



(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 201700530 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105110053

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C08G63/688 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C09D167/02 (2006.01)

C09J167/02 (2006.01)

C08J3/07 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/23

南韓

10-2015-0057180

(71)申請人：S K化學公司(南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：任唯真 YIM, YOU JIN (KR)；金舜琪 KIM, SOON KI (KR)

(74)代理人：憚軼群；劉法正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

具經改良的防水性及耐化學性之水溶性聚酯樹脂、包含其之水分散性乳液及其製備方法

WATER-SOLUBLE POLYESTER RESIN HAVING IMPROVED WATER RESISTANCE AND CHEMICAL RESISTANCE, WATER-DISPERSIBLE EMULSION COMPRISING THE SAME, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種具有改良的防水性及耐化學性之水分散性聚酯樹脂、包含其之水分散性乳液及製備該水分散性乳液的方法，其中根據本發明之水分散性乳液具有優良的塗佈及黏著性質及水性分散液穩定性甚至沒有乳化劑諸如界面活性劑，同時藉由最小化使用欲與該水分散性聚酯樹脂使用的有機溶劑來減少對人類的任何傷害及藉由避免使用胺來防止氣味。

The present invention relates to a water-dispersible polyester resin having improved water resistance and chemical resistance, a water-dispersed emulsion comprising the same, and a method for preparing the water-dispersed emulsion, wherein the water-dispersed emulsion according to the present invention has excellent coating and adhesive properties and aqueous dispersion stability even without emulsifiers such as surfactants, while reducing any harmfulness to humans by minimizing the use of organic solvents to be employed with the water-dispersible polyester resin and preventing odors by avoiding the use of amines.

發明摘要

※ 申請案號：105110053

※ 申請日：105.03.30

※ I P C 分類：

C08G63/688(2006.01)

C08L67/02(2006.01)

C09D167/02(2006.01)

C09J167/02(2006.01)

C08J3/07(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具經改良的防水性及耐化學性之水溶性聚酯樹脂、包含其之水分散性乳液及其製備方法

WATER-SOLUBLE POLYESTER RESIN HAVING IMPROVED WATER RESISTANCE AND CHEMICAL RESISTANCE,
WATER-DISPERSIBLE EMULSION COMPRISING THE SAME, AND
PREPARATION METHOD THEREOF

【中文】

本發明係關於一種具有改良的防水性及耐化學性之水分散性聚酯樹脂、包含其之水分散性乳液及製備該水分散性乳液的方法，其中根據本發明之水分散性乳液具有優良的塗佈及黏著性質及水性分散液穩定性甚至沒有乳化劑諸如界面活性劑，同時藉由最小化使用欲與該水分散性聚酯樹脂使用的有機溶劑來減少對人類的任何傷害及藉由避免使用胺來防止氣味。

【英文】

The present invention relates to a water-dispersible polyester resin having improved water resistance and chemical resistance, a water-dispersed emulsion comprising the same, and a method for preparing the water-dispersed emulsion, wherein the water-dispersed emulsion according to the present invention has excellent coating and adhesive properties and aqueous dispersion stability even without emulsifiers such as surfactants, while reducing any harmfulness to humans by minimizing the use of organic solvents to be employed with the water-dispersible polyester resin and preventing odors by avoiding the use of amines.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）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)

具經改良的防水性及耐化學性之水溶性聚酯樹脂、包含其之分散性乳液及其製備方法

WATER-SOLUBLE POLYESTER RESIN HAVING
IMPROVED WATER RESISTANCE AND CHEMICAL
RESISTANCE, WATER-DISPERSIBLE EMULSION
COMPRISING THE SAME, AND PREPARATION
METHOD THEREOF

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種具有改良的防水性及耐化學性之水分散性聚酯樹脂、包含其之水分散性乳液、及其製備方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]典型來說，樹脂與多種有機溶劑使用而提供作為塗料、油墨、塗佈材料、黏著劑或其類似物。最近，為了防止環境污染及保證工作場所安全性的目的，已經逐漸限制有機溶劑之使用。

[0003]因為大部分使用在這些應用中的樹脂係疏水性，此對將該等樹脂分散在水中或水合其係關鍵。亦重要的是，從水分散性樹脂形成的塗佈層具有與從樹脂和有機溶劑形成的那些塗佈層類似之防水性及耐候性、和優良的耐化學性。

[0004]廣泛使用來製備水分散性聚酯樹脂的水性分散液之方法為將羧基引進該聚酯結構或使用磺酸的金屬鹽。例如，日本專利早期公開案案號2007-177026揭示出一種用以製備水性分散液的方法，其使用相對於聚酯樹脂的羧基量呈0.1至1.5當量的胺作為用於中和之中和劑，同時混合有機溶劑與水。但是，在此方法中，所使用的胺可在工作場所環境中產生惡臭，及當該胺揮發時會降低該水分散性聚酯樹脂之穩定性。此外，日本專利早期公開案案號2001-73007揭示出一種用以製備一在水中具有平均顆粒尺寸0.1至10微米之水性分散液的方法，其係藉由製備一包含0.1至1.5毫莫耳當量之磺酸的金屬鹽之聚酯，然後加入相對於該水性分散液之總重量呈10重量%或較少的陰離子界面活性劑。但是，該陰離子界面活性劑會損害塗佈層的長時間防水性及黏著性，因此相反地影響該塗佈層之耐久性。

