

公 告 本

88.9.3 修正
年 月 日 充

申請日期	86 年 4 月 10 日
案 號	86104599
類 別	C08G 69/48, 71/02, D21H 19/00

A4
C4

455597

(以上各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	水溶性樹脂及含有彼之供紙用的塗料組成物
	英 文	Water soluble resins and paper coating composition containing same
二、發明 人	姓 名	(1) 河村晃 (2) 谷河顯 (3) 長谷川俊之
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大阪府豐中市本町八-七-二〇
	住、居所	(2) 日本國大阪府豐中市曾根東町二-一〇-三-三二一 (3) 日本國奈良縣奈良市平松三丁目一九-一五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 香西昭夫

裝

訂

線

88.9.-3 修正
 年 月 日 充

455597

申請日期	86 年 4 月 10 日
案 號	86104599
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 佐藤園惠
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國大阪府箕面市桜個丘四-九-一七
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

455597

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

日本	1996 年 4 月 12 日	8-090967	☒ 有主張優先權
日本	1996 年 4 月 19 日	8-098057	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明範疇

本發明係關於水溶性樹脂及包含水溶性樹脂的紙類塗覆組成物，特別是包含樹脂及顏料與水性黏合劑的紙類塗覆組成物。更精確言之，本發明係提供水溶性樹脂及不產生甲醛且能提供極佳印刷適當性以及印刷效果的紙類塗覆組成物。使用於本文中的術語“紙類”具有廣泛的意義並且包括紙及狹義的硬紙板。

背景資訊

將塗覆組成物（其主要包含顏料及水性黏合劑）施用至紙上繼而將紙施以必要的處理例如乾燥、研光等可製得銅版紙，該種紙因為具有特殊的性質例如極佳的印刷效果所以被廣泛地應用在商業小冊子、雜誌及書本上。因位對較高品質及印刷速度的要求日增，所以為改善銅版紙的品質所投注的努力仍持續進行中。特定言之，在使用於大部份印刷事務的膠印中，針對潤濕水影響下的油墨接受性、抗水性例如輪轉印刷期間的吸濕性及防起泡性而行的改善在本技藝中就成為重要的問題。

以往的作法是藉加入蜜胺－甲醛樹脂、脲－甲醛樹脂、聚醯胺聚脲－甲醛樹脂（其述於 J P - B - 4 4 - 1 1 6 6 7 中），嵌段型乙二醛樹脂（其述於 J P - A - 6 3 - 1 2 0 1 9 7 中）或者類似物例如防水劑或用於黏合劑的添加劑來解決該等問題。雖然這些習知的防水劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

及用於黏合劑的添加劑具有某些優點，但是其在部份性質上仍有重要的缺點及效能的不足因此就實用的觀點而言其未能盡如人願。

舉例而言，樹脂所謂的胺基塑料樹脂例如蜜胺—甲醛樹脂及脲—甲醛樹脂具有以下的缺點，即其不但在加工期間或者自銅版紙產生大量的甲醛同時其對油墨接受性及防起泡性所提供的改善效果亦屬有限。當塗覆組成物具有較高的pH值時其在防水性上亦較不具效果。此外，雖然嵌段型乙二醛樹脂（其以不含甲醛的黏合添加劑為人習知）可對潤濕水提供某些程度的防水性，但是其對油墨接受性及防起泡性的改善幾乎不具任何效果。

本發明的目的之一係提供紙類塗覆組成物，該組成物可賦予銅版紙較高的品質，例如高度的油墨接受性及防水性，以符合對銅版紙的品質要求，並且該組成物不會產生甲醛。

本發明的另一目的係提供不含甲醛的水溶性樹脂以及此種紙類塗覆組成物的用途。

為解決上述的問題，發明人曾作過廣泛的研究並且發現含有藉特定化合物之反應製得之水溶性樹脂的紙類塗覆組成物可提供紙類良好的性質。發明人更發現此種水溶性樹脂與特定醯胺化合物所生的組合物可提供紙類優良的性質。本發明亦因此而得以完成。

發明概述

五、發明說明 (3)

本發明提供水溶性樹脂 (A)，該種樹脂的製法如下，即將至少一種選自伸烷二胺與多元胺的多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (c) 施以反應。

在用於製造水溶性樹脂 (A) 的反應中，除了該多元胺 (a)、脲 (b) 與交聯化合物 (c) 之外尚可加入二元羧酸化合物 (d)、選自具有至少一個經活化之氫之脂環族胺與脂環族環氧化合物的脂環族化合物 (e)、以及選自鹵素環氧丙烷化合物與 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物的化合物 (f)。

本發明亦提供水溶性樹脂 (B)，該種樹脂的製法如下，即將至少一種選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j) 施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (k) 施以反應。

在用於製造水溶性樹脂 (B) 的反應中，除了該多元胺 (g)、脲 (h)、二元羧酸化合物 (i)、內鹽胺 (j) 與交聯化合物 (k) 之外尚可加入其他的化合物，例如選自具有至少一個經活化之氫之脂環族胺與脂環族環氧化合物的脂環族化合物 (l)。

以此種方式製得的水溶性樹脂 (A) 與水溶性樹脂 (B) 可作為紙類塗覆組成物的成份，其可提供銅版紙良好的性質。因此，本發明另提供包含水溶性樹脂 (A) 或水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (4)

溶性樹脂 (B) 作為活性成份的紙類塗覆組成物。

對包含顏料及水性黏合劑的紙類塗覆組成物而言，水溶性樹脂 (A) 及水溶性樹脂 (B) 特別具有效用。因此，本發明再提供包含 (I) 顏料、(I I) 水性黏合劑、及 (I I I) 水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 的紙類塗覆組成物。

