(54)名稱

用於印刷、數位噴墨墨水及紡織品列印之水性聚合物組成物

AQUEOUS POLYMER COMPOSITIONS FOR PRINTING, DIGITAL INK JET INKS AND PRINTING
ONTO TEXTILES

(57)摘要

於水性介質中的聚合物分散液形成基材上的黏合劑，用於前處理劑、塗層、及圖像。該聚合物包括聚醯胺段且可具有高百分比之三級醯胺鍵聯，其利於在適宜紡織品及非織物的溫度形成膜。該聚醯胺係以多異氰酸酯反應而鍵聯(如果其他反應物為胺則形成脲鍵聯，或者如果其他反應物為羥基則為胺基甲酸酯鍵聯)。

Polymer dispersions in aqueous media form binders for pretreatments, coatings and images on substrates. The polymer includes polyamide segments and may have a high percentage of tertiary amide linkages, which facilitates film formation at temperature convenient to textiles and nonwovens. The polyamides are linked with reactions with polyisocyanates (which forms urea linkages if the other reactant is an amine or a urethane linkage if the other reactant is a hydroxyl group).

發明摘要

※ 申請案號：104125914

※ 申請日：104.8.10

※ IPC 分類：

C08D 11/02 (2014.01)

C08J 177/06 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於印刷、數位噴墨墨水及紡織品列印之水性聚合物組成物

AQUEOUS POLYMER COMPOSITIONS FOR PRINTING,
DIGITAL INK JET INKS AND PRINTING ONTO TEXTILES

【中文】

於水性介質中的聚合物分散液形成基材上的黏合劑，用於前處理劑、塗層、及圖像。該聚合物包括聚醯胺段且可具有高百分比之三級醯胺鍵聯，其利於在適宜紡織品及非織物的溫度形成膜。該聚醯胺係以多異氰酸酯反應而鍵聯(如果其他反應物為胺則形成脲鍵聯，或者如果其他反應物為羥基則為胺基甲酸酯鍵聯)。

【英文】

Polymer dispersions in aqueous media form binders for pretreatments, coatings and images on substrates. The polymer includes polyamide segments and may have a high percentage of tertiary amide linkages, which facilitates film formation at temperature convenient to textiles and nonwovens. The polyamides are linked with reactions with polyisocyanates (which forms urea linkages if the other reactant is an amine or a urethane linkage if the other reactant is a hydroxyl group).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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)

用於印刷、數位噴墨墨水及紡織品列印之水性聚合物組成物

AQUEOUS POLYMER COMPOSITIONS FOR PRINTING,
DIGITAL INK JET INKS AND PRINTING ONTO
TEXTILES

【技術領域】

【0001】本發明關於包含用於印刷方法之聚醯胺寡聚物的聚脲或聚胺基甲酸酯型水系聚合物分散液。該聚醯胺可製成有用之撓性黏合劑，用於各種墨水、墨水印刷用之前處理劑、難以印刷基材上的墨水感受性塗層、及用於圖像或文字上的套印清漆(保護性塗層)。該聚醯胺產生關於黏附性、抗溶劑性、抗 UV 性等方面的所欲性質。

【先前技術】

【0002】1957 年 7 月 17 日公告的 GB 779247(A)號專利教示用於包裝化合物之線形二級聚醯胺類(經常結合多異氰酸酯類)。1976 年 10 月 6 日公告的 GB 1452073(A)號專利教示以下的摻合物：(A)無對苯二甲酸伸乙酯單元之線形多羥基聚合物，其分子量為 400-4000 且在 80℃ 為液態；(B)線形聚酯，其分子量為 400 至 3000，熔點為 50-220℃，且 35-95 莫耳百分比之分子鏈為對苯二甲酸伸乙酯；(C)線形聚醯胺，其分子量為 400-4000 且熔點

為 100 至 200℃，其中至少 80%的端基為胺基，及(D)有機二異氰酸酯。

【0003】1994 年 5 月 12 日公告的 AU 669215(B2)號專利教示分子量為 200-2000 之聚醯胺，其得自各種具有二胺、胺基醇、胺基硫醇、及這些胺化合物的混合物之酞類或二酸鹵化物。該聚醯胺為全部樹脂之 6 至 25 重量百分比。將該聚醯胺以過量二異氰酸酯反應而製造分子量為 25,000 至 50,000 之異氰酸酯封端樹脂。該樹脂被用於基於溶劑之塗料。

【0004】1994 年 5 月 4 日頒予 BASF 之 EP 595281(A2)號專利教示經水可分散性離子性及非離子性聚醯胺修改聚胺基甲酸酯，其係用於汽車透明塗料及底塗系統。其 AU 等效專利為 AU 4903693 號專利。

【0005】1994 年 5 月 4 日頒予 BASF，且基於 AU-B-49162/93 號專利而解釋之 EP 595286(A1)號專利教示經溶劑性聚醯胺修改聚胺基甲酸酯樹脂，其係用於汽車透明塗料及底塗料。

【0006】“Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties”, Polymer Journal, 第 34 卷, 第 6 期, 第 455-460 頁(2002) 揭述一種在主幹中含有脂肪族羥基之可溶性聚醯胺，將其以具有酚封端異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯預聚物反應。該聚醯胺及預聚物被混合在一起且在玻璃基材上流延。將流延膜以熱處理而釋放酚，因而將異氰酸酯類解鎖，然後將其以聚醯胺之羥基反應。

【0007】讓渡予 Acushnet Company 之 US 7,276,570 號專利揭示高爾夫器材(如高爾夫球)用之組成物，其包含熱塑性、熱固性、可流延、或可研磨彈性體組成物，且有至少一種具有複數個陰離子性部分之聚合物附著。該組成物可作為高爾夫球構造之一部分。

【0008】Novartis Pharma GmbH 之 WO 2006/053777 A1 號專利揭示含可交聯聚(氧伸烷基)之聚醯胺預聚物，其可用以提供可作為隱形眼鏡中成分之水溶性預聚物。

【0009】2006 年 3 月 2 日公告之 US 2006/0047083A1 號專利揭示 ABA 型三嵌段熱塑性聚合物，其中 A 嵌段代表硬段，如胺基甲酸酯、脲、胺基甲酸酯-脲、或醯胺型段，及 B 嵌段代表軟段，如脂肪族聚醚類、脂肪族聚酯類、聚(二甲基矽氧烷)類、聚烷屬烴類、及其共聚物。

【0010】Bayer 之 US 2008/081870A1 號專利(等效專利為 EP 190577(A2)號專利)揭示一種包含聚胺基甲酸酯-聚脲重複單元、及含羧基醯胺之重複單元的上漿組成物。主幹含有 0.75 至 10 重量百分比之 C(O)-NH 基。組成物被用以將用於耐綸組成物之玻璃纖維上漿。

【0011】BASF 之 US 5,610,224 號專利(等效專利為 EP 059581 號專利)揭示一種用於塗料組成物之離子性及非離子性經聚醯胺修改聚胺基甲酸酯聚合物，其形成方法，及含有這些聚合物之塗料組成物。

【0012】讓渡予 Arizona Chemical Company 之 US 2008/0223519A1 號專利(等效專利為 WO 2008/070762A1 號專利)揭示聚醯胺多元醇類及聚胺基甲酸酯類，其製造

及使用方法，以及由其製造之產物。其揭示聚合及非聚合二胺、與二羧酸及經羥基取代羧酸的反應產物。其亦揭示聚醯胺與二異氰酸酯類的反應。

【0013】“Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions”, Journal of Polymer Engineering, 第 29 卷, 第 1-3 期, 第 63-78 頁, 2009 揭示在硬段具有醯胺基之水性聚胺基甲酸酯, 其係將預聚物以各種二羧酸進行鏈延長而製造。其研究流延膜之粒度、機械與動態機械性質、及水膨潤與黏附性。

【0014】WO 2011/052707A1 號專利, 發明名稱爲 Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminate, 揭示製造積層用之溶劑可分散性聚醯胺。

【0015】E. I. Du Pont de Nemours and Company 之 US 2011/0124799A1 號專利揭示紡織品用之噴墨墨水, 其含有交聯聚胺基甲酸酯類, 且進一步含有額外的反應性成分。

【0016】EP 449419A1 號專利揭示將一級胺基醇類以酸封端聚醯胺醚類反應而製造羥基封端聚合物。

【發明內容】

【0017】本發明關於抗水解聚醯胺寡聚物、及由其衍生的聚脲或聚胺基甲酸酯聚合物, 其可用於製造於水性介質中的分散液。於水性介質中的聚合物分散液在印刷領域作爲前處理劑用黏合劑、塗層、印刷圖像、套印清漆等特別有用。較佳但非必要的基材爲撓性基材, 如紙、

織物與非織物、紡織品與布料、印刷介質、標誌等。該聚醯胺可以聚酯或聚醚反應而延長鏈。該聚醯胺之端基可經由以羥基羧酸反應胺端基，或者以胺基醇反應羧基端基，而轉化成羥基。該聚醯胺可經由多異氰酸酯與聚醯胺中的胺或羥基之間的反應而鍵聯。較佳聚醯胺一般具有高百分比之三級醯胺鍵聯，因為這些三級醯胺鍵聯在接近室溫較易處理。術語聚脲/胺基甲酸酯係表示涵蓋生成聚合物中有脲鍵聯及/或胺基甲酸酯鍵聯之聚醯胺。該組成物可含有少量的其他聚合物及材料(例如聚醚或聚酯段)成為物理摻合物，或者其中將其他寡聚物或聚合物共同反應成為含聚醯胺聚合物。術語聚醯胺寡聚物係指具有二個或以上的醯胺鍵聯之寡聚物，有時會指定醯胺鍵聯量。聚醯胺寡聚物之子集為遠螯聚醯胺類。遠螯聚醯胺類為具有高百分比或指定百分比之 2 個或以上的單化學型官能基之聚醯胺寡聚物，例如 2 個終端胺基，其表示一級、二級、或混合物；2 個終端羧基；2 個終端羥基，仍表示一級、二級、或混合物；及 2 個終端異氰酸酯基，其表示脂肪族、芳香族多異氰酸酯、或混合物。反應性胺封端遠螯聚醯胺類為其中端基均為胺型(一級或二級、或其混合物，即無三級胺基)之遠螯聚醯胺寡聚物。

【0018】在一具體實施例中，該聚醯胺可為聚脲/胺基甲酸酯聚合物之形式，其膠狀分散於水中且為多異氰酸酯(定義為具有二個或以上的異氰酸酯基之分子)與以胺或羥基封端之聚醯胺寡聚物經由脲或胺基甲酸酯鍵聯的

反應產物。在較佳具體實施例中，膠體粒子特徵為其大小，且聚醯胺進一步特徵為其組成物。另一具體實施例揭述液態遠螯預聚物為包含具有至少二個醯胺鍵聯及約 2 個終端 Zerewitinoff 基之聚醯胺、與上述多異氰酸酯、視情況與其他具有 Zerewitinoff 基之分子的反應產物之聚脲/胺基甲酸酯聚合物或預聚物。Zerewitinoff 基係定義為含有對異氰酸酯類為反應性而形成化學鍵的活性氫之基(如胺或羥基)。其可使用少量的相容性溶劑或乙烯不飽和單體(如可自由基聚合之單體，如丙烯酸系單體)降低預聚物(寡聚物)黏度，以利於在水中分散(作為塑化劑)。如果有異氰酸酯封端預聚物，則在水性介質中可使用水溶性二胺、胍、或醯胍促進鏈延長。

【0019】一較佳印刷具體實施例使用該聚醯胺分散液作為墨水，強化圖像強度或耐久度之印刷前基材上前處理劑，作為難以印刷基材上的可印刷(墨水感受性)塗層，作為印刷圖像，或者作為印刷圖像或文字上的保護性塗層。這些印刷應用均需要抗磨損性、水解安定性、抗 UV 性等良好的相當薄黏合劑。此性質可得自富含聚醯胺之聚合物。較佳基材包括連續或不連續膜(有時為彈性及有時不為彈性)、織物基材、非織物(例如旋紡、氣降式、濕地性等)基材、習知織物紡織品等。本發明之印刷材料通常包含得自聚脲或聚胺基甲酸酯之黏合劑，其包含聚醯胺、選用顏料(如果希望為有色黏合劑)、選用填料、及選用染料，其中在該前處理劑中，至少 20 重量百分比(更希望為至少 25、30、40、50、60、70、80、或

90 重量百分比)之該黏合劑特徵為醯胺重複單元係衍生自選自二羧酸、內醯胺、胺基羧酸、與二胺單體之單體的醯胺縮合反應。通常至少 5、10、或 15 重量百分比(更希望為至少 20、25、或 30 重量百分比)之黏合劑亦為衍生自多異氰酸酯之重複單元，將其以羥基或胺基反應而在各衍生自多異氰酸酯之重複單元的兩端或更多端產生脲或胺基甲酸酯鍵聯。該衍生自多異氰酸酯之重複單元係由 N-C-(=O)端基、及位於該 N-C-(=O)基之間的多異氰酸酯的殘餘部分所組成。其不包括羥基之 O 或胺基之 N。在一較佳具體實施例中，至少 25 或 50 莫耳百分比之該醯胺鍵聯特徵為三級醯胺鍵聯(更希望為至少 60、70、或 80 莫耳百分比)，其中鍵結至醯胺鍵聯之羰基之氮亦具有 2 個化學鍵結該三級醯胺鍵聯之該氮的額外烴基。在本發明之廣義範圍中，該聚醯胺可包含得自一級胺基之醯胺重複單元。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0020】定義：使用括號表示 1)視情況存在，而使單體表示一單體或多單體，或者(甲基)丙烯酸酯表示甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，2)限定或進一步定義前述術語，或 3)列出較窄義的具體實施例。

【0021】本發明之第一部分為在由異氰酸酯衍生硬段及已提及的巨單體所製成的聚合物中，以聚醯胺段部分或完全取代聚酯、聚醚、或聚碳酸酯段。聚醯胺段對聚

酯、聚醚、或聚碳酸酯段之取代可為部分或全部。由於其較易斷鏈的可能性，完全取代聚酯及聚醚段會造成最適的環境抗性，但是在某些應用中，一些聚酯及/或聚醚段可保留其將彈性部分軟化的能力，或者修改生成聚合物與其他聚合物表面之相容性。當得自聚酯或聚醚之聚合物因水解或 UV 活化斷鏈而降解時，聚合物之分子量減小而使聚合物(或段)相對斷鏈前之相同聚合物呈現降低的拉伸強度、破裂伸長、抗溶劑性等。

【0022】本發明之第二具體實施例為以聚脲鍵聯取代一些或全部的胺基甲酸酯鍵聯。脲鍵聯係衍生自將異氰酸酯基以一級或二級胺類反應。胺基甲酸酯鍵聯係衍生自將異氰酸酯基以羥基之氧反應。脲鍵聯形成熔化溫度比胺基甲酸酯鍵聯高的硬段。因此，增加脲鍵聯百分比則增加聚合物之實際使用溫度，即硬段若結合在一起則夠堅硬而足以使聚合物不會因回應應力之塑性流動而永久變形之溫度。