[0005]為了避免使用乳化劑諸如陰離子界面活性劑，日本專利案號3,040,532揭示出一種用以從聚酯的水性分散液製備一膜之方法，該聚酯係使用至少80當量莫耳%的對酞酸作為酸組分及多於85當量莫耳%的六伸甲基二醇作為二醇組分來製備。但是，該聚酯樹脂在顆粒形成期間於乳液中造成立體障礙，因此，難以形成具有尺寸650奈米或較小的安定顆粒。

[0006]至於用以將聚酯樹脂分散在水中的方法，韓國專利早期公開案案號2009-0073561揭示出一種藉由共聚合聚酯來製備水性分散液的方法，其中包括磺酸的金屬鹽之二

羧酸係以5至15莫耳當量之量呈現，以該總酸組分為基準，然後將該聚酯分散在包含水性有機溶劑的水中。但是，因為該水性分散液包括大量磺酸的金屬鹽，若在塗佈最終獲得的水性分散液那時之固體成分增加，其黏度快速增加，因此損害可加工性。若該固體成分係低如30重量%或較低時，該塗佈層的物理性質及長時間耐水解性不足且具有差的防水性。

[0007]雖然在將水分散性聚酯樹脂使用於塗佈物及黏著劑之發展上的研究已持續進行，它們仍然比溶解在習知有機溶劑中的那些聚酯具有較差的物理性質。

[0008]由於為了解決上述缺陷的目的之研究，本發明家已找到一種方法，其取代簡單分散在水或親水性有機溶劑中，讓具有小量磺酸的金屬鹽之聚酯樹脂接受乳化，因此製備以均勻的球形形狀分散在以水為基底的系統中之聚酯乳液顆粒，其中該系統產生不僅安定而且亦具有可與那些習知塗佈層比較的物理性質之塗佈層。

[0009]再者，本發明家已在水分散性聚酯乳液之顆粒尺寸與水性媒質對有機溶劑比率間找到關係，其在可預見的範圍內係以一方程式表示。

【發明內容】

發明概要

工藝問題

[0010]因此，本發明的目標為提供一種水分散性聚酯樹脂。

[0011]本發明的另一個目標為提供一種包含水分散性聚酯樹脂的水分散性乳液，其具有合適於使用在塗佈物及黏著接合劑的優良黏著性、和塗佈層防水性；及其製備方法。

問題之解決

[0012]爲了達成目標，本發明提供一種水分散性聚酯樹脂，其包含下列作爲重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分爲基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量爲基準。

[0013]爲了達成另一個目標，本發明提供一種包含水分散性聚酯樹脂的水分散性乳液，其中該樹脂包含下列作爲重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分爲基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量爲基準；及具有平均顆粒直徑100至650奈米。

[0014]爲了達成另一個目標，本發明提供一種用以製備水分散性乳液的方法，該方法包括(a)在溫度低於100℃下，將一水分散性聚酯樹脂溶解在一有機溶劑中，其中該樹脂包含下列作爲重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分爲基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少

20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量為基準；(b)將水加入至在步驟(a)中獲得的溶解產物，然後攪拌該溶解產物用以自乳化；及(c)對在步驟(b)中獲得的自乳液進行減壓，然後移除該有機溶劑，因此製備該水分散性乳液。

發明的優良效應

[0015]本發明不僅藉由最小化使用欲與水分散性聚酯使用之有機溶劑來減低對人類的傷害，而且亦藉由避免使用胺來防止氣味。再者，該水分散性乳液具有優良的塗佈及黏著性質及水分散度，甚至沒有乳化劑諸如界面活性劑。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

進行本發明的最好模式

[0016]於此之後，更詳細地描述出本發明。

<水分散性聚酯樹脂>

[0017]本發明提供一種水分散性聚酯樹脂，其包含下列作為重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量為基準。

[0018]根據本發明的水分散性聚酯樹脂可藉由酯化及

縮聚一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準；與一包含線性二醇的二醇組分而製備。

[0019]特別是，該水分散性聚酯樹脂可藉由在220至300℃下，特別是220至270℃，選擇性於壓力0.1至3.0公斤力/平方公分下，特別是0.2至2.0公斤力/平方公分，讓該包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準，與該包含線性二醇的二醇組分接受酯化反應而製備；及在240至300℃下，特別是250至280℃，於至多0.1毫米汞柱之減壓下，讓該反應混合物接受縮聚反應，同時移除二醇副產物。

[0020]在本發明中的酸組分包含一具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸。

[0021]該具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸可以1至3莫耳%之量呈現，以該總酸組分為基準。該具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸提供一水可分散及可自乳化的聚酯樹脂。

[0022]若該磺酸的金屬鹽之含量係至少1莫耳%時，以該總酸組分為基準，可製備出一具有至多650奈米的安定顆粒尺寸及安定的水可分散度之水分散性乳液。若該磺酸的金屬鹽之含量係3莫耳%或較低時，從而製備的水分散性乳液之耐水解性不降低。

[0023]該具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸可選自於由5-磺基二甲基異酞酸鈉、5-異酞酸鈉及其組合所組成之

群。較佳的是，可使用5-磺基二甲基異酞酸鈉。

[0024]該具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸可以0.1至4重量%，0.1至3.5重量%，0.3至3.5重量%，0.5至4重量%，1.5至4重量%，或2至3重量%之量呈現，以該水分散性聚酯樹脂的總重量為基準。