水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 可以先和其他的樹脂生成混合物或者反應產物然後再用於紙類塗覆組成物。其他樹脂的實例包括藉 α ， γ - 不飽和羧酸化合物 (x) 與具有一或二級胺基之胺 (y) 的反應製得的鹽胺化合物 (C)。

發明詳述

如上所述，水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將至少兩員其包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以反應，然後再將由是製得的反應產物與選自縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (c) 施以反應。而水溶性樹脂 (B) 則可利用以下的方法製得，即先將至少四員其包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j) 施以反應，然後再將由是製得的反應產物與選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (k) 施以反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(5)

使用於水溶性樹脂 (A) 之製造中的多元胺 (a) 以及使用於水溶性樹脂 (B) 之製造中的多元胺 (g) 為具有兩個一級胺基，以伸烷基 (其可被二級胺基中斷) 連接的化合物。多元胺 (a) 及多元胺 (g) 的特定實例包括伸烷二胺，其最好含有 1 至 6 個碳原子，例如伸乙基二胺、1, 2-丙烷二胺、1, 3-丙烷二胺及六伸甲基二胺與聚伸烷基多元胺，其最好含有 2 至 10 個碳原子，例如二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、亞胺基雙丙胺、3-吡己烷-1, 6-二胺、及 4, 7-二吡癸烷-1, 10-二胺。就工業的觀點而言，其中，二伸乙基三胺、三伸乙基四胺以及四伸乙基五胺較適宜作為多元胺 (a)，而四伸乙基五胺及五伸乙基六胺較適宜作為多元胺 (g)。這些多元胺 (a) 或多元胺 (g) 可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。

脲化合物 (b) 及脲化合物 (h) 為脲或其衍生物其通常具有以式子： $-NH-C(=Q)-NHR$ 表示的基團其中 Q 為氧或硫且 R 為氫或者具有約 1-4 個碳原子的烷基。

脲化合物 (b) 及脲化合物 (h) 可以是諸如式子為： $R'-NH-C(=Q)-NHR$ 的化合物其中 R' 為氫、具有約 1-4 個碳原子的烷基、或者脞基，且 Q 及 R 如前文所界定者。脲化合物 (b) 及脲化合物 (h) 的特定實例包括脲、硫脲、脞基脲、甲基脲與二甲基脲。脲化合物 (b) 或脲化合物 (h) 亦可單獨使用或者以兩或多者之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

組合物的形態使用。就工業的觀點而言，脲為其中較佳者。脲化合物 (b) 的用量一般在多元胺 (a) 中總一級與二級胺基之 0.3 - 1 倍莫耳量的範圍內，並以位於 0.4 - 1 倍莫耳量的範圍內為較佳。脲化合物 (h) 的用量一般在多元胺 (g) 中總一級與二級胺基之 0.3 - 1 倍莫耳量的範圍內，並以位於 0.5 - 1 倍莫耳量的範圍內為較佳。

視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的二元羧酸化合物 (d) 與二元羧酸化合物 (i) 為每分子具有兩個羧基的化合物或者衍生自彼此的化合物。舉例而言，其可以是自由酸、酯或者酸酐。其亦可以是任一種脂族、芳族與脂環族化合物。

自由二元羧酸化合物的實例包括脂族二元羧酸例如丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、馬來酸與富馬酸；芳族二元羧酸例如酞酸、異酞酸與對酞酸；以及脂環族二元羧酸例如四氫化酞酸、六氫化酞酸、環己烷 - 1, 3 - 二羧酸、環己烷 - 1, 4 - 二羧酸、環戊烷二羧酸、3 - 甲基四氫化酞酸、4 - 甲基四氫化酞酸、3 - 甲基六氫化酞酸與 4 - 甲基六氫化酞酸。當脂環族基團具有不飽和鍵且該不飽和鍵的位置未指明時，此處應可瞭解該不飽和鍵的位置是可以選擇的並且此一說明亦適用於下文。

二元羧酸化合物 (d) 與二元羧酸化合物 (i) 並非僅限於該等自由酸。其可以是酯或者酸酐。酯的實例包括上述自由酸與低碳醇（例如 C₁ - C₆ 醇）生成的單酯或二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

酯以及上述自由酸與乙二醇生成的多元酯。酸酐的實例包括丁二酐、四氫化酐、六氫化酐、3-甲基四氫化酐、4-甲基四氫化酐、3-甲基六氫化酐與4-甲基六氫化酐。

二元羧酸與乙二醇生成的反應產物，即多元酯，最好以二元羧酸化合物(d)或二元羧酸化合物(i)使用。在這些多元酯當中以具有自由羧基者為較佳。使用於此處之乙二醇的實例包括伸烷二醇例如乙二醇、丙二醇與丁二醇；環伸烷二醇例如環戊二醇與環己二醇；鏈烯二醇例如丁烯二醇與辛烯二醇；聚伸烷基二醇例如二伸乙基二醇、二伸丙基二醇、三伸乙基二醇、聚乙二醇與聚四伸甲基二醇；以及雙酚A的環氧乙烷加合物。在羧酸與乙二醇的反應中藉莫耳過量之二元羧酸的使用可以製得分子末端具自由羧酸的多元酯。

這些二元羧酸化合物(d)與二元羧酸化合物(i)可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。二元羧酸化合物(d)的用量一般為基於1莫耳多元胺(a)之1莫耳或以下並以0.5莫耳或以下為較佳。二元羧酸化合物(i)的用量一般在基於1莫耳多元胺(g)之0.1至1莫耳的範圍內，並以位於0.2至0.8莫耳的範圍內為較佳。

內醯胺(j)為環中具有—CONH—基團的環狀化合物。內醯胺(j)通常具有位於內醯胺環中的5-12個碳原子。工業上使用的內醯胺例如—己內醯胺及十二烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

