



(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 202130755 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：109143731

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl.：

*C09D151/08 (2006.01)**C09D175/16 (2006.01)**C09D7/63 (2018.01)**C09D7/65 (2018.01)*

(30)優先權：2019/12/10

美國

62/946,160

(71)申請人：美商片堅俄亥俄州工業公司 (美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)

美國

(72)發明人：王 偉 WANG, WEI (US)；佛樂 丹尼斯 勒洛伊 FALER, DENNIS LEROY (US)；弗列洛 莎拉 艾希莉 FRIELLO, SARA ASHLEY (US)；拉默斯 保羅 H LAMERS, PAUL H. (US)；包爾斯 史蒂芬 愛德華 BOWLES, STEVEN EDWARD (US)；芬恩 大衛 羅伯特 FENN, DAVID ROBERT (GB)；史茲曼斯基 契斯特 SZYMANSKI, CHESTER (US)；韋拉迪 克里斯多夫 A VERARDI, CHRISTOPHER A. (US)；史瓦路普 司翰堤 SWARUP, SHANTI (US)；周 宏英 ZHOU, HONGYING (US)；布雷昂 強納森 P BREON, JONATHAN P. (US)；克希納 希拉蕊 安 KERCHNER, HILARY ANN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

低溫固化塗層組合物

(57)摘要

一種成膜熱固性塗層組合物，其包括：(a) 水性介質；及選項 1 及/或選項 2，如下：選項 1：(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；選項 2：(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

A film-forming thermoset coating composition includes: (a) an aqueous medium; and Option 1 and/or Option 2 as follows: Option 1: (b1) polyurethane-acrylate core-shell particles including a polymeric acrylic core at least partially encapsulated by a polymeric shell including urethane linkages, where the polymeric shell includes an acid functional group and two or more hydrazide functional groups, where the polymeric shell is covalently bonded to at least a portion of the polymeric core; and (c1) (i) formaldehyde; (ii) polyformaldehyde; and/or (iii) a compound that generates formaldehyde; Option 2: (b2) polyurethane-acrylate core-shell particles including a polymeric acrylic core at least partially encapsulated by a polymeric shell including urethane linkages, where the polymeric shell includes an acid functional group and two or more N-methylolated hydrazide functional groups, where the polymeric shell is covalently bonded to at least a portion of the polymeric core.



202130755

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

低溫固化塗層組合物

【英文發明名稱】

LOW TEMPERATURE CURE COATING COMPOSITIONS

【中文】

一種成膜熱固性塗層組合物，其包括：(a) 水性介質；及選項 1 及/或選項 2，如下：選項 1：(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；選項 2：(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【英文】

A film-forming thermoset coating composition includes: (a) an aqueous medium; and Option 1 and/or Option 2 as follows: Option 1: (b1) polyurethane-acrylate core-shell particles including a polymeric acrylic core at least partially encapsulated by a polymeric shell including urethane linkages, where the polymeric shell includes an acid functional group and two or more hydrazide functional groups, where the polymeric shell is covalently bonded to at least a portion of the polymeric core; and (c1) (i) formaldehyde; (ii) polyformaldehyde; and/or (iii) a compound that generates formaldehyde; Option 2: (b2) polyurethane-acrylate core-shell particles including a

polymeric acrylic core at least partially encapsulated by a polymeric shell including urethane linkages, where the polymeric shell includes an acid functional group and two or more N-methylolated hydrazide functional groups, where the polymeric shell is covalently bonded to at least a portion of the polymeric core.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

低溫固化塗層組合物

【英文發明名稱】

LOW TEMPERATURE CURE COATING COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種成膜熱固性塗層組合物。

【先前技術】

【0002】 塗層施加於廣泛多種基板以提供顏色及其他視覺效果、耐腐蝕性、耐磨性、耐化學性以及其類似者。

【0003】 諸如汽車底塗層之許多汽車原始設備製造商（original equipment manufacturer，OEM）塗層可在大於 120°C 之溫度下固化，且難以在 100°C 或更低之較低溫下實現良好固化。此外，汽車組件中所用且塗佈有塗層組合物之某些材料無法在較高溫度下承受固化而不會變形、扭曲或以其他方式劣化。

【發明內容】

【0004】 本發明係關於一種成膜熱固性塗層組合物，其包括：(a) 水性介質；及選項 1 及/或選項 2，如下：選項 1：(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；選項 2：(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0005】 本發明亦關於一種成膜熱固性塗層組合物，其包括：(a) 水性介質；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物。

【0006】 本發明亦關於一種成膜熱固性塗層組合物，其包括：(a) 水性介質；及 (b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0007】 本發明亦關於一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包括：(A) 將 (c1) 與包括 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分，(B) 老化步驟 (A) 中所提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基，及 (C) 將步驟 (B) 中所獲得之混合物包括至組合物中以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物。

【0008】 本發明亦關於一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包括：(A) 將 (c1) 與包括 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物，及 (B) 老化步驟 (A) 中所

提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基。

【實施方式】

【0009】 出於以下詳細描述之目的，除非其中明確地相反指定，否則應理解本發明可採用各種替代性變化形式及步驟順序。此外，除任何操作實例中或以其他方式指示外，說明書及申請專利範圍中用於表示例如成分數量之所有數值理解為在所有情況下藉由術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則以下說明書及隨附申請專利範圍中所闡述之數值參數為近似值，其可視藉由本發明要獲得之所要特性而變化。至少，且不試圖將均等論之應用限於申請專利範圍之範疇，各數值參數至少應根據所報導之有效數位的數目且藉由應用普通捨位技術來解釋。

【0010】 儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數為近似值，但特定實例中所闡述之數值應儘可能精確地報導。然而，任何數值均固有地含有某些必然由其各別測試量測中所存在之標準差造成之誤差。

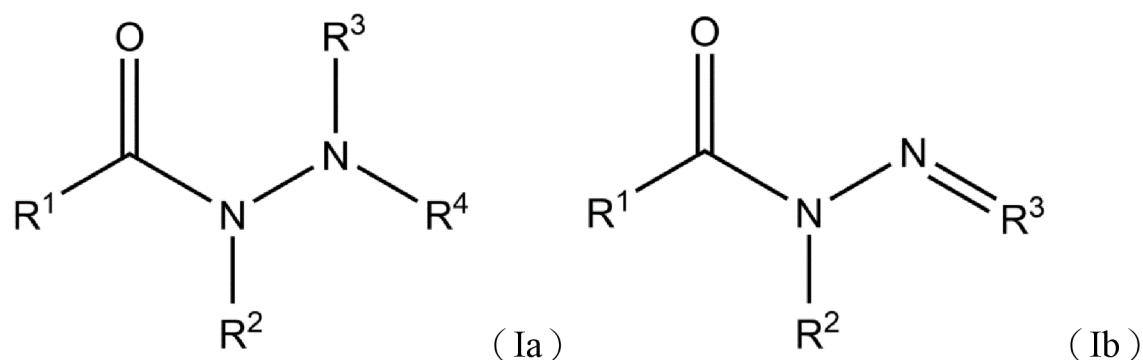
【0011】 此外，應理解本文中所述之任何數值範圍意欲包括其中包含之所有子範圍。舉例而言，「1 至 10」之範圍意欲包括介於所列舉之最小值 1 與所列舉之最大值 10 之間（且包括最小值 1 及最大值 10）的所有子範圍，亦即，最小值等於或大於 1 且最大值等於或小於 10。

【0012】 在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數之使用包括複數且複數涵蓋單數。另外，在本申請案中，除非另外特定陳述，否則使用「或」意謂「及/或」，儘管「及/或」可明確地用於某些情況。此外，在本申請案中，除非另外特定陳述，否則「一（a/an）」之使用意謂「至少一個（種）」。舉例而言，「聚合物（a polymer）」、「酸（an acid）」以及其類似物係指一或多個任何此等事物。

【0013】 如本文所用，「成膜樹脂」係指在移除組合物中存在之任何稀釋劑或載劑後或固化後，在基板之至少一個水平表面上的自支撐之連續膜。此外，如本文所用，術語「聚合物」意指預聚物、寡聚物，以及均聚物及共聚物兩者。術語「樹脂」可與「聚合物」互換使用。

【0014】 如本文所用，過渡術語「包含」（及其他相當術語，例如「含有」及「包括」）為「開放式的」且對包涵未指定物質開放。儘管以「包含」之術語描述，但術語「基本上由……組成」及「由……組成」亦在本發明之範疇內。

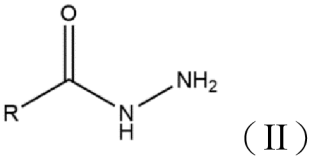
【0015】 如本文所用，術語「醯肼官能基」係指具有以下結構(Ia)或(Ib)之基團，且醯肼官能材料（例如醯肼官能聚合物、醯肼官能寡聚物、醯肼官能化合物）係指包含至少一個醯肼官能基之材料：



其中 R^1 （結構(Ia) - (VI) 中）為直接鍵結至羰基碳之烷基、環烷基或芳基，其中鍵結至羰基碳之烷基、環烷基或芳基可為鍵結至另一適合原子、分子或聚合物鏈之鍵聯基團；且 R^2 - R^4 （結構(Ia) - (VI) 中）為任何適合之原子、分子或聚合物鏈，且其中 R^2 - R^4 基團可彼此相同或不同。適合之原子可包括氫原子（在化學上適合之情況下）或任何其他適合之原子。在結構(Ia) 中， R^2 - R^4 中之至少一者可為氫原子。在結構(Ib) 中， R^2 可為氫原子。

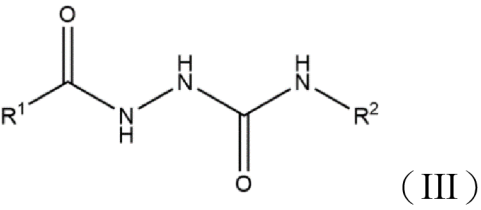
【0016】 醯肼官能材料可由包括己二酸二醯肼（ADH）之反應形成。

【0017】 舉例而言，醯肼官能材料可包含具有以下結構(II)（亦與結構(Ia) 一致）之基團：

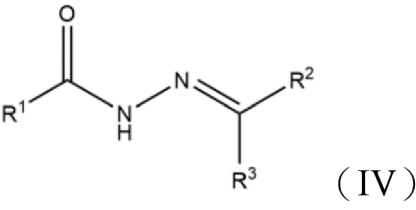


其中 R 為 R¹。

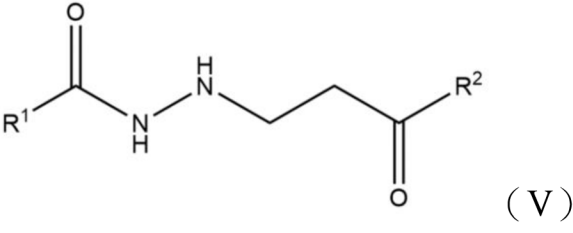
【0018】 舉例而言，醯肼官能材料可包含由醯肼與異氰酸酯之反應產生之具有以下結構 (III) (亦與結構 (Ia) 一致) 之基團：



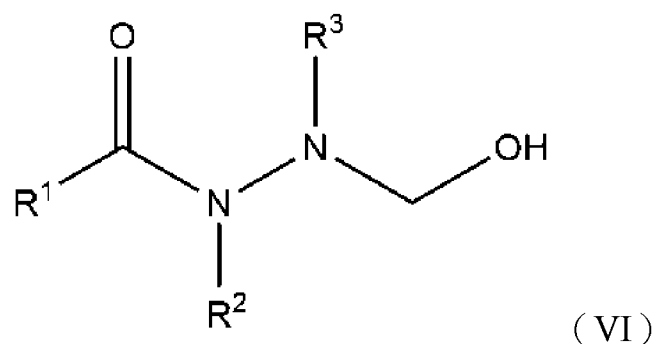
【0019】 舉例而言，醯肼官能材料可包含由醯肼與酮或醛基之反應產生之具有以下結構 (IV) (亦與結構 (Ib) 一致) 之基團：



【0020】 舉例而言，醯肼官能材料可包含添加至丙烯酸酯中之醯肼 (例如己二酸二醯肼)。此類材料可用於產生下文所描述之核殼粒子之醯肼官能殼。添加至丙烯酸酯之醯肼可具有以下結構 (V) (亦與結構 (Ia) 一致)：



【0021】 舉例而言，醯肼官能材料可包含經甲基化醯肼，且經甲基化醯肼可具有以下結構 (VI)：



【0022】 應瞭解，來自結構 (VI) 之 R^2 及/或 R^3 亦可包含羥甲基。應瞭解，來自結構 (Ia) 之 R^2 、 R^3 以及 R^4 中之至少一者可包含羥甲基。應瞭解，來自結構 (Ib) 之 R^2 可包含羥甲基。

【0023】 醯肼官能材料可包含末端及/或內部醯肼官能基。末端醯肼官能基為位於醯肼官能材料之末端位置處之來自結構 (Ia) 或 (Ib) 之醯肼官能基。內部醯肼官能基為位於沿醯肼官能材料之主鏈之非末端位置處的來自結構 (Ia) 或 (Ib) 之醯肼官能基。

【0024】 本發明係關於一種成膜熱固性塗層組合物（以下稱作「塗層組合物」），其包括：(a) 水性介質；及選項 1 及/或選項 2，如下：選項 1：(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；選項 2：(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包括至少部分地由包括胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包括酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0025】 塗層組合物包括水性介質。如本文所用，「水性介質」係指以液體介質之總重量計包含至少 50 重量%之水的液體介質，其中液體介質被定義為水及如由 ASTM D2369-93 所定義的在室溫（20℃）下為液體且在 110℃ 下為揮

發性之有機溶劑。因此，應瞭解，液體介質基質不包括如由 ASTM D2369-93 所定義的在環境溫度下為液體但在 110°C 下不為揮發性之稀釋劑。以液體介質之總重量計，此類水性液體介質可例如包含至少 60 重量%水、或至少 70 重量%水、或至少 80 重量%水、或至少 90 重量%水、或至少 95 重量%水、或 100 重量%水。若存在，則佔液體介質之小於 50 重量%之溶劑包括有機溶劑。適合之有機溶劑之非限制性實例包括極性有機溶劑，例如質子性有機溶劑，諸如二醇、二酞醇、醇，揮發性酮、二醇二酞、酯以及二酯。有機溶劑之其他非限制性實例包括芳族及脂族烴。