[0025]再者，在本發明中的酸組分可包含一選自於由下列所組成之群的芳香族二羧酸組分：對酞酸、異酞酸、酞酸、側氧酞酸及其組合。特別是，可使用對酞酸、異酞酸或其組合。該芳香族二羧酸可以30至65重量%、40至60重量%、或45至55重量%之量呈現，以該樹脂的總重量為基準。

[0026]本發明的酸組分可進一步包含一選自於由下列所組成之群的線性二羧酸：己二酸、壬二酸、癸二酸、反丁烯二酸及其組合。特別是，可使用己二酸、癸二酸或其組合。

[0027]該線性二羧酸可以0至50重量%或0至40重量%之量呈現，以該水分散性聚酯樹脂的總重量為基準。

[0028]在本發明中，該二醇組分包含線性二醇。

[0029]該線性二醇可選自於由下列所組成之群：乙二醇、單丙二醇、二甘醇、二丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、甲基戊基二醇及其組合。特別是，該線性二醇可係乙二醇、新戊二醇、二甘醇、1,6-己二醇或其組合。

[0030]該線性二醇可以至少20重量%，特別是20至60重量%，或更特別是25至58重量%之量呈現，以該水分散性聚酯樹脂的總重量為基準。

[0031]若該線性二醇的含量係至少20重量%時，該聚酯分子在自乳化期間自由移動，因此改良其流動性；及相對較少量的芳香族及脂環族基團較好地活化提供作為界面活性劑之親水性部分，此讓該水分散性乳液能夠製備成具有想要的650奈米或較小之顆粒尺寸。因此，此改良該水分散性乳液的長時間穩定性。

[0032]本發明的二醇組分可進一步包含脂環族二醇。該脂環族二醇可選自於由1,4-環己烷二甲醇(CHDM)、三環癸烷二甲醇及其組合所組成之群。

[0033]該脂環族二醇可以0至40重量%、0至30重量%、或0至25重量%之量呈現，以該水分散性聚酯樹脂的總重量為基準。

[0034]根據本發明之水分散性聚酯樹脂的本質黏度可係0.3至1.0分升/克，特別是0.4至0.8分升/克。若該水分散性聚酯樹脂的本質黏度係至少0.3分升/克時，該用以形成乳液顆粒之具有磺酸的金屬鹽之樹脂量相對增加，同時具有疏水性的樹脂量減少，此提供該水分散性聚酯具有較小的顆粒尺寸。

<水分散性乳液>

[0035]本發明提供一種包含水分散性聚酯樹脂的水分散性乳液，其中該樹脂包含下列作為重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中

該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量為基準；及具有平均顆粒直徑100至650奈米。

[0036]在根據本發明的水分散性乳液中之水分散性聚酯樹脂的平均直徑可係至多650奈米，特別是100至650奈米，及更特別是100至400奈米。在該水分散性乳液中，至多650奈米的平均直徑顆粒防止該聚酯顆粒沈降及團聚，此就長時間穩定性而論係想要。

[0037]根據本發明的水分散性乳液之固體含量可係至少20重量%，至少40重量%，20至60重量%，或40至60重量%。若在該水分散性乳液中的水分散性聚酯樹脂之量係例如20至60重量%時，從該水分散性乳液形成的塗佈層之物理性質係優良；因此，該水分散性乳液可想要使用作為塗佈物或作為黏著劑。

[0038]根據本發明的水分散性乳液可具有相對黏度500至2,000 cps(厘泊)，特別是900至1,600 cps。

[0039]可從該水分散性聚酯樹脂的本質黏度、具有磺酸的金屬鹽之單體量、及在水與使用來製備乳液的有機溶劑間之含量比率等等預測在根據本發明之水分散性乳液中的聚酯樹脂之平均顆粒直徑，及其滿足在下列式1中的關係：

[式1]

$$Y(\text{奈米})=k \times e^{-aX}$$

其中

Y係在該水分散性乳液中的聚酯樹脂之平均顆粒直徑(奈米)；

X係在水與有機溶劑間之含量比率；及

a及k各者各自獨立地代表常數。

[0040] a及k各者各自獨立地代表一常數。當在該水分散性聚酯樹脂中之磺酸的金屬鹽增加1莫耳%時，以該總酸組分為基準，常數a趨向於增加1/10的因子。

[0041] 再者，常數a遵循一曲線，其中當包含某些量之磺酸的金屬鹽之水分散性聚酯樹脂的本質黏度減少0.1分升/克時，其增加10倍。

[0042] X指示出在水與有機溶劑間之含量比率(即，水/有機溶劑)及其可係0.45至4.0。

[0043] 可依越過發生自乳化的點之於水與有機溶劑間的含量比率來決定安定的顆粒尺寸。特別是，當將具有相當高極性的水加入一包含有機溶劑與溶解在其中的用以製備水分散性乳液的水分散性聚酯樹脂之連續相時，視黏度增加，如此可觀察到繞著該攪拌棒的纏結。由於極性差異，有機溶劑與水逐漸進行相分離，其視覺上可觀察到如為顏色改變成乳白色。也就是說，當水加入時，連續相改變成有機溶劑與水，及該分散相對聚酯進行相反轉。當加入至有機溶劑的水量為10至20重量%時，發生此相反轉。顆粒的安定行為可隨著之後加入的水量變化，及此外，可決定最後顆粒尺寸。