基內醯胺最好以內醯胺 (j) 使用。內醯胺 (j) 的用量一般在基於 1 莫耳多元胺 (g) 之 0.01 至 0.3 莫耳的範圍內，並以位於 0.03 至 0.2 莫耳的範圍內為較佳。

在包含多元胺 (a) 的至少兩員與脲化合物 (b) 反應之後，反應產物再與交聯化合物 (c) 反應而製得水溶性樹脂 (A)。在包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 的至少四員被施以反應之後，反應產物再與交聯化合物 (k) 反應而製得水溶性樹脂 (B)。

交聯化合物 (c) 係選自縮水甘油基化合物與異氰酸酯。交聯化合物 (k) 係選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物與異氰酸酯。

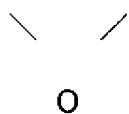
在交聯化合物 (c) 中，縮水甘油基化合物每分子具有至少兩個縮水甘油基。在交聯化合物 (k) 中，縮水甘油基化合物每分子通常具有至少兩個縮水甘油基。作為交聯化合物 (c) 與交聯化合物 (k) 的縮水甘油基化合物其特定實例包括伸烷二醇二縮水甘油醚例如乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚與新戊二醇二縮水甘油醚；聚氧代伸烷二醇二縮水甘油醚例如聚乙二醇二縮水甘油醚與聚丙二醇二縮水甘油醚；芳族二縮水甘油醚例如間苯二酚二縮水甘油醚與雙酚 A 二縮水甘油醚；三羥甲基丙烷二縮水甘油醚；三羥甲基丙烷三縮水甘油醚；山梨糖醇二縮水甘油醚；山梨糖醇三縮水甘油醚；山梨糖醇四縮水甘油

五、發明說明 (9)

醚：山梨糖醇五縮水甘油醚；山梨糖醇六縮水甘油醚；季戊四醇二縮水甘油醚；季戊四醇三縮水甘油醚；與季戊四醇四縮水甘油醚。

在交聯化合物 (c) 與交聯化合物 (k) 中，異氰酸酯每分子通常具有至少兩個異氰酸根絡。異氰酸酯的特定實例包括脂環族異氰酸酯例如異佛爾酮二異氰酸酯、3 - (2 - 異氰酸根絡環己基) 丙基異氰酸酯、雙 (異氰酸根絡甲基) 環己烷、異亞丙基雙 (環己基異氰酸酯)、反式環己烷 - 1, 4 - 二異氰酸酯與二環庚烷三異氰酸酯；脂族異氰酸酯例如六伸甲基二異氰酸酯、三甲基己烷 - 1, 6 - 二異氰酸酯與 2, 6 - 二異氰酸根絡己酸甲酯 (亦稱為賴胺酸二異氰酸酯)；以及芳族異氰酸酯例如伸甲苯基二異氰酸酯、三苯甲烷三異氰酸酯、參 (異氰酸根絡苯基) 硫代磷酸鹽、伸苯基二異氰酸酯、二茴香胺二異氰酸酯與二苯醚二異氰酸酯。

在交聯化合物 (k) 中或者在視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的化合物 (f) 中，鹵素環氧丙烷化合物通常藉以下的通式表示：



其中 X 為鹵原子且 W 為 1、2 或 3。鹵素環氧丙烷化合物

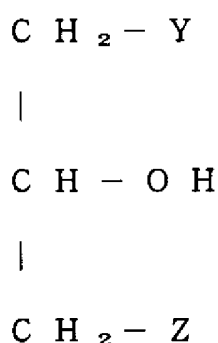
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (10)

的較佳實例包括表氯醇及表溴醇。這些鹵素環氧丙烷化合物可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。

在交聯化合物 (k) 中或者在視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的化合物 (f) 中， α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物通常藉以下的通式表示：



其中 Y 及 Z，可以相同或者相異，為鹵原子。 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物的實例包括 1，3-二氯-2-丙醇。

交聯化合物 (c) 與交聯化合物 (k) 亦可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。屬於鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物與異氰酸酯中不同群組的兩種或多種交聯化合物亦可組合使用。交聯化合物 (c) 的用量一般在基於 1 莫耳多元胺 (g) 之 0.1 - 2 莫耳的範圍內，並以位於 0.2 - 1 莫耳的範圍內為較佳。交聯化合物 (k) 的用量一般在基於 1 莫耳多元胺 (g) 之 0.1 - 2 莫耳的範圍內，並以位於 0.2 - 1 莫耳的範圍內為較佳。

在視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的脂環族化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(11)

合物 (e) 中或者在視需要使用於水溶性樹脂 (B) 之製造的脂環族化合物 (1) 中，具有至少一個經過活化之氫的脂環族胺通常具有一個具約 5 - 8 個環中碳原子的脂環族環，並以環己烷環，或者各具有約 5 - 6 個環中碳原子的雙脂環族環為較佳，並以環己烷環，以及至少一個一級或二級胺基為較佳。該雙脂環族環可以直接鍵合或者可以經由諸如 - O - 、 - S - 、硫代基與具有 1 - 6 個碳原子的伸烷基等鍵合基團作間接的鍵合。該胺基可以直接或者經由諸如具有 1 - 6 個碳原子的伸烷基等鍵合基團間接地接至脂環族環。具有至少一個經過活化之氫的脂環族胺其實例包括環己胺、二環己胺、N - 甲基 - 環己胺、1, 3 - 二胺基環己烷、1, 4 - 二胺基環己烷、4, 4' - 二胺基 - 3, 3' - 二甲基二環己基甲烷、4, 4' - 二胺基 - 3, 3' - 二甲基二環己基乙烷、異佛爾酮二胺、1, 3 - 雙 (胺甲基) 環己烷、1, 2 - 雙 (胺甲基) 環己烷、1, 4 - 雙 (胺甲基) 環己烷、N - 胺丙基環己胺、1, 5 - 雙 (胺甲基) - 八氫 - 4, 7 - 伸甲基肟、2, 6 - 雙 (胺甲基) - 八氫 - 4, 7 - 伸甲基肟、2, 2 - 雙 (4 - 胺基環己基) 丙烷、雙 (4 - 胺基環己基) 甲烷、4, 4' - 氧代雙 (環己胺)、4, 4' - 肟雙 (環己胺)、1, 3, 5 - 三胺基環己烷、2, 4' - 二胺基 - 3, 3', 5, 5' - 四甲基二環己基甲烷、4, 4' - 二胺基 - 3, 3', 5, 5' - 四甲基二環己基甲烷、肟二胺、N - 甲基 - 1, 3 - 二胺基環己烷、N, N - 二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