【0023】本發明之第一部分(以低 T_g 聚醯胺段取代聚醚或聚酯段)的第二優點為，聚醯胺段趨於比基於聚酯或聚醚之聚胺基甲酸酯類促進對各種極性基材(如玻璃、耐綸、及金屬)之較佳潤濕及黏附性。聚醯胺之疏水性/親水性本質可在聚醯胺中對醯胺鍵聯使用比例不同的烴基部分而調整。碳對氮比例高的二酸類、二胺類、胺基羧酸類、及內醯胺類趨於為疏水性。當聚醯胺中的碳對氮比例變小時，聚醯胺更為親水性。

【0024】因此，由聚醯胺段製造的聚合物可具有良好的抗溶劑性。溶劑會因膨潤而將聚合物變形及加壓，因而造成聚合物或得自該聚合物之零件的早熟失效。溶劑會造成塗料膨潤，且在兩者之間的界面從基材脫離。對聚合物添加聚醯胺可增加對具有與聚醯胺類似或相容表面之基材的黏附性。

【0025】本發明之一目的為在被併入帶有熱塑性及視情況之彈性性質的共聚物中的聚合物段中使用高百分比之醯胺鍵聯，其經由以多異氰酸酯類反應，而產生對水解斷鏈及 UV 活化斷鏈的抗性。因此，許多個具體實施例揭述軟段中重複單元之間的總鍵聯有高百分比之醯胺鍵聯。一些具體實施例可在重複單元之間有一些醯胺鍵聯以外的鍵聯。在一些具體實施例中，聚醯胺寡聚物與多異氰酸酯之異氰酸酯基之間的鍵聯具有大量脲鍵聯。脲鍵聯趨於具有比胺基甲酸酯鍵聯高的熔化溫度，因此提供較高的使用溫度。當防止斷鏈並非優先時，一些具體實施例可在聚醯胺寡聚物與多異氰酸酯成分之異氰酸酯基之間有胺基甲酸酯鍵聯。

【0026】習知聚醯胺之一較佳修改為，使用具有二級胺端基之單體形成聚醯胺而獲得低 T_g 聚醯胺軟段。由二級胺與羧酸型基形成的醯胺鍵聯稱為三級醯胺鍵聯。將一級胺以羧酸型基反應而形成二級醯胺。二級醯胺之氮原子具有附著氫原子，其經常以氫鍵鍵結靠近的醯胺之羰基。分子內氫鍵誘發高熔點結晶性，且成為降低鏈移動力之交聯。三級醯胺基排除醯胺鍵聯之氮上的氫以及

氫鍵。當塊狀聚合物樣品中有聚合物時，相較於有氫附著之二級醯胺基，有又一烷基附著之三級醯胺鍵聯與靠近的醯胺基具有低極性交互作用。低極性交互作用係表示包括醯胺鍵聯之玻璃狀或結晶相，其在比二級醯胺基之類似醯胺基低的溫度熔化。一種獲得二級胺反應物(三級醯胺鍵聯之先質)之方法為以烷基取代含胺單體之氮原子。另一種獲得二級胺反應物的方式為使用雜環分子，其中胺之氮原子為環結構之一部分。哌咛為常用環狀二胺，其中兩個氮原子均為二級型式且為雜環結構之一部分。

【0027】另一降低聚醯胺軟段之 T_g 的修改為在形成聚醯胺的最少數量單體之外，使用至少一種額外的化學上不同單體。因此，由內醯胺聚合形成的聚醯胺，如由 N-甲基-癸基內醯胺形成者，在聚合單體中包括額外的內醯胺、胺基羧酸、二胺、或二羧酸，而改變由單體所形成的醯胺鍵聯之間的時間隔(重複單元之間)，使得沿主幹在聚醯胺中醯胺鍵聯之間的時間隔不規則，而非相同的物理維度。胺基羧酸之聚合可在聚合用之單體摻合物中包括額外的內醯胺、胺基羧酸、二胺、或二羧酸(單體之一級反應性基之間的物理長度不同)，而改變醯胺鍵聯之間的重複單元間隔。變換單體端基亦會破壞極性醯胺鍵聯之間隔的規律性，且降低共聚物之有效 T_g 。因此，將 C_6 胺基羧酸或內醯胺與 C_6 二酸及 C_6 二胺共聚合會破壞醯胺鍵聯之規律性，因為該二酸及二胺單元會將醯胺鍵聯的頭尾定向變換成尾頭定向，而稍微破壞沿聚醯胺主

幹之醯胺鍵聯間隔的均勻性。一般而言，在依照此步驟時可嚐試增加一破壞單體，其增加或減少作為聚醯胺中主要單體之單體的醯胺形成端基之間的原子數量。亦可使用具有環狀結構之第二破壞單體(如哌啶、環狀二胺單體，其中 2 個亞甲基原子形成環之上半部，及 2 個亞甲基原子形成環之下半部)，而破壞由二酸與二胺單體(其在二胺的氮原子之間有 2 個亞甲基原子)的反應所形成的聚醯胺之規律性。

【0028】在一具體實施例中，該黏合劑主要為聚醯胺重複單元。在另一具體實施例中，該聚醯胺重複單元為前處理劑之黏合劑(或重複單元)、塗層、或圖像的至少 20、30、40、50、60、70、80、或 90 重量百分比。其餘黏合劑可為多異氰酸酯、聚醚段、聚酯段、聚碳酸酯段、膠體安定物種(如陰離子性安定用酸性物種、陽離子性安定用胺物種、或非離子性安定用聚環氧烷物種)、或其混合物之殘基。為了避免疑惑，聚醯胺重複單元一般包含具有一或二個或以上的端基之烴段，該端基具有其形成醯胺鍵聯之包含氧或氮之雜原子。如果羰基與氮在重複單元之一端被視為一體，或者在各重複單元之二個或以上的末端(通常僅為兩端，除非產生分支重複單元)被視為二個或以上之選自羰基或氮之端基，則其可視為每個重複單元有一個或以上的終端醯胺鍵聯。該烴段可視情況包括按烯烴中碳與氫原子的莫耳數計為至多 10 莫耳百分比之氧或氮之雜原子。聚醯胺之重複單元衍生自羰基與胺基之縮合聚合。

【0029】在一具體實施例中，該墨水、前處理劑、或塗層為墨水(希望為用於數位印刷且希望為用於數位噴墨印刷)。該墨水可為數層塗佈於基材之塗層之一。墨水通常被塗佈成厚度足以提供色彩輝度及耐磨性之層。通常墨水層越薄則對印刷織物提供更所欲的較柔軟手感。墨水可包括著色用顏料及/或染料及填料，而增加塗層之體積及/或改變屏障性質。當塗佈顏色不同的塗層以裝飾撓性基材時，墨水可為圖像形式。有時與基材顏色成對比之單色的墨水圖像或文字形成圖像。其可為不連續塗層。在其他時候，選擇性塗佈具有不同的顏料及/或染料之多種墨水而形成其中塗層在大部分基材上連續之圖像。圖像為連續及不連續墨水之子集。墨水中的反應性染料優於習知染料，因為其包含可對基材或塗佈於基材之墨水感受層形成化學鍵之反應性基。噴墨印刷用墨水較佳，且大部分的噴墨印刷為數位噴墨印刷。噴墨印刷用墨水可具有表 1 之組成限制。

【0030】噴墨墨水與其他墨水之區別可為，其係經由一種或以上的彩色墨水之噴射技術塗佈於所欲基材(亦稱為非撞擊式印刷)，而在基材上製造圖像。其他的印刷方法(撞擊型)包括柔版、凹版印刷等。噴射為將墨水運輸通過印刷裝置中的孔口，且塗佈於希望有特定顏色的圖像之指定基材區域(且塗佈墨水之位置或指定區域為數位控制)。該孔口趨於直徑為 10-50 微米，且印刷頭距離印刷表面 0.1 至 1”。噴射用孔口可為可在單次噴射裝置通過基材之特定部分，噴射多行、多列及/或墨水多種

顏色之下呈行、列、及其他組態。數位技術有助於協調噴射裝置在基材上相對 x 及 y 座標之位置，使得控制噴墨方法、墨水顏色等而製造所欲的數位控制圖像。孔口越小則墨滴越小及圖像解析度(測為每吋點數(dpi))越高。依所欲的解析度而定，噴射的墨水份量趨於為 1-80 皮升(picoliter)。基於印刷頭技術及其設計，使用的墨水在操作溫度可為低黏度(例如 2-5 cps)或高黏度(例如 10-15 cps)。低黏度墨水趨於具有較小的噴射墨滴大小，而高黏度墨水趨於具有稍大的噴射墨滴大小。基於欲印刷基材，兩者的表面張力均希望為 25-40 達因/公分之範圍。

【0031】 50,000-100,000 滴/秒之噴射速率可有 0.5 至 1 像素之準確度。離開噴射裝置之滴速可輕易為 5-15 米/秒。

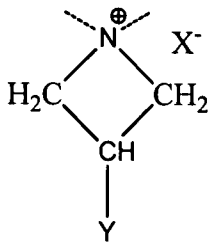
【0032】在另一具體實施例中，該墨水、前處理劑、或塗層為基材之前處理劑。較佳前處理基材為紡織品，因為其具有比通常膜及紙(另兩種撓性基材)所具有為較粗糙的表面及較高的孔隙度。在膜、紙、或紡織品上有前處理劑有助於至少一種性質。前處理劑可作為連結材料而強化後續塗佈圖像或塗層之間的黏附性。前處理劑可作為後續塗佈的墨水之凝結劑，而防止墨水滲入相鄰基材區域或滲透至基材中。前處理劑常見用於紡織品印刷以限制基材滲入及滲透(亦稱為防止墨水穿越織物到背側)，且在基材與任何後續塗佈塗層之間提供良好黏附性。前處理劑趨於比保護性塗層薄，且希望不將基材明

顯硬化。紡織品的前處理經常意圖為多孔性或半多孔性，使得維持通過紡織品之良好的空氣轉移及/或水蒸氣穿透。故前處理劑不趨於太厚及均勻而成為接觸基材之氣體及液體的屏障。前處理劑經常為透明且不包含任何顏料或填料。纖維或紗表面所限用的非常薄的前處理劑促進織物之柔軟感(亦稱為織物之柔軟手感或柔軟觸感)。有效的前處理可因將上色墨水保持接近圖像表面及防止墨水移動至織物中，而提供強化的圖像生動性。希望前處理劑可包含陰離子性或陽離子性基或添加劑，而促進陰離子性或陽離子性安定化墨水在接觸時之凝結。在一具體實施例中，希望該前處理劑包含按該黏合劑重量計為約 1 至約 12 重量百分比之陰離子性或陽離子性物種併入該黏合劑中。在一具體實施例中，希望該前處理劑包含按該黏合劑重量計為至少 2 重量百分比之非離子性膠體安定物種併入該黏合劑中。在一具體實施例中，該前處理劑包含每 100 克之前處理劑或墨水感受性塗層為約 0.1 至約 10 或 20 克之含三亞甲亞胺鎗(azetidinium)(AZE)聚合物。有效的前處理可因將任何塗佈墨水堅固黏合於纖維或基材表面，而有助於耐洗性及耐磨性。

【0033】已知該三亞甲亞胺鎗官能化聚合物對紙之濕強度強化，及對其他布料之永久性壓迫型功能。已知三亞甲亞胺鎗官能化聚合物為化學反應性，且對其他材料(如基材)之胺、羧基、羥基、及硫醇官能基形成鍵。雖然不希望受理論約束，但理論上該三亞甲亞胺鎗官能化聚合物黏結棉纖維及後來塗佈的墨水中的黏合劑，而在

洗衣步驟期間強化經處理基材之印刷圖像上的黏合劑及色彩保留性。較佳三亞甲亞胺鎗官能化聚合物係將表氯醇以含二級胺基之聚合物反應，或與後續與其他乙烯不飽和單體聚合或共聚合形成共聚物的單體之二級胺基反應而形成。兩種較佳種類的三亞甲亞胺鎗官能化聚合物包括將聚醯胺以表氯醇反應的反應產物(已知為 PAE 樹脂)、及將聚胺以表氯醇反應的反應產物(已知為 PAmE 樹脂)。

【0034】「三亞甲亞胺鎗官能化聚合物」為包含含有經取代或未取代三亞甲亞胺環(即四員含氮雜環)之單聚次單元的聚合物。通常可在此使用的三亞甲亞胺鎗聚合物由具有結構式(I)之單體單元所構成：



【0035】其中 X 通常為氯，及 Y 通常為 OH 及得自其他單體之選用的其他重複單元。朝向聚合物之鍵虛線朝向伸烷基，X⁻為陰離子性、有機或無機相對離子，及 Y 選自由氫、羥基、鹵基、烷氧基、C₁-C₆ 烷基、胺基、羧基、乙醯基、氰基、與硫氫基所組成的群組。各亞甲基可獨立經選自由羥基、鹵基、烷氧基、烷基、胺基、羧基、乙醯基、氰基、C₁-C₆ 烷基、與硫氫基所組成的群組之基取代。較佳聚合物為其中 X⁻選自由鹵化物、乙酸基、甲磺酸基、琥珀酸基、檸檬酸基、丙二酸基、反丁烯二酸基、草酸基、與硫酸氫基所組成的群組，

該結構之亞甲基獨立為未取代或經 C_1-C_6 烷基取代，及 Y 為氫或羟基。

【0036】該三亞甲亞胺鎗聚合物可為同元聚合物，或者其可為共聚物，其中一種或以上的非三亞甲亞胺鎗單體單元被併入聚合物結構中。其可使用任何數量之共單體形成適合在此使用的三亞甲亞胺鎗共聚物；然而，特佳的三亞甲亞胺鎗共聚物為胺基醯胺三亞甲亞胺鎗。此外，該三亞甲亞胺鎗聚合物可為本質上直鏈，或者其可為分支或交聯。三亞甲亞胺鎗聚合物之量按前處理劑重量計希望為活性聚合物之約 0.1 至約 10 或 20 重量百分比，更希望為約 0.2 至約 10 或 20 重量百分比。

【0037】該聚合物中反應性三亞甲亞胺鎗基的百分比可以控制方式調整，而調整聚合物中的活性基數量。三亞甲亞胺鎗基對 pH 變化不敏感；然而，此基對陰離子性及親核性物種之存在為高敏感性。在一些情形會希望調整用以製備三亞甲亞胺鎗聚合物的反應條件(例如提高 pH)而在聚合物內產生陰離子性基，其然後參與分子內交聯。其他時間(如當將聚合物儲存數週或數月時)則希望將 pH 保持低於 5、4、或 3，以安定聚合物不交聯。

【0038】希望這些三亞甲亞胺鎗官能基聚合物為每個聚合物具有至少 5、10、或 15 個三亞甲亞胺鎗基。三亞甲亞胺鎗基數量有上限，因為該聚合物主幹僅可具有有限量的二級胺基，且二級胺基之數量限制該聚合物之三亞甲亞胺鎗基數量。該官能化聚合物之聚合物在以三亞甲亞胺鎗基官能化之前通常具有約 5,000 至約 175,000

克/莫耳之數量平均分子量。在此產業，分子量 5,000 至 12,000 克/莫耳為低分子量聚合物，而分子量 125,000 至 175,000 克/莫耳則為高分子量聚合物。在以三亞甲亞胺鎘基官能化之後，該聚合物可交聯且進一步增加其分子量。