[0044] 同時期間，如需要，根據本發明的水分散性乳液可進一步包含選自於由下列所組成之群的添加劑：硬化劑、凝膠劑、抗發泡劑、平整劑、安定劑及其組合。

[0045]若根據本發明的水分散性乳液進一步包含硬化劑時，形成一交聯結構，如此該水分散性乳液可形成具有甚至較好的性質之塗佈層。再者，若該水分散性乳液包含硬化劑及增稠劑二者時，其對該水分散性乳液授予想要的黏度，產生改良的使用方便性及提高對基材的潤溼能力。

[0046]可使用至少一種或二種型式與該聚酯樹脂的官能基例如羥基具反應性之硬化劑。特別是，該硬化劑可包括異氰酸酯化合物、蜜胺樹脂、酚樹脂或其類似物。特別是，異氰酸酯化合物與該水分散性聚酯樹脂具有優良的反應性。同時期間，對該水分散性乳液之長時間儲存來說，想要使用在120°C或大於下起始硬化的硬化劑。

<水分散性乳液之製備方法>

[0047]本發明提供一種用以製備上述水分散性乳液的方法。

[0048]該方法可包括(a)在溫度低於100°C下，將一水分散性聚酯樹脂溶解在一有機溶劑中，其中該聚酯包含下列作為重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量為基準；(b)將水加入至在步驟(a)中獲得的溶解產物，然後攪拌該溶解產物用以自乳化；及(c)對在步驟(b)中獲得的自乳液進行減壓，然後移除該有機溶劑，因此製備該水分散性乳液。

[0049]在步驟(a)中，在溫度低於100℃下，將一水分散性聚酯樹脂溶解於有機溶劑中，該聚酯樹脂包含下列作為重覆單元：(i)一包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸的酸組分，以該酸組分為基準；及(ii)一包含線性二醇的二醇組分，其中該聚酯樹脂包含至少20重量%的線性二醇，以該樹脂的總重量為基準。

[0050]該水分散性聚酯樹脂可根據與上述相同的方法製備。

[0051]該有機溶劑係可溶於水及可在隨後步驟(c)中根據沸點分餾。可對該有機溶劑進行選擇，如此其溶解至少20重量%，特別是20至70重量%之具有磺酸的金屬鹽之水分散性聚酯樹脂。可使用以酮為基底之選自於由下列所組成之群的有機溶劑作為該有機溶劑：丙酮、甲基乙基酮、乙基異丁基酮及其組合。

[0052]在將該有機溶劑加熱至溫度低於其沸點例如低於100℃後，將該水分散性聚酯樹脂溶解在該有機溶劑中。於此，必須小心防止該有機溶劑損失。

[0053]在步驟(b)中，將水加入至在步驟(a)中獲得的溶解產物，接著攪動其，以讓該溶解的水分散性聚酯樹脂自乳化。

[0054]可加入水，如此最終製備的水分散性乳液之固體含量係至少20重量%，至少40重量%，20至60重量%，或例如，40至60重量%。再者，若加入的水量為該水對有機溶劑之比率係於0.45至4.0的範圍內時，就長時間穩定性而

論，所製備的水分散性乳液係想要。

[0055]想要以2.5至5.0克/分鐘的固定速率慢慢加入水，特別是3.0至4.0克/分鐘，以100克的溶解產物為基準。若以5.0克/分鐘或較低之速率加入水時，該水分散性乳液的顆粒尺寸將不大。若該速率係2.5克/分鐘或較高時，該製程時間將不會太長而不會損害效率。

[0056]當將水加入至在步驟(a)中獲得的有機溶劑溶解產物時，其黏度可增加，如此攪動效率減低；因此，在300至700 rpm下攪動進行自乳化。此物理攪動促成均勻地形成安定的乳液顆粒尺寸。想要在300至700 rpm下攪動以允許該聚酯顆粒充分地研磨。

[0057]在根據本發明之製備方法的自乳化中，該水分散性聚酯樹脂其自身提供作為主要乳化劑及提供用於形成顆粒的反應之位置。因此，在本發明中不需要分別的乳化劑諸如界面活性劑，此不僅防止聚酯塗佈層的物理性質降低，而且亦改良儲存穩定性。

[0058]在步驟(c)中，移除在步驟(a)中所引進的有機溶劑。特別是，對在步驟(b)中獲得的自乳液進行減壓，然後移除有機溶劑以因此製備一水分散性乳液。

[0059]該減壓可以1.0至2.0毫米汞柱/分鐘之速率進行。由於水與有機溶劑的沸點差異，當壓力及溫度逐步降低時，有機溶劑與水分離；因此，從該水性分散液中完全移除該有機溶劑。

[0060]可進行減壓，使得最後壓力係40至60毫米汞柱。

[0061] 在本發明中，該水分散性乳液可製備成具有殘餘有機溶劑含量0.1重量%或較低，以該水分散性乳液的總重量為基準。若該殘餘有機溶劑成分係0.1重量%或較低時，以該水分散性乳液的總重量為基準，當使用該水分散性乳液時不釋放出惡臭及可改良該水分散性聚酯顆粒之穩定性。