基 - 1, 3 - 二胺基環己烷、3 - N - 甲胺基 - 3, 5, 5 - 三甲基 - 環己胺與 N, N - 二甲基雙 (4 - 胺基環己基) 甲烷。

在視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的脂環族化合物 (e) 中或者在視需要使用於水溶性樹脂 (B) 之製造的脂環族化合物 (1) 中，脂環族環氧化合物通常具有一個具約 5 - 12 個環中碳原子的脂環族環，並以環己烷環，以及環氧基為較佳。該環氧基可由脂環內的鄰近碳原子間生成或者由脂環族環的外部生成。由脂環族環外部生成的環氧基可以直接或者以諸如縮水甘油基、縮水甘油基氧代或者縮水甘油基羰基的形態間接地接至脂環族環。脂環族環氧化合物的實例包括環氧己烷、二氧化乙烯環己烯、雙 (3, 4 - 環氧基環己基) 己二酸酯、3, 4 - 環氧基環己烷 - 羧酸酯、3 - (3, 4 - 環氧基環己基) - 8, 9 - 環氧基 - 2, 4 - 二氧雜螺 [5, 5] 十一碳烷、六氫酞酸二縮水甘油酯與 2, 2 - 雙 (4 - 縮水甘油基氧代環己基) 丙烷。

這些脂環族化合物 (e) 及脂環族化合物 (1) 可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。脂環族胺與脂環族環氧化合物可以共同使用並作為脂環族化合物 (e) 或脂環族化合物 (1)。脂環族化合物 (e) 的用量一般為基於 1 莫耳多元胺 (a) 的 1 莫耳或以下，並以 0.5 莫耳或以下為較佳。脂環族化合物 (1) 的用量一般為基於 1 莫耳多元胺 (g) 的 1 莫耳或以下，並以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

0 . 5 莫耳或以下為較佳。

在水溶性樹脂 (A) 的製造中，視需要使用之二元羧酸化合物 (d) 通常使用於多元胺 (a) 與脲化合物 (d) 的反應中。脂環族化合物 (e) 可以使用於多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的反應中及／或與交聯化合物 (c) 的反應中。除此之外，化合物 (f) 通常使用於與交聯化合物 (c) 的反應中。

較佳的水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以縮合，繼而將反應產物與交聯化合物 (c) 施以反應。如有需要，脂環族化合物 (e) 可於視需要使用的反應步驟中加至反應。

在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應中，脲化合物 (b) 可以一次載入 (單一步驟的方式)，或者脲化合物 (b) 可先載入一部份並與多元胺 (a) 反應，繼而將剩餘的脲化合物 (b) 加入以實施進一步的脫氨作用 (兩步驟的方式)。當脲化合物 (b) 係一次載入時，該反應是在溫度約為 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ (以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的條件下實施約 $1 - 15$ 小時，同時產生的氨被移出系統之外。當多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的反應是依據上述的兩步驟方式實施時，第一及第二反應步驟均是在溫度約為 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ (以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的條件下實施，同時產生的氨被移出系統之外。兩步驟方式中的反應期以第一步驟為約 $1 - 6$ 小時且第二步驟為約 $1 - 15$ 小時為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

由是製得的產物接著和交聯化合物 (c) 反應。與交聯化合物 (c) 的反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 50 - 100 °C (以 70 - 90 °C 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以 3 - 8 小時為較佳) 。當使用兩種或多種交聯化合物 (c) 時，其可能同時或者各別反應。當化合物 (c) 為各別反應時，最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (e) 被加至反應時，則脂環族化合物 (e) 的反應可於任一步驟實施。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應期間加入而使得三者同時反應。此外，脂環族化合物 (e) 亦可在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應結束之後及與交聯化合物 (c) 的反應開始之前加入。再者，脂環族化合物 (e) 亦可在交聯化合物 (c) 與多元胺 (a) 及脲化合物 (b) 之縮合物反應的期間加入。當脂環族化合物 (e) 為脂環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (b) 反應以實施脫氨作用並且反應產物接著可與多元胺 (a) 及剩餘的脲化合物 (b) 進一步地反應。脲化合物 (b) 與脂環族胺的脫氨縮合反應是在溫度約為 80 - 180 °C (以 90 - 160 °C 為較佳) 的條件下實施約 1 - 15 小時，同時產生的氨被移出系統之外。

另一種較佳的水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將多元胺 (a) 、脲化合物 (b) 與二元羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(15)

化合物 (d) 以任一所欲的次序施以反應，繼而再將反應產物與交連化合物 (c) 施以反應。如有需要，脂環族化合物 (e) 可於視需要使用的反應步驟中加至反應。

多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 的反應次序為視情況而定。同樣地，在此一反應中，脲化合物 (b) 可以一次載入 (單一步驟的方式)，或者脲化合物 (b) 可先載入一部份以遂行脫氨作用，然後再將剩餘的脲化合物 (b) 加入以遂行進一步的脫氨作用 (兩步驟的方式)。