【0039】此聚合物為市售且包括得自喬治亞州 Atlanta 的 Georgia Pacific Resins, Inc. 之 “AMRES™”、得自德拉瓦州 Wilmington 的 Hercules, Inc. 之 “KYMENE™”、及得自 Hercules, Inc. 及 / 或 Ashland Chemical 之 “Polycup™”。這些三亞甲亞胺鎘聚合物通常稱為聚(胺基醯胺)-表氯醇(PAE)樹脂；此樹脂一般藉由將含二級胺基之水溶性聚醯胺以表氯醇烷化而製備。其他合適的三亞甲亞胺鎘聚合物對所屬技術領域者為已知的及 / 或揭述於相關教科書、專利文件、及參考文獻。

【0040】製造三亞甲亞胺鎘官能化聚合物之其他實例為 US 5,510,004 號專利，其詳述以 N,N-二烷基-3-羥基三亞甲亞胺鎘與選用的其他共單體所製造之三亞甲亞胺鎘官能化聚合物(PAmE，聚胺表氯醇)。較佳共單體為丙烯醯胺、二烯丙基胺、氫鹵化二烯丙基胺、甲基二烯丙基胺、氫鹵化甲基二烯丙基胺、鹵化二甲基二烯丙基胺、順丁烯二酸、乙烯基磺酸鈉、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯、丙烯酸二甲胺基乙酯、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸之鈉鹽、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、乙酸乙烯酯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、4-苯乙烯磺酸、甲基

丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸環氧丙酯、與甲基丙烯酸環氧丙酯。最佳共單體為 N-乙烯基-2-吡咯啉酮。存在於參照共聚物中的不飽和共單體之較佳含量，以鹵化 N,N-二烯丙基-3-羥基三亞甲亞胺鎰加上不飽和共單體之莫耳比例表示，為約 10 至約 85 莫耳百分比，更佳為約 30 至約 65 莫耳百分比，且最佳為約 45 至約 55 莫耳百分比。對於鹵化 N,N-二烯丙基-3-羥基三亞甲亞胺鎰與 N-乙烯基-2-吡咯啉酮之共聚物的情形，較佳莫耳比例為約 50% 之鹵化 N,N-二烯丙基-3-羥基三亞甲亞胺鎰及約 50% 之 N-乙烯基-2-吡咯啉酮。

【0041】另一篇關於三亞甲亞胺鎰官能化聚合物 (PAE，聚醯胺表氯醇) 之文章為 *Characterization of Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resins, Roles of Azetidinium Groups and Molar Mass on PAE in Wet Strength Development of Paper Prepared with PAE*; Takao Obakata 等人，*J. of Applied Polymer Science*，第 97 卷，第 6 期，2005 年 6 月 28 日，第 2249-2255 頁。此文章描述如何藉由將己二酸甲酯與二伸乙三胺在 130-140℃ 以 1:1 莫耳比反應 5 小時而由二伸乙三胺製造具有二級胺基之聚醯胺，而製造 PAE 樹脂。其將該聚合物冷卻至約 30℃ 且逐滴加入表氯醇 (以 1.1:1 莫耳比之表氯醇對二級胺基) 歷時 30 分鐘，以水稀釋成 20 質量百分比，然後將反應持續 4.5 小時。然後在將 pH 保持低於 3 以將交聯最小化時將混合物加熱至 60℃，而將 3-氯-2-羥基丙基轉化成三亞甲亞胺鎰。

【0042】在一具體實施例中，該前處理劑、圖像、或塗層為印刷基材或有色防護層上的保護性覆膜或面漆。在印刷事業中，印刷圖像上的透明塗層經常稱為套印清漆。

【0043】在一具體實施例中，該墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆為可藉印刷技術塗佈於或未具有充分的墨水感受性之基材之墨水感受性塗層，而形成高度生動的耐磨及耐洗圖像。當該基材之墨水感受性比提議的墨水感受性塗層低時，經常塗佈該墨水感受性塗層。在一具體實施例中，希望該塗層包含按該黏合劑重量計為約 1 至約 12 重量百分比之陰離子性或陽離子性物種併入該黏合劑中。在一具體實施例中，希望該塗層包含按該黏合劑重量計為至少約 2 重量百分比之非離子性膠體安定物種併入該黏合劑中。在一具體實施例中，該塗層或前處理劑包含按該水性前處理劑的乾燥前重量計為約 0.1 至約 10 重量百分比之含三亞甲亞胺鎘(AZE)基聚合物。

【0044】基材上圖像為將黏合劑及有色物質(如顏料或染料)選擇性塗佈於基材而製造可目視圖像之處。如果可獨立於該顏料或染料而控制塗層之光澤或消光本質，則該圖像可有光澤值。一般而言，所屬技術領域已知的任何顏料均可用於本塗層、圖像、及前處理劑。根據在液態介質中的光散射測量之數量平均直徑，通常顏料之粒度為 10、20、30、40、或 50 奈米到至多 100、200、300、400、或 500 奈米。當代替或除了顏料亦使用染料

時，該染料可與黏合劑或基材或一部分基材反應。染料趨於比顏料易因 UV 光而褪色。一些染料可溶於水中，且一些可溶於有機介質中。任一型式均可用於本發明。其可使用染料固色劑防止染料從意圖位置溶解。其可使用反應性染料，其中反應性染料因染料與意圖位置的材料之間的化學反應而鍵結意圖位置。

【0045】圖像可藉各種印刷方法塗佈，其包括網版印刷、凹版印刷、平版印刷、數位印刷、及噴墨印刷。數位印刷意味將數位圖像塗佈於基材。噴墨印刷意味在裝置之數位控制下將墨水從通過孔口或噴嘴而噴射的墨滴塗佈，其基於數位圖像決定將何種墨水顏色塗佈於基材。噴墨裝置為市售，且通常根據印刷機製造者所選擇的噴嘴型式而將墨水最適化。噴嘴尺寸越小則墨水黏度一般越低，以利於形成較小滴及加速其從孔口下降到基材。噴墨印刷所屬技術領域者可根據所欲的印刷頭及噴嘴設計將具有水性或有機介質、黏合劑、顏料、分散劑、殺生物劑、保濕劑等之墨水調配物最適化，而產生最適化的印刷特徵。一些印刷機使用後印刷技術(例如輻射)將黏合劑交聯及/或蒸發分散液介質，而將任何來自印刷表面接觸任何實體物體所造成的圖像破壞最小化(例如將墨水的斑點及污跡最小化)。

【0046】此應用之特定焦點為墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、保護性套印清漆、及基材上圖像。希望這些基材上有亦可變形而適應所預期及預期外的基材變形之前處理劑、塗層、及圖像。基於聚醯胺之黏合劑

在此應用表現良好，因為其不需要高程度的交聯，因此可隨基材彎曲。基於聚醯胺之黏合劑具有一些極性表面特徵，使其可濕潤極性基材而強化基材與前處理劑、塗層、或圖像之間的鍵結。撓性基材對現代社會為重要的，因為其可以設備使用輥及緊縮機具以連續或不連續形式機械性處理(與剛性基材相反)。

【0047】如果該撓性基材為紡織品，則其可為輥對輥紡織品之形式、或衣物之形式。其可為織物、非織物、或膜。其可包含單一聚合物、或數種聚合物的摻合物。紡織品之各纖維(如果其為織物或非織物)可為單一聚合物、或多種聚合物的混合物。各纖維可為單一纖維、或數種或多種排列在一起而產生特定特徵之纖維的複合混合物(例如紗)。纖維可為天然纖維，如纖維素、羊毛、絲、棉等，或合成纖維，如縲綦、耐綸、聚酯、聚乙烯、或聚丙烯。在一具體實施例中，希望至少 20、40、50、60、75、或 80 重量百分比之基材(例如紡織品基材)為一種或以上的上列聚合物(例如纖維素、棉、羊毛、絲、縲綦、耐綸、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、或其混合物)。

【0048】希望該前處理劑、塗層、或圖像之黏合劑在接觸 20℃ 空氣時具有良好的斷裂伸長率、良好的模數、及 20 至 60 達因/公分之表面張力。拉伸、模數、及表面張力性質可藉由製造黏合劑之膜(無顏料、粒狀填料、或塑化劑)，在足以形成膜之溫度退火，及切割成適合進行拉伸、模數、及表面張力測試之形狀的樣本而測量。希望適合形成膜之黏合劑具有其原長的至少 100%，更希望

為其原長的約 200 至 500 或 800%之斷裂伸長率。希望膜形式的黏合劑具有至少 1,000 psi，且更希望為約 2,000 至約 6,000 psi 之拉伸模數。

【0049】另一種表達使用共聚合方法降低聚醯胺 Tg，並結果降低其硬度的方式為聚醯胺之特徵為以下 a、b、或 c：

a)當該醯胺鍵聯係聚合一種或以上的單體而衍生，且超過 90 莫耳百分比之該單體係聚合選自內醯胺與胺基羧酸單體之單體而衍生時，該聚醯胺係定義為至少二種不同單體的共聚物，其表示該單體特徵為至少二種不同單體，因為其具有胺與羧酸基之間的間隔長度不同之烴基部分，其中各該至少二種不同單體以該聚醯胺中全部內醯胺及/或胺基羧酸單體的至少 10%，更希望為至少 20 或 30%之莫耳濃度存在，或

b)當該醯胺鍵聯係聚合二種或以上的單體而衍生，且超過 90 莫耳百分比之該單體係聚合二羧酸與二胺單體而衍生時，該聚醯胺係定義為至少三種不同單體的三聚物，其表示該醯胺鍵聯係由選自由二羧酸與二胺單體所組成的群組之至少三種不同單體形成，其中該至少三種不同單體特徵為二羧酸之羧酸基之間的間隔長度不同之烴基部分、或二胺之胺基之間的間隔長度不同之烴基部分彼此不同，其中各該至少三種不同單體以該聚醯胺中全部單體的至少 10 莫耳%，更希望為至少 20 或 30 莫耳%之濃度存在，或

c)其條件為如果該醯胺鍵聯係聚合二羧酸、二胺、與內醯胺及/或胺基羧酸單體的組合而衍生，使得全部的二羧酸單體與二胺單體為 10 莫耳百分比或以上，更希望為 20 或 30 莫耳百分比或以上，且單體摻合物中的全部內醯胺與胺基羧酸單體為 10 莫耳百分比或以上，更希望為 20 或 30 莫耳百分比或以上，則未必需要額外的不同單體。

【0050】在此使用術語低 T_g 玻璃轉移溫度，即使已認知大部分聚醯胺段起初為低分子量且不太可能測量低分子量寡聚物之 T_g ，例如該測量值大受分子量影響。高 T_g 聚合物，例如根據差式掃描熱度計(DSC)測量 T_g 值高於 70、80、或 90℃，趨於在低分子量形成固體或凝膠。因此在本說明書中，經常將聚醯胺寡聚物、遠螯聚醯胺、甚至得自遠螯聚醯胺或聚醯胺寡聚物之預聚物以其指定溫度之黏度說明。低 T_g 聚醯胺寡聚物係定義為若分子量大於 20,000 克/莫耳，則 T_g 低於 50、25、或 0℃ 之組成物。

【0051】術語聚醯胺寡聚物係指具有二個或以上的醯胺鍵聯，或有時為指定量的醯胺鍵聯之寡聚物。聚醯胺寡聚物之子集為遠螯聚醯胺。遠螯聚醯胺為具有高百分比或指定百分比的 2 個單化學型官能基之聚醯胺寡聚物，例如 2 個終端胺基(其表示一級、二級、或混合物)、2 個終端羧基、2 個終端羥基(仍表示一級、二級、或混合物)、或 2 個終端異氰酸酯基(其表示脂肪族、芳香族、或混合物)。與高或低官能性相反，符合遠螯定義的較佳

二官能基百分比之範圍為至少 70 或 80，更希望為至少 90 或 95 莫耳百分比之寡聚物為二官能基。反應性胺封端遠螯聚醯胺類為其中端基均為胺型(一級或二級、及其混合物，即無三級胺基)之遠螯聚醯胺寡聚物。

【0052】本說明書中的許多種寡聚物、遠螯物、及聚合物係藉所欲單體之反應性基的縮合反應製造。該反應性基的縮合反應係定義為製造單體之間的化學鍵聯。被併入寡聚物或聚合物中的單體部分係定義為得自特定單體之重複單元。一些單體，如胺基羧酸，或者將二酸之一端以二胺之一端反應，在該單體從單體變成聚合物之重複單元時失去一分子水。其他的單體，如內醯胺類、異氰酸酯類、經異氰酸酯反應之胺類、經異氰酸酯反應之羥基等，不會將一部分分子釋放至環境，而是將所有單體保留在生成聚合物中。

【0053】聚醯胺寡聚物係定義為分子量小於 20,000 克/莫耳，例如經常為小於 10,000、5,000、2,500、或 2,000 克/莫耳，其每個寡聚具有二個或以上的醯胺鍵聯之物種。以下定義醯胺鍵聯、或在各寡聚物物種中提供每個重複單元平均一個醯胺鍵聯之單體的較佳百分比。聚醯胺寡聚物之子集為遠螯寡聚物。遠螯聚醯胺具有與以上聚醯胺寡聚物相同的分子量選擇。術語遠螯如前所定義。多個聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺可藉縮合反應而鍵聯以形成聚合物，其通常大於 100,000 克/莫耳。

【0054】通常醯胺鍵聯係由羧酸基與胺基的反應、或內醯胺之開環聚合(例如將環結構中的醯胺鍵聯轉化成

聚合物中的醯胺鍵聯)而形成。在一較佳具體實施例中，單體之大部分胺基為二級胺基，或者內醯胺之氮為三級醯胺基。當將胺基以羧酸反應而形成醯胺時，二級胺基形成三級醯胺基。為了本發明之目的，醯胺之羰基(例如內醯胺中)被視為衍生自羧酸基，因為內醯胺之醯胺鍵聯係由胺基羧酸之羰基與同一胺基羧酸之胺基的反應形成。由羧酸基與胺基的反應形成醯胺可藉硼酸、硼酸酯類、硼烷類、磷酸、磷酸鹽類、磷酸酯類、胺類、酸類、鹼類、矽酸鹽類、與倍半矽氧烷類催化。額外的觸媒、條件等可得自如 Larock 之“Comprehensive Organic Transformations”之教科書。

【0055】如果用以形成這些鍵聯之額外單體可用於意圖的聚合物用途，則本發明之聚醯胺寡聚物及遠螯聚醯胺可含有少量酯鍵聯、醚鍵聯、胺基甲酸酯鍵聯、尿素鍵聯等。如此可將其他的單體及寡聚物包括於聚醯胺中而提供可能必要且以 100%聚醯胺段寡聚物無法得到的指定性質。有時添加聚醚、聚酯、或聚碳酸酯而提供較軟(例如 T_g 較低)段。有時希望將羧酸端基、或聚醯胺之一級或二級胺端基轉化成可縮合聚合之其他官能端基。有時使用用於內醯胺之寡聚物鏈聚合之引發劑，其不產生醯胺鍵聯。有時使用聚醚作為聚醯胺之一段或一部分而降低生成聚醯胺寡聚物之 T_g 或提供軟段。有時可將聚醯胺段，例如具有羧酸或胺端基之二官能性，以 2 個聚醚末端段官能化，例如 Jeffamine™ D230，而進一步降低聚醯胺寡聚物之 T_g 或提供軟段，且製造具有胺或羥基端