[0062] 因此，本發明不僅藉由最小化使用欲與該水分散性聚酯樹脂使用的有機溶劑來減低對人類的傷害，而且亦藉由避免使用胺在其使用期間防止氣味。再者，該水分散性乳液具有優良的塗佈及黏著性質及水可分散度，甚至沒有乳化劑諸如界面活性劑。因此，該水分散性乳液可想要使用來製備塗佈物、黏著劑及其類似物。

用於本發明之模式

[實施例]

[0063] 於此之後，藉由實施例詳細地解釋本發明。下列實施例意欲進一步闡明本發明而非限制其範圍。

水分散性聚酯樹脂及水分散性乳液之製備

實施例1

水分散性聚酯樹脂(A)之製備

[0064] 將170克對酞酸(TPA)、18克5-磺基二甲基異酞酸鈉(DMS)、159克異酞酸(IPA)、114克乙二醇(EG)及191克新戊二醇(NPG)充入裝備有可控溫管柱及凝結器的反應器，然

後在大氣壓下進行酯化反應，同時攪拌該混合物及將反應器的內部溫度逐步提高至240℃。

[0065] 當在反應期間開始釋放出水作為副產物時，將管柱溫度維持在100℃以防止醇組分昇華或蒸發。當不再釋放出副產物及該反應物從白色及不透明狀態改變成透明寡聚物時，酯化反應終止及縮聚反應開始。藉由慢慢施加真空及增加溫度以將反應器的內部壓力維持在0.1毫米汞柱及反應物溫度維持在260℃下進行縮聚反應，因此形成一水分散性聚酯樹脂。如此獲得之水分散性聚酯樹脂的本質黏度為0.55分升/克。

水分散性乳液(a)之製備

[0066] 將用於縮合的凝結器連接至一可溫控反應器。將50重量%上述製備的水分散性聚酯樹脂(A)及丙酮充入該反應器及慢慢攪拌以讓聚酯樹脂溶解在丙酮中。將溶解溫度維持在低於丙酮沸點的40℃，以防止丙酮損失。

[0067] 在完成聚酯樹脂溶解後，以1.0的離子水對丙酮比率將離子水充入滴入面板(dropping panel)，及藉由逐步打開閥，以約3.5克/分鐘之速率將水進料至反應器。於此，將該反應物維持在溫度35至40℃及以400 rpm快速攪拌。

[0068] 在完成加入水後，將真空幫浦連接至該反應器以施加真空。壓力從大氣壓快速降低至400毫米汞柱，然後從400毫米汞柱逐步降低至60毫米汞柱。以平均速率2.0毫米汞柱/分鐘進行減壓。透過減壓移除有機溶劑獲得一水分散

性乳液。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係130奈米，及殘餘的有機溶劑量為0.05重量%，以該水分散性乳液的總重量為基準。

實施例2

水分散性聚酯樹脂(B)之製備

[0069]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，使用相同原料來製備水分散性聚酯樹脂(B)，除了將如此獲得之水分散性聚酯樹脂(B)的本質黏度調整至0.45分升/克外。

水分散性乳液(b)之製備

[0070]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(B)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係200奈米，及殘餘的有機溶劑量係低於可偵測範圍。

實施例3

水分散性聚酯樹脂(C)之製備

[0071]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用170克對酞酸、12克5-磺基二甲基異酞酸鈉、163克異酞酸、114克乙二醇及191克新戊二醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(C)外。如此獲得之

水分散性聚酯樹脂(C)的本質黏度為0.55分升/克。

水分散性乳液(c)之製備

[0072]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(C)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係250奈米，及殘餘的有機溶劑量係低於可偵測範圍。

實施例4

水分散性聚酯樹脂(D)之製備

[0073]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用119克對酞酸、14克5-磺基二甲基異酞酸鈉、111克異酞酸、139克己二酸(AA)、133克乙二醇及185克新戊二醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(D)外。如此獲得之水分散性聚酯樹脂(D)的本質黏度為0.48分升/克。

水分散性乳液(d)之製備

[0074]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(D)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係310奈米，及殘餘的有機溶劑量為0.06重量%，以該水分散性乳液的總重量為基準。

實施例5

水分散性聚酯樹脂(E)之製備

[0075]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用179克對酞酸、16克5-磺基二甲基異酞酸鈉、170克異酞酸、179克癸二酸、112克乙二醇、172克新戊二醇及52克二甘醇(DEG)作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(E)外。如此獲得之水分散性聚酯樹脂(E)的本質黏度為0.62分升/克。

水分散性乳液(e)之製備

[0076]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(E)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑為287奈米，及殘餘的有機溶劑量為0.08重量%，以該水分散性乳液的總重量為基準。

實施例6

水分散性聚酯樹脂(F)之製備

[0077]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用179克對酞酸、16克5-磺基二甲基異酞酸鈉、170克異酞酸、41克乙二醇、6克二甘醇、69克1,4-環己烷二甲醇(CHDM)及192克新戊二醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(F)外。如此獲得之水分散性聚酯

樹脂(F)的本質黏度為0.45分升/克。

水分散性乳液(f)之製備

[0078]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(F)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係346奈米，及殘餘的有機溶劑量係低於可偵測範圍。