舉例而言，反應可以如下的方式實施：即先將多元胺 (a) 與二元羧酸化合物 (d) 施以反應以遂行脫水或脫醇作用，繼而將反應產物與脲化合物 (b) 施以反應以遂行脫氨作用；將一部份的脲化合物 (b) 與多元胺 (a) 施以反應以遂行脫氨作用，然後再將反應產物與二元羧酸化合物 (d) 施以反應以遂行脫水或脫醇作用，繼而將其和剩餘的脲化合物 (b) 施以縮合反應以遂行脫氨作用；將多元胺 (a) 與二元羧酸化合物 (d) 在一部份脲化合物 (b) 的存在下施以反應以遂行脫水或脫醇作用與脫氨作用，繼而將反應產物和剩餘的脲化合物 (b) 施以反應以遂行脫氨作用；或以類似的方法實施。

脫水或脫醇作用通常是在約 120 - 250 °C 的溫度下實施約 2 - 12 小時，溫度並以 130 - 200 °C 為較佳，同時產生的水或醇亦被移除於系統之外。脫氨作用通常是在約 80 - 180 °C 的溫度下實施約 1 - 15 小時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

溫度並以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的氨亦被移除於系統之外。如果多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 是同時反應，則該反應通常是在約 $80 - 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 2 - 15 小時，溫度並以 $90 - 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的水或醇與氨亦被移除於系統之外。

多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 的反應可製得聚醯胺基聚脲，該反應產物並在其後與交聯化合物 (c) 反應。與交聯化合物 (c) 的反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 $50 - 100^{\circ}\text{C}$ (以 $70 - 90^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以 3 - 8 小時為較佳)。當使用兩或多種交聯化合物 (c) 時，其可同時或者個別反應。當化合物為個別反應時，則最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (e) 被加至反應時，其可在任一步驟反應。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在三員：多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 之縮合反應的任一步驟中加入，並與其反應。此外，脂環族化合物 (e) 亦可在多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 之縮合反應製得的聚醯胺基聚脲生成之後及其與交聯化合物 (c) 反應之前加入。另外，脂環族化合物 (e) 亦可在聚醯胺基聚脲與交聯化合物 (c) 反應的期間加入。當脂環族化合物 (e) 為脂

五、發明說明 (17)

環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (b) 進行縮合反應並且生成的反應產物可與多元胺 (a)、剩餘的脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 反應。另外，當脂環族化合物 (e) 為脂環族環氧化物時，脂環族環氧化物可先與多元胺 (a) 進行加成反應，並且生成的反應產物可與二元羧酸化合物 (d) 及進一步地與脲化合物 (b) 反應。多元胺 (a) 與脂環族環氧化物的加成反應通常是在約 50 - 100 °C 的溫度下實施約 1 - 10 小時，溫度並以 70 - 90 °C 為較佳。

當化合物 (f) 使用於上述的任何反應中時，部份的交聯化合物 (c) 可被化合物 (f) 所替代並且兩者的總量可在用於交聯化合物 (c) 的上述範圍內，即基於 1 莫耳多元胺 (a) 其在 0.1 - 2 莫耳的範圍內，並以位於 0.2 - 1 莫耳的範圍內為較佳。在以上的任何反應中，與化合物 (f) 的反應通常是在多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (當使用時) 的反應完成之後方予實施。化合物 (f) 的反應可在交聯化合物 (c) 的反應之前即予實施，或者與交聯化合物 (c) 的反應同時進行，或者在交聯化合物 (c) 的反應完成之後方予實施。與化合物 (f) 的反應通常是在固體濃度為約 10 - 80 重量 % 且處於弱酸至鹼性條件下 (最好為 pH 5 或以上，並以位於 7 - 12 的 pH 範圍內為較佳) 的水溶液中及約 30 - 80 °C 的溫度下實施約 1 - 10 小時。

在水溶性樹脂 (B) 的製造中，多元胺 (g)、脲化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(18)

合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 通常是以任一順序反應，反應產物並於其後與交連化合物 (k) 反應。如有需要，脂環族化合物 (l) 可以視需要使用的反應步驟加至反應。

多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 的反應順序並無限制。在此一反應中，脲化合物 (h) 亦可一次載入 (單一步驟的方式)，或者一部份的脲化合物 (h) 可先載入以遂行脫氨作用，剩餘的脲化合物 (h) 再於其後加入以遂行進一步度脫氨作用 (兩步驟的方式)。

多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 之反應順序的實例包括下列 (i) - (iv)：

(i) 先將多元胺 (g) 與二元羧酸化合物 (i) 施以反應以遂行脫水或脫醇作用繼而將反應產物與內醯胺 (j) 施以反應，或者將多元胺 (g)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 同時施以反應以製得聚醯胺，然後再將反應產物，即由是製得的聚醯胺，與脲化合物 (h) 施以反應以遂行脫氨作用。

(ii) 先將一部份的脲化合物 (h) 與多元胺 (g) 施以反應以遂行脫氨作用，繼而將反應產物與二元羧酸化合物 (i) 及內醯胺 (j) 以任意順序或者同時的方式施以反應以遂行脫水或脫醇作用與開環加成，最後再和剩餘的脲化合物 (h) 行縮合反應以遂行脫氨作用。

五、發明說明(19)

(i i i) 先將多元胺 (g) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 在一部份脲化合物 (h) 的存在下施以反應以遂行脫水或脫醇作用、脫氨作用與開環加成，繼而將反應產物與剩餘的脲化合物 (h) 施以反應以遂行脫氨作用。