【0026】 塗層組合物可包括選項 1 之組分、選項 2 之組分或其組合。

【0027】 根據選項 1，塗層組合物包括 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物。

【0028】 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子之聚合核及/或聚合殼可包含一或多個，諸如兩個或更多個反應性官能基。術語「反應性官能基」係指具有足夠反應度以在化學反應中與另一共反應性基團形成至少一個共價鍵的原子、原子團、官能基或基團。可形成於聚合殼及/或聚合核上之適合的反應性官能基包括羧酸基、胺基、環氧基、醯肼基、羥基、硫醇基、胺基甲酸酯基、醯胺基、脲基、異氰酸酯基（包括封端異氰酸酯基）、烯系不飽和基團或其組合。如本文所用，「烯系不飽和」係指具有至少一個碳-碳雙鍵之基團。

【0029】 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封的聚合丙烯酸核。聚合殼包含酸官能基及兩個或更多

個醯肼官能基。聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。如本文所用，「聚合核」意謂核殼粒子之核包含一或多種聚合物，且「聚合殼」意謂核殼粒子之殼包含一或多種聚合物。此外，核殼粒子可具有各種形狀（或形態）及尺寸。核殼粒子可通常具有球狀、立方體、板狀、多面體或針狀（狹長或纖維狀）形態。核殼粒子（b1）亦可具有 30 奈米至 300 奈米、或 40 奈米至 200 奈米、或 50 奈米至 150 奈米之平均粒度。如本文所用，「平均粒度」係指體積平均粒度。遵照 Zetasize 3000HS 手冊中之說明，用 Zetasize 3000HS 測定平均粒度。

【0030】 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子之聚合丙烯酸核可包含由烯系不飽和單體形成之加成聚合物，且適合烯系不飽和基團包括但不限於(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基或其組合。如本文所用，術語「(甲基)丙烯酸酯」係指甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯兩者。

【0031】 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子之聚合殼包含胺基甲酸酯鍵且包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基。

【0032】 形成聚合殼之至少一部分之聚合物的主鏈 (backbone/main chain) 包含胺基甲酸酯鍵及視情況其他鍵。形成聚合殼之至少一部分之聚合物的主鏈可包含脲鍵。舉例而言，聚合殼可包含聚胺基甲酸酯，其具有包括胺基甲酸酯鍵 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) 及視情況脲鍵 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$) 之主鏈。聚合殼亦可包含額外鍵，包括但不限於酯鍵、醚鍵或其組合。

【0033】 可製備核殼粒子以提供具有增強的水分散性/穩定性之親水性聚合殼及疏水性聚合核。因此，聚合殼可包含親水性水分散性基團，而聚合核可不含親水性水分散性基團。親水性水分散性基團可增加聚合殼在水性介質中之水分散性/穩定性，使得聚合殼至少部分地囊封疏水性核。

【0034】 水分散性基團可由親水性官能基形成。聚合殼包含羧酸官能基，

諸如藉由使用含有二醇之羧酸基形成聚合殼。羧酸官能基可藉由有機或無機鹼（諸如揮發性胺）至少部分中和以形成鹽（亦即，至少 30%之總中和當量），以形成鹽基團。胺可包含一級胺、二級胺、三級胺或其組合。適合之胺包括氨、二甲胺、三甲胺、三乙胺、單乙醇胺以及二甲基乙醇胺。應瞭解，胺可在塗層形成期間至少部分蒸發以暴露羧酸官能基且允許羧酸官能基經歷進一步反應，諸如與可與羧酸官能基反應之交聯劑反應。可存在於聚合殼中之其他水分散性基團包括聚氧化烯基。

【0035】 聚合殼可包括具有兩個或更多個醯肼官能基之聚胺基甲酸酯以及至少一個附掛及/或末端羧酸官能基。醯肼官能基可為附掛（例如在聚胺基甲酸酯殼上）及/或末端（例如在聚胺基甲酸酯殼之主鏈上）及/或內部的，以便在（例如聚胺基甲酸酯殼之）非末端位置位於聚合主鏈中。聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，諸如其殼，可包含內部醯肼官能基，其在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子上提供至少 2 個二級胺基。二級胺基可與甲醛反應。羧酸官能基可藉由有機或無機鹼（諸如揮發性胺）至少部分中和以形成鹽（亦即，至少 30%之總中和當量），以形成鹽基團。「側基」係指自聚合物主鏈之側面分支且並非聚合物主鏈之一部分的基團。相比之下，「端基」係指處於聚合物主鏈之末端上且係聚合物主鏈之一部分的基團。

【0036】 各種組分可用於形成聚合殼。聚合殼可例如由異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物、多元胺以及烯系不飽和單體形成。如本文所用，「預聚物」係指能夠藉由一或多個反應性基團進一步反應或聚合以形成較高分子質量或交聯狀態的聚合物前驅體。異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物可根據此項技術中已知之任何方法製備，諸如藉由使至少一種聚異氰酸酯與具有可與聚異氰酸酯之異氰酸酯官能基反應之官能基的一或多種化合物反應。反應性官能基可為

含活性氫官能基 (active hydrogen-containing functional group)，諸如羥基、硫醇基、胺基以及如羧酸基之酸基。羥基可與異氰酸酯基反應以形成胺基甲酸酯鍵。一級或二級胺基可與異氰酸酯基反應以形成脲鍵。可用於形成聚胺基甲酸酯之適合化合物包括但不限於多元醇、聚異氰酸酯、含有羧酸之化合物 (諸如含有羧酸之二醇)、多元胺、羥基官能性烯系不飽和組分 (諸如(甲基)丙烯酸之羥烷基酯) 及/或具有反應性官能基 (諸如羥基、硫醇基、胺基、醯肼基以及羧酸) 之其他化合物。

【0037】 適合之聚異氰酸酯包括異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯 (H12MDI)、二異氰酸環己酯 (CHDI)、間四甲基二甲苯二異氰酸酯 (m-TMXDI)、對四甲基二甲苯二異氰酸酯 (p-TMXDI)、乙烯二異氰酸酯、1,2-二異氰酸基丙烷、1,3-二異氰酸基丙烷、1,6-二異氰酸基己烷 (二異氰酸六亞甲基酯或 HDI)、1,4-丁烯二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、1,4-亞甲基雙(異氰酸環己酯)、甲苯二異氰酸酯 (TDI)、間二甲苯二異氰酸酯 (MXDI) 及對二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸 4-氯-1,3-仲苯基酯、1,5-四氫-萘二異氰酸酯、二異氰酸 4,4'-二苯甲酯及 1,2,4-苯三異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯 (XDI)，以及其混合物或組合。

【0038】 可用於製備基於聚胺基甲酸酯之聚合物之適合的多元醇包括但不限於較低分子量 (低於 2,000 Mn) 二醇 (數均分子量 (Mn) 及重均分子量 (Mw)，如本文所報導，係使用 Waters 2695 分離模組以及 Waters 2414 示差折射計 (RI 偵測器) 進行，根據 ASTM D6579-11 使用聚苯乙烯標準物藉由凝膠滲透層析法量測；以 1 毫升/分鐘之流動速率將四氫呋喃 (THF) 用作溶離劑，且在室溫下將兩個 PLgel Mixed-C (300×7.5 mm) 管柱用於分離；聚合樣品之重均分子量及數均分子量可藉由凝膠滲透層析法相對於 800 Da 至 900,000 Da 之線性聚苯乙烯標

準物來量測)、聚醚多元醇、聚酯多元醇、其共聚物或其組合。適合之低分子量二醇包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、伸丁二醇、六亞甲二醇或其組合,以及包含兩個或更多個羥基的其他化合物或任何前述之組合。適合聚醚多元醇包括聚四氫呋喃、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇或其組合。適合聚酯多元醇包括由包含醚部分之多元醇及羧酸或酸酐製備之聚酯多元醇。

【0039】 其他適合的多元醇包括但不限於 1,6-己二醇、環己烷二甲醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、1,2,6-己三醇、丙三醇或其組合。此外,可使用之適合的胺基醇包括但不限於乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺或其組合。

【0040】 可與多元醇反應以形成聚酯多元醇之適合羧酸包括但不限於戊二酸、丁二酸、丙二酸、草酸、偏苯三甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、己二酸、順丁烯二酸、其酸酐或其混合物。另外,含有二醇之適合酸包括但不限於 2,2-雙(羥甲基)丙酸,其亦稱為二羥甲基丙酸(DMPA);2,2-雙(羥甲基)丁酸,其亦稱為二羥甲基丁酸(DMBA);二酚酸;或其組合。順丁烯二酸(及/或其酸酐)可與至少一種多元醇反應以形成聚酯多元醇片段,以使得所得基於聚胺基甲酸酯之聚合殼在其上包含內部順丁烯二酸酯官能基,以使得順丁烯二酸酯官能基在非末端位置位於聚胺基甲酸酯殼之主鏈上。

【0041】 適合之(甲基)丙烯酸之羥烷基酯包括(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯或其組合。

【0042】 形成聚胺基甲酸酯預聚物之組分可以逐步方式反應,或其可同時反應。聚胺基甲酸酯預聚物可藉由使聚異氰酸酯(例如二異氰酸酯或三異氰酸酯)、多元醇、含羧基二醇以及含羥基烯系不飽和單體反應而形成。聚胺基甲酸酯預聚物可藉由使聚異氰酸酯(例如二異氰酸酯或三異氰酸酯)、多元醇、醯肼

官能單體及/或胺、含羧基二醇以及含羥基烯系不飽和單體反應而形成。

【0043】 在形成水分散性異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物之後，使聚胺基甲酸酯預聚物與聚醯肼化合物反應以形成水分散性聚醯肼官能性聚胺基甲酸酯。聚醯肼化合物亦可使異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物擴鏈及/或末端封端且在其上引入醯肼官能基。可與異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物反應之聚醯肼化合物之非限制性實例包括每分子具有兩個或更多個醯肼官能基之材料或化合物。醯肼組分可選自非聚合聚醯肼、聚合聚醯肼或其組合。適合之非聚合聚醯肼之非限制性實例包括順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、伊康酸二醯肼、鄰苯二甲酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼、對苯二甲酸二醯肼、偏苯三甲酸三醯肼、草酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼以及其組合。

【0044】 聚合聚醯肼可包括各種類型之包含兩個或更多個醯肼官能基之聚合物。舉例而言，聚合聚醯肼可包含具有兩個或更多個醯肼基團之聚胺基甲酸酯。聚醯肼官能性聚胺基甲酸酯可藉由首先形成水分散性異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物來製備。此類水分散性異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物可藉由使多元醇、異氰酸酯、含有羧酸之化合物（諸如含有羧酸之二醇）以及視情況多元胺反應來製備。此等化合物之非限制性實例包括先前所描述之彼等中之任一者。

【0045】 可根據本發明使用之聚醯肼官能性核殼粒子可例如藉由以下製備：使具有異氰酸酯及烯系不飽和基團之聚胺基甲酸酯預聚物與聚醯肼化合物反應以形成具有醯肼及烯系不飽和基團之聚胺基甲酸酯。隨後在烯系不飽和單體及/或聚合物存在下聚合具有醯肼及烯系不飽和基團之聚胺基甲酸酯以形成核殼粒子。所得核殼粒子將包含由經聚合之烯系不飽和單體及/或聚合物製備之聚合核（亦即包含丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物或其組合之核），其共價鍵結於具

有醯肼官能基及胺基甲酸酯鍵之聚胺基甲酸酯殼之至少一部分。聚合殼亦包括如先前所描述之羧酸官能基及視情況脲鍵。

【0046】 當製備聚醯肼官能性核殼粒子時，所得混合物可包含過量殘餘未反應之醯肼單體（例如己二酸二醯肼）。使用過量醯肼可產生包含至少一個末端醯肼官能基之聚胺基甲酸酯殼。此外，一些殘餘未反應醯肼單體可保留於混合物中，其可參與與甲醛之固化反應。

【0047】 聚胺基甲酸酯預聚物亦可在催化劑、聚合抑制劑或其組合存在下製備。適合催化劑包括三乙胺、N-乙基嗎啉、三乙基二胺以及其類似物，以及錫型催化劑，諸如二月桂酸二丁錫、二月桂酸二辛錫以及其類似物。可用於防止在聚胺基甲酸酯形成期間烯系不飽和化合物之聚合之聚合抑制劑包括氫醌、氫醌單甲醚、對苯醌以及其類似物。

【0048】 聚合殼亦可視情況在其製備期間不含醯肼之多元胺（non-hydrazide containing polyamine）（因為聚醯肼為一類多元胺）及烯系不飽和單體未併入聚胺基甲酸酯預聚物中的情況下製備。不含醯肼之多元胺或聚醯肼可作為胺或醯肼與烯系不飽和單體之反應產物形成。異氰酸酯官能性聚胺基甲酸酯預聚物可如上文所描述製備，且隨後與聚醯肼化合物及視情況不含醯肼之多元胺（作為擴鏈劑）反應。如本文所用，「擴鏈劑」係指具有兩個或更多個對異氰酸酯具有反應性之官能基之較低分子量（ M_n 小於 2000）化合物。

【0049】 可用於製備基於聚胺基甲酸酯之聚合物的適合的不含醯肼之多元胺包括脂族及芳族化合物，其包含兩個或更多個選自一級及二級胺基之胺基，諸如但不限於二胺，諸如乙二胺、己二胺、1,2-丙二胺、2-甲基-1,5-五亞甲基二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、異佛酮二胺、二胺基環己烷、二甲苯二胺、1,12-二胺基-4,9-二氧雜十二烷或其組合。適合多元胺亦由亨斯邁公司（Huntsman

Corporation)(德克薩斯州伍德蘭(The Woodlands, TX))以商標名 JEFFAMINE, 諸如 JEFFAMINE D-230 及 JEFFAMINE D-400 出售。