基之遠螯聚醯胺。有時羧酸封端遠螯聚醯胺段因以胺基醇反應而官能化，如 N-甲基胺基乙醇或 $\text{HN}(\text{R}^{\alpha})(\text{R}^{\beta})$ ，其中 R^{α} 為 C_1 至 C_4 烷基，及 R^{β} 包含醇基及 C_2 至 C_{12} 伸烷基，或者 R^{α} 與 R^{β} 可互連而形成包括環狀結構與側接羥基之 C_3 至 C_{16} 伸烷基(如 2-羥基甲基哌啶)，其任一均可製造具有終端羥基之遠螯聚醯胺。二級胺(與羥基相反)與羧酸的反應會因使用 100% 莫耳過量的胺基醇，及在 $160^{\circ}\text{C} \pm 10$ 或 20°C 進行反應而有利。過量胺基醇可在反應後藉蒸餾移除。一具體實施例使用具有高百分比的三級醯胺鍵聯(如該醯胺鍵聯之至少 80% 特徵為三級醯胺鍵聯)之聚醯胺製造遠螯預聚物，其特徵為羥基封端聚醯胺與多異氰酸酯、視情況及其他分子的反應產物，其中該遠螯聚醯胺包含一個或以上的得自 2 或 4 至 10 個碳原子之內酯及/或 3 至 30 個碳原子之羥基羧酸的重複單元。在一具體實施例中，在聚合胺封端聚醯胺之後添加該內酯及/或羥基羧酸且與該胺封端聚醯胺反應，使該遠螯聚醯胺之一或兩端為終端重複單元而將其轉化成羥基封端聚醯胺。

【0056】如前所示，許多種醯胺形成單體製造每個重複單元平均一個醯胺鍵聯。其包括彼此反應之二酸類與二胺類、胺基羧酸類、及內醯胺類。當討論這些單體或得自這些單體之重複單元時通常表示這些單體、其重複單元、及其反應性等效物(表示產生與所稱單體相同的重複單元之單體)。這些反應性等效物可包括二酸類之酐、二酸類之酯類等。這些單體在與同組中其他單體反應

時，亦在所形成的重複單元兩端製造醯胺鍵聯。因此使用醯胺鍵聯之莫耳百分比及醯胺形成單體之重量百分比。醯胺形成單體係指在正常的醯胺形成縮合鍵聯反應中，形成每個重複單元平均一個醯胺鍵聯之單體。

【0057】在一具體實施例中，希望聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺中連接烴型鍵聯之含雜原子鍵聯數量的至少 10 莫耳百分比，更希望為至少 25、30、45、50、55 莫耳百分比特徵為醯胺鍵聯。雜原子鍵聯為如醯胺、酯、胺基甲酸酯、尿素、醚鍵聯之鍵聯，其中雜原子連接通常特徵為烴類(或具有碳對碳鍵，如烴鍵聯)之寡聚物或聚合物的二部分。隨聚醯胺中醯胺鍵聯量增加，聚醯胺中得自醯胺形成單體之重複單元量增加。

【0058】在一具體實施例中，希望該黏合劑之至少 20 或 25 重量百分比，更希望為至少 30、40、50、60、70、80、或 90 重量百分比為得自醯胺形成單體之重複單元，亦即得自在重複單元兩端形成醯胺鍵聯的單體之重複單元。此單體包括醯胺類、胺基羧酸類、二羧酸與二胺類。在一具體實施例中，希望聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺之至少 25 重量百分比，更希望為至少 30、40、或 50 重量百分比為三級醯胺形成單體，亦即得自在重複單元之胺端形成三級醯胺鍵聯的單體之重複單元。此單體包括具有三級醯胺基之內醯胺類、具有二級胺基之胺基羧酸類、兩個胺端基均為二級胺類之二羧酸與二胺類。

【0059】在一具體實施例中，希望聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺中連接烴型鍵聯之含雜原子鍵聯數量的至少 50

或 75 莫耳百分比特徵為三級醯胺鍵聯。在一具體實施例中，希望聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺中鍵聯的至少 25、50、75 莫耳百分比為三級醯胺鍵聯。如前所解釋，該三級醯胺鍵聯係由內醯胺類與三級醯胺類的開環聚合、或二級胺類與羧酸基的反應所形成。

〈三級醯胺鍵聯 % 之計算〉

醯胺鍵聯總數量之三級醯胺鍵聯 % 係由以下方程式計算：

$$\text{三級醯胺鍵聯 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tertN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

其中 n 為單體數量，

指數 i 指特定單體，

w_{tertN} 為聚合中形成三級醯胺鍵聯或為三級醯胺鍵聯一部分之單體中的氮原子平均數量(註：端基形成胺類在聚合期間不形成醯胺基，且其量從 w_{tertN} 排除)，

w_{totalN} 為聚合中形成三級醯胺鍵聯或為三級醯胺鍵聯一部分之單體中的氮原子平均數量(註：端基形成胺類在聚合期間不形成醯胺基，且其量從 w_{totalN} 排除)，及

n_i 為指數為 i 之單體莫耳數。

〈醯胺鍵聯 % 之計算〉

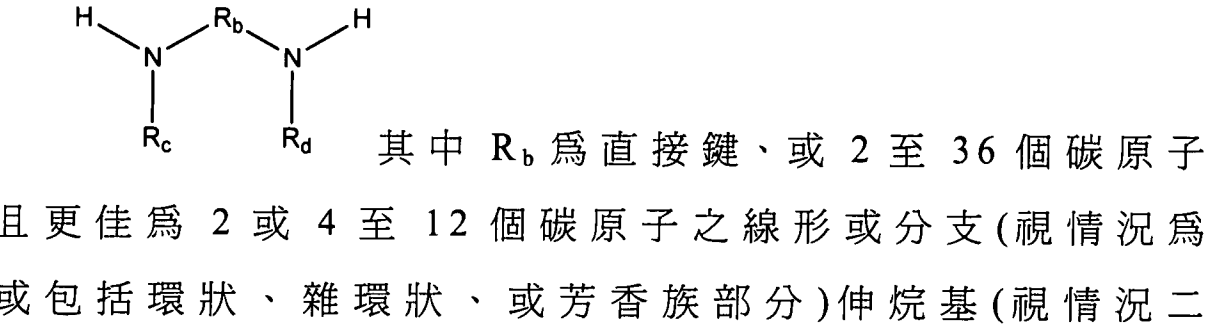
全部含雜原子鍵聯(連接烴鍵聯)總數量之醯胺鍵聯 % 係由以下方程式計算：

$$\text{醯胺鍵聯 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

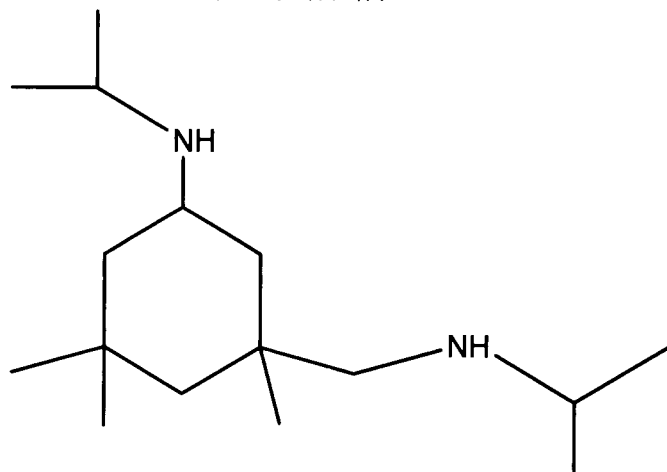
其中 w_{totals} 為單體中的含雜原子鍵聯(連接烴鍵聯)平均數量、與由單體聚合所形成的含雜原子鍵聯(連接烴鍵聯)數量之總和。「烴鍵聯」恰為重複單元中由連續碳對碳鍵所形成的各重複單元之烴部分(即無雜原子，如氮或氧)。此烴部分為環氧乙烷或環氧丙烷之伸乙基或伸丙基部分、十二碳醯胺之十一碳基、乙二胺之伸乙基、及己二酸之(CH₂)₄(或伸丁基)。

【0060】較佳的醯胺或三級醯胺形成單體包括二羧酸類、二胺類、胺基羧酸類、與內醯胺類。較佳二羧酸類為其中二羧酸之伸烷基部分為 2 至 36 個碳原子之環狀、線形、或分支(視情況包括芳香族基)伸烷基，其視情況每 3 或 10 個碳原子，更佳為 4 至 36 個碳原子，包括至多 1 個雜原子(二酸比伸烷基部分包括多 2 個碳原子)。其包括二聚脂肪酸類、氫化二聚酸、癸二酸等。通常偏好伸烷基較大的二酸類，因為其通常提供 T_g 值低的聚醯胺重複單元。

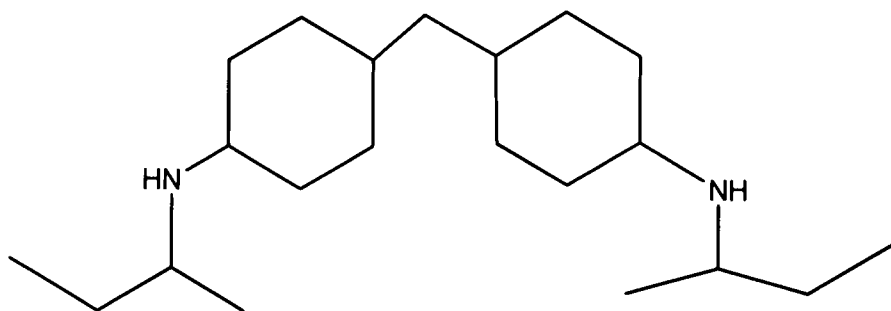
【0061】較佳的二胺類包括具有至多 60 個碳原子者，視情況二胺之每 3 或 10 個碳原子包括 1 個雜原子(2 個氮原子以外)，視情況包括各種環狀、芳香族、或雜環族而使一或兩個胺基均為二級胺類，較佳之式為：



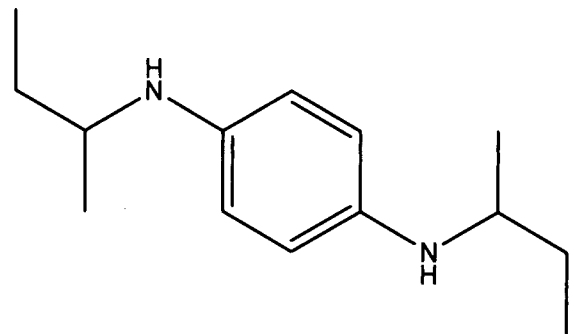
胺之每 10 個碳原子含有 1 至 3 個雜原子)，及 R_c 與 R_d 分別為 1 至 8 個碳原子，更佳為 1 或 2 至 4 個碳原子之線形或分支烷基，或者 R_c 與 R_d 連結在一起形成 1 至 8 個碳原子之單一線形或分支伸烷基，或者視情況 R_c 與 R_d 之一連接至 R_b 的一碳原子上，更希望為 R_c 與 R_d 為 1 或 2 至 4 個碳原子。此二胺類包括得自 Albermarle 之 Ethacure™ 90(推測為 N,N'-雙(1,2,2-三甲基丙基)-1,6-己二胺);均得自 Huntsman 之 Clearlink™ 1000 或 Jefflink™ 754; N-甲胺基乙醇; 二羥基封端、羥基與胺封端、或二胺封端聚(環氧烷)，其中伸烷基具有 2 至 4 個碳原子且具有 100 至 2000 之分子量; N,N'-二異丙基-1,6-己二胺; N,N'-二(二級丁基)苯二胺; 哌咛; 高哌咛; 及甲基哌咛。Jefflink™ 754 具有以下的結構：



Clearlink™ 1000 具有以下的結構：



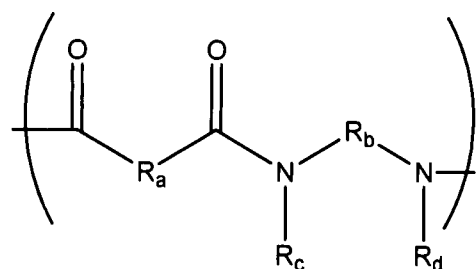
另一種具有芳香族基之二胺為 N,N'-二(二級丁基) 苯二胺，參見以下的結構：



較佳二胺類為其中兩個胺基均為二級胺類之二胺類。

【0062】較佳的內醯胺類包括其中有 4 至 12 個碳原子之直鏈或分支伸烷基段，而使內醯胺之氮原子無取代基的環結構具有總共 5 至 13 個碳原子(包括羰基時)，及醯胺(若內醯胺為三級醯胺)之氮原子的取代基為 1 至 8 個碳原子之烷基，且更希望為 1 至 4 個碳原子之烷基。十二碳基醯胺、經烷基取代十二碳基醯胺、己內醯胺、經烷基取代己內醯胺、及其他具有較大伸烷基之醯胺類為較佳內醯胺類，因為其提供 Tg 值低的重複單元。胺基羧酸類具有與內醯胺類相同數量的碳原子。希望為胺基羧酸之胺與羧酸基之間的線形或分支伸烷基中的碳原子數量為 4 至 12，且胺基(若為二級胺基)之氮的取代基為 1 至 8 個碳原子，更希望為 1 或 2 至 4 個碳原子之烷基。較佳為具有二級胺基之胺基羧酸類。

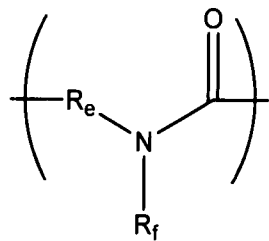
【0063】在一具體實施例中，希望該聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺之至少 50 重量百分比，更希望為至少 60、70、80、或 90 重量百分比，包含得自二酸類與二胺類之重複單元，該重複單元之結構為：



其中 R_a 為二羧酸之伸烷基部分，且為 2 至 36 個碳原子之環狀、線形、或分支(視情況包括芳香族基)伸烷基，視情況二酸之每 3 或 10 個碳原子，更佳為 4 至 36 個碳原子，包括至多 1 個雜原子(二酸比伸烷基部分包括多 2 個碳原子)，及

其中 R_b 為直接鍵、或 2 至 36 或 60 個碳原子且更佳為 2 或 4 至 12 個碳原子之線形或分支(視情況為或包括環狀、雜環狀、或芳香族部分)伸烷基(視情況每 10 個碳原子含有 1 或 3 個雜原子)，及 R_c 與 R_d 分別為 1 至 8 個碳原子，更佳為 1 或 2 至 4 個碳原子之線形或分支烷基，或者 R_c 與 R_d 連結在一起形成 1 至 8 個碳原子之單一線形或分支伸烷基，或者視情況 R_c 與 R_d 之一連接至 R_b 的一碳原子上，更希望為 R_c 與 R_d 為 1 或 2 至 4 個碳原子的烷基。

【0064】在一具體實施例中，希望該聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺之至少 50 重量百分比，更希望為至少 60、70、80、或 90 重量百分比，包含得自內醯胺類或胺基酸類的以下結構之重複單元：