(i v) 先將多元胺 (g) 與二元羧酸化合物 (i) 在一部份脲化合物 (h) 的存在下施以反應以遂行脫水或脫醇作用與脫氨作用，繼而將反應產物與內醯胺 (j) 施以反應以遂行開環加成，最後再和剩餘的脲化合物 (h) 反應以遂行脫氨作用。

脫水或脫醇作用通常是在約 $120 - 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 $2 - 10$ 小時，溫度並以 $130 - 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的水或醇亦被移除於系統之外。脫氨作用通常是在約 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 $1 - 18$ 小時，溫度並以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的氨亦被移除於系統之外。如果多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 與二元羧酸化合物 (i) 是同時反應，則該反應通常是在約 $80 - 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 $2 - 18$ 小時，溫度並以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的水或醇與氨亦被移除於系統之外。內醯胺 (j) 與其他成員生成之反應產物間的反應通常是在約 $120 - 200^{\circ}\text{C}$ (以 $130 - 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的溫度下實施約 $1 - 15$ 小時 (以約 $5 - 10$ 小時為較佳)。

多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

i) 與內醯胺 (j) 的反應可製得聚醯胺基聚脲，其後該反應產物再與交聯化合物 (k) 反應。當鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物係作為交聯化合物 (k) 時，交聯反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 且處於中性或鹼性條件下 (例如，pH 7 或以上，並以 pH 8 - 12 為較佳) 的水溶液中及約 30 - 90 °C 的溫度下實施約 1 - 10 小時。當縮水甘油基化合物或者異氰酸酯係為交聯化合物 (k) 時，交聯反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 30 - 100 °C (以約 40 - 90 °C 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以約 3 - 8 小時為較佳) 。當使用兩或多種交聯化合物 (c) 時，其可同時或者個別反應。當化合物為個別反應時，則最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (l) 被加至反應時，其可在任一步驟反應。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在四員：多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 之縮合反應的任一步驟中加入，並與其反應。此外，脂環族化合物 (l) 亦可在多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 之縮合反應製得的聚醯胺基聚脲生成之後及其與交聯化合物 (k) 反應之前加入。另外，脂環族化合物 (l) 亦可在聚醯胺基聚脲與交聯化合物 (k) 反應的期間加入。當脂環族化合物 (l) 為脂環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (h) 進行縮合反應並且生成的反應產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

物可與多元胺 (g)、剩餘的脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j) 反應。脲化合物 (h) 與脂環族胺化合物的脫氨縮合反應通常是在約 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ (以約 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的溫度下實施約 2 - 18 小時，同時產生的氨亦被移除於系統之外。另外，當脂環族化合物 (l) 為脂環族環氧化物時，脂環族環氧化物可與多元胺 (g) 進行加成反應，並且生成的反應產物可與二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j)，及進一步地與脲化合物 (h) 反應。多元胺 (g) 與脂環族環氧化物的加成反應通常是在約 $30 - 100^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 1 - 10 小時，溫度並以 $40 - 90^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

以此一方式製得的水溶性樹脂 (A) 與水溶性樹脂 (B) 可用於紙的塗覆。水溶性樹脂 (A) 與水溶性樹脂 (B) 可以原狀態使用，或者其可以混合物或與鹽胺化合物 (C) 生成之反應產物的形態使用。鹽胺化合物 (C) 可藉 α, β -不飽和羧酸化合物 (x) 與胺 (y) 的反應製得。

α, β -不飽和羧酸化合物 (x) 可為自由酸之形態或者為酯或酸酐之形態。 α, β -不飽和羧酸化合物 (x) 的特定實例包括 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸與巴豆酸甲酯。

作為鹽胺 (C) 之其他起始物的胺 (y) 在分子中具有一級或二級胺基。具有 4 個或以上碳原子的胺為其中較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

佳者。具有 4 個或以上碳原子且分子中有兩個胺基的胺為其中最佳者。當胺 (y) 具有兩個胺基時，則至少一個胺基為一級或二級胺基。胺基化合物可具有三級胺基。胺 (y) 的特定實例包括以多元胺 (a) 及以脂環族化合物 (e) 中的脂環胺作為例舉的化合物。胺 (y) 的特定實例尚包括一元胺例如丁胺、戊胺、己胺、庚胺、2-乙基己胺、辛胺、苯甲胺、二異丙胺與 N-甲基-苯甲胺；二胺例如 N-乙基-伸乙基二胺、N, N-二甲基-1, 3-丙烷二胺、N-甲基-六伸甲基二胺、2, 4, 4-三甲基-六伸甲基二胺與苯二甲基二胺；與多元胺例如 N-乙基-亞胺基雙乙胺、N-甲基-亞胺基雙丙胺及 N, N-二甲基胺基乙基伸乙基二胺。

將 α , β -不飽和羧酸化合物 (x) 與胺 (y) 在溫度通常為約 100-250°C 下 (以 130-200°C 為較佳) 施以約 2-20 小時的反應可製得鹽胺化合物 (C)，產生的水或醇與氨並被移除於系統之外。另一個較佳的方法是將兩個化合物在溫度通常為約 10-80°C 下施以約 1-5 小時的反應，然後加熱至 100-250°C，繼而在該溫度下施以約 2-15 小時的反應並移除餾出物。在此一反應中可使用酸性觸媒例如硫酸或者磷酸。 α , β -不飽和羧酸化合物 (x) 的較佳用量為胺 (y) 中總一級與二級胺基之莫耳量的 0.2-0.5 倍。最好鹽胺化合物 (C) 之 70 重量 % 的水溶液在 25°C 下具有 1-1,000 P 的黏度，其黏度並以 5-500 P 為最佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