【0050】 適合的不含醯肼之多元胺官能化合物包括多元胺官能化合物(諸如二胺)之邁克爾加成反應產物(Michael addition reaction product)。不含醯肼之多元胺官能化合物可包含至少兩個一級胺基(亦即,由結構式-NH₂表示之官能基)。所得邁克爾加成反應產物可包括具有至少兩個二級胺基(亦即由結構式-NRH表示之官能基,其中R為有機基團)之化合物。應瞭解,二級胺基可與聚胺基甲酸酯預聚物之異氰酸酯官能基反應以形成脲鍵且使聚胺基甲酸酯擴鏈。

【0051】 在聚胺基甲酸酯預聚物與聚醯肼及視情況不含醯肼之多元胺擴鏈劑反應之後,經擴鏈聚胺基甲酸酯及額外烯系不飽和單體可經受聚合過程以形成核殼粒子。額外烯系不飽和單體可在形成聚胺基甲酸酯之後添加。或者,額外烯系不飽和單體可在聚胺基甲酸酯預聚物之製備期間用作稀釋劑且不在聚胺基甲酸酯形成之後添加。應理解,烯系不飽和單體可在聚胺基甲酸酯預聚物之製備期間用作稀釋劑且亦在聚胺基甲酸酯形成之後添加。

【0052】 額外烯系不飽和單體可包含多烯系不飽和單體、單烯系不飽和單體或其組合。「單烯系不飽和單體」係指僅包含一個烯系不飽和基團之單體,且「多烯系不飽和單體」係指包含兩個或更多個烯系不飽和基團之單體。

【0053】 適合烯系不飽和單體包括但不限於(甲基)丙烯酸之烷基酯、(甲基)丙烯酸之羥烷基酯、含有酸基之不飽和單體、乙烯基芳族單體或其組合。

【0054】 適合(甲基)丙烯酸之烷基酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、

(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯或其組合。其他適合之烷基酯包括但不限於由(甲基)丙烯酸之兩種等效物(諸如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)縮合形成之二(甲基)丙烯酸酯烷基二酯。亦可使用由 C₂₋₂₄ 二醇(諸如丁烷二醇及己烷二醇)形成之二(甲基)丙烯酸酯烷基二酯。

【0055】 適合之(甲基)丙烯酸之羧烷基酯且包括先前所描述之彼等中之任一者。適合的含有酸基之不飽和單體包括(甲基)丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、巴豆酸、天冬胺酸、蘋果酸、巰基丁二酸或其組合。

【0056】 適合之乙烯基芳族單體包括苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯，諸如二乙烯基苯之二乙烯基芳族單體或其組合。

【0057】 如先前所提及，烯系不飽和單體可在聚胺基甲酸酯(其亦可含有烯系不飽和基團)存在下聚合以形成核殼粒子。聚合可使用此項技術中公認之技術以及習知添加劑(諸如此項技術中已知之乳化劑、保護膠體、自由基引發劑以及鏈轉移劑)進行。

【0058】 聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。舉例而言，聚合殼可藉由使用於形成聚合殼之單體及/或預聚物上之至少一個官能基與用於形成聚合核之單體及/或預聚物之至少一個官能基反應來共價鍵結於聚合核。官能基可包括先前所描述之官能基中之任一者，其限制條件為用於形成聚合殼之單體及/或預聚物之至少一個官能基可與用於形成聚合核之單體及/或預聚物之至少一個官能基反應。舉例而言，用於形成聚合殼及聚合核之單體及/或預聚物可均包含彼此反應以形成化學鍵之至少一個烯系不飽和基團。

【0059】 以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包含 10 重量%至 90 重量%之(b1)聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，諸如 20 重量%至 80 重量

%、30 重量%至 70 重量%、40 重量%至 60 重量%或 50 重量%至 60 重量%。

【0060】 根據選項 1，除上文所描述之 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子以外，塗層組合物包括 (c1)：甲醛、聚甲醛、產生甲醛之化合物或其組合。組分 (c1) 可與 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子之聚合殼上之醯肼官能基在塗層組合物中原位反應。

【0061】 產生甲醛之化合物可包括三聚氰胺甲醛樹脂。如本文所用，「三聚氰胺甲醛樹脂」係指至少一個三聚氰胺環由來源於甲醛之多個羥基封端之樹脂。三聚氰胺甲醛樹脂可在熱及/或催化劑存在下產生甲醛。以塗層組合物之總樹脂固體計，三聚氰胺甲醛樹脂可含有及/或產生 0.1 重量%至 3 重量%-量的甲醛。以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包含 0 重量%至 50 重量%，諸如 5 重量%至 50 重量%或 10 重量%至 30 重量%-之三聚氰胺甲醛樹脂。以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包含至多 50 重量%，諸如至多 40 重量%或至多 30 重量%-之三聚氰胺甲醛樹脂。以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包含至少 5 重量%，諸如至少 10 重量%-之三聚氰胺甲醛樹脂。

【0062】 以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物中 (c1) 中所存在及/或產生之甲醛總量可在 0.1 重量%至 3 重量%範圍內。

【0063】 根據選項 2，塗層組合物包括 (b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0064】 (b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子可以類似方法製造且具有與 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（如上文所描述）相比類似之特性，不同之處在於 (b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（其醯肼官能基）與甲醛

及/或聚甲醛及/或來自產生甲醛之化合物的甲醛預反應（在包括於塗層組合物中之前）以在（b2）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基。（b1）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子可與甲醛混合且老化一段時間以在包括於塗層組合物中之前在（b2）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基。混合物可老化任何適合之時間段，諸如 24 小時。混合物可在高溫（相對於室溫（20°C 至 27°C）），諸如 40°C 下老化。

【0065】 甲醛及/或聚甲醛及/或來自產生甲醛之化合物之甲醛可以使得並非所有醯肼基團（例如藉由化學計量過量之醯肼）與其反應的量添加。甲醛及/或聚甲醛及/或來自產生甲醛之化合物之甲醛可以使得實質上所有（>95%）或所有醯肼基團與其反應之量添加（例如藉由包括化學計量過量之甲醛）。甲醛與醯肼之化學計量比可為 1:1 或可介於 2:1 至 1:2 之範圍內，諸如 1.5:1 至 1:1.5。

【0066】 以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包含 10 重量%至 90 重量%之（b2）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，諸如 20 重量%至 80 重量%、30 重量%至 70 重量%、40 重量%至 60 重量%或 50 重量%至 60 重量%。

【0067】 塗層組合物可根據選項 1 及選項 2 兩者製備以便包括（b1）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物；及（b2）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0068】 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）可包含聚胺

基甲酸酯聚合物、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物或其某一組合。舉例而言，聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）可包括具有聚合聚胺基甲酸酯殼之聚合丙烯酸核。

【0069】 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）可包含脂族及/或芳族環。

【0070】 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）可包含聚胺基甲酸酯聚合物、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物或其組合。舉例而言，聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）可包含聚胺基甲酸酯殼及丙烯酸核。殼及/或核可包含聚胺基甲酸酯聚合物。殼及/或核可包含丙烯酸聚合物。殼及/或核可包含聚酯聚合物。

【0071】 塗層組合物可進一步包含聚酯聚合物。聚酯聚合物可由包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得。聚酯聚合物可包含羥基官能基。

【0072】 用於形成聚酯聚合物之羧酸或酸酐可選自各種類型之聚羧酸或其酸酐，諸如選自二羧酸或其酸酐，或選自具有三個或更多個羧酸基之聚羧酸或其酸酐。羧酸或其酸酐亦可選自具有芳族環或脂族結構之化合物。如本文所用，術語「芳族基」係指穩定性（由於非局域化）顯著大於假設的局域化結構之環結合烴。此外，術語「脂族」係指含有飽和碳鍵之非芳族直鏈、分支鏈或環烴結構。

【0073】 用於形成聚酯聚合物之羧酸之非限制性實例包括先前所列之彼等羧酸中之任一者。如所指示，可使用酸酐，諸如先前所描述之羧酸中之任一者之酸酐。羧酸或酸酐可包含偏苯三甲酸及/或酸酐。此類酸酐之非限制性實例包括偏苯三酸酐、鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、丁二酸酐、丙二酸酐、草酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、己二酸酐以及其組合。

【0074】 如所指示，羧酸或其酸酐可選自具有芳族環或脂族結構之化合

物。舉例而言，羧酸或其酸酐可選自芳族化合物，其中羧酸或酸酐官能基直接鍵結至一或多個芳族環，使得一或多個芳族環與所連接之羧酸或酸酐官能基之間不存在間雜原子（非限制性實例為偏苯三酸酐）。

【0075】 除了先前所描述之聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐以外，聚酯聚合物亦可用其他組分製備。可用於形成聚酯聚合物之額外組分之非限制性實例包括除聚四氫呋喃之外的多元醇、含有一或多個羧酸基或其酸酐之額外化合物、烯系不飽和化合物、聚異氰酸酯以及其組合。

【0076】 用於形成聚酯聚合物之多元醇之非限制性實例包括二醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、其共聚物以及其組合。二醇之非限制性實例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、伸丁二醇、六亞甲二醇以及其組合，以及包含兩個或更多個羥基的其他化合物及任何前述之組合。除聚四氫呋喃以外，適合聚醚多元醇之非限制性實例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇以及其組合。

【0077】 用於形成聚酯聚合物之其他適合多元醇包括先前所列之彼等多元醇中之任一者。應理解，多元醇可選自二醇及/或選自具有 3 個或更多個羥基之化合物。

【0078】 含有一或多個羧酸基或酸酐之額外化合物可用於形成聚酯聚合物，包括先前所描述之羧酸及酸酐中之任一者，其限制條件為額外化合物不同於第一羧酸或酸酐。舉例而言，形成聚酯聚合物之組分可包括偏苯三酸酐及順丁烯二酸酐兩者。

【0079】 用於形成聚酯聚合物之烯系不飽和單體（包括含有酸基之單體）之非限制性實例包括先前所列之彼等單體中之任一者。用於形成聚酯聚合物之乙烯基芳族單體之非限制性實例包括先前所列之彼等單體中之任一者。用於形

成聚酯聚合物之適合的聚異氰酸酯之非限制性實例包括先前所列之彼等聚異氰酸酯中之任一者。

【0080】 應瞭解，先前所描述之視情況選用之額外組分可用於改質或調節聚酯聚合物及用其形成之最終塗層之特性。舉例而言，聚酯聚合物可由額外組分（諸如額外多元醇）形成，額外組分可在較低烘烤溫度（諸如 80°C 或更低之溫度）下提供較快固化。

【0081】 用於形成聚酯聚合物之聚四氫呋喃可包含大於 20 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或大於 30 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或大於 40 重量%之形成聚酯聚合物之組分。聚四氫呋喃亦可包含至多 50 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 60 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 70 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 80 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 90 重量%之形成聚酯聚合物之組分。聚四氫呋喃可進一步包含介於以下範圍內的量：諸如 20 重量%至 90 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 40 重量%至 80 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 50 重量%至 70 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 30 重量%至 40 重量%之形成聚酯聚合物之組分。

【0082】 用於形成聚酯聚合物之羧酸或酸酐可包含大於 5 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或大於 8 重量%之形成聚酯聚合物之組分。羧酸或酸酐亦可包含至多 20 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 15 重量%之形成聚酯聚合物之組分，或至多 12 重量%之形成聚酯聚合物之組分。羧酸或酸酐可進一步包含介於以下範圍內之量：諸如 5 重量%至 20 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 8 重量%至 15 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 8 重量%至 12 重量%之形成聚酯聚合物之組分、或 7 重量%至 10 重量%之形成聚酯聚合物之組分。

【0083】 應瞭解，先前所描述之額外組分中之一或多者可構成用以形成聚

酯聚合物之組分之剩餘量。舉例而言，聚酯聚合物可用聚四氫呋喃、羧酸或酸酐、不同於聚四氫呋喃之多元醇以及不同於第一羧酸或酸酐之另一羧酸或酸酐製備。

【0084】 由先前所描述之組分製備之所得聚酯聚合物可包含醚鍵及/或羧酸官能基。聚酯聚合物亦可包含胺基甲酸酯鍵以及額外官能基，諸如羥基官能基。舉例而言，聚酯聚合物可包含醚鍵、酯鍵、羧酸官能基以及羥基官能基。聚酯聚合物亦可包含額外鍵及官能基，包括但不限於先前所描述之額外官能基。

【0085】 以聚酯聚合物之總樹脂固體計，聚酯聚合物可具有至少 15、至少 20、至少 30、至少 35 或至少 40 之酸值。以聚酯聚合物之總樹脂固體計，聚酯聚合物可具有至多 60、至多 55、至多 50、至多 45、至多 40、至多 35 或至多 30 之酸值。以聚酯聚合物之總樹脂固體計，聚酯聚合物可具有 15 至 60，諸如 20 至 30、20 至 50、20 至 60、30 至 50、30 至 60、35 至 60、35 至 50、40 至 50 或 40 至 60 範圍內之酸值。酸值如實例中所描述量測。

【0086】 聚酯聚合物之酸官能基可具有小於 5、或小於 4、或小於 3.5、或小於 3、或小於 2.5、或小於 2 之 pK_a 。聚酯聚合物之酸官能基可在諸如 1.5 至 4.5 之 pK_a 範圍內。 pK_a 值為酸解離常數之負（十進制的）對數（negative (decadic) logarithm），且根據朗格化學手冊（Lange's Handbook of Chemistry），第 15 版，第 8.2.1 章中所述之滴定方法測定。

【0087】 聚酯聚合物上所存在之羧酸官能基可僅由第一羧酸或酸酐提供。或者，當額外羧酸官能化合物及/或酸酐用於形成聚合物時，存在於聚合物上之羧酸官能基由第一羧酸或酸酐及額外羧酸官能化合物及/或酸酐提供。

【0088】 聚酯聚合物亦可包含 1500 至 5000 或 2000 至 3000 之羥基當量，如藉由使乾燥聚酯聚合物與過量乙酸酐反應且用氫氧化鉀滴定所量測。

【0089】 以塗層組合物之總樹脂固體計，塗層組合物可包括 5 重量%至 50 重量%聚酯聚合物，諸如 5 重量%至 40 重量%、5 重量%至 30 重量%、5 重量%至 20 重量%、10 重量%至 40 重量%、10 重量%至 30 重量%或 10 重量%至 20 重量%。

【0090】 塗層組合物可進一步包含可與 (b1)、(b2) 及/或 (c1) 反應之聚合物。聚合物可獲自包含 N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺或其組合之組分。