實施例7

水分散性聚酯樹脂(G)之製備

[0079]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用174克對酞酸、12克5-磺基二甲基異酞酸鈉、167克異酞酸、70克乙二醇、6克二甘醇、179克1,6-己二醇(1,6-HD)及98克新戊二醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(G)外。如此獲得之水分散性聚酯樹脂(G)的本質黏度為0.64分升/克。

水分散性乳液(g)之製備

[0080]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(G)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係533奈米，及殘餘的有機溶劑量係低於可偵測範圍。

比較例1

水分散性聚酯樹脂(H)之製備

[0081]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用161克對酞酸、11克5-磺基二甲基異酞酸鈉、154克異酞酸、34克乙二醇、85克新戊二醇及195克1,4-環己烷二甲醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(H)外。如此獲得之水分散性聚酯樹脂(H)的本質黏度為0.50分升/克。

水分散性乳液(h)之製備

[0082]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(H)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑為3,500奈米，及殘餘的有機溶劑量為0.05重量%，以該水分散性乳液的總重量為基準。

比較例2

水分散性聚酯樹脂(I)之製備

[0083]重覆與在實施例3中用來製備水分散性聚酯樹脂的方法相同之程序來製備水分散性聚酯樹脂(I)，除了將該樹脂的本質黏度調整至0.2分升/克外。因此，如此獲得之水分散性聚酯樹脂的本質黏度為0.20分升/克。

水分散性乳液(i)之製備

[0084]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了使用水分散性聚酯樹脂(I)取代該水分散性聚酯樹脂(A)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑為2,500奈米，及殘餘的有機溶劑量為0.05重量%，以該水分散性乳液的總重量為基準。

比較例3

水分散性聚酯樹脂(J)之製備

[0085]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用183克對酞酸、54克5-磺基二甲基異酞酸鈉、63克異酞酸、157克乙二醇及20克二甘醇作為原料來製備水分散性聚酯樹脂(J)外。如此獲得之水分散性聚酯樹脂(J)的本質黏度為0.47分升/克。

水分散性溶液(j)之製備

[0086]將100克水分散性聚酯樹脂(J)及100克離子水充入三頸燒瓶及在200 rpm下攪拌，同時加熱至80℃的溶解溫度以製備水分散性溶液(j)。在如此獲得之水分散性溶液中的平均顆粒直徑為15奈米，及殘餘的有機溶劑量係低於可偵測範圍。

比較例4

水不溶性聚酯樹脂(K)之製備

[0087]重覆與在實施例1中用來製備水分散性聚酯樹脂(A)的方法相同之程序，除了使用180克對酞酸、180克異酞酸、120克乙二醇及158克新戊二醇作為原料來製備水不溶性聚酯樹脂(K)外。如此獲得之水不溶性聚酯樹脂(K)的本質黏度為0.53分升/克。

用於塗佈層之比較用溶液(k)之製備

[0088]將30克聚酯樹脂(K)及70克甲基乙基酮充入圓錐形燒瓶及在60℃下溶解3小時以製備溶液(k)。

比較例5

水分散性乳液(l)之製備

[0089]重覆與在實施例1中用來製備水分散性乳液的方法相同之程序，除了將離子水對丙酮的比率改變成0.4來製備水分散性乳液(l)外。在如此獲得之水分散性乳液中的平均顆粒直徑係930奈米。

[0090]在實施例1至7中及在比較例1至4中所製備的水分散性聚酯樹脂之組成物(重量%)各別顯示在表1及2中。

[表1]

組成物 (重量%)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
	A	B	C	D	E	F	G
TPA	26	26	26	17	21	32	31
IPA	24.2	24.2	25.2	16	16	28	27
DMS	2.8	2.8	1.8	2	3	4	3
AA	-	-	-	20	-	-	-
SA	-	-	-	-	33	-	-
EG	18	18	18	19	2	3	2
NPG	29	29	29	26	19	22	34
DEG	-	-	-	-	6	1	1
CHDM	-	-	-	-	-	10	-
1,6-HD	-	-	-	-	-	-	2

[表2]

組成物(重量%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	H	I	J	K
TPA	25	26	40	30
IPA	25	25.2	12	30
DMS	2	1.8	15	-
EG	5	18	29	17
NPG	13	29	-	23
CHDM	30	-	-	-
DEG	-	-	4	-

實驗實施例1：物理性質之評估

[0091]使用下列描述的方法分析在實施例及比較例中所製備的水分散性聚酯樹脂及水分散性乳液之物理性質。其結果係顯示在表3及4中。

本質黏度

[0092]根據ASTM D 4603-86，藉由在35℃下，將0.36

克水分散性聚酯樹脂溶解在30毫升O-氯苯酚中，使用IV自動測量裝置(SKYIS 5000)測量本質黏度。

平均顆粒直徑

[0093]將水分散性聚酯樹脂在離子交換水中稀釋至0.1重量%及放在動態光散射(DLS)平均顆粒尺寸分析器中測量其平均顆粒直徑(Y)。

固體成分

[0094]根據 ASTM D 1259-85，取樣10克水分散性乳液，然後在100℃及-750毫米汞柱的真空烘箱中乾燥3小時，在此之後，稱重樣品以計算其固體成分。