當醯胺化合物(C)為水溶性樹脂(A)或者為水溶性樹脂(B)轉化為反應產物時,該反應通常是在約20-100℃的溫度下實施約1-10小時。

當選自鹵素環氧丙烷化合物及 α , γ -二鹵- β -丙醇化合物的化合物(f)係用於水溶性樹脂(A)的製造中且水溶性樹脂(A)為醯胺化合物(C)轉化為反應產物時,化合物(f)與水溶性樹脂(A)的反應可在水溶性樹脂(A)與醯胺化合物(C)的反應結束之前即終止。此外,當實施醯胺化合物(C)與水溶性樹脂(A)的反應時,所有的或者一部份的化合物(f)與水溶性樹脂(A)的反應亦可同時進行。亦即,具有化合物(f)作為組份的水溶性樹脂(A)可在水溶性樹脂(A)與醯胺化合物(C)的反應系統內生成。在此一情況中,反應至少可在多元胺(a)、脲化合物(b)與不具化合物(f)或者僅具其必須量之一部份的交聯化合物(c)間實施,然後該反應可在供以醯胺化合物(C)與剩餘之化合物(f)的反應系統持續進行。

當鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ -二鹵- β -丙醇化合物係作為水溶性樹脂(B)之製造中的交聯化合物(k)且水溶性樹脂(B)為醯胺化合物(C)轉化為反應產物時,鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ -二鹵- β -丙醇化合物與水溶性樹脂(B)的反應可在水溶性樹脂(B)與醯胺化合物(C)的反應結束之前即終止。此外,當實施醯胺化合物(C)與水溶性樹脂(B)的反應時,所有的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (24)

或者一部份的鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物與水溶性樹脂 (B) 的反應亦可同時進行。亦即, 水溶性樹脂 (B) 可在具有醯胺化合物 (C) 的反應系統內生成。在此一情況中, 反應至少可在多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與不具鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物或者僅具其必須量之一部份的內醯胺 (j) 間實施, 然後該反應可在供以醯胺化合物 (C) 與剩餘之鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物的反應系統持續進行。

水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 通常會和顏料及水性黏合劑混合以製得紙類塗覆組成物。作為紙類塗覆組成物之組份的顏料可以是習用於一般紙類塗覆者。顏料的實例包括白色無機顏料及白色有機顏料。白色無機顏料的實例包括高嶺土、滑石、碳酸鈣 (重質或輕質) 、氫氧化鋁、緞光白與氧化鈦。白色有機顏料的實例包括聚苯乙烯、蜜胺 - 甲醛樹脂與脲 - 甲醛樹脂。這些顏料可單獨使用或者其可以兩或多者之混合物的形態使用。除此之外, 染料亦可單獨使用或者與以上的顏料一起使用。

水性黏合劑可以是習用於一般紙類塗覆者。水性黏合劑的實例包括水溶性黏合劑與水性乳化黏合劑。水溶性黏合劑的實例包括未經改質與經過改質的澱粉例如經過氧化的澱粉與澱粉磷酸鹽、聚乙烯醇、水溶性蛋白質例如酪朊與明膠以及經過改質的纖維素例如羧甲基纖維素。水性乳化黏合劑的實例包括苯乙烯 - 丁二烯樹脂、乙酸乙烯酯樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (25)

脂、乙烯-乙酸乙烯酯樹脂與甲基丙烯酸甲酯樹脂。水性黏合劑可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。

在製造紙類塗覆組成物時，雖然顏料與水性黏合劑的比率視最終用途與目的而定，但是其與本技藝中經常採用的比率並無特別地不同。在組成物的一個實例中，水性黏合劑基於100份以重量計之顏料的量以約5-200份重量比為較佳，其量並以10-50份重量比為更佳。

僅包含水溶性樹脂(A)或者包含水溶性樹脂(A)與任何其他化合物，例如醯胺化合物(C)，生成之混合物或者反應產物的樹脂組份，其在固態基礎下基於100份以重量計之顏料的量以約0.05-5份重量比為較佳，並以0.1-2份重量比為更佳。在水溶性樹脂(A)與醯胺化合物(C)生成的混合物或者反應產物中作為樹脂組份的醯胺化合物(C)，其基於固態基礎之樹脂組份重量的量以位於約1-90重量%的範圍內為較佳，特別是在約3-80重量%的範圍內。

僅包含水溶性樹脂(B)或者包含水溶性樹脂(B)與任何其他化合物，例如醯胺化合物(C)，生成之混合物或者反應產物的樹脂組份，其在固態基礎下基於100份以重量計之顏料的量以約0.05-5份重量比為較佳，並以0.1-2份重量比為更佳。在水溶性樹脂(B)與醯胺化合物(C)生成的混合物或者反應產物中作為樹脂組份的醯胺化合物(C)，其基於固態基礎之樹脂組份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

重量的量以位於約 1 - 90 重量 % 的範圍內為較佳，特別是在約 3 - 80 重量 % 的範圍內。

在製造紙類塗覆組成物時，顏料、水性黏合劑與樹脂組份之加入與混合的順序並非決定性的並且亦無特別的限制。在一個實例中，當樹脂組份僅包含水溶性樹脂 (A) 或者僅包含水溶性樹脂 (B) 時，水溶性樹脂可以加至並混合至顏料與水性黏合劑生成的混合物，或者水溶性樹脂可以事先加至並混合至顏料或水性黏合劑的淤漿然後再與剩餘的組份結合。當樹脂組份為水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 與醯胺化合物 (C) 的混合物時，水溶性樹脂與醯胺化合物 (C) 可以事先混合然後再與顏料及水性黏合劑結合，或者水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 與醯胺化合物 (C) 可以分別加至並混合至顏料與水性黏合劑生成的混合物。此外，水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 與醯胺化合物 (C) 中的一者或兩者可加至並混合至顏料或水性黏合劑並且剩餘的組份可在製造紙類塗覆組成物的一個步驟中施以混合。除此之外，當樹脂組份為水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 與醯胺化合物 (C) 的反應產物時，該反應產物可以加至並混合至顏料與水性黏合劑生成的混合物，或者該反應產物可以事先加至並混合至顏料或水性黏合劑的淤漿然後再與剩餘的組份結合。