【0091】 另外，塗層組合物可包含額外材料，包括但不限於視情況選用之額外樹脂，諸如額外成膜樹脂。

【0092】 額外樹脂可包括此項技術中已知之多種熱塑性及/或熱固性成膜樹脂中之任一者。術語「熱固性」係指在固化或交聯後不可逆地「凝固」的樹脂，其中樹脂之聚合物鏈藉由共價鍵接合在一起。一旦經固化或交聯，熱固性樹脂將不會在施加熱量時熔融且不溶於溶劑中。如所述，成膜樹脂亦可包括熱塑性成膜樹脂。術語「熱塑性」係指其中聚合物鏈不藉由共價鍵接合在一起且藉此可在加熱後經歷液體流動且可溶於某些溶劑之樹脂。

【0093】 適合之額外樹脂包括除上述彼等者以外的聚胺基甲酸酯、聚酯（例如聚酯多元醇）、聚醯胺、聚醚、聚矽氧烷、氟聚合物、聚硫化物、聚硫醚、聚脲、(甲基)丙烯酸樹脂（例如丙烯酸分散液）、環氧樹脂、乙烯樹脂、其共聚物或其混合物。額外樹脂可包括不同於上述彼等者的核殼粒子。額外樹脂可包括非核殼粒子樹脂。額外樹脂可包括用於將顏料引入至塗層組合物中之研磨樹脂。

【0094】 額外樹脂可具有多種反應性官能基中之任一者，包括但不限於：羧酸基、胺基、環氧基、羥基、硫醇基、胺基甲酸酯基、醯胺基、脲基、異氰酸酯基（包括封端異氰酸酯基）、(甲基)丙烯酸酯基以及其組合。熱固性塗層組合物

通常包含可選自此項技術中已知之交聯劑中之任一者之交聯劑以與用於塗層組合物之樹脂之官能基反應。或者，可使用具有可與自身反應之官能基的熱固性成膜樹脂；以此方式，此類熱固性樹脂自交聯。

【0095】 塗層組合物可包括視情況選用之額外樹脂。當塗層組合物中包括視情況選用之額外樹脂時，以總樹脂固體計，塗層組合物可包括 5 重量%至 40 重量%之額外樹脂，諸如 5 重量%至 30 重量%、5 重量%至 20 重量%、10 重量%至 40 重量%、10 重量%至 30 重量%、20 重量%至 30 重量%或 15 重量%至 30 重量%。以總樹脂固體計，塗層組合物可包括至多 40 重量%之額外樹脂，諸如至多 30 重量%、至多 20 重量%或至多 10 重量%。

【0096】 塗層組合物可包含酸催化劑。酸催化劑可為與聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 分開的組分，諸如磷酸催化劑或磷酸催化劑或磺酸催化劑。非限制性實例包括苯基磷酸、酸式磷酸 2-乙基己基酯、十二烷基苯磺酸、對甲苯磺酸或其組合。單獨的酸催化劑組分可包含包含酸催化劑之單獨聚合物 (不同於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2))，諸如包含酸催化劑之丙烯酸聚合物或包含酸催化劑之環氧樹脂 (例如磷化丙烯酸或磷化環氧樹脂)。酸催化劑可鍵結至聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2)，諸如羧酸。舉例而言，聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 可包含磷酸及/或磺酸丙烯酸酯核。

【0097】 酸催化劑可包含形成於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 上之羧酸官能基。羧酸官能基可由具有小於 5.5 之 pKa 之羧酸或其酸酐，諸如二羥甲基丙酸 (DMPA) 獲得。羧酸官能基可由具有小於 3 之 pKa 之羧酸或其酸酐，諸如偏苯三酸酐獲得。

【0098】 塗層組合物可實質上不含 (以總樹脂固體計，小於 5 重量%) 之

未反應聚異氰酸酯。塗層組合物可基本上不含（以總固體計，小於 1 重量%）之未反應聚異氰酸酯。塗層組合物可不含（以總固體計，0 重量%）之未反應聚異氰酸酯。如本文所用，「未反應異氰酸酯」係指在環境溫度下具有至少一個-N=C=O 基團之分子。

【0099】 塗層組合物可實質上不含（以總樹脂固體計，小於 5 重量%）含有酮及/或醛官能基之聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）或含有酮及/或醛官能基之其他額外乳膠樹脂。塗層組合物可基本上不含（以總固體計，小於 1 重量%）含有酮及/或醛官能基之聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）或含有酮及/或醛官能基之其他額外乳膠樹脂。塗層組合物可不含（以總固體計，0 重量%）含有酮及/或醛官能基之聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）或含有酮及/或醛官能基之其他額外乳膠樹脂。

【0100】 塗層組合物可包括助黏劑。助黏劑可包含矽烷化合物。助黏劑可與施加塗層組合物之基板及塗層組合物之樹脂反應，以便增強固化塗層對基板之黏附性。

【0101】 塗層組合物可進一步包含可與以下上之官能基反應之交聯劑：（i）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及/或（b2）；（ii）化合物（c1）；及/或（iii）自聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子（b1）及化合物（c1）獲得之反應產物。交聯劑可包含封端異氰酸酯、碳二亞胺、氨基塑料（aminoplast）或其組合。氨基塑料交聯劑可包括三聚氰胺。氨基塑料交聯劑可包括胺及/或醯胺與醛之縮合物。舉例而言，三聚氰胺與甲醛之縮合物為適合氨基塑料之實例。氨基塑料交聯劑可與（c1）（iii）產生甲醛之化合物（例如，三聚氰胺甲醛樹脂）分開。交聯劑可與（b1）及/或（b2）以及（c1）分開。

【0102】 塗層組合物可為單組分（1K）固化組合物。如本文所用，「1K 固

化組合物」係指一種組合物，其中所有塗層組分在製造之後、儲存期間以及其類似時段保存在相同容器中，且在環境條件下可保持穩定長於 1 個月，諸如長於 3 個月、長於 6 個月、長於 9 個月或長於 12 個月。1K 固化組合物可施加於基板且藉由任何習知手段（諸如藉由加熱、加壓空氣以及其類似手段）固化。

【0103】 塗層組合物亦可包括額外材料，諸如顏料。顏料可包括在使用條件下不可溶但可濕潤的細粉狀固體粉末。顏料可為有機或無機的且可為聚結或非聚結的。顏料可藉由使用研磨媒劑（grind vehicle）（諸如丙烯酸研磨媒劑）併入至塗層中，研磨媒劑使用將為熟習此項技術者所熟悉。核殼粒子（b1）及/或（b2）可充當顏料之研磨媒劑。

【0104】 適合顏料及/或顏料組合物包括但不限於呋啉雙噁嗪粗顏料、偶氮、單偶氮、重氮、萘酚 AS、鹽類（salt type）（薄片）、苯并咪唑酮、異吲哚啉酮、異吲哚啉及多環酞菁、喹吖啶酮、茈、吡瑞酮、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、蔥醌、陰丹士林（indanthrone）、蔥噻啶、黃土酮、皮蔥酮、蔥嵌蔥醌、雙噁嗪、三芳基金炭、喹啉黃顏料、二酮吡咯并吡咯紅（「DPPBO 紅」）、二氧化鈦、碳黑或其混合物。

【0105】 與塗層組合物一起使用之顏料亦可包含特殊效果顏料。如本文所用，「特殊效果顏料」係指與可見光相互作用以提供除了持續不變顏色或除持續不變顏色以外之外觀效果的顏料。適合之特殊效果顏料包括產生一或多種外觀效果之顏料，該等效果諸如反射、珠光、金屬光澤、質地、磷光、螢光、光變色、感光、熱變色、角變色及/或顏色變化；該等特殊效果顏料諸如透明塗佈雲母及/或合成雲母、塗佈二氧化矽、塗佈氧化鋁、鋁片、透明液晶顏料、液晶塗層或其組合。

【0106】 在一些實例中，塗層組合物可為實質上不含顏料之透明塗層。實

質上不含顏料可意謂以固體計塗層組合物包含小於 3 重量%之顏料，諸如小於 2 重量%、小於 1 重量%或 0 重量%。

【0107】 可與塗層組合物一起使用之其他適合的材料包括但不限於塑化劑、耐磨粒子、抗氧化劑、受阻胺光穩定劑、UV 光吸收劑及穩定劑、界面活性劑、流動及表面控制劑、觸變劑、催化劑、反應抑制劑以及其他習用助劑。

【0108】 塗層組合物可在小於或等於 100°C 之溫度下固化，使得當塗層組合物施加於基板以形成厚度為 5 微米至 100 微米之層且在 100°C 下烘烤 30 分鐘時，層達成至少 35 個，諸如至少 50 個、至少 70 個、至少 90 個或至少 100 個 MEK 雙重摩擦 (MEK double rubs)，如根據實例中所描述之耐溶劑性測試所量測。塗層組合物可在小於或等於 80°C 之溫度下固化，使得當塗層組合物施加於基板以形成厚度為 5 微米至 100 微米之層且在 80°C 下烘烤 30 分鐘時，層達成至少 35 個，諸如至少 50 個、至少 70 個、至少 90 個或至少 100 個 MEK 雙重摩擦，如根據實例中所描述之耐溶劑性測試所量測。

【0109】 可將塗層組合物施加於基板且使其固化以在其上形成塗層。塗層可為在基板之至少一部分上形成之連續膜。

【0110】 其上可施加塗層組合物之基板包括廣泛範圍之基板。舉例而言，本發明之塗層組合物可施加至載具基板、工業基板、航空基板以及其類似物。

【0111】 載具基板可包括載具之組件。在本發明中，術語「載具」以其最廣泛意義使用且包括所有類型的飛行器、太空飛行器、船以及地面載具。舉例而言，載具可包括但不限於航空基板（航空載具，諸如飛行器，諸如飛機（例如，私人飛機以及小型、中型或大型商業客機、貨機以及軍用飛機）、直升機（例如，私人、商業以及軍用直升機）、航空載具（例如，火箭及其他太空飛行器）以及其類似物之組件）。載具亦可包括地面載具，諸如動物拖車（例如馬車）、全地形

載具 (ATV)、汽車、卡車、公共汽車、廂式貨車、重荷設備、拖拉機、高爾夫球車、機車、自行車、雪地機車、火車、鐵路車輛以及其類似物。載具亦可包括船艇，諸如大型船隻、小型船隻、氣墊船以及其類似物。載具基板可包括載具之主體之組件，諸如汽車引擎蓋、門、行李箱、車頂以及其類似物；諸如飛行器或太空飛行器機翼、機身以及其類似物；諸如船艇船體以及其類似物。

【0112】 塗層組合物可施加於工業基板上，該工業基板可包括工具、重荷設備、傢俱（諸如辦公室傢俱（例如，辦公室椅、桌、檔案櫃以及其類似物））、電氣設備（諸如冰箱、烤箱及爐灶、洗碗機、微波爐、洗衣機、乾燥機）、小型電氣設備（例如，咖啡機、慢燉鍋、高壓鍋、攪拌器等）、金屬硬體、擠塑金屬（諸如用於窗框之擠塑鋁）、其他室內及室外金屬建築材料以及其類似物。

【0113】 塗層組合物可施加於儲存槽、風車、核能電廠組件、封裝基板、木質地板及傢俱、服裝、電子件（包括外殼及電路板）、玻璃及透明件、運動設備（包括高爾夫球）、運動場、建築物、橋以及其類似物之上。

【0114】 基板可為金屬或非金屬的。金屬基板包括但不限於錫、鋼（包括電鍍鋅鋼、冷軋鋼、熱浸鍍鋅鋼以及其他）、鋁、鋁合金、鋅鋁合金、塗佈有鋅鋁合金之鋼以及鍍鋁鋼。非金屬基板包括聚合材料、塑膠及/或複合材料、聚酯、聚烯烴、聚醯胺、纖維素、聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚(萘二甲酸伸乙酯)、聚丙烯、聚乙烯、耐綸、乙烯乙烯醇 (EVOH)、聚乳酸、其他「綠色」聚合基板、聚(對苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚碳酸酯、聚碳酸酯丙烯腈丁二烯苯乙烯(PC/ABS)、原木、膠合板、木製複合材料、粒子板、中密度纖維板、水泥、石材、玻璃、紙、卡紙板、紡織物、合成皮革及天然皮革以及其類似物。基板可包含金屬、塑膠及/或複合材料及/或纖維材料。纖維材料可包含耐綸及/或具有連續股或短切碳纖維之熱塑性聚烯烴材料。基板可為已以一些方式處理以便賦予視覺及/或顏色效果、

保護性預處理或其他塗層以及其類似物之基板。

【0115】 當施加至金屬基板時，本發明之塗層組合物可為尤其有益的。當施加至用於製造汽車車輛，諸如汽車、卡車以及拖拉機之金屬基板時，本發明之塗層可為尤其有益的。

【0116】 可將塗層組合物施加至具有多個組件之基板，其中塗層組合物同時施加至多個組件且同時固化以在多個組件上形成塗層而不使組件中之任一者變形、扭曲或以其他方式劣化。組件可為較大基板整體之部分。組件可分別形成且隨後配置在一起以形成基板。組件可一體成形以形成基板。

【0117】 在載具上下文中的基板之組件之非限制性實例包括分別形成且隨後經配置以形成載具之基板的載具主體（例如，由金屬製成）及載具保險桿（bumper）（例如，製成或塑膠）。另外實例包括塑膠汽車組件，諸如保險桿或儀錶板（fascia），其中保險桿或儀錶板包含包含多於一種類型之基板的區域或子組件。另外實例包括包含多於一種基板類型之航空或工業組件。應瞭解，在本發明之上下文內涵蓋其他此類其他多組件基板。

【0118】 多個組件可包括至少第一組件及第二組件，且第一組件及第二組件可由不同材料形成。如本文所用，「不同材料」係指具有不同化學構成的用於形成第一及第二組件的材料。

【0119】 不同材料可來自相同或不同類別之材料。如本文所用，「材料類別」係指可具有不同特定化學構成但共有相同或類似物理或化學特性之材料。舉例而言，金屬、聚合物、陶瓷以及複合材料可定義為不同類別之材料。然而，可取決於物理或化學特性的類似性來定義其他類別的材料，諸如奈米材料、生物材料、半導體以及其類似物。材料之類別可包括結晶、半結晶以及非晶材料。諸如聚合物之材料類別可包括熱固物、熱塑物、彈性體以及其類似物。諸如金屬之材