相對黏度

[0095]將300克水分散性乳液充入玻璃容器，及以Brookfield回轉式黏度計，使用3號轉軸測量其相對黏度。

儲存穩定性

[0096]將水分散性乳液貯存在室溫(23℃至25℃)下6個月以觀察其顆粒尺寸變化。若該顆粒尺寸與起始顆粒尺寸的差異係5%或較少時，該儲存穩定性判斷為安定及標記為”O”。若該顆粒尺寸與起始顆粒尺寸的差異係大於5%時，該儲存穩定性判斷為不穩定及標記為”X”。

殘餘有機溶劑的含量

[0097]逐部分取樣約1克的水分散性乳液，及使用Headspace-GC(Perkin-Elmer Clarus 600)，藉由計算在GC-色譜圖中之面積分析殘餘的有機溶劑量。於此，在此分析中之可偵測範圍為0.05至0.2重量%，及值低於0.05重量%指示為“-”。

[表3]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
	a	b	c	d	e	f	g
樹脂型式	A	B	C	D	E	F	G
樹脂的本質 黏度(分升/ 克)	0.55	0.45	0.55	0.48	0.62	0.45	0.64
在乳液中的 顆粒尺寸 (奈米)	130	200	250	310	287	346	533
乳液的固體 含量	48 重量%	49 重量%	49 重量%	47 重量%	45 重量%	51 重量%	50 重量%
乳液的相對 黏度(cps)	1,300	950	1,350	1,000	900	1,600	1,500
乳液的 6 個 月儲存穩定 性	O	O	O	O	O	O	O
離子水/丙 酮比率	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
殘餘有機溶 劑含量(重 量%)	0.05	-	-	0.06	0.08	-	-

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 5
	h	i	j	l
樹脂型式	H	I	J	A
樹脂的本質黏度(分升/克)	0.50	0.20	0.47	0.55
在乳液中的顆粒尺寸(奈米)	3500 奈米	2500 奈米	15 奈米	930 奈米
乳液的固體含量	48 重量%	47 重量%	50 重量%	65 重量%
乳液的相對黏度(cps)	可能無法測量	可能無法測量	35,000	5,300
乳液的 6 個月儲存穩定性	層分離	層分離	O	X
離子水/丙酮比率	1.0	1.0	1.0	0.4
殘餘有機溶劑含量(重量%)	0.05	0.05	-	-

[0098]如顯示在表3及4中，雖然在根據實施例1至7的水分散性乳液中之固體成分超過40重量%，其黏度係2,000 cps 或較低。根據實施例1至7的水分散性乳液亦顯示出顆粒尺寸在6個月內幾乎無改變，此指示出優良的長時間穩定性。再者，當從根據本發明之水分散性乳液形成塗佈層時，其具有優良的防水性、耐酸性及耐鹼性。

[0099]另一方面，比較例1的水分散性乳液(h)具有少於20重量%之低脂肪族含量。比較例2之水分散性乳液(i)由於低樹脂黏度(0.2分升/克)而具有大顆粒尺寸，此指示出不足的長時間耐儲性。

[0100]再者，比較例3之水分散性乳液(j)具有磺酸的金屬鹽(也就是說，DMS)係多於實施例的那些約4倍；因此，其具有非常高的相對黏度。比較例3之具有大量磺酸單體的金屬鹽之水分散性乳液在防水性測試中顯示出差的

外部外觀。

[0101]此外，雖然比較例5之水分散性乳液(1)係從與實施例1相同的樹脂製備，其因為離子水對丙酮比率係低於0.45而具有大顆粒尺寸，因此顯示出不足的長時間耐儲性。同樣地，其相對黏度超過2,000 cps。

實驗實施例2：從水分散性乳液形成的塗佈物之物理性質

[0102]如下製備樣品，以評估從水分散性乳液形成的塗佈物與磺酸的金屬鹽之量一致的物理性質。

[0103]攪拌在實施例2及3中及在比較例3及4中所製備的每種水分散性乳液，同時向那裏加入10重量%硬化劑(BL XP2706, Bayer)。為了增加流動能力及防止在塗佈材料中產生氣泡，向那裏加入0.3重量%平整劑(BYK 381, BYK)及0.1重量%抗發泡劑(BYK 019, BYK)，及將該塗佈材料以厚度約20微米塗佈在電鍍鋅(EGI)鋼薄板上，然後在160°C對流烘箱中乾燥10分鐘，因此製造一欲測試以評估從該水分散性乳液形成的塗佈物之物理性質的樣品。測試從而製造的水分散性乳液塗佈樣品以評估如下列描述的塗佈物之物理性質。

防水性

[0104]在將每種水分散性乳液塗佈樣品沈浸於水中24小時後，觀察其外部外觀的變化。若無觀察到變化，其標記為"O"。若觀察到塗佈物白化，其標記為"X"。

耐化學性(耐酸性/耐鹼性)

[0105]各別製備在蒸餾水中稀釋濃度2體積%之硝酸(HNO3)及氫氧化鈉(NaOH)的水溶液。當將每種溶液滴到上述製造之每種水分散性乳液塗佈樣品上時，以裸眼觀察該塗佈樣品的外部外觀之任何變化，及記錄此變化的次數。

[0106]防水性及耐化學性係顯示在表5中。

[表5]

	b	c	j	k
防水性	O	O	X	O
耐酸性	18 小時	18 小時	2 小時	18 小時
耐鹼性	13 小時	13 小時	1 小時	13 小時

[0107]如在表5中所顯示，從根據本發明的實施例2及3之水分散性乳液(b)及(c)形成的塗佈層具有優良的防水性及優良的耐化學性，此顯示出各別耐酸及鹼18小時及13小時。從根據實施例2及3的水分散性乳液形成之塗佈層具有與從根據比較例4的溶液(k)形成之那些層類似的物理性質，其中該溶液(k)已經藉由將聚酯樹脂溶解在有機溶劑中取代將其分散於水中而製備。