重複單元可依寡聚物中的引發劑型式而為各種定向，其衍生自內醯胺或胺基羧酸，其中各 R_e 獨

立為 4 至 12 個碳原子之線形或分支伸烷基，及各 R_f 獨立為 1 至 8(更希望為 1 至 4)個碳原子之線形或分支烷基。

【0065】上述的聚醯胺寡聚物及遠螯聚醯胺可用以藉由將聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺以多異氰酸酯類反應而製造預聚物。本說明書使用多異氰酸酯類表示具有每分子為二個或以上的異氰酸酯基之含異氰酸酯物種。希望該聚醯胺寡聚物及遠螯聚醯胺具有對異氰酸酯類為反應性之端基而形成脲鍵聯及/或胺基甲酸酯鍵聯。已知對異氰酸酯類為化學反應性而形成化學鍵聯之基為 Zerewitinoff 基，且包括一級與二級胺類、及一級與二級醇類。一級或二級胺之氮鍵結異氰酸酯之羰基，且來自一級或二級胺之氫從胺移動並鍵結異氰酸酯之 NH 基。一級或二級醇之氧鍵結異氰酸酯之羰基，且來自醇的羥基之氫移動並鍵結異氰酸酯之 NH 基。

【0066】在聚醯胺寡聚物類或遠螯聚醯胺類與多異氰酸酯類的反應期間可存在其他具有 Zerewitinoff 基之物種，而共同反應至生成的聚合物網絡中。其可為低分子量物種(如小於 500 克/莫耳之二醇類或二胺類)、或高分子量物種(如 500 至 5000 克/莫耳之寡聚物，其被加入而形成生成聚合物中的高或低 T_g 相)。通常如果想要製造於水中的聚合物分散液，則僅將反應性基之間為化學計量不平衡的成分反應，而製造稱為預聚物之中分子量物種，其具有過量存在之官能基為大部分預聚物單元之主要終端。其經常藉由將異氰酸酯基對 Zerewitinoff 基之化學計量保持不為 1:1(而製造分子量受限之異氰酸酯或

Zerewitinoff 基封端預聚物)而完成。該預聚物之分子量被保持相當低(5000 克/莫耳至 100,000 克/莫耳)而使預聚物在室溫或稍微高於室溫(通常為至多約 80℃)為液體。如此利於在水中將預聚物混合及預聚物分散成為小膠狀安定性粒子，而不干擾預聚物之黏度。其經常使用過量異氰酸酯基而將預聚物以異氰酸酯封端。

【0067】在製造預聚物之分散液之後可增加預聚物之分子量(或者有時稱為將預聚物延長鏈成為胺基甲酸酯聚合物)。其可藉由將可與異氰酸酯封端預聚物反應而將其鍵聯成高分子量物種之低分子量物種，如二醇類、三醇類、四醇類、或二胺類、三胺類、或四胺類，加入分散液而完成。可用聚胺之子集包括胍及醯胍。醯胍為胍與二及多羧酸的反應產物(例如可使用己二酸二醯胍且由己二酸與 2 莫耳之胍製造)。預聚物的異氰酸酯基亦可與連續介質中的水反應而產生 CO_2 氣體、及一些預聚物之終端胺基。然後可將一些預聚物之胺基以其他預聚物之異氰酸酯基反應，而將兩種物種延長鏈。雖然下段揭述可被併入預聚物/聚合物中的分散基，但亦可利用陰離子性、陽離子性、非離子性、或兩性離子性型分散劑及界面活性劑、或其混合物，而利於將預聚物/聚合物分散於連續介質中。

【0068】若欲將預聚物(或聚合物)分散於連續水相中，則希望將分散物種，如陰離子性、陽離子性、非離子性、或兩性離子性物種，加入預聚物(或聚合物)。這些分散物種有助於對分散相提供膠狀安定性。若將表面

活化分散基併入聚合物中，則希望將其包括於聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺與多異氰酸酯的反應中(例如在預聚物製造期間)。為此目的，特佳為亦具有 Zerewitinoff 活性基之分散基，其與異氰酸酯基反應而形成脲或胺基甲酸酯鍵聯(例如二羥甲基丁酸、二羥甲基丙酸、與 N-甲基二乙醇胺)。

【0069】由聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺製造的聚脲類及聚胺基甲酸酯類通常為疏水性，且非本質為水分散性。因此，視情況將至少一種水分散力強化化合物，即具有分散官能性之單體(其具有至少一個親水性、離子性、或可能離子性基)，包括於聚脲或聚胺基甲酸酯聚合物與本發明預聚物的反應物中，以助於將聚合物/預聚物分散於水中。一般而言，其係將帶有至少一個疏水性基、或可藉如中和之化學修改而變成疏水性之基的化合物，併入聚合物/預聚物鏈中而完成。這些化合物之本質可為非離子性、陰離子性、陽離子性、或兩性離子性、或其組合。例如可將如羧酸基之陰離子性基併入預聚物中，繼而以鹽形成化合物(如以下更詳細定義的三級胺)游離。基於羧酸基之陰離子性可分散性預聚物/聚合物通常具有約 1 至約 60 毫克 KOH/克，一般為 1 至約 40 毫克 KOH/克，或甚至 10 至 35、或 12 至 30、或 14 至 25 毫克 KOH/克之酸數。在一具體實施例中，希望具有按黏合劑重量計為約 0、1、或 2 至約 10 或 12 重量百分比之帶有活性氫基且含有可游離或可能可游離水分散基的二醇、多元醇、或多元醇類、或其組合。亦可將其他的水

分散力強化化合物經由胺基甲酸酯鍵聯或脲鍵聯而反應至預聚物主幹中，包括側向或終端親水性環氧乙烷或脲基單元。

【0070】特別有利的水分散力強化化合物為可將弱羧基併入預聚物中者。通常其衍生自具有通式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 之羥基-羧酸，其中 Q 為含 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支烴自由基，及 x 與 y 為 1 至 3。此羥基-羧酸之實例包括二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、檸檬酸、酒石酸、羥乙酸、乳酸、羥丁二酸、二羥基羥丁二酸、二羥基酒石酸等、及其混合物。更佳為二羥基-羧酸，最佳為二羥甲基丙酸與二羥甲基丁酸。

【0071】另一組特別有利的水分散力強化化合物為側鏈親水性單體。此實例包括環氧烷聚合物及共聚物，其中環氧烷基具有 2-10 個碳原子，如美國專利第 6,897,281 號所示，其揭示納入此處作為參考。

【0072】水分散力強化化合物可對聚胺基甲酸酯賦予陽離子性本質。陽離子性聚胺基甲酸酯含有建構於或附著至主幹中的陽離子性中心。此陽離子性中心包括銨、鎘、與銻基。這些基可被以離子性形式聚合至主幹中，或者可視情況由對應氮、磷、或硫部分之後中和或後四級化產生。在一具體實施例中，希望具有按黏合劑重量計為 0、1、或 2 至約 10 或 12 重量百分比之帶有活性氫基且含有可游離或可能可游離陽離子性水分散基的二醇、多元醇、胺基醇、二胺或其組合。其可使用所有以上基的組合，及其具有非離子性安定化的組合。胺之實

例包括 N-甲基二乙醇胺與胺基醇類，其得自 Huntsman 之商標名 Jeffcat[®]，如 DPA、ZF-10、Z-110、ZR-50 等。其可與實際上任何酸產生鹽。酸之實例包括氫氯酸、硫酸、乙酸、磷酸、硝酸、過氯酸、檸檬酸、酒石酸、氯乙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、丙烯酸 2-羧基乙酯等。四級化劑包括氯甲烷、氯乙烷、鹵烷類、氯化苄基、溴甲烷、溴乙烷、溴化苄基、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯乙酸等。四級化二醇之實例包括氯化二甲基二乙醇銨、與 N,N-二甲基-雙(羥乙基)四級銨甲磺酸鹽。陽離子性本質可由其他的後聚合反應賦予，例如環氧基四級銨化合物與二羥甲基丙酸之羧基的反應。

【0073】其他合適的水分散力強化化合物包括硫乙醇酸、2,6-二羥基苯甲酸、硫代間苯二甲酸、聚乙二醇等、及其混合物。

【0074】雖然較佳為使用水分散力強化化合物，但是使用高剪切分散法及以界面活性劑安定，則無其即可製備本發明之分散液。

【0075】合適的多異氰酸酯類每分子具有平均約二個或以上的異氰酸酯基，較佳為平均約 2 至約 4 個異氰酸酯基，且包括脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、芳香族、及雜環族多異氰酸酯類，以及其寡聚產物，單獨或以二種或以上的混合物使用。更佳為二異氰酸酯類。

【0076】合適的脂肪族多異氰酸酯類之指定實例包括具有 5 至 20 個碳原子之 α,ω -伸烷基二異氰酸酯類，如六

亞甲基-1,6-二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2-甲基-1,5-五亞甲基二異氰酸酯等。可使用碳原子少於5個之多異氰酸酯類，但因其高揮發性及毒性而較不佳。較佳的脂肪族多異氰酸酯包括六亞甲基-1,6-二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、與2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯。

【0077】合適的環脂肪族多異氰酸酯類之指定實例包括二環己基甲烷二異氰酸酯(由Bayer Corporation以Desmodur™ W市售)、異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷等。較佳的環脂肪族多異氰酸酯類包括二環己基甲烷二異氰酸酯與異佛酮二異氰酸酯。

【0078】合適的芳脂肪族多異氰酸酯類之指定實例包括二異氰酸間四甲基苯二甲酯、二異氰酸對四甲基苯二甲酯、二異氰酸1,4-苯二甲酯、二異氰酸1,3-苯二甲酯等。較佳芳脂肪族多異氰酸酯為二異氰酸四甲基苯二甲酯。

【0079】合適的芳香族多異氰酸酯類之實例包括4,4'-二苯基亞甲基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、其異構物、萘二異氰酸酯等。較佳的芳香族多異氰酸酯類包括4,4'-二苯基亞甲基二異氰酸酯與甲苯二異氰酸酯。

【0080】合適的雜環族多異氰酸酯類之實例包括異氰酸5,5'-亞甲基雙糠酯與異氰酸5,5'-亞異丙基雙糠酯。

【0081】基於聚醯胺之聚脲/胺基甲酸酯組成物係在水性分散液形式中製造而具有高分子量，例如 $M_w > 80,000$ 克/莫耳，高固體含量，例如 25-40 重量百分比，各種粒度，例如 40-200 奈米。該分散液係以 NMP，N-甲基吡咯啉酮，溶劑(例如於調配物中 0-11%)，或使用 IPA 之溶劑法(無 NMP 法)製造。

【0082】由該分散液形成具有聚醯胺段之品質良好、透明、無色(或非常淡的黃色)之膜形式的聚脲及/或聚胺基甲酸酯。該膜為高拉伸強度(例如 35,000-55,000 psi)、中等伸長率(例如 250-300%)之膜。

《具有其他聚合物之習知摻合物》

【0083】本發明之分散液可藉所屬技術領域者已知的方法，結合相容性聚合物及聚合物分散液。此聚合物、聚合物溶液、及分散液包括在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons，第 3 版，第 20 卷，編者 H. F. Mark 等人，第 207-230 頁(1982)的 A. S. Teot 之“Resins, Water-Soluble”所述者。

《提供較佳相貫通(interpenetration of phases)之複合聚合物組成物(例如具有可自由基聚合單體之聚脲/胺基甲酸酯)》

【0084】在此具體實施例中可使用乙烯不飽和單體作為溶劑，而在預聚物或聚脲/胺基甲酸酯之製備及分散期間降低預聚物的黏度，繼而聚合不飽和單體以形成聚合物。乙烯不飽和單體及其他的可自由基聚合單體可藉習知的自由基來源聚合，而在聚脲/胺基甲酸酯粒子中形成

聚合物，而與分散液之聚脲/胺基甲酸酯聚醯胺形成複合聚合物。乙烯基聚合物為衍生自大部分為不飽和單體之聚合物、或衍生自這些單體之聚合物的通用名詞。丙烯酸系(經常被視為乙烯基之子集)係指丙烯酸、丙烯酸酯類(丙烯酸之酯類)、與烷基丙烯酸酯類(如甲基丙烯酸酯類與乙基丙烯酸酯類)、及由其得到的聚合物。額外的可自由基聚合材料，例如其他的不飽和單體，可被加入該乙烯基或丙烯酸系單體而共聚合。這些其他單體可為如順丁烯二酸酐、順丁烯二酸之單體，及其他其中碳-碳雙鍵的反應性(及可共聚合性)與乙烯不飽和單體幾乎相同的單體。二烯被視為乙烯不飽和，且與寬類別的乙烯基單體及窄類別的丙烯酸系單體共聚合。

【0085】聚胺基甲酸酯粒子內的聚合可藉由形成聚脲/胺基甲酸酯複合物之水性分散液，然後在這些分散液存在下藉乳液或懸浮液聚合以聚合額外單體而完成。另一種製造複合聚合物的方式為在例如與反應物形成預聚物及/或在將胺基甲酸酯預聚物分散前的任何時間，於聚脲/胺基甲酸酯預聚物中包括乙烯不飽和單體，且在預聚物被分散於水性介質之前、期間及/或之後，使這些單體聚合。在一具體實施例中，按 100 份的組合脲/胺基甲酸酯與乙烯基(或者在狹義具體實施例中為丙烯酸系)計，得自乙烯基單體之聚合物為至少 1、5、或 10 重量百分比，以及補充量的脲/胺基甲酸酯預聚物或聚合物使成為總共 100 重量份。在另一具體實施例中，若希望為少量脲/胺基甲酸酯預聚物或聚合物，則脲/胺基甲酸酯預聚

物或聚合物為組合重量之至少 0.1、0.5、1、5、或 10 重量百分比，以及補充量的乙烯基(或者在狹義具體實施例中為丙烯酸系)聚合物。

【0086】一種方法為乙烯不飽和單體在預聚物形成期間作為稀釋劑(或塑化劑)。當將乙烯基單體作為聚脲/胺基甲酸酯成分之稀釋劑時，乙烯基單體為聚脲/胺基甲酸酯與乙烯基成分(單體或聚合物，依是否發生聚合而定)的組合重量之約 5 或 10 重量百分比至約 50 重量百分比。本發明之聚脲/胺基甲酸酯與丙烯酸系的複合物可藉任何這些方法製造。在一具體實施例中，具有醇端基之遠螯聚醯胺可用以在比其中二級胺基係在終端羥基的位置之類似聚合物分散液低的處理溫度及最小膜形成溫度，形成聚胺基甲酸酯類及聚胺基甲酸酯於水中的分散液。其可生成較佳膜，或者將更多聚醯胺併入聚合物分散液中、或併入聚合物分散液中的高熔點聚醯胺中的能力較佳。如第 0053 段所述，希望這些醇端基係將具有二級胺基之胺基醇類以羧酸封端聚醯胺反應而衍生。其係因為二級胺基與二或多異氰酸酯類形成脲鍵聯，且羥基與二或多異氰酸酯類形成胺基甲酸酯鍵聯。脲鍵聯生成處理溫度及膜形成溫度必須比類似聚合物中的胺基甲酸酯鍵聯高之聚合物。