料類別可包括合金及非合金。如將自上文例示性類別清單瞭解，其他相關類別之材料可基於材料之給定物理或化學特性定義。

【0120】 第一組件可由金屬形成，且第二組件可由塑膠或複合材料形成。第一組件可由塑膠形成，且第二組件可由金屬或複合材料形成。第一組件可由複合材料形成，且第二組件可由塑膠或金屬形成。第一組件可由第一金屬形成，且第二組件可由不同於第一金屬的第二金屬形成。第一組件可由第一塑膠形成，且第二組件可由不同於第一塑膠之第二塑膠形成。第一組件可由第一複合材料形成，且第二組件可由不同於第一複合材料之第二複合材料形成。如自此等非限制性實例應瞭解，來自相同或不同類別之不同材料之任何組合可形成第一及第二組件。

【0121】 材料組合之實例包括熱塑性聚烯烴（TPO）及金屬、TPO 及丙烯腈丁二烯苯乙烯（ABS）、TPO 及丙烯腈丁二烯苯乙烯/聚碳酸酯摻合物（ABS/PC）、聚丙烯及 TPO、TPO 及纖維加強複合材料以及其他組合。另外實例包括航空基板或工業基板，其包含由多種材料製成之各種組件，諸如各種含金屬-塑膠、金屬-複合材料及/或塑膠-複合材料之組件。金屬可包括鐵類金屬及/或非鐵類金屬。非鐵類金屬之非限制性實例包括鋁、銅、鎂、鋅以及其類似物，以及包括此等金屬中之至少一者的合金。鐵類金屬之非限制性實例包括鐵、鋼以及其合金。

【0122】 第一組件及第二組件（其材料）在暴露於高溫時可展現不同物理或化學特性。舉例而言，第一組件可在低於第二組件之溫度下變形、扭曲或以其他方式劣化。可指示第一組件是否在低於第二組件之溫度下變形、扭曲或以其他方式劣化的材料特性之非限制性實例包括：熱變形溫度、脆化溫度、軟化點以及與材料之變形、扭曲或劣化相關的其他相關材料特性。

【0123】 舉例而言，第一組件可在高於 80°C 至 120°C 範圍內之溫度下變形、扭曲或以其他方式劣化，而第二組件在處於或低於此範圍之溫度下可能不變形、扭曲或以其他方式劣化。第一組件可在低於 120°C，諸如低於 110°C、低於 100°C 或低於 90°C 之溫度下變形、扭曲或以其他方式劣化，而第二組件在此等範圍內之溫度下可能不變形、扭曲或以其他方式劣化。

【0124】 當將塗層組合物同時施加至具有多個組件之基板時，所施加塗層組合物可在第一及第二組件（其材料）中之任一者不變形、扭曲或以其他方式劣化之溫度下固化。因此，固化溫度可低於第一組件或第二組件中之任一者將變形、扭曲或以其他方式劣化之溫度。塗層組合物可在 80°C 至 120°C 範圍內之溫度下固化，其中第一組件及第二組件在彼範圍內皆不變形、扭曲或以其他方式劣化。塗層組合物可在低於或等於 120°C、低於或等於 110°C、低於或等於 100°C、低於或等於 90°C 或低於或等於 80°C 之溫度下固化，其中第一組件及第二組件在此等範圍內皆不變形、扭曲或以其他方式劣化。

【0125】 因此，塗層組合物可在上文所提及之範圍內在相對較低溫度下固化，使得由不同材料形成之組件可同時塗佈有塗層組合物且固化以在不使任一組件變形、扭曲或以其他方式劣化之情況下在其上形成塗層。

【0126】 可藉由任何適合之手段將塗層組合物施加至基板，諸如噴灑、靜電噴塗、浸漬、滾軋、刷塗以及其類似手段。

【0127】 可將塗層組合物施加至基板以形成單塗層。如本文所用，「單塗層」係指不含額外塗層之單層塗層系統。因此，可將塗層組合物直接施加至基板且固化以形成單層塗層，亦即單塗層。當塗層組合物施加於基板以形成單塗層時，塗層組合物可包括額外組分以提供其他所要特性。塗層組合物可作為直接對金屬基板單塗層（direct to metal substrate monocoat）施加。

【0128】 可將塗層組合物作為多層塗層系統之塗層施加至基板，使得在由塗層組合物形成之塗層下方及/或上方形成一或多個額外塗層。

【0129】 可將塗層組合物作為多層塗層系統之塗底塗層（primer coating layer）施加至基板。「塗底塗層」係指可沈積於基板上（例如直接或在預處理期間）以便準備表面進行保護性或裝飾性塗層系統之施加的底部塗層。

【0130】 可將塗層組合物作為多層塗層系統之底塗層施加至基板。「底塗層」係指沈積至上覆於基板之塗底劑（primer）上及/或直接沈積至基板上之塗層，視情況包括影響顏色及/或提供其他視覺影響之組分（諸如顏料）。

【0131】 可將塗層組合物作為多層塗層系統之頂塗層施加至基板。「頂塗層」係指沈積於另一塗層（諸如底塗層）上以提供保護層及/或裝飾層之最上塗層。

【0132】 與本發明之多層塗層系統一起使用之頂塗層可為透明塗層。如本文所用，「透明塗層」係指至少實質上透明或完全透明之塗層。術語「實質上透明」係指塗層，其中當透過塗層觀察時，塗層以外之表面至少部分地裸眼可見。術語「完全透明」係指塗層，其中當透過塗層觀察時，塗層以外之表面完全裸眼可見。應瞭解，透明塗層可包含著色劑，諸如顏料，其限制條件為著色劑不干擾透明塗層之所要透明度。透明塗層可實質上不含或不含顏料。

【0133】 可將塗層組合物作為多層塗層系統中之層施加至基板上。在多層塗層系統中，第一底塗層可施加在基板之至少一部分上，其中第一底塗層由第一底塗層組合物形成。第二底塗層可施加在第一底塗層之至少一部分上，其中第二底塗層由第二底塗層組合物形成。第二底塗層可在第一底塗層組合物已固化以形成第一底塗層之後施加或可在固化第一底塗層組合物之前以濕疊濕法（wet-on-wet process）施加，其後第一及第二底塗層組合物同時固化以形成第一及第二

底塗層。

【0134】 第一及第二底塗層組合物中之至少一者可為本發明之塗層組合物。第一及第二底塗層組合物可為相同組合物，其中第一及第二底塗層組合物均包含本發明之塗層組合物。第一及第二底塗層組合物可不同，其中僅第一及第二底塗層組合物中之一者包含本發明之塗層組合物。

【0135】 多層塗層系統可包括由施加於基板上之塗底劑組合物形成之塗底塗層。第一底塗層可位於塗底塗層之至少一部分上。

【0136】 多層塗層系統可包括由施加於基板上之頂塗層組合物形成之頂塗層。頂塗層組合物可施加在第二底塗層之至少一部分上。頂塗層可為透明塗層。

【0137】 具有施加於其上之多層塗層系統之基板可藉由將第一底塗層組合物施加至基板之至少一部分上且將第二底塗層組合物直接施加至第一底塗層組合物之至少一部分上製備。第一及第二底塗層組合物可同時固化以形成第一及第二底塗層。第一及第二底塗層組合物可在 100°C 或更低（諸如 80°C 或更低）之溫度下固化以形成第一及第二底塗層。第一及第二底塗層組合物中之至少一者可包含本發明之塗層組合物。

【0138】 製備多層塗層系統可包括在基板之至少一部分上形成塗底塗層及將第一底塗層組合物施加至塗底塗層之至少一部分上。

【0139】 製備多層塗層系統可包括將頂塗層組合物施加至第二底塗層組合物之至少一部分上。頂塗層組合物可在固化第一及第二底塗層組合物之前或之後施加至第二底塗層組合物上。第一底塗層組合物、第二底塗層組合物以及頂塗層組合物可在 100°C 或更低（諸如 80°C 或更低）之溫度下同時固化。

【0140】 本發明亦關於一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包含：

(A) 將 (c1) 與包含 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分，(B) 老化步驟 (A) 中所提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基，及 (C) 將步驟 (B) 中所獲得之混合物包括至組合物中以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物。

【0141】 混合物可在步驟 (B) 中老化至少 1 小時，諸如至少 4 小時，諸如 4 小時至 48 小時，諸如 10 小時至 24 小時，諸如 1 小時至 24 小時。混合物可在步驟 (B) 中在 20°C 至 70°C，諸如 20°C 至 65°C 或 20°C 至 60°C 之溫度下老化。混合物可根據上述時間及溫度條件在反應容器中老化，且經老化混合物可併入包含其他視情況選用之材料的塗層調配物中以形成塗層組合物。

【0142】 在混合物中，(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物可存在於化學計量過量之醯肼基團中。在混合物中，醯肼基團可存在於化學計量過量之 (c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物中，使得並非所有醯肼基團與其反應。甲醛與醯肼之化學計量比可為 1:1 或介於 2:1 至 1:2 之範圍內，諸如 1.5:1 至 1:1.5。

【0143】 本發明亦關於一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包含：(A) 將 (c1) 與包含 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物，及 (B) 老化步驟 (A) 中所

提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基。混合物亦可包含其他視情況選用之材料以形成塗層組合物。混合物可包括意欲併入至塗層組合物中之所有組分，使得整個組合物如下文所描述老化。

【0144】 混合物可在步驟 (B) 中老化至少 24 小時，諸如至少 48 小時，諸如至多 6 個月，諸如 24 小時至 6 個月，諸如 48 小時至 6 個月。混合物可在步驟 (B) 中在 20°C 至 70°C，諸如 20°C 至 65°C 或 20°C 至 60°C 之溫度下老化。混合物 (例如，整個組合物) 可在封裝容器 (諸如用於在零售地點出售塗層組合物之封裝容器) 中老化。

【0145】 在混合物中，(c1)(i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物可存在於化學計量過量之醯肼基團中。在混合物中，醯肼基團可存在於化學計量過量之 (c1)(i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物中，使得並非所有醯肼基團與其反應。甲醛與醯肼之化學計量比可為 1:1 或介於 2:1 至 1:2 之範圍內，諸如 1.5:1 至 1:1.5。

【0146】 本發明亦關於以下條項：

【0147】 條項 1：一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：(a) 水性介質；及選項 1 及/或選項 2，如下：選項 1：(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1)(i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；選項 2：(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0148】 條項 2：條項 1 之塗層組合物，其進一步包含：(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【0149】 條項 3：條項 1 或條項 2 之塗層組合物，其中塗層組合物包含選項 2，其中塗層組合物視情況包含選項 2 及選項 1。

【0150】 條項 4：條項 1 至條項 3 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物包含選項 1，其中以塗層組合物之總樹脂固體計，(c1) 中所存在及/或產生之甲醛總量在 0.1 重量%至 3 重量%範圍內。

【0151】 條項 5：條項 1 至條項 4 之任一者之塗層組合物，其進一步包含酸催化劑，其為與聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 分開的組分或共價鍵結於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2)。

【0152】 條項 6：條項 1 至條項 5 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物包含選項 1，其中化合物 (c1) 包含三聚氰胺-甲醛樹脂，視情況其中以塗層組合物之總樹脂固體計，三聚氰胺-甲醛樹脂含有及/或產生 0.1 重量%至 3 重量%之量的甲醛。

【0153】 條項 7：條項 1 至條項 6 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 包含聚胺基甲酸酯聚合物、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物或其組合。

【0154】 條項 8：條項 1 至條項 7 之任一者之塗層組合物，其中聚合丙烯酸核包含由(甲基)丙烯酸單體、乙烯基單體或其組合形成之加成聚合物。

【0155】 條項 9：條項 1 至條項 8 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 進一步包含在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 上提供至少 2 個二級胺基之內部醯肼官能基。

【0156】 條項 10：條項 1 至條項 9 之任一者之塗層組合物，其中酸催化

劑包含形成於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 上且其自 pKa 小於 5.5，諸如小於 3 之羧酸或其酸酐獲得之羧酸官能基。

【0157】 條項 11：條項 10 之塗層組合物，其中羧酸或其酸酐包含偏苯三酸酐。

【0158】 條項 12：條項 1 至條項 11 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 進一步包含內部順丁烯二酸酯官能基。

【0159】 條項 13：條項 1 至條項 12 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2) 包含脂族及/或芳族環。

【0160】 條項 14：條項 1 至條項 13 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (e) 可與 (b1)、(b2) 及/或 (c1) 反應之聚合物，其中聚合物 (e) 獲自包含 N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺或其組合之組分。

【0161】 條項 15：條項 2 至條項 14 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【0162】 條項 16：條項 2 至條項 15 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得，其中聚四氫呋喃包含至少 20 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分且羧酸或其酸酐包含至少 5 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分。

【0163】 條項 17：條項 1 至條項 16 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (f) 包含矽烷化合物之助黏劑。

【0164】 條項 18：條項 1 至條項 17 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (g) 可與以下上之官能基反應之交聯劑：(i) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及/或 (b2)；(ii) 化合物 (c1)；及/或 (iii) 自聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯

核殼粒子 (b1) 及化合物 (c1) 獲得之反應產物。

【0165】 條項 19：條項 18 之塗層組合物，其中交聯劑 (g) 包含封端異氰酸酯、碳二亞胺、氨基塑料或其組合。

【0166】 條項 20：條項 1 至條項 19 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物實質上不含（諸如按總樹脂固體計，小於 5 重量%）之未反應聚異氰酸酯。

【0167】 條項 21：條項 1 至條項 20 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物包含選項 1，其中塗層組合物視情況包含選項 1 及選項 2。

【0168】 條項 22：條項 1 至條項 21 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物為單組分固化組合物。

【0169】 條項 23：條項 1 至條項 22 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物可在 100°C 或更低之溫度下固化。

【0170】 條項 24：一種基板，其至少部分地塗佈有由條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之塗層組合物或條項 77 至條項 82 中任一者中獲得之塗層組合物形成之塗層。