[0108]另一方面，從根據比較例3之DMS含量過高的水分散性乳液(j)形成之塗佈層，當沈浸在水中時顯示出該層白化，此指示出差的防水性。其亦具有差的耐化學性，其中耐酸性及耐鹼性的記錄時間各別為2小時及1小時。

實驗實施例3：在水分散性乳液顆粒尺寸與水對有機溶劑比率間之關係

[0109]如在實驗實施例1的表3中所顯示，由於在製備方法期間加入的離子水對有機溶劑比率差異，實施例1之水分散性乳液(a)具有與比較例5的水分散性乳液(l)不同之顆粒尺寸。

[0110]以該結果為基準，下列取得在水分散性乳液(Y)之平均顆粒尺寸與水性媒質(離子水)對有機溶劑比率間的關係。

[式1]

$$Y(\text{奈米})=k \times e^{-aX}$$

其中

Y係水分散性乳液的平均顆粒直徑；

X係水對有機溶劑的含量比率；及

a及k各者各自獨立地代表常數。

[0111]也就是說，水分散性乳液(Y)的平均顆粒直徑係以指數函數表示，當離子水對丙酮比率(X)增加時其減少。再者，如在表6中所顯示，當磺酸的金屬鹽增加1莫耳%時，以該總酸組分為基準，常數a增加1/10的因子。當包含磺酸的金屬鹽之水分散性聚酯的本質黏度減少0.1分升/克時，常數a亦增加10倍。

[表6]

	a	b	c
DMS 含量(莫耳%)	3	3	2
樹脂的本質黏度(分升/克)	0.55	0.45	0.55
Y(奈米)	$K * e^{-0.034X}$	$K * e^{-0.36X}$	$K * e^{-0.33X}$

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種水分散性聚酯樹脂，其包含下列作為重覆單元：
 一酸組分，其以該酸組分為基準包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸；及
 一二醇組分，其包含線性二醇；
 其中該聚酯樹脂以該樹脂的總重量為基準包含至少20重量%的線性二醇。
2. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸係選自於由5-磺基二甲基異酞酸鈉、5-異酞酸鈉及其組合所組成之群組。
3. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該酸組分包含一選自於由下列所組成之群組的芳香族二羧酸：對酞酸、異酞酸、酞酸、側氧酞酸及其組合。
4. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該酸組分進一步包含一選自於由下列所組成之群組的線性二羧酸：己二酸、壬二酸、癸二酸、反丁烯二酸及其組合。
5. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該線性二醇係選自於由下列所組成之群組：乙二醇、單丙二醇、二甘醇、二丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、甲基戊基二醇及其組合。
6. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該水分散性聚酯樹脂具有本質黏度0.3至1.0分升/克。
7. 如請求項1之水分散性聚酯樹脂，其中該二醇組分進一

步包含一選自於由1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇及其組合所組成之群組的脂環族二醇。

8. 一種水分散性乳液，其包含一水分散性聚酯樹脂，其中該樹脂包含下列作為重覆單元：

(i)一酸組分，其以該酸組分為基準包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸；及

(ii)一二醇組分，其包含線性二醇；

其中該聚酯樹脂以該樹脂的總重量為基準包含至少20重量%的線性二醇，且具有100至650奈米之平均顆粒直徑。

9. 如請求項8之水分散性乳液，其中該水分散性乳液具有至少20重量%之固體含量。

10. 如請求項8之水分散性乳液，其中該水分散性乳液具有500至2,000 cps之相對黏度。

11. 一種用以製備水分散性乳液的方法，其包含：

(a)在溫度低於100℃下，將一水分散性聚酯樹脂溶解在一有機溶劑中，其中該樹脂包含下列作為重覆單元：(i)一酸組分，其以該酸組分為基準包含1至3莫耳%具有磺酸的金屬鹽之芳香族二羧酸；及(ii)一二醇組分，其包含線性二醇；其中該聚酯樹脂以該樹脂的總重量為基準包含至少20重量%的線性二醇；

(b)將水加入至在步驟(a)中獲得的溶解產物，然後攪拌該溶解產物用以自乳化；及

(c)對在步驟(b)中獲得的自乳液進行減壓，然後移

除該有機溶劑，從而製備該水分散性乳液。

12. 如請求項11之方法，其中在步驟(a)中，該有機溶劑係一選自於由下列所組成之群組之以酮為基底的有機溶劑：丙酮、甲基乙基酮、乙基異丁基酮及其組合。
13. 如請求項11之方法，其中在步驟(b)中，加入水使得該水分散性乳液之固體含量為20至60重量%。
14. 如請求項11之方法，其中在步驟(b)中，以100克溶解的產物為基準，以2.5至5.0克/分鐘之速率加入水。
15. 如請求項11之方法，其中在步驟(b)中，以300至700 rpm之速度進行攪拌。
16. 如請求項11之方法，其中在步驟(c)中，該水分散性乳液以該水分散性乳液的總重量為基準包含至多0.1重量%的殘餘有機溶劑。