《複合物及/或混成聚合物在水中的分散液之廣義定義》

【0087】分散於水性介質(水)中的其中具有大量聚醯胺段之複合物及/或混成聚合物尚未在文獻中被廣泛揭示，且該複合物及/或混成聚合物相較於目前上市的胺基

甲酸酯及/或聚醯胺組成物，可具有所欲的較低膜形成溫度、對某些極性基材之黏附性較佳、破裂伸長較佳、拉伸強度較佳、老化後的性質保留性較佳等。複合物及/或混成組成物可調整聚醯胺重複單元相對縮合聚合物中其他重複單元(例如視情況之聚醚、聚碳酸酯、聚酯段、聚矽氧烷等)的重量百分比，而將特定溫度之模數最適化，或者藉由添加相對聚醯胺為較軟或較硬的聚合物段而升降最低膜形成溫度。縮合聚合物為偶合反應性基(如胺、羧酸、異氰酸酯類、羥基等)而形成化學鍵(與自由基鏈聚合相反)所製成的聚合物之通用術語。複合物及/或混成組成物亦可藉由增加乙烯基聚合物的重量百分比但不增加聚醯胺量，而調整聚醯胺的重量百分比。因此，此技術提供數種獨立控制複合物粒子中聚醯胺量的方式，而可影響複合物粒子之極性或氫鍵、複合物粒子之表面張力、及/或複合聚合物在特定重要溫度之模數、拉伸強度等。

【0088】術語複合物及/或混成物意圖包括各種富含聚醯胺聚合物型的其他聚合物之混合物。本發明聚焦在將聚醯胺段加入於水中的聚合物分散液而可獲得所欲的聚醯胺特徵但無有害特徵如高聚合物處理溫度)的方法。含有聚醯胺段之聚合物可具有直接或間接鍵聯聚醯胺段之其他共單體或共單體段。這些共單體包括如聚醚類、聚酯類、聚碳酸酯類、聚矽氧烷類等。複合物及/或混成物分散液之複合物及/或混成聚合物類具有如於水中的聚醯胺分散液所揭示的大約相同粒度範圍。

【0089】複合物及/或混成聚合物分散液可在包含聚醯胺段之聚合物內具有陰離子性、非離子性、或兩性離子性膠狀安定基，如先前於水中的聚醯胺分散液所揭示。

【0090】一具體實施例揭示分散混成聚合物粒子於水性介質中的形式之複合物及/或混成聚合物分散液，該複合物及/或混成聚合物分散液包含至少 5 重量百分比(在一些具體實施例中更希望為至少 10、15、20、30、或 40 重量百分比)之聚醯胺段，其衍生自選自二胺類、胺基羧酸類、內醯胺類、與二羧酸類之單體的醯胺形成縮合聚合，該重量百分比係按水性介質中的該混成聚合物分散液重量計算，該聚醯胺段特徵為全部重量之重複單元來自在該單體之重複單元之一端或兩端具有終端醯胺鍵聯的單體。在一更佳具體實施例中，該醯胺鍵聯特徵為醯胺鍵聯之至少 50、70、90、或 95 莫耳百分比為由二級胺與羧酸的反應所形成的型式(即三級醯胺鍵聯)。應注意，形成三級醯胺鍵聯之內醯胺單體開始為三級醯胺鍵聯，開環，然後形成具有三級醯胺鍵聯之聚合物。上述關於由二級胺類與羧酸的反應所形成的型式之醯胺鍵聯之用語意圖包括衍生自具有三級醯胺鍵聯之內醯胺類的那些。

【0091】在一具體實施例中，該複合物粒子亦包含至少 5 重量百分比(在一些具體實施例中更希望為至少 10、15、20、30、或 40 重量百分比)之乙烯基聚合物，其在該聚醯胺段的同一聚合物粒內隨該聚醯胺段散置，其中該乙烯基聚合物係在該聚醯胺段(在本文中乙烯基

單體係定義為具有至少一個 α - β 不飽和且希望為具有 3 至約 30 個碳原子，包括但不限於(烷基)丙烯酸酯類、乙烯酯類、不飽和醯胺類、丙烯腈、二烯類、苯乙烯、AMP 單體等)及水存在下，衍生自一種或以上的乙烯基單體的自由基聚合。水可以聚合物分散液之約 10、20、或 30 重量百分比至聚合物分散液之約 70、80、或 90 重量百分比之量存在。一般而言，較低的水含量節省等量聚合物之運送成本，但是當水含量最少時分散液之黏度趨於上升。

【0092】在一具體實施例中，希望含聚醯胺段之聚合物被部分交聯而增加聚合物物理性質，如拉伸強度及模數。在一具體實施例中，複合物或混成聚合物中的酮可交聯官能基之量為每克該聚合物分散液至少 0.05 毫當量，或至多約 1 毫當量，較佳為每克該聚合物分散液約 0.05 至約 0.5 毫當量，且更佳為約 0.1 至約 0.3 毫當量。在該具體實施例中，酮基可在含聚醯胺之聚合物或乙烯基聚合物。在另一具體實施例中，該複合物或混成聚合物分散液具有至少 10、20、30、40、或 50 重量百分比之該聚醯胺段化學鍵結至每個該聚合物包含平均一個或以上的酮基之聚合物中。在另一具體實施例中，按該酮基之莫耳數計，該聚合物分散液進一步包含 10 莫耳百分比至約 200 莫耳百分比之量的肼及/或醯肼基(有時為低分子量物種之形式，及有時為具有醯肼基的聚合物之形式)。如此提供與肼形成可作為化學交聯之化學鍵的酮化學反應。一般而言，當加入肼而交聯時不使用過量肼，

因為肼對人體可能造成不欲的反應。在一具體實施例中，肼或醯肼基之量希望為酮官能基之量的約 20 至 100 莫耳百分比。

【0093】在一具體實施例中，該肼及/或醯肼基為分子量小於 400、300、或 220 克/莫耳之反應性肼或醯肼基化合物(如己二酸二醯肼)的一部分。在另一具體實施例中有該醯肼基，且該醯肼基為分子量為 300 或 400 克/莫耳至 500,000 克/莫耳之醯肼反應性寡聚或聚合化學化合物的一部分。

【0094】在另一具體實施例中，該乙烯基聚合物包含每個乙烯基聚合物平均一個或以上(按乙烯基聚合物乾重計，更希望為每克乙烯基聚合物至多約 1 毫當量，較佳為約 0.05 至約 0.5 毫當量，且更佳為約 0.1 至約 0.3 毫當量)的酮基，且按該酮基莫耳量計，該分散液進一步包含為約 10 莫耳百分比至約 200 莫耳百分比之量的肼及/或醯肼基。

【0095】胺基甲酸酯與丙烯酸系聚合物分散液技藝已熟知，在揮發性鹼蒸發時且溶液 pH 由微鹼轉向中性或 pH 酸性時，上述酮-肼交聯在大約室溫為聚合分散液之有效交聯劑。作者 Anthony D. Pajerski 有數項關於胺基甲酸酯類及相關化合物於水中藉酮-肼交聯而交聯或增加分子量之專利。此技術有時亦已知為次甲基偶氮(azomethine)鍵聯。

【0096】亦可將可空氣氧化、可自我交聯(不飽和)交聯劑輸送至複合物或混成物分散液之聚合物中。可自我

交聯基可經由含活性氫(異氰酸酯反應性)之不飽和脂肪酸酯多元醇(類)(例如經油修改之多元醇類)被插入聚合物主幹中。聚合物中的生成不飽和賦與空氣可硬化潛在交聯力，使得當將含此成分之塗料組成物在空氣中乾燥(經常結合乾燥劑鹽)時，塗料進行自我交聯反應。異氰酸酯反應性係表示不飽和脂肪酸多元醇含有至少二個可與多異氰酸酯之異氰酸酯基反應之羥基(含有反應性氫原子)。用於本發明之經油修改之多元醇類在所屬技術領域為習知的。其通常藉由將多官能基醇(多元醇)以乾燥油(甘油酯)或自由脂肪酸反應而製造。乾燥油及自由脂肪酸之脂肪酸成分特徵為含有至少一個烯烴碳-碳雙鍵，且可具有二、三個或以上的烯烴雙鍵。不飽和脂肪酸酯多元醇(或乾燥油)之使用量依許多因素而定，如最終組成物所欲的撓性程度、及其他用於形成預聚合物之反應物的本質與量、以及聚合物所欲的空氣硬化之程度及速率。

【0097】不飽和脂肪酸酯多元醇類亦可藉由將不飽和脂肪酸以含環氧基化合物反應而得。在本發明之一態樣中，可用以製備經油修改之多元醇類的多官能基醇類通常含有 2 至約 12 個碳原子。在本發明之另一態樣中，多官能基酸類與酸酐類可以多官能基醇類反應而獲得作為多官能基醇之聚酯多元醇類。用於此態樣之此酸類與酸酐類通常含有 4 至約 36 個碳原子。可用以製備本發明之經油修改之多元醇類的不飽和脂肪酸類包括乙烯不飽和與多不飽和脂肪酸類及其酯類。該脂肪酸類可含有 1 至

約 3 個或以上的烯烴雙鍵，且包括共軛及非共軛不飽和。意圖為該脂肪酸類包含且包括相對不飽和碳-碳雙鍵位置之所有的天然及合成位置異構物。在本發明之另一態樣中，該脂肪酸類含有二至三個不飽和雙鍵。可用以製備經油修改之多元醇的不飽和脂肪酸類包括但不限於將任何所謂的乾燥或半乾燥油(如亞麻仁油、罌粟籽油、桐油等)水解所形成者。亦可將合成修改不飽和脂肪酸類用以製備本發明之不飽和脂肪酸酯多元醇類。不飽和脂肪酸類及其衍生物之性質可藉由將雙鍵結構針對脂肪酸分子之立體位置或碳鏈中之位置進行重組而改變，即異構化。

【0098】按該分散液重量計，複合物及/或混成聚合物分散液可進一步包含約 0.5 至約 10 重量百分比之 C_1 或 C_3 至 C_{12} 二級醇類，作為聚醯胺段之簡單氫鍵供應成分，且將組成物軟化或塑化(而在分散過程期間強化低溫或低黏度膜形成)。複合物及/或混成聚合物分散液亦可包含聚合物分散液之約 0.5 至約 10 重量百分比之量的分子量小於 300 或 400 克/莫耳之環氧烷二醇醚。複合物及/或混成聚合物分散液亦可包含陰離子性、非離子性、或兩性離子性界面活性劑，而有助於將分散液變成膠狀安定性。

【0099】複合物及/或混成聚合物分散液可進一步包含約 1 至約 10 重量百分比之直接或間接化學鍵結該聚醯胺段之一個或以上的聚矽氧烷。聚矽氧烷多元醇類特徵為有 $-Si(R_1)(R_2)-O-$ 重複單元，其可含有 C_1-C_3 烷基或芳

基，如聚二甲基矽氧烷類、聚(二甲基矽氧烷-共聚-二苯基矽氧烷)類、聚二苯基矽氧烷類、聚(甲基苯基)矽氧烷類等、及其組合。實例包括得自 Momentive Performance Materials 之乙氧化聚(二甲基矽氧烷) (PDMS) Y-17256、及得自 Gelest 之側鏈 PDMS 二醇 MCR-C61。

【0100】依照先前揭示的複合物及/或混成聚合物分散液可進一步包含直接或間接鍵結該聚醯胺段之一個或以上的脛及/或胺基甲酸酯鍵聯。其使用聚醯胺段(其中大部分醯胺鍵聯為如前討論的三級醯胺鍵聯)，且聚醯胺段有時或經常鍵聯將多異氰酸酯類以羥基及/或胺基反應所衍生的胺基甲酸酯或脛鍵聯。因此，聚醯胺段以胺基甲酸酯或脛鍵聯而被延長鏈。在一具體實施例中，將胺(一級或二級)反應性基以異氰酸酯基反應之處，該聚合物中每 20 個醯胺鍵聯有平均至少 4 個脛鍵聯。在另一具體實施例中，在胺基甲酸酯鍵聯較佳係由羥基封端段與異氰酸酯基的反應製造之處，該聚醯胺段中每 20 個醯胺鍵聯有平均至少 4 個胺基甲酸酯鍵聯。

〈方法〉

【0101】聚脛/胺基甲酸酯粒子之水性分散液係依照本發明在實質上無水下(因為水會與異氰酸酯基反應)形成聚脛/胺基甲酸酯預聚物，然後將此預聚物分散於水性介質中而製造。其可藉所屬技術領域已知的任何方法完成。一般而言，預聚物形成係藉由整體或溶液聚合預聚物之成分而完成。

【0102】一旦形成聚脲/胺基甲酸酯預聚物混合物，視情況將部分分散至該預聚物/聚合物中，則將其分散於水性介質中而形成分散液或溶液。將預聚物分散於水性介質中可藉與將以嵌段或溶液聚合所製造的聚胺基甲酸酯預聚物分散於水中為相同方式之任何習知技術完成。通常其係藉由將預聚物摻合物與水混合組合而完成。在使用溶劑聚合之處，若需要則可將溶劑及其他揮發性成分視情況從最終分散液蒸餾。在預聚物包括足夠的水分散力強化化合物(例如陰離子性、陽離子性及/或非離子性單體)而形成無需添加乳化劑(界面活性劑)之安定分散液之處，若需要則無需此化合物(即實質上無界面活性劑)即可製造分散液。此方法之優點為，無低分子量界面活性劑而由聚脲/胺基甲酸酯製造的塗料或其他產物呈現低水敏感性，經常有較佳的膜形成，且較不起泡。

【0103】其他製造聚胺基甲酸酯水性分散液的已知方式亦可用以製造本發明之分散液。其回顧可在許多刊物中發現，包括 D. Dieterich 之 *Progress in Organic Coatings*，第 9 卷，第 281-340 頁(1981)。該方法之實例包括：

【0104】剪切混合-以剪切力分散預聚物與乳化劑(外部乳化劑，如界面活性劑，或具有陰離子性、非離子性、陽離子性、及/或兩性離子性基作為聚合物主幹之一部分或側接基，及/或作為聚合物主幹之端基的內部乳化劑)。

【0105】丙酮法-有或無丙酮、甲基乙基酮 MEK、及/或其他對異氰酸酯類為非反應性且易稀釋的極性溶劑存

在下形成預聚物。若必要則將預聚物進一步在該溶劑中稀釋，且以含活性氫化合物延長鏈。將水加入經鏈延長的聚合物，且將溶劑蒸餾。此方法之變體為將預聚物在已分散於水中之後延長鏈。

【0106】熔化分散法-形成異氰酸酯封端預聚物，然後以過量氨或尿素反應而形成具有終端脲或雙脲基之低分子量寡聚物。將此寡聚物分散於水中且將雙脲基以甲醛進行脛甲基化而延長鏈。

【0107】酮肼與酮亞胺法-將肼類或二胺類以酮類反應而形成酮肼類或酮亞胺類。將其加入預聚物，且對異氰酸酯維持惰性。當將預聚物分散於水中時，肼或二胺游離，且隨分散進行而發生鏈延長。

【0108】連續法聚合-形成異氰酸酯封端預聚物。將此預聚物泵取通過高剪切混合頭且分散於水中，然後在該混合頭延長鏈，或者在該混合頭同時分散及延長鏈。其係藉由預聚物(或經中和預聚物)、選用中和劑、水、及選用鏈延長劑及/或界面活性劑所組成之多重流完成。

【0109】逆進料法-將水與選用中和劑及/或延長劑胺在攪動下加入預聚物。預聚物可在添加水及/或二胺鏈延長劑之前被中和。

〈添加劑及應用〉

【0110】因為聚醯胺與脲鍵聯具有比聚醚類、聚酯類、及胺基甲酸酯鍵聯高的軟化溫度，故希望在本發明之預聚物及聚合物分散液中包括聚結助劑，以助於在所欲溫度促進聚合物粒子彼此及與組成物中任何固態添加