【0171】 條項 25：條項 24 之基板，其中基板包含金屬。

【0172】 條項 26：條項 24 或條項 25 之基板，其中基板包含載具基板。

【0173】 條項 27：一種多層塗層，其包含：在基板之至少一部分上施加之第一底塗層，其中第一底塗層由第一底塗層組合物形成；及在第一底塗層之至少一部分上施加之第二底塗層，其中第二底塗層由第二底塗層組合物形成，其中第一底塗層組合物及第二底塗層組合物中之至少一者包含條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之塗層組合物。

【0174】 條項 28：條項 27 之多層塗層，其中第一底塗層組合物與第二底塗層組合物相同。

【0175】 條項 29：條項 27 之多層塗層，其中第一底塗層組合物與第二底塗層組合物不同。

【0176】 條項 30：條項 27 至條項 29 之任一者之多層塗層，其中基板包含塗底塗層且第一底塗層位於塗底塗層之至少一部分上。

【0177】 條項 31：條項 27 至條項 30 之任一者之多層塗層，其進一步包含頂塗層組合物施加在第二底塗層之至少一部分上。

【0178】 條項 32：一種用多層塗層（諸如條項 27 至條項 31 中任一者之多層塗層）塗佈基板（諸如條項 24 至條項 26 中任一者之基板）之方法，其包含：將第一底塗層組合物施加至基板之至少一部分上；及將第二底塗層組合物直接施加至第一底塗層組合物之至少一部分上；及在 100°C 或更低之溫度下同時固化第一底塗層組合物及第二底塗層組合物，其中第一底塗層組合物及第二底塗層組合物中之至少一者由條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之塗層組合物或條項 77 至條項 82 中任一者中獲得之塗層組合物形成。

【0179】 條項 33：條項 32 之方法，其進一步包含：在基板之至少一部分上形成塗底塗層及將第一底塗層組合物施加至塗底塗層之至少一部分上。

【0180】 條項 34：條項 32 或條項 33 之方法，其進一步包含：在固化第一及第二底塗層組合物之前將頂塗層組合物施加至第二底塗層組合物之至少一部分上，且在 100°C 或更低之溫度下同時固化第一底塗層組合物、第二底塗層組合物以及頂塗層組合物。

【0181】 條項 35：一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：(a) 水性介質；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分；及 (c1) (i) 甲醛；(ii)

聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物。

【0182】 條項 36：條項 35 之塗層組合物，其進一步包含：(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【0183】 條項 37：條項 35 或條項 36 之塗層組合物，其中以塗層組合物之總樹脂固體計，(c1) 中所存在及/或產生之甲醛總量可在 0.1 重量%至 3 重量%範圍內。

【0184】 條項 38：條項 35 至條項 37 之任一者之塗層組合物，其進一步包含酸催化劑，其為與聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子分開的組分或共價鍵結於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子。

【0185】 條項 39：條項 35 至條項 38 之任一者之塗層組合物，其中化合物 (c1) 包含三聚氰胺-甲醛樹脂，視情況其中以塗層組合物之總樹脂固體計，三聚氰胺-甲醛樹脂含有及/或產生 0.1 重量%至 3 重量%-量的甲醛。

【0186】 條項 40：條項 35 至條項 39 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含聚胺基甲酸酯聚合物、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物或其組合。

【0187】 條項 41：條項 35 至條項 40 之任一者之塗層組合物，其中聚丙烯酸核包含由(甲基)丙烯酸單體、乙烯基單體或其組合形成之加成聚合物。

【0188】 條項 42：條項 35 至條項 41 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子進一步包含在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子上提供至少 2 個二級胺基之內部醯肼官能基。

【0189】 條項 43：條項 38 至條項 42 之任一者之塗層組合物，其中酸催化劑包含形成於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子上且其自 pKa 小於 5.5，諸如小於 3 之羧酸或其酸酐獲得之羧酸官能基。

【0190】 條項 44：條項 43 之塗層組合物，其中羧酸或其酸酐包含偏苯三酸酐。

【0191】 條項 45：條項 35 至條項 44 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子進一步包含內部順丁烯二酸酯官能基。

【0192】 條項 46：條項 35 至條項 45 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含脂族及/或芳族環。

【0193】 條項 47：條項 35 至條項 46 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (e) 可與 (b1) 及/或 (c1) 反應之聚合物，其中聚合物 (e) 獲自包含 N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺或其組合之組分。

【0194】 條項 48：條項 36 至條項 47 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【0195】 條項 49：條項 36 至條項 48 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得，其中聚四氫呋喃包含至少 20 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分且羧酸或其酸酐包含至少 5 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分。

【0196】 條項 50：條項 35 至條項 49 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (f) 包含矽烷化合物之助黏劑。

【0197】 條項 51：條項 35 至條項 50 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (g) 可與以下上之官能基反應之交聯劑：(i) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1)；(ii) 化合物 (c1)；及/或 (iii) 自聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b1) 及化合物 (c1) 獲得之反應產物。

【0198】 條項 52：條項 51 之塗層組合物，其中交聯劑 (g) 包含封端異氰酸酯、碳二亞胺、氨基塑料或其組合。

【0199】 條項 53：條項 35 至條項 52 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物實質上不含（諸如按總樹脂固體計，小於 5 重量%）之未反應聚異氰酸酯。

【0200】 條項 54：條項 35 至條項 53 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含聚胺基甲酸酯殼及丙烯酸聚合物核。

【0201】 條項 55：條項 35 至條項 54 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物為單組分固化組合物。

【0202】 條項 56：條項 35 至條項 55 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物可在 100°C 或更低之溫度下固化。

【0203】 條項 57：一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：(a) 水性介質；及 (b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分。

【0204】 條項 58：條項 57 之塗層組合物，其進一步包含：(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【0205】 條項 59：條項 57 或條項 58 之塗層組合物，其進一步包含酸催化劑，其為與聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子分開的組分或共價鍵結於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子。

【0206】 條項 60：條項 57 至條項 59 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含聚胺基甲酸酯聚合物、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物或其組合。

【0207】 條項 61：條項 57 至條項 60 之任一者之塗層組合物，其中聚合丙烯酸核包含由(甲基)丙烯酸單體、乙烯基單體或其組合形成之加成聚合物。

【0208】 條項 62：條項 57 至條項 61 之任一者之塗層組合物，其中聚胺

基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子進一步包含在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子上提供至少 2 個二級胺基之內部醯肼官能基。

【0209】 條項 63：條項 57 至條項 62 之任一者之塗層組合物，其中酸催化劑包含形成於聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子上且其自 pK_a 小於 5.5，諸如小於 3 之羧酸或其酸酐獲得之羧酸官能基。

【0210】 條項 64：條項 63 之塗層組合物，其中羧酸或其酸酐包含偏苯三酸酐。

【0211】 條項 65：條項 57 至條項 64 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子進一步包含內部順丁烯二酸酯官能基。

【0212】 條項 66：條項 57 至條項 65 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含脂族及/或芳族環。

【0213】 條項 67：條項 57 至條項 66 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (e) 可與 (b2) 反應之聚合物，其中聚合物 (e) 獲自包含 N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺或其組合之組分。

【0214】 條項 68：條項 58 至條項 67 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【0215】 條項 69：條項 58 至條項 68 之任一者之塗層組合物，其中聚酯聚合物 (d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得，其中聚四氫呋喃包含至少 20 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分且羧酸或其酸酐包含至少 5 重量%之形成聚酯聚合物 (d) 之組分。

【0216】 條項 70：條項 57 至條項 69 之任一者之塗層組合物，其進一步包含 (f) 包含矽烷化合物之助黏劑。

【0217】 條項 71：條項 57 至條項 70 之任一者之塗層組合物，其進一步

包含 (g) 可與以下上之官能基反應之交聯劑：(i) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子 (b2)。

【0218】 條項 72：條項 71 之塗層組合物，其中交聯劑 (g) 包含封端異氰酸酯、碳二亞胺、氨基塑料或其組合。

【0219】 條項 73：條項 57 至條項 72 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物實質上不含 (諸如按總樹脂固體計，小於 5 重量%) 之未反應聚異氰酸酯。

【0220】 條項 74：條項 57 至條項 73 之任一者之塗層組合物，其中聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子包含聚胺基甲酸酯殼及丙烯酸聚合物核。

【0221】 條項 75：條項 57 至條項 74 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物為單組分固化組合物。

【0222】 條項 76：條項 57 至條項 75 之任一者之塗層組合物，其中塗層組合物可在 100°C 或更低之溫度下固化。

【0223】 條項 77：一種製備成膜熱固性塗層組合物，諸如根據條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之成膜熱固性塗層組合物的方法，其包含：(A) 將 (c1) 與包含 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，諸如條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者中所定義，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分，(B) 老化步驟 (A) 中所提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能基，及 (C) 將步驟 (B) 中所獲得之混合物包括至組合物中以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物，諸如根據條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之成膜熱固性塗層組合物。

【0224】 條項 78：條項 77 之方法，其中混合物在步驟（B）中老化至少 1 小時，諸如至少 4 小時，諸如 4 小時至 48 小時，諸如 10 小時至 24 小時，諸如 1 小時至 24 小時。

【0225】 條項 79：條項 77 或條項 78 之方法，其中混合物在步驟（B）中在 20°C 至 70°C，諸如 20°C 至 65°C 或 20°C 至 60°C 之溫度下老化。

【0226】 條項 80：條項 77 至條項 79 之任一者之方法，其中（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物存在於化學計量過量之醯肼基團中。

【0227】 條項 81：條項 77 至條項 79 之任一者之方法，其中醯肼基團存在於化學計量過量之（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物中，使得並非所有醯肼基團與其反應。

【0228】 條項 82：條項 77 至條項 81 之任一者之方法，其中甲醛與醯肼之化學計量比為 1:1 或介於 2:1 至 1:2 之範圍內，諸如 1.5:1 至 1:1.5。

【0229】 條項 83：一種製備成膜熱固性塗層組合物，諸如根據條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之成膜熱固性塗層組合物的方法，其包含：（A）將（c1）與包含（b1）之組合物混合；（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物；（b1）聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，諸如條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者中所定義，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中聚合殼共價鍵結於聚合核之至少一部分，以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物，諸如根據條項 1 至條項 23 或條項 35 至條項 76 中任一者之成膜熱固性塗層組合物，及（B）老化步驟（A）中所提供之混合物一段時間以在聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成 N-羥甲基化醯肼官能

基。

【0230】 條項 84：條項 83 之方法，其中混合物在步驟（B）中老化至少 24 小時，諸如至少 48 小時，諸如至多 6 個月，諸如 24 小時至 6 個月，諸如 48 小時至 6 個月。

【0231】 條項 85：條項 83 或條項 84 之方法，其中混合物在步驟（B）中在 20°C 至 70°C，諸如 20°C 至 65°C 或 20°C 至 60°C 之溫度下老化。

【0232】 條項 86：條項 83 至條項 85 之任一者之方法，其中（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物存在於化學計量過量之醯肼基團中。

【0233】 條項 87：條項 83 至條項 85 之任一者之方法，其中醯肼基團存在於化學計量過量之（c1）（i）甲醛；（ii）聚甲醛；及/或（iii）產生甲醛之化合物中，使得並非所有醯肼基團與其反應。

【0234】 條項 88：條項 83 至條項 87 之任一者之方法，其中甲醛與醯肼之化學計量比為 1:1 或介於 2:1 至 1:2 之範圍內，諸如 1.5:1 至 1:1.5。

實例

【0235】 呈現以下實例以展現本發明之一般原理。本發明不應視為限於所呈現之特定實例。

實例 1

聚酯預聚物之製備

【0236】 根據本發明之聚酯預聚物係由表 1 中列出之組分在配備有電子溫度探針、機械攪拌器、冷凝器、乾燥氮氣噴射器以及加熱套之四頸圓底燒瓶中製備。

表 1

組分	量 (公克)
POLYTHF 650 ¹	4316.7
偏苯三酸酐	1701.3
二甘醇	1174.6
丁基錫酸	3.02
亞磷酸三苯酯	3.60

¹ 聚(四氫呋喃)，可購自 BASF (德國路德維希港 (Ludwigshafen, Germany))

【0237】 向燒瓶中饋入組分且歷經兩小時時間段使溫度逐漸升高至 170 °C，同時攪拌，用氮氣鼓泡且收集餾出物。將反應溫度保持在 170°C 下 2.5 小時直至酸值下降至 54 且收集 170 毫升之餾出物。最終產物係加登納-荷耳得黏度 (Gardner-Holdt viscosity) 為 Z7+ (如本文中根據 ASTM D1545-89 量測)、羥基值為 129、Mn 為 1914 g/mol、Mw 為 6307 g/mol 且非揮發物含量為 95.0%之淡黃色液體。使用 Metrohm 798 MPT Titrino 自動滴定器根據 ASTM D 4662-15 及 ASTM E 1899-16 測定酸值及羥基值。藉由比較初始樣品重量與暴露於 110°C 1 小時之後的樣品重量來量測非揮發物含量 (在本文中亦稱為固體含量)。

比較實例 2

聚酯-聚胺基甲酸酯分散液之製備

【0238】 聚酯-聚胺基甲酸酯分散液係由表 2 中列出之組分在配備有電子溫度探針、機械攪拌器、冷凝器以及加熱套之四頸圓底燒瓶中製備。

表 2

組分	量 (公克)
饋料 A	
實例 1 之聚酯預聚物	1339.7
聚四氫呋喃，分子量 1000	584.9
甲基丙烯酸羥基乙酯 (HEMA)	76.1
亞磷酸三苯酯	2.0
二月桂酸二丁錫	1.0
丁基化羥基甲苯 (紫羅蘭醇 (Ionol))	2.0
饋料 B	
丙烯酸丁酯	461.0

饋料 C	
四甲基二甲苯二異氰酸酯 (TMXDI)	342.8
饋料 D	
丙烯酸丁酯	45.6
饋料 E	
水	3038.3
二甲基乙醇胺	55.5
饋料 F	
水	1127.1
3-巰基丙酸	9.6
PAM 200 ²	96.2
二甲基乙醇胺 (DMEA)	26.3
FOAMKILL 649 ³	1.0
饋料 G	
丙烯酸丁酯 (BA)	416.7
二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA)	288.5
饋料 H	
水	168.3
第三丁基過氧化氫 (70%)	2.2
饋料 I	
水	407.1
硫酸亞鐵銨	0.064
偏亞硫酸氫鈉	3.2
二甲基乙醇胺	1.5
饋料 J	
水	6.7
PROXEL® GXL ⁴	6.7