劑的聚結。聚結助劑依其功能亦已知為溶劑或塑化劑。一種聚結助劑為先前複合聚合物摻合物所討論的乙烯基單體。較佳的乙烯基單體包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、與苯乙烯。聚結溶劑包括二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、碳酸二甲酯、異丙醇、二丁二醇二甲基醚、碳酸二甲酯、與 Texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇之異丁酸酯)。

【0111】中和劑可視情況用於本發明之分散液、及由此分散液所製備的塗料組成物。該組成物之 pH 可為約 7 至約 10 之範圍。合適的中和劑包括但不限於鹼氫氧化物，如鋰、鈉、與鉀，及有機鹼，如氨與三級胺類，如三乙醇胺、胺基甲基丙醇、二甲基乙醇胺、三甲胺、三乙胺、嗎啉、及其混合物。

〈交聯劑〉

【0112】如果需要，則亦可將具有至少一個可交聯官能基之化合物併入本發明之聚脲/胺基甲酸酯。此化合物之實例包括具有羧基、羰基、胺、羥基、環氧基、乙醯乙醯氧基、烯烴、與醯肼基、封端異氰酸酯類等、及此基與保護形式相同基(可被反轉成為由其衍生的原始基)的混合物。其他提供交聯力之合適化合物包括硫乙醇酸、2,6-二羥基苯甲酸、三聚氰胺與其衍生物、多價金屬化合物等、及其混合物。

【0113】按乾重計，預聚物中具有可交聯官能基之選用化合物之量一般為每克最終聚胺基甲酸酯至多約 1 毫當量，較佳為約 0.05 至約 0.5 毫當量，且更佳為約 0.1 至約 0.3 毫當量。

【0114】其可使用所屬技術領域者已知的其他添加劑以助於製備本發明之分散液。此添加劑包括界面活性劑、安定劑、消泡劑、增稠劑、調平劑、殺微生物劑、抗氧化劑、UV 吸收劑、阻燃劑、顏料、染料等。這些添加劑可在製造方法之任何階段加入。

【0115】按全部塗料組成物重量計，本發明之分散液一般在一態樣具有至少約 20 重量百分比，在另一態樣為至少約 30 重量百分比，在又一態樣為至少約 40 重量百分比，且在又另一態樣為至少約 45 重量百分比之總固體。

【0116】該塗料組成物或黏著劑可藉任何習知方法，包括塗刷、浸泡、流塗、噴灑等，被塗布於任何基材，包括木材、金屬、玻璃、布、皮革、紙、塑膠、發泡體等。

【0117】本發明之組成物及其調配物可作為自撐膜、各種基材之塗料、或黏著劑，其可用壽命比類似的聚胺基甲酸酯組成物長，或者具有其他的改良性質。

〔作業例〕

【0118】在這些實施例中使用以下的試劑：

Jeffcat™ DPA，亦已知為 N-(3-二甲胺基丙基)-N,N-二異丙胺

【0119】表 1 顯示包括成分之可使用範圍，且包含本發明用於數位印刷應用的聚合物黏合劑之典型墨水調配物。以下使用陰離子性分散顏料例證包含本發明聚合性黏合劑之墨水。其可使用數位印刷應用技術藝已知的任

何顏料，包括自我分散、經聚合物封包、經界面活性劑或聚合物分散以達成所欲的數位印刷墨水著色。可用的自我分散顏料之實例包括得自 Cabot Coroporation 之 Cab-O-Jet®系列的羧酸鹽、磺酸鹽、或膦酸鹽官能化顏料。其他可用的自我分散顏料包括已經由次鹵酸鹽、過硫酸鹽、或臭氧氧化而使陰離子性基直接在顏料表面上者。顏料亦可以陰離子性分散劑分散，其可為單體界面活性劑或聚合性分散液。聚合性分散液之實例可為丙烯酸系或苯乙烯丙烯酸系單體以含酸性基單體(如羧酸或磺酸)共聚合的無規、嵌段、或接枝共聚物。在本發明之實務中又意圖使用基於染料之著色劑結合本發明聚合性黏合劑而製造數位墨水。

表 1.使用本發明聚合物黏合劑之顏料墨水的組成物

陰離子性分散顏料	3.5-4.5 重量百分比
本發明之聚合物黏合劑	按聚合物固體計為 1-11 重量百分比
甘醇/環狀醃胺保濕劑	8-15 重量百分比
界面活性劑	0.1-1.0 重量百分比
選用交聯劑	0.1-3 重量百分比
殺生物劑	0-500 百萬分點
水	其餘至 100%

〈清洗測試〉

【0120】使用 GE Profile 上載式家庭洗衣機(型號 WPRE8100G)進行家庭洗衣清洗測試。設定為：熱洗及冷沖，超大負載，及休閒大衣清洗。將織物樣品連同標準 5 號實驗服置於洗衣機中。使用標準清洗循環(在 56℃ (132°F)進行 45 分鐘)將織物連續清洗 5 次完整的清洗循環。使用的清潔劑為依照負載之推薦劑量的 Tide Liquid

清潔劑。在 5 次家庭洗衣(即將濕衣物又清洗 4 次)之後使用 American Motors Corp.(型號 DE-840B-53)乾衣機進行一次單桶式乾衣循環(自動循環常設按鈕)。

【0121】使用由 X-Rite Gretagmacbeth 製造的 CIE 1976 L^*, a^*, b^* 顏色空間尺規比色計(型號 Color i7)，對著色區(CMYRBO)測量顏色值。然後使該織物如上所述接受 5 次家庭洗衣及一次乾衣循環，且重新測試清洗後之顏色值。此為清洗後圖像顏色保留性之測試。

【0122】如下形成用以形成分散液之聚合物的聚醯胺：

〈聚醯胺 1〉

將癸二酸、十二碳二酸、哌咁、及聚氧化四亞甲基(PTMO-250)在 N_2 大氣下裝入反應器。將反應器加熱至 180°C 且歷時 6 小時形成聚合物。添加二月桂酸二丁錫且將反應器壓力降到 1-30 毫巴真空歷時 25 小時。產物在室溫為淺黃色糊，具有 <3.0 毫克 KOH/克聚合物之酸數。端基為羥基。

〈聚醯胺 2〉

將十二碳二酸、哌咁、及四氫呋喃(平均分子量為 650 克/莫耳)在 N_2 大氣下裝入反應器。將反應器加熱至 180°C 且歷時 6 小時形成聚合物。添加辛酸鈦觸媒且將反應器壓力降到 1-30 毫巴真空歷時 11 小時。產物在室溫為淺黃色糊，具有 <3.0 毫克 KOH/克聚合物之酸數。端基為羥基。

〈 聚 醯 胺 3 〉

將癸二酸、哌咁、及四氫呋喃(平均分子量為 250 克/莫耳)在 N₂ 大氣下裝入反應器。將反應器加熱至 180℃ 且歷時 3.5 小時形成聚合物。添加琥珀酸至反應器中且在 180℃ 持續形成聚合物歷時 4.5 小時。添加辛酸鈦觸媒且將反應器壓力降到 1-30 毫巴真空歷時 12 小時。產物在室溫為淺黃色糊，具有<3.0 毫克 KOH/克聚合物之酸數。端基為羥基。

表 2.聚醯胺組成物

成分	聚醯胺 1	聚醯胺 2	聚醯胺 3
癸二酸	267.4 克	-	329.73 克
十二酸	260.9	373.13 克	
琥珀酸			128.37
哌咁	94.1	89.31	86.78
PTMO	466.1 (250 MW)	595.82 (650 MW)	552.95 (250 MW)
二丁錫	0.1	-	-
辛酸鈦	-	0.026	0.060

〈 PD-A 〉

將二羥甲基丁酸及聚醯胺 1 在反應器中稱重，將反應器加熱至 90℃ 且攪拌直到二羥甲基丁酸完全溶解。在攪拌期間添加碳酸二甲酯且將反應器冷卻至 60℃。在攪拌及冷卻期間添加 Des W。將二月桂酸二丁錫加入反應器且將反應器在 90℃ 維持 2 小時，或者直到達到目標 NCO%。然後將反應器冷卻至 70℃ 且添加三乙胺。將反應器進一步冷卻至 55℃，將異丙醇加入反應器，及將製備的預聚物分散至 RT(室溫，20-25℃)水中。將分散液以胼(於水中的 35%溶液)延長鏈歷時 15 分鐘。將溶劑與水在 50-55℃ 低壓蒸發直到達到所欲的固體含量。最終分散液為雜白色至棕色水性聚脲/胺基甲酸酯分散液。

〈 PD-B 〉

將二羥甲基丁酸及聚醯胺 1 在反應器中稱重，將反應器加熱至 90℃ 且攪拌直到二羥甲基丁酸完全溶解。在攪拌期間添加碳酸二甲酯且將反應器冷卻至 60℃。在攪拌及冷卻期間添加異佛酮二異氰酸酯。將二月桂酸二丁錫加入反應器且將反應器在 85℃ 維持 1.5 小時，或者直到達到目標 NCO%。然後將反應器冷卻至 70℃ 且添加三乙胺。將反應器進一步冷卻至 55℃，將異丙醇加入反應器，及將製備的預聚物分散至 RT 水中。將分散液以肼(於水中的 35%溶液)延長鏈歷時 15 分鐘。將溶劑與水在 50-55℃ 低壓蒸發直到達到所欲的固體含量。最終分散液為雜白色至棕色水性聚脲/胺基甲酸酯分散液。

〈 PD-C 〉

將二羥甲基丁酸及聚醯胺 1 在反應器中稱重，將反應器加熱至 90℃ 且攪拌直到二羥甲基丁酸完全溶解。在攪拌期間添加碳酸二甲酯且將反應器冷卻至 60℃。在攪拌及冷卻期間添加 Des W。將二月桂酸二丁錫加入反應器且將反應器在 90℃ 維持 2 小時，或者直到達到目標 NCO%。然後將反應器冷卻至 70℃ 且添加三乙胺。將反應器進一步冷卻至 55℃，將異丙醇加入反應器，及將製備的預聚物分散至 RT 水中。將分散液以肼(於水中的 35%溶液)延長鏈歷時 15 分鐘。將溶劑與水在 50-55℃ 低壓蒸發直到達到所欲的固體含量。最終分散液為雜白色至棕色水性聚脲/胺基甲酸酯分散液。

〈 PD-D 〉

將二羥甲基丁酸及聚醯胺 2 在反應器中稱重，將反應器加熱至 90℃ 且攪拌直到二羥甲基丁酸完全溶解。在攪拌期間添加碳酸二甲酯且將反應器冷卻至 60℃。在攪拌及冷卻期間添加 Des W。將二月桂酸二丁錫加入反應器且將反應器在 85℃ 維持 2 小時，或者直到達到目標 NCO%。然後將反應器冷卻至 70℃ 且添加三乙胺。將反應器進一步冷卻至 55℃，將製備的預聚物分散至 RT 水中。將分散液以肼(於水中的 35%溶液)延長鏈歷時 15 分鐘。將溶劑與水在 50-55℃ 低壓蒸發直到達到所欲的固體含量。最終分散液為白色水性聚脲/胺基甲酸酯分散液。

〈 PD-E 〉

將 N,N-二甲基乙醇胺、Jeffcat、及聚醯胺 3 在反應器中稱重，將反應器加熱至 80℃ 且攪拌直到所有的成分均溶解。在攪拌期間將碳酸二甲酯加入反應器。在攪拌期間添加 Des W 且將反應器在 90℃ 維持 35 分鐘，或者直到達到目標 NCO%。在攪拌期間將硫酸二乙酯加入反應器且將反應器在 90℃ 維持 3 小時。將反應器冷卻至 50℃ 且將製備的預聚物分散至 RT 水中。將分散液在 30-55℃ 在 100-200 毫巴以水延長鏈歷時 3 小時，或者直到無 NCO 殘留。將溶劑與水在 50-55℃ 低壓蒸發直到達到所欲的固體含量。最終分散液為白色水性聚脲/胺基甲酸酯分散液。

表 3.用以製造塗層或墨水之聚醯胺分散液

聚醯胺號碼	PD-A	PD-B	PD-C	PD-D	PD-E (陽離子性)
聚醯胺 1	111.60 克	126.00	117.00	-	-
聚醯胺 2	-	-	-	140.00	-
聚醯胺 3	-	-	-	-	92.91
二羥甲基丁酸	8.57	8.57	7.14	10.58	-
N,N'-二甲基乙醇胺	-	-	-	-	4.07
Desmodur W	56.85	-	53.12	47.15	53.81
異佛酮二異氰酸酯	-	43.40	-	-	-
Jeffcat™ DPA	-	-	-	-	10.90
碳酸二甲酯	56.0	56.0	56.0	100.0	80.0
異丙醇	14.0	14.0	14.0	-	-
二月桂酸二丁錫(觸媒)	0.011	0.011	0.011	0.012	-
三乙胺	6.43	6.43	5.36	7.94	-
硫酸二乙酯					13.27
水	738.0	739.8	739.6	687.9	748.4
肼(35 重量百分比 之活性物)	8.52	5.81	7.81	6.47	-

《 包含用以數位印刷在紡織品基材上的本發明聚合物之水性有色墨水 》

【0123】組合丙二醇；聚乙二醇 200；乙氧化乙炔二醇界面活性劑，例如得自 Air Products 之 Dynol™ 604；脂肪胺界面活性劑，例如得自 Lubrizol Corp. 之 Schercomid ODA，其 INCI 名稱爲油醯胺 DEA，(及)二乙醇胺；三乙醇胺；Promex® Clear 殺生物劑；與去礦質水，且混合而製備水性有色墨水。其次添加本發明之聚胺基甲酸酯分散液 PD-A，繼而添加經聚合物分散的碳黑顏料分散液。將含有 4%之顏料與 4%之本發明聚合物的生成墨水混合 1 小時，及通過 1 微米 Pall 碟式過濾器過濾。此墨水在此稱爲黑色墨水 1。

【0124】分別使用經聚合物分散的靛青色顏料分散液 PB 15:3、經聚合物分散的洋紅色顏料分散液 PR122、及經聚合物分散的黃色顏料分散液 PY155，製備類似的靛青色、洋紅色、及黃色墨水。在靛青色、洋紅色、及黃色顏料墨水的情形，亦使用氟界面活性劑。這些墨水在此分別稱為靛青色墨水 1、洋紅色墨水 1、及黃色墨水 1。

【0125】老化安定性為數位墨水之重要特徵，因為在墨水儲存期間必須維持黏度及粒度安定性。測量本發明之洋紅色墨水 1 的最初物理性質，且將 20 克之墨水在 70 度培養 9 日，此時再度測量墨水性質。最初及培養墨水性質歸納於以下表 4。pH、導電度、及黏度之小變化描述含本發明聚胺基甲酸酯分散液之有色墨水之優良的加速老化安定性。墨水黏度係使用 TA Instruments 之 HR-2 型流變計，其為錐板式幾何，在 25℃ 以 50 1/秒之剪切率測量。顏料粒子直徑係以 Malvern Zetasizer 之 Nano-S90 型測量，且以 Z-平均直徑奈米數報告。

表 4.最初及培養洋紅色墨水 1 的墨水物理性質

	25℃之 pH	25℃黏度	Z-平均直徑 (奈米)	導電度 (微 S/公分)
最初的洋紅色墨水	8.82	3.37	139	743
在 70℃老化 9 日	8.59	3.59	155	798

【0126】黑色墨水 1、靛青色墨水 1、洋紅色墨水 1、及黃色墨水 1 整體為一組有色墨水，在此稱為顏料墨水組 1。

【0127】如上調配類似系列之黑色、靛青色、洋紅色、及黃色墨水，除了使用本發明之聚胺基甲酸酯分散液

PD-B 代替 PD-A。這些墨水在此稱為黑色墨水 2、靛青色墨水 2、洋紅色墨水 2、及黃色墨水 2。這些墨水整體為一組有色墨水，在此稱為顏料墨水組 2。

【0128】數位印刷墨水必須在白色紡織品上呈現生動的色彩，且完全黏附紡織品基材。將顏料墨水組 1 及顏料墨水組 2 裝載於由 ColDesi 製造的 DTG Viper 數位印刷機中，且將圖像印刷在 Anvil 之 100%白色棉質襯衫上。在印刷 2 分鐘之後將該棉質襯衫在 160°C (320°F) 熱壓而產生適合直接用於衣物紡織品印刷之生動圖像。

【0129】以乙二醇與甘油、乙炔二醇與氟化界面活性劑、Promex 殺生物劑、交聯劑、及大約 11%之本發明聚合物黏合劑 PD-B 的組合，調配基於奈米分散二氧化鈦顏料之白色墨水。生成的噴墨墨水在此稱為白色墨水 1。

【0130】為了在黑色紡織品基材上達成良好的色彩生動性，常見實務為先印刷白色層，然後在該白色墨水上印刷靛青色、洋紅色、及黃色。使用 Wagner 強力噴射器，將黑色棉質 Anvil 襯衫以包含氯化鈣、丙烯酸系與乙酸乙烯酯黏合劑的混合物、及非離子性聚矽氧界面活性劑之前處理溶液處理。然後將生成的經處理紡織品在 320°F 熱壓 1 分鐘而將前處理劑乾燥。使用 Wagner 強力噴射器，將黑色聚酯 Hanes Cool Dry 襯衫以包含氯化鈣、氯化鋁、非離子性丙烯酸系黏合劑、及非離子性聚矽氧界面活性劑之前處理溶液以大約 0.1 克溶液/平方吋處理。然後將生成的經處理紡織品在 250°F 熱壓 1 分鐘而將前處理劑乾燥。將白色墨水 1 及顏料墨水組 1 裝載於由

ColDesi 製造的 DTG Viper 印刷機中，且將白色及彩色圖像印刷在黑色棉質及黑色聚酯襯衫上。使用 X-Rite Gretagmacbeth 比色計(型號 Color i7)測量印刷的白色圖像之白度，且發現在清洗前具有 96.3 之 L^* 。使印刷衣物接受上述清洗測試，且發現白色貼布在 5 次清洗循環及一次乾衣循環之後具有 95.2 之 L^* 。其被視為白色墨水在清洗及乾衣後的 L^* 值保留性良好。生成的白色及彩色圖像在清洗循環後未顯示可目視裂痕，其表示含本發明聚合物黏合劑之白色墨水的黏附性良好。因此，本發明之白色及著色墨水在黑色紡織品基材上顯示非常良好的性能。

《印刷在照相基材上的包含本發明 PD 之水性有色墨水》

【0131】有效的黃色墨水用黏合劑可降低黃色顏料在 UV 光下的褪色。照相圖像之抗褪色性為關鍵性質。調配一系列包含 10%之丙二醇、8%之甘油、0.4%之 Surfynol 465、Promex® Clear 殺生物劑、及 4%之顏料黃 74(得自顏料分散液 Pro-Jet Yellow®APD-1000, Fuji Imaging Colorants)的黃色墨水。黃色墨水 3 係以聚胺基甲酸酯分散液 PD-A 調配 4%之聚合物。黃色墨水 4 係以聚胺基甲酸酯分散液 PD-C 調配 4%之聚合物。黃色墨水 5 係以聚胺基甲酸酯分散液 PD-D 調配 4%之聚合物。將生成的黃色墨水裝載於售後市場之卡匣中，且使用 Epson C-88 相片印表機印刷在 Epson Ultra Premium® Photo Paper Luster 上。印刷圖像生成鮮豔的黃色相片圖像，其近似 C-88 相片印表機所銷售的墨水所形成的圖像。使印刷物

接受高強度光褪色歷時 2 週，且顯示近似 Epson 對照圖像之黃色光褪色。因此，具有本發明聚醯胺聚合物之本發明墨水顯示優良的抗 UV 性(近似市售 Epson 對照品)。

【0132】以下實施例描述本發明之聚醯胺黏合劑在數位印刷領域作為紡織品印刷用前處理劑的有用性。包含本發明聚醯胺黏合劑之處理劑可在塗佈著色印刷墨水施用之前、期間、或之後施加。在一些情形，該處理劑係作為塗佈著色墨水用之前處理劑而施加。此前處理劑可設計成控制著色墨水沉積而達成高色彩強度(生動度)，使不同顏色彼此滲入最小，或者使墨水滲透通過紡織品至目標基材背側最小。在其他情形，在印刷圖像之後施加包含本發明聚合物黏合劑之處理劑。此處理劑在數位印刷領域有時稱為保護性塗層、套印清漆、或透明塗層。其可調整本發明之聚合性黏合劑作為保護性塗層之處理的性質而改良印刷圖像之耐久性，或修改印刷圖像之光學性質，例如光澤。

《用於印刷數位圖像的包含本發明 PD 之水性紡織品處理劑》

【0133】製備一種紡織品前處理組成物，其包含 0.3% 之氯化鋁六水合物、4.7% 之氯化鈣二水合物、0.5% 之異丙醇、9.7 重量百分比之本發明陽離子性聚胺基甲酸酯分散液 PD-E(按固體計)、其餘為去離子水。使用 Wagner 強力噴鎗，將此紡織品前處理劑，在此稱為前處理劑 1，以大約 0.08 克之溶液/平方吋之積層噴灑在黑色 Hanes® Cool Dri 聚酯 T-恤上。將類似顏料墨水組 1 之一系列的

靛青色、洋紅色、黃色、白色、及黑色墨水裝載於 DTG Viper 紡織品印刷機中，且將彩色圖像印刷在該 T-恤上。將生成的印刷圖像在熱壓機中於 121℃ (250°F) 硬化 3 分鐘而產生永久性紡織品圖像。

【0134】製備一種紡陽離子性紡織品前處理組成物，其包含 9 重量百分比之使用 PD-E 的陽離子性聚合物、0.2 重量百分比之二丙二醇、0.1 重量百分比之 BYK-347(聚矽氧界面活性劑)、其餘為水。其不需要氯化鋁及氯化鈣，因為黏合劑為陽離子性。將此前處理劑，在此稱為前處理劑 2，以大約 0.08 克之溶液/平方吋之積層塗佈在以下表 5 所示的一系列紡織品基材上，且在 250℃ 熱壓 1 分鐘而將前處理劑乾燥。

【0135】將類似顏料墨水組 1(前述)之一系列的靛青色、洋紅色、黃色、白色、及黑色墨水裝載於 DTG Viper 紡織品印刷機中，且將一系列的靛青色、洋紅色、黃色、紅色、綠色、橙色、及黑色的彩色方形印刷在紡織品上。生成的鮮豔彩色影像顯示圖像幾無沿纖維滲入，及墨水幾無滲透至紡織品背側。該陽離子性前處理劑明顯有效，因為其限制墨水滲入及滲透至背側。

表 5.在印刷前經基於 PD-E 之前處理劑處理的紡織品基材

材料	說明	重量/厚度	其他
耐綸	紡絲耐綸 6.6 Dupont 200 型織物 (ISO 105/F03)	130 gsm (每平方米之 溶液克數)	Style #361, TestFabrics
絲	擴幅布	105 gsm	Style #607, TestFabrics
聚酯/Lycra	93/7 摻合物	143 gsm	Style #700-12, TestFabrics

【0136】以上參考的各文件均納入此處作為參考。除了在實施例中或其它另有指示之處外，應了解，本揭述中所有指定量、反應條件、分子量、碳原子數量等之數值量均以文字「約」修飾。除非另有指示，否則所有的分子量均為數量平均分子量。除非另有指示，否則在此參考的各化學物或組成物應被解讀成商業級，其可含有異構物、副產物、衍生物、及其他此種已了解商業級中會存在的材料。應了解，在此所述的量、範圍、及比例之上下限可獨立結合。類似地，本發明各要素之範圍及量可與任何其他要素之範圍及量一起使用。在此使用的表示法「本質上由…所組成」可包括實際上不影響所考量的組成物之基本及新穎特徵的物質。在此揭述的全部本發明具體實施例可被考量或解讀為為開放式與內含式(即使用「包含」語言)、及封閉式與排他式(即使用「由…所組成」語言)。在此使用的括號係用以表示 1)某物視情況存在，而使單體表示單一單體或多種單體，或者(甲基)丙烯酸酯表示甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，2)限定或進一步界定先前提及的術語，或 3)列出窄義具體實施例。

【0137】雖然為了例證本發明之目的而在此顯示特定的代表性具體實施例及細節，但對所屬技術領域者而言，很明顯的可進行各種變化及修改而不背離本發明之範圍。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其包含分散於水性介質中的黏合劑、及選用顏料、選用填料、及選用染料；其中至少 20 重量百分比之該黏合劑特徵為在各重複單元之一端以上具有醯胺鍵聯之醯胺重複單元，且該重複單元衍生自選自二羧酸、內醯胺、胺基羧酸、與二胺單體之單體的醯胺縮合反應或開環聚合，及其中至少 5 重量百分比之該黏合劑特徵為衍生自將多異氰酸酯以羥基或胺基反應之重複單元，其造成最初在各多異氰酸酯之兩端以上的異氰酸酯基為胺基甲酸酯鍵聯或脲鍵聯之一部分。
- 2.如請求項 1 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中至少 25 莫耳百分比(更希望為 50 莫耳百分比)之在該醯胺重複單元之一端以上的該醯胺鍵聯之特徵為三級醯胺鍵聯，其中附接羰基之氮亦具有 2 個化學鍵結該三級醯胺鍵聯之該氮的額外烴基。
- 3.如請求項 1 或 2 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該黏合劑包含至少 25、30、40、50、60、70、80、或 90 重量百分比之在各重複單元末端具有該一個或以上的醯胺鍵聯之該醯胺重複單元；該重複單元一般為具有形成醯胺鍵聯之端基的烴型段(碳與氫)，其視情況為不飽和、環狀、分支、或其組合(視情況具有按端基之間的原子莫耳計為至多 10 莫耳百分比之氧或氮之雜原子)。

- 4.如請求項 1 或 2 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該黏合劑包含按黏合劑重量計為至少 10、15、20、25、或 30 重量百分比之衍生自多異氰酸酯之該重複單元。
- 5.如請求項 1、2、3、或 4 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中至少 50 莫耳百分比(更希望為至少 60、70、或 80 莫耳百分比)之衍生自多異氰酸酯的該重複單元上的該胺基甲酸酯鍵聯或脲鍵聯為脲鍵聯。
- 6.如請求項 1、2、3、或 4 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中至少 50 莫耳百分比(更希望為至少 60、70、或 80 莫耳百分比)之衍生自多異氰酸酯的該重複單元上的該胺基甲酸酯鍵聯或脲鍵聯為胺基甲酸酯鍵聯。
- 7.如以上請求項中任一項之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆為含顏料或染料的墨水之形式。
- 8.如請求項 7 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水包含至少一種染料。
- 9.如請求項 7 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水包含至少一種顏料。
- 10.如請求項 7 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水包含 1 至 22 重量百分比之該黏合劑、按該墨水重量計為 3.5 至 4.5 重量百分比之顏

料、及水與保濕劑，又其中該墨水具有適合噴墨印刷之合適黏度及膠體安定性。

11.如請求項 7 或 8 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水包含反應性染料，其包含可對基材形成化學鍵之反應性基。

12.如請求項 1-6 中任一項之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆在基材上為無水相的半多孔性前處理劑之形式。

13.如請求項 12 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該前處理劑包括按該黏合劑重量計為約 1 至約 12 重量百分比之陽離子性物種併入該黏合劑中。

14.如請求項 12 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該前處理劑包括按該黏合劑重量計為約 2 重量百分比之非離子性膠體安定物種併入該黏合劑中。

15.如請求項 12 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該前處理劑包括按該水性前處理劑的乾燥前重量計為約 0.1 至約 10 重量百分比之含三亞甲亞胺鎗(azetidinium) (AZE)聚合物。

16.如請求項 12 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中將該前處理劑乾燥成在紡織品基材與以噴墨塗佈墨水形成的圖像之間的膜。

- 17.如請求項 1 至 6 中任一項之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆為在墨水感受性比該墨水感受性塗層低的基材上的墨水感受性塗層。
- 18.如請求項 17 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水感受性塗層進一步包含按該墨水感受性塗層中的黏合劑重量計為至少 10 重量百分比之粒狀填料。
- 19.如請求項 17 或 18 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其進一步包含按該黏合劑重量計為約 1 至約 12 重量百分比之陽離子性物種併入該黏合劑中。
- 20.如請求項 17 或 18 之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其進一步包含按該黏合劑重量計為至少約 2 重量百分比之非離子性膠體安定物種併入該黏合劑中。
- 21.如請求項 1 至 6 中任一項之墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆，其中該墨水、基材前處理劑、墨水感受性塗層、或套印清漆為基材上的保護性套印塗層或清漆(更希望為基材上的圖像或基材上的噴墨塗佈圖像)。
- 22.一種在基材上噴墨印刷如請求項 1 至 11 中任一項之組成物之方法，其包含：
 - a) 形成在適合噴墨印刷之黏度範圍的如請求項 1 至 11 中任一項之墨水，

- b) 將該墨水進料至數位控制噴墨噴嘴，
- c) 將該墨水在數位控制下從該噴墨噴嘴噴射至基材上而形成圖像或文字，及
- d) 視情況將該墨水之黏合劑交聯。

23.一種噴墨印刷圖像，其包含：

基材，

以圖像或文字之形式塗佈於該基材上的噴墨墨水，其中該噴墨墨水為如請求項 1 至 11 中任一項之墨水，

視情況在該基材與該墨水之間進一步包括前處理劑，

視情況在基材與該墨水之間進一步包括墨水感受性塗層，

視情況在由該噴墨墨水所形成的該圖像或文字之外表面上(例如在該圖像相對於該基材之對立側上)進一步包括套印清漆。

24.一種噴墨印刷圖像，其包含：

基材，

在該基材上的如請求項 12 至 16 中任一項之前處理，

至少一種以文字或非文字圖像之形式塗佈於該基材上的噴墨墨水，該墨水視情況為如請求項 1 至 11 中任一項之墨水，及

視情況在該基材上的該文字或非文字圖像之外表面上(例如在該圖像相對於該基材之對立側上)進一步

包括套印清漆(該套印清漆視情況為如請求項 1 至 7 或 21 中任一項之套印清漆)。

25.一種噴墨印刷圖像，其包含：

基材，

至少一種以文字或非文字圖像之形式塗佈於該基材上的噴墨墨水，

視情況在該基材與該至少一種墨水之間進一步包括前處理劑，

在由該至少一種噴墨墨水所形成的該文字或非文字圖像之外表面上(例如在該圖像相對於該基材之對立側上)進一步包括套印清漆，其中該套印清漆為如請求項 1 至 7 或 21 中任一項之套印清漆。