² 丙烯酸聚(丙二醇)單甲基丙烯酸酯之磷酸酯，可購自索爾維集團 (Solvay S.A.) (比利時布魯塞爾 (Brussels, Belgium))

³ 消泡劑，可購自坩堝化學公司 (Crucible Chemical Company) (南卡羅來納州格林維爾 (Greenville, SC))

⁴ 防腐劑，可購自拱形化學公司 (Arch Chemicals, Inc.) (康涅狄格州諾沃克 (Norwalk, CT))

【0239】 將饋料 A 在燒瓶中加熱至 90°C。添加饋料 B 且將混合物再加熱至 90°C。歷經 60 分鐘添加饋料 C。使用饋料 D 沖洗用於饋料 C 之加料漏斗。將

反應混合物保持在 90°C 下 2 小時。在氮氣氛圍下於單獨的 12 公升四頸燒瓶中將饋料 E 加熱至 80°C。在 8 分鐘時段內，將 2406 公克之饋料 A、饋料 B、饋料 C 以及饋料 D 之反應產物添加至饋料 E。反應產物具有 3658 g/mol 之數均分子量 (Mn) 及 20658 g/mol 之重均分子量 (Mw)。建立氮氣氛圍且將其維持於燒瓶中持續反應之剩餘部分。將饋料 F 及饋料 G 添加至反應燒瓶中且將反應混合物調節至 28°C。添加饋料 H，隨後添加三十分鐘饋料 I。溫度放熱上升至 60°C。添加饋料 J。最終分散液具有 174 厘泊 (2 號軸，60 RPM) 之布氏黏度 (Brookfield viscosity) (根據 ASTM D2196 在環境溫度 (20°C-27°C) 下量測)、10.7 之酸值、7.7 之 pH 值 (本文中根據 ASTM D4584 量測) 以及 39.8% 之非揮發物含量。

實例 3

酸酐肼官能性樹脂之製備

【0240】 藉由將以下組分依次饋入裝備有擋板、熱電偶、機械攪拌器以及冷凝器之釜式反應器中來製備聚胺基甲酸酯：523.1 公克分子量為 1000 的聚四氫呋喃，108.7 公克二羥甲基丙酸，7.1 公克甲基丙烯酸羥乙酯，26.2 公克三乙胺以及 1.09 公克紫羅蘭醇。將混合物加熱至 90°C 且保持 30 分鐘。接下來，饋入 46.6 公克 EGDMA 及 382.4 公克丙烯酸丁酯且使溫度降低至 50°C。隨後，歷經 20 分鐘將 374.0 公克異佛酮二異氰酸酯饋入反應器中。用 37.4 公克丙烯酸丁酯沖洗添加異氰酸酯之漏斗。將反應混合物之溫度保持在 90°C 下持續 2 小時；隨後使反應溫度降低至 65°C。將 90% 以上反應混合物饋入 1820.6 公克去離子水、66.9 公克己二酸二酐肼以及 21.4 公克二甲基乙醇胺 (DMEA) 之水溶液中，且隨後混合且保持 15 分鐘以製造聚合物分散液。

【0241】 向裝備有擋板、熱電偶、機械攪拌器以及冷凝器之第二釜式反應器中饋入 2216.0 公克去離子水、6.17 公克二甲基乙醇胺、0.72 公克 FOAMKILL

649、7.35 公克巯基丙酸 (MPA) 以及 3265.1 公克上文製造之聚合物分散液，且隨後向反應器中饋入 871.1 公克丙烯酸丁酯與 178.5 公克 EGDMA 之混合物，且隨後混合混合物 10 分鐘，且隨後加熱至 28°C。將 128.6 公克去離子水與 1.71 公克第三丁基氫過氧化物之混合物添加至反應器中。隨後歷經 30 分鐘將 310 公克去離子水、0.049 公克硫酸亞鐵銨、2.449 公克偏亞硫酸氫鈉以及 1.148 公克二甲基乙醇胺之混合物饋入反應器中，在放熱之後，將反應混合物冷卻至 30°C，隨後向反應器中饋入 5.09 公克 PROXEL GXL、5.09 公克去離子水之混合物。最終分散液具有 241 厘泊 (2 號軸，50 RPM) 之布氏黏度、8.1 之 pH 值以及 35 之非揮發物含量。

實例 4

酸醯肼官能性樹脂之製備

【0242】 藉由將以下組分依次饋入裝備有擋板、熱電偶、機械攪拌器以及冷凝器之釜式反應器中來製備聚胺基甲酸酯：979.1 公克分子量為 1000 的聚四氫呋喃，173.2 公克二羥甲基丙酸，28.2 公克甲基丙烯酸羥乙酯，41.8 公克三乙胺以及 2.16 公克紫羅蘭醇。將混合物加熱至 90°C 且保持 30 分鐘。接下來，饋入 54.2 公克 EGDMA 及 411.0 公克丙烯酸丁酯且將溫度調節至 50°C。隨後，歷經 20 分鐘將 764.9 公克異佛酮二異氰酸酯饋入反應器中。用 76.5 公克丙烯酸丁酯沖洗添加異氰酸酯之漏斗。將反應混合物之溫度保持在 90°C 下持續 2 小時，隨後使反應溫度降低至 65°C。將 90% 以上反應混合物饋入 3990.7 公克去離子水、197.3 公克己二酸二醯肼以及 34.2 公克 DMEA 之水溶液中，且隨後混合且保持 15 分鐘以製造聚合物分散液。

【0243】 向裝備有擋板、熱電偶、機械攪拌器以及冷凝器之第二釜式反應器中饋入 6.14 公克二甲基乙醇胺、0.72 公克 FOAMKILL 649、7.31 公克 MPA 以

及 6500 公克上文製造之聚合物分散液，且隨後將混合物混合 10 分鐘，且隨後加熱至 28°C。將 128.0 公克去離子水與 1.71 公克第三丁基氫過氧化物之混合物添加至反應器中。隨後歷經 30 分鐘將 310 公克去離子水、0.049 公克硫酸亞鐵銨、2.438 公克偏亞硫酸氫鈉以及 1.142 公克二甲基乙醇胺之混合物饋入反應器中饋入反應器中，在放熱之後，將反應混合物冷卻至 30°C，隨後向反應器中饋入 5.07 公克 PROXEL GXL 及 5.07 公克去離子水之混合物。最終分散液具有 596 厘泊（2 號軸，50 RPM）之布氏黏度、8.06 之 pH 值以及 35% 之非揮發物含量。

比較實例 5

灰色底塗層 1 組合物之製備

【0244】 由以下成分之混合物製備灰色底塗層 1：

表 3

組分	組分重量份
來自實例 2 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	282.9
BYK 348 ⁵	0.50
BYK 032 ⁶	3.10
SURFYNOL 104E ⁷	6.70
50% DMEA ⁸	1.59
礦油精 ⁹	5.0
白色調色料（White Tint） ¹⁰	55.0
黑色調色料 ¹¹	23.8
黃色調色料 ¹²	8.1
正丁醇 ¹³	11.7
DOWANOL PnB ¹⁴	5.0
RESIMENE HM2608 ¹⁵	40.2
BYKETOL WS ¹⁶	12.9
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5.7
去離子水	130.2
總計	592.39

⁵ 界面活性劑，可購自 BYK 化學（BYK Chemie）（德國韋瑟爾（Wesel, Germany））

⁶ 消泡劑，可購自 BYK 化學（德國韋瑟爾）

⁷ 界面活性劑，可購自贏創工業（Evonik Industries）（德國埃森（Essen, Germany））

⁸ 二甲基乙醇胺 50%水性溶液

⁹ 無臭礦油精，可購自埃克森美孚公司（Exxon Mobil Corporation）（德克薩斯州歐文（Irving, TX））

¹⁰ 由 68% TiO₂ 分散於 9%聚酯聚合物摻合物組成，具有 78%固體含量之白色糊狀物（white tint paste）。聚酯聚合物為具有 650 g/mol 之數均分子量的聚(四氫呋喃)及偏苯三酸酐之共聚物，具有 36.5 重量%之固體含量、30 之酸值及 3600 g/mol 之數均分子量

¹¹ 由 14%碳黑分散於 26%聚酯聚合物組成，且具有 41%固體含量之黑色糊狀物。聚酯聚合物如腳註 10 中所描述

¹² 由 47% MAPICO 黃色 1050AG 分散於 16%聚酯聚合物組成，且具有 63%固體含量之黃色糊狀物。聚酯聚合物如腳註 10 中所描述

¹³ 溶劑，可購自 BASF（德國路德維希港）

¹⁴ 溶劑，可購自殼牌化學公司（Shell Chemical Company）（德克薩斯州休斯頓（Houston, TX））

¹⁵ 三聚氰胺-甲醛（MF）樹脂，可購自皮佛瑞樹脂（Prefere Resins）（德國埃克納（Erkner, Germany））。RESIMENE HM 2608 為產生甲醛且含有游離羥基之化合物，如由 WO 2019/241234 之圖 1a 中所獲得之其 ¹³C-NMR 光譜顯而易見。

¹⁶ 表面添加劑，可購自 BYK 化學（德國韋瑟爾）

¹⁷ 水性丙烯酸乳液增稠劑，可購自陶氏化學公司（Dow Chemical Company）（密西根州米德蘭（Midland, MI））

實例 6

灰色底塗層 1 組合物之製備

【0245】 由以下成分之混合物製備灰色底塗層 1：

表 4

組分	組分重量份
來自實例 3 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	289.7
來自實例 4 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	20.7
BYK 348 ⁵	0.50
BYK 032 ⁶	3.10
SURFYNOL 104E ⁷	6.70
50% DMEA ⁸	1.59
礦油精 ⁹	5.0
白色調色料 ¹⁰	55.0
黑色調色料 ¹¹	23.8
黃色調色料 ¹²	8.1
正丁醇 ¹³	11.7
DOWANOL PnB ¹⁴	5.0
RESIMENE HM2608 ¹⁵	40.2
BYKETOL WS ¹⁶	12.9
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5.7
去離子水	130.2
總計	619.89

比較實例 7

黑色底塗層 2 組合物之製備

【0246】 由以下成分之混合物製備黑色底塗層 2：

表 5

組分	組分重量份
來自實例 2 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	274.88
BYK 348 ⁵	0.38
BYK 032 ⁶	3.22
SURFYNOL 104E ⁷	8.27
50% DMEA ⁸	1.59
礦油精 ⁹	9.84
黑色調色料 ¹⁸	127.42
2-乙基己醇	8.2
2-丁氧基乙醇	8.46
DOWANOL PnB ¹⁴	4.94
RESIMENE HM2608 ¹⁵	36.45

BYKETOL WS ¹⁶	16.40
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5.7
去離子水	118.7
總計	624.45

¹⁸ 由 6.3% MONARCH 1300（可購自卡巴特公司（Cabot Corporation）（麻省波士頓（Boston, MA）））碳黑分散於 18% 丙烯酸聚合物組成，且具有 25.5% 固體含量之黑色糊狀物。丙烯酸聚合物係 17.9 重量% 甲基丙烯酸丁酯、29.99 重量% 苯乙烯、34.98 重量% 丙烯酸丁酯、8.52 重量% 丙烯酸以及 8.52 重量% 丙烯酸羥乙酯，具有約 100,000 g/mol 之重均分子量及 27 重量% 之固體含量的共聚物

實例 8

黑色底塗層 2 組合物之製備

【0247】 由以下成分之混合物製備黑色底塗層 2：

表 6

組分	組分重量份
來自實例 3 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	281.56
來自實例 4 之聚胺基甲酸酯-丙烯酸分散液	20.05
BYK 348 ⁵	0.38
BYK 032 ⁶	3.22
SURFYNOL 104E ⁷	8.27
50% DMEA ⁸	1.59
礦油精 ⁹	9.84
黑色調色料 ¹⁸	127.42
2-乙基己醇	8.2
2-丁氧基乙醇	8.46
DOWANOL PnB ¹⁴	4.94
RESIMENE HM2608 ¹⁵	36.45
BYKETOL WS ¹⁶	16.40
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5.7
去離子水	118.7
總計	532.48

實例 9

透明塗層組合物之製備

【0248】 基於 2K CERAMICLEAR 修復透明塗層 BMW A-B204134（可購

自 PPG 工業公司 (PPG Industries, Inc.) (賓州匹茲堡 (Pittsburgh, PA)) 之雙組分多元醇-聚異氰酸酯可交聯透明塗層組合物以以下例外使用。含有多元醇之相同組分 A 用於此研究，且含有游離聚異氰酸酯之組分 B 如表 7 中所列經改質。2K CERAMICLEAR 中組分 A 與組分 B 之混合比按重量計為 2:1，且異氰酸酯與經基之莫耳當量比為 1.25。

表 7

DESMODUR N-3300A ¹⁹ (公克)	DESMODUR Z-4470 ²⁰ BA (公克)	乙酸正 戊酯 ²¹ (公克)	乙酸正 丁酯 ²² (公克)	Aromatic 100 ²³ (公克)	10%含二月桂酸 二丁基錫 ²⁴ 之二 甲苯 ²⁵ (公克)
27.64	16.92	8	6	4	0.5

¹⁹ 游離聚異氰酸酯，可購自科思創 (Covestro) (德國勒沃庫森 (Leverkusen, Germany))

²⁰ 游離聚異氰酸酯，可購自科思創 (德國勒沃庫森)

²¹ 溶劑，可購自陶氏化學公司 (密西根州米德蘭)

²² 溶劑，可購自陶氏化學公司 (密西根州米德蘭)

²³ 溶劑，可購自殼牌化學公司 (德克薩斯州休斯頓)

²⁴ 二月桂酸二丁錫，可購自空氣化工產品公司 (Air Products and Chemicals) (賓州阿倫敦 (Allentown, PA))

²⁵ 二甲苯溶劑，可購自亞什蘭公司 (Ashland Inc.) (特拉華州威爾明頓 (Wilmington, DE))

實例 10 及實例 11

多層塗層之製備及評價

【0249】 如表 8 中所列，用組分製備具有兩個單獨底塗層及一個透明塗層之各種多層塗層。

表 8

多層塗層	用於形成第一底塗層之組合物	用於形成第二底塗層之組合物	透明塗層
比較實例 10	比較實例 5	比較實例 7	實例 9
實例 11	實例 6	實例 8	實例 9

【0250】 藉由將其各別第一及第二底塗層組合物噴在預塗有 ED 6465 電塗層（可購自 PPG 工業公司（賓州匹茲堡）之電塗層）（其已根據製造商建議處理及烘烤）的 4 吋×12 吋鋼板上製備各多層塗層。底塗層組合物在 70°F 至 75°F（21°C 至 24°C）及 60%至 65%相對濕度之受控環境條件下施加。首先，以一次塗佈施加第一底塗層組合物，隨後在 70°F 至 75°F（21°C 至 24°C）之受控環境條件下閃蒸五分鐘。第一底塗層之乾膜厚度為 18 微米至 20 微米。隨後，以兩次塗佈施加各多層塗層之第二底塗層組合物，在塗佈之間進行 90 秒環境閃蒸，且隨後在環境溫度下閃蒸 4 分鐘，且隨後在 70°C 下脫水 7 分鐘。第二底塗層之膜厚度為 14 微米至 16 微米。

【0251】 在形成底塗層後，藉由混合組分 A 及組分 B 製造透明塗層組合物，且隨後以兩次塗佈施加於塗有底塗層之板上，在塗佈之間進行 90 秒環境閃蒸。組分 A 與組分 A 之混合比為按重量計 2:1。使經塗佈板在環境條件下閃蒸 10 分鐘且在 80°C 下烘烤 30 分鐘。透明塗層之乾膜厚度為 50 微米至 55 微米。使用 Binks 模型 95 噴槍以 60 psi 自動化氣壓噴塗底塗層及透明塗層。

【0252】 最終膜之影像清晰度（DOI）藉由 BYK Wave-scan Dual（由美國 BYK 加特納（BYK Gardner USA）（馬里蘭州哥倫比亞（Columbia, MD））製造）量測，且結果展示於表 9 中。藉由將最終經烘烤板置放於 63°C 水浴中 2 天來檢查最終經烘烤膜之抗濕性。在潮濕測試之前及在自水浴取出且在室溫下恢復 1 小時之後量測 DOI。DOI 損失%定義為（恢復 1 小時時的 DOI-潮濕之前的 DOI）/ 潮濕之前的 DOI。DOI 損失%-之值越低，多層塗層之抗濕性越佳。

表 9

多層塗層實例編號	在自潮濕測試回收之後 1 小時的 DOI 損失 %
比較實例 10	50
實例 11	1

【0253】 在表 9 中，醯肼官能性樹脂（實例 11）在抗濕性方面比羥基官能性乳膠（比較實例 10）表現顯著更好。

實例 12A 至實例 12O

塗層之製備及評價

【0254】 使用下文所描述之方法量測包含於不同塗層組合物內之不同聚合物結構的效能。

【0255】 使用以下情境將比較核殼聚合物實例 2、醯肼官能性核殼聚合物實例 3 以及醯肼官能性核殼聚合物實例 4 中之每一者調配至塗層組合物中：

- 單獨核殼聚合物（實例 12A、實例 12F、實例 12K）
- 核殼聚合物+甲醛，混合且同一天施加至測試板（實例 12B、實例 12G、實例 12L）
- 核殼聚合物+甲醛，在施加之前混合且在 40℃ 下老化 24 小時（實例 12C、實例 12H、實例 12M）
- 核殼聚合物+產生甲醛之三聚氰胺-甲醛化合物，混合且同一天施加至測試板（實例 12D、實例 12I、實例 12N）
- 核殼聚合物+產生甲醛之三聚氰胺-甲醛化合物+實例 1 之聚酯多元醇，混合且同一天施加至測試板（實例 12E、實例 12J、實例 12O）

【0256】 根據表 11 中所示之量使用以下方法製備塗層組合物。將各塗層組合物使用木質攪拌棒人工混合於 20 毫升玻璃閃爍瓶中，直至充分摻合。一旦將各組合物完全摻合，則使其在環境條件下靜置 2 小時至 3 小時，隨後施加。對

於核殼聚合物用甲醛熱老化之塗層組合物，在 60°C 下進行熱老化 24 小時，且隨後使組合物在添加及摻合任何另外材料至組合物中之前達到環境溫度。使用刮塗棒（draw down bar）將各組合物施加至測試板上。各測試板為用 ED7400 電塗層塗底劑（可購自 PPG 工業公司（賓州匹茲堡））（其已根據製造商建議處理及烘烤）預塗之 4"×12"鋼基板。含有濕刮塗塗層組合物之測試板在環境條件下靜置至多 5 分鐘，隨後在 80°C 下於烘箱中烘烤 30 分鐘。固化塗層組合物之乾膜厚度為 15 微米至 18 微米。使各經塗佈之測試板在進行耐溶劑性測試之前在環境條件下靜置 20 分鐘至 60 分鐘。

【0257】 使用以下程序對各固化塗層組合物進行耐溶劑性測試：

1. 將測試板置放於平坦平台或其他適合之平坦堅固表面上。
2. 藉由手風琴式摺疊並將其固定在一磅球頭繩之球端上而配置 Wypall 牌紙巾（03086/L30，可購自金佰利-克拉克（Kimberly-Clark）（德克薩斯州歐文））。紙巾應使用橡皮筋貼合地固持在適當位置，其方式使得在無皺折情況下在錘之末端上有 4 層紙巾。
3. 針對所測試之材料，用適當溶劑（甲基乙基酮（MEK）用於此等測試）浸透布，應每 25 個雙重摩擦再次浸透紗布。
4. 立即使用約 4 吋至 6 吋之來回劃動動作在測試區域上用浸透紗布摩擦。
5. 不對錘手柄施加任何向下或向上壓力。錘之重量控制向下壓力。
6. 繼續此來回動作，完成各向前及向後運動計為一個「雙重摩擦」，直至在進行摩擦之條帶中心暴露出裸露基板為止。
7. 記錄測試結果為摩擦條帶中心暴露裸露基板所需之雙重摩擦之數目。
8. 在各個別樣品之測試之後，移除 Wypall 且用新的 Wypall 替換。

【0258】 在某些情況下，經塗佈及固化之測試板在室溫下用去離子水進行

24 小時水浸泡，自水浸泡移除，使其恢復 5 分鐘，且隨後根據 ASTM D3359 測試方法 B 測試交叉線黏附性 (cross-hatch adhesion)。黏附性結果以 0 至 5 分級獲取[0-移除大於 65%面積，且 5 為移除 0%面積]。

【0259】 塗層組合物及測試之結果展示於表 11 中。除非另外說明，否則表中所有材料量均以公克為單位。

表 11

塗層實例	核殼聚合物實例			甲醛 (37%水 溶液)	RESIMENE HM 2608 ¹⁵	實例 1 之聚酯 多元醇	耐溶劑性 (MEK 雙 重摩擦)	在水浸泡 之後的黏 附性
	比較實 例 2 (羥基)	實例 3 (醯 肼)	實例 4 (醯 肼)					
12A	19.8	-	-	-	-	-	3	N/A
12B	19.8	-	-	0.2	-	-	4	N/A
12C*	19.8	-	-	0.2	-	-	4	N/A
12D	18.0	-	-	-	2.0	-	150	N/A
12E	13.26	-	-	-	1.96	4.78	150	N/A
12F	-	19.8	-	-	-	-	6	N/A
12G	-	19.8	-	0.2	-	-	39	N/A
12H*	-	19.5	-	0.2	-	-	150	N/A
12I	-	18.23	-	-	1.77	-	150	0
12J	-	13.84	-	-	1.79	4.36	150	5
12K	-	-	19.8	-	-	-	7	N/A
12L	-	-	19.8	0.2	-	-	40	N/A
12M*	-	-	19.8	0.2	-	-	150	N/A
12N	-	-	18.23	-	1.77	-	150	0
12O	-	-	13.26	-	1.96	4.78	137	5

* 在 60°C 下熱老化 24 小時之核殼聚合物+甲醛

N/A：不可用

【0260】 包括甲醛溶液改良耐溶劑性。包括甲醛及在施加之前混合及在 60°C 下老化 24 小時，及/或包括產生甲醛之三聚氰胺甲醛化合物進一步改良耐溶劑性。

【0261】 在塗層組合物中包括實例 1 之聚酯聚合物改良在水浸泡之後的黏附性結果，同時保持極佳耐溶劑性。

【0262】 儘管上文已出於說明之目的描述本發明之特定實施例，但對熟習此項技術者將顯而易見的是，在不脫離所附申請專利範圍中所定義之本發明的情況下，可進行本發明細節之許多改變。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：

(a) 水性介質；及

選項 1 及/或選項 2，如下：

選項 1：

(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分；及

(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；

選項 2：

(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分。

【請求項 2】 如請求項 1 之塗層組合物，其進一步包含：

(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 之塗層組合物，其中該塗層組合物包含選項 1，其中該化合物 (c1) 包含三聚氰胺-甲醛樹脂，視情況其中以該塗層組合物之總樹脂固體計，該三聚氰胺-甲醛樹脂含有及/或產生 0.1 重量%至 3 重量%-量的甲醛。

【請求項 4】 如請求項 2 或 3 之塗層組合物，其中該聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【請求項 5】 如請求項 1 至 4 中任一項之塗層組合物，其中該塗層組合物為單組分固化組合物。

【請求項 6】 如請求項 1 至 5 中任一項之塗層組合物，其中該塗層組合物可在 100°C 或更低之溫度下固化。

【請求項 7】 一種基板，其至少部分地塗佈有由如請求項 1 至 6 中任一項之塗層組合物形成之塗層。

【請求項 8】 一種多層塗層，其包含：

在基板之至少一部分上施加之第一底塗層，其中該第一底塗層由第一底塗層組合物形成；及

在該第一底塗層之至少一部分上施加之第二底塗層，其中該第二底塗層由第二底塗層組合物形成，

其中該第一底塗層組合物及該第二底塗層組合物中之至少一者包含如請求項 1 至 6 中任一項之塗層組合物。

【請求項 9】 一種塗佈基板之方法，其包含：

將第一底塗層組合物施加至該基板之至少一部分上；及

將第二底塗層組合物直接施加至該第一底塗層組合物之至少一部分上；及

在 100°C 或更低之溫度下同時固化該第一底塗層組合物及該第二底塗層組合物，

其中該第一底塗層組合物及該第二底塗層組合物中之至少一者由如請求項 1 至 6 中任一項之塗層組合物形成。

【請求項 10】 如請求項 9 之方法，其進一步包含：

在固化該第一底塗層組合物及該第二底塗層組合物之前將頂塗層組合物施加至該第二底塗層組合物之至少一部分上，且在 100°C 或更低之溫度下同時固化該第一底塗層組合物、該第二底塗層組合物以及該頂塗層組合物。

【請求項 11】 一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：

(a) 水性介質；

(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分；及

(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物。

【請求項 12】 如請求項 11 之塗層組合物，其進一步包含：

(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【請求項 13】 如請求項 11 或 12 之塗層組合物，其中該化合物 (c1) 包含三聚氰胺-甲醛樹脂，視情況其中以該塗層組合物之總樹脂固體計，該三聚氰胺-甲醛樹脂含有及/或產生 0.1 重量%至 3 重量%-量的甲醛。

【請求項 14】 如請求項 12 或 13 之塗層組合物，其中該聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【請求項 15】 如請求項 11 至 14 中任一項之塗層組合物，其中該塗層組合物為單組分固化組合物。

【請求項 16】 如請求項 11 至 15 中任一項之塗層組合物，其中該塗層組合物可在 100°C 或更低之溫度下固化。

【請求項 17】 一種成膜熱固性塗層組合物，其包含：

(a) 水性介質；及

(b2) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個 N-羥甲基化醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分。

【請求項 18】 如請求項 17 之塗層組合物，其進一步包含：

(d) 自包含聚四氫呋喃及羧酸或其酸酐之組分獲得之聚酯聚合物。

【請求項 19】如請求項 18 之塗層組合物，其中該聚酯聚合物 (d) 包含羥基官能基。

【請求項 20】如請求項 17 至 19 中任一項之塗層組合物，其中該塗層組合物為單組分固化組合物。

【請求項 21】一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包含：

(A) 將 (c1) 與包含 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分，

(B) 老化步驟 (A) 中所提供之混合物一段時間以在該聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成該 N-羥甲基化醯肼官能基，及

(C) 將步驟 (B) 中所獲得之該混合物包括至組合物中以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物。

【請求項 22】如請求項 21 之方法，其中該混合物在步驟 (B) 中老化至少 1 小時，諸如至少 4 小時，諸如 4 小時至 48 小時，諸如 10 小時至 24 小時，諸如 1 小時至 24 小時。

【請求項 23】如請求項 21 或 22 之方法，其中該混合物在步驟 (B) 中在 20℃ 至 70℃，諸如 20℃ 至 65℃ 或 20℃ 至 60℃ 之溫度下老化。

【請求項 24】一種製備成膜熱固性塗層組合物之方法，其包含：

(A) 將 (c1) 與包含 (b1) 之組合物混合；(c1) (i) 甲醛；(ii) 聚甲醛；及/或 (iii) 產生甲醛之化合物；(b1) 聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子，其包含至少部分地由包含胺基甲酸酯鍵的聚合殼囊封之聚合丙烯酸核，其中該聚合殼

包含酸官能基及兩個或更多個醯肼官能基，其中該聚合殼共價鍵結於該聚合核之至少一部分；以便製備包含水性介質之成膜熱固性塗層組合物，及

(B) 老化步驟 (A) 中所提供之混合物一段時間以在該聚胺基甲酸酯-丙烯酸酯核殼粒子中形成該 N-羥甲基化醯肼官能基。

【請求項 25】 如請求項 24 之方法，其中該混合物在步驟 (B) 中老化至少 24 小時，諸如至少 48 小時，諸如至多 6 個月，諸如 24 小時至 6 個月，諸如 48 小時至 6 個月。

【請求項 26】 如請求項 24 或 25 之方法，其中該混合物在步驟 (B) 中在 20℃ 至 70℃，諸如 20℃ 至 65℃ 或 20℃ 至 60℃ 之溫度下老化。