本發明的紙類塗覆組成物可以另含有其他組份例如分散劑、黏度／流動性改質劑、消泡劑、防腐劑、潤滑劑、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

緩水劑與著色劑即染料、顏料或類似物。

本發明的紙類塗覆組成物可藉習知的方法施用至紙上，這些習知的方法包括使用多種習知之塗覆機的方法，例如葉片塗覆機、空氣刀塗覆機、棒材塗覆機、尺寸壓縮塗覆機、開門滾輪塗覆機與鑄造塗覆機。其後，即將紙施以必要的乾燥步驟及視需要利用高度研光機或類似物施以研光步驟以對銅版紙實施加工。

依據本發明的水溶性樹脂可用於紙的塗覆，因其不含甲醛，所以當使用於紙的塗覆操作時不會產生甲醛並且亦不會自銅版紙產生甲醛。此外，使用此一水溶性樹脂製得的紙類塗覆組成物可賦予銅版紙多種改良的性質包括極佳的油墨接受性與防水性。除此之外，如果此一水溶性樹脂與特定的醃胺化合物結合使用則可製得更佳改良性質的銅版紙。

實例

本發明將利用實例作較為詳細的說明，這些實例不應視為對本發明之範疇所作的限制。在實例中，用於顯示含量或者用量的%與份數除了特別指明外均指重量基礎。黏度及pH係於25℃下量測。

合成例 1

將103.2克(1莫耳)的二伸乙基三胺與
73.1克(0.5莫耳)的己二酸加至備有溫度計、迴

五、發明說明(28)

流冷凝器與攪拌器的四頸瓶中，然後再將內容物加熱至內溫為 $140-160^{\circ}\text{C}$ 並持續5小時以遂行脫水醯胺化作用。其後，將內溫降低至 80°C 並將 96.1 克（ 1.6 莫耳）的脲加至彼。該混合物藉加入 63.6 克的水加以稀釋以將不揮發物的含量調整至 80% 然後再將內溫加至 $90-110^{\circ}\text{C}$ 並持續12小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40°C 並載入 44.4 克（ 0.2 莫耳）的間苯二酚二縮水甘油醚與 117 克的水並將內溫加至 70°C 並持續4小時以實施反應。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得 472.5 克濃度為 60% 、pH為 7.0 且黏度為 290 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例2

依據類似合成例1之方式實施脫水醯胺化反應與脫氨反應之後，即將內溫降低至 40°C 並載入 35.5 克（ 0.16 莫耳）的間苯二酚二縮水甘油醚與 111.5 克的水並將混合物加熱至內溫為 70°C 並持續4小時以實施反應。其後即將內溫維持在 70°C 並載入 3.7 克（ 0.04 莫耳）的表氯醇與 2.5 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70°C 並持續4小時以實施反應。反應結束之後，即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得 466.3 克濃度為 60% 、pH為 7.0 且黏度為 230 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(29)

合成例 3

將 82.5 克 (0.8 莫耳) 的二伸乙基三胺與 29.2 克 (0.2 莫耳) 的三伸乙基四胺加至類似合成例 1 使用的容器中，然後再加入 67 克的水。在將該混合物加熱至內溫為 80℃ 之後即載入 156.2 克 (2.6 莫耳) 的脲，該混合物並保持在內溫為 90 - 110℃ 下 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40℃ 並載入 9.3 克 (0.1 莫耳) 的表氯醇、43.3 克 (0.2 莫耳) 的新戊基二醇二縮水甘油醚與 117.1 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70℃ 並持續 4 小時以實施反應。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 485.4 克濃度為 60%、pH 為 7.1 且黏度為 180 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 4

將 146.2 克 (1 莫耳) 的三伸乙基四胺及 52.8 克 (0.4 莫耳) 的戊二酸加至類似合成例 1 使用的容器中並將內容物加熱至內溫為 140 - 160℃ 並持續 3 小時以遂行脫水鹽胺化反應。然後將內溫降低至 80℃ 並載入 144.2 克 (2.4 莫耳) 的脲。該混合物藉加入 82.2 克的水加以稀釋以將不揮發物的含量調整至 80% 然後再將內溫加至 90 - 110℃ 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 70℃ 並載入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

67.3克(0.4莫耳)的六伸甲基二異氰酸酯與154.6克的水並將該混合物加熱至內溫為70℃並持續8小時以實施反應。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得618.9克濃度為60%、pH為7.2且黏度為580cP之水溶性樹脂的水溶液。

合成例5

將113.6克(0.6莫耳)的四伸乙基五胺及12.0克(0.2莫耳)的脲加至類似合成例1中使用的容器中並將內容物加熱至內溫為90—150℃並持續5小時以遂行脫氨反應。然後將內溫降低至80℃並載入108.1克(1.8莫耳)的脲。該混合物藉加入56.7克的水加以稀釋以將不揮發物的含量調整至80%然後再將內溫加至90—110℃並持續12小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至70℃並載入72.0克(0.2莫耳)的季戊四醇四縮水甘油醚與159.9克的水並將該混合物加熱至內溫為70℃並持續8小時以實施反應。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得469.4克濃度為60%、pH為6.9且黏度為330cP之水溶性樹脂的水溶液。

合成例6

將65.6克(0.5莫耳)的亞胺基雙丙胺及5.0克(0.05莫耳)的環己胺加至類似合成例1使

五、發明說明(31)

用的容器中然後再將 14.8 克 (0.1 莫耳) 的酞酐加至彼。將內容物加熱至內溫為 150 - 170 °C 並持續 5 小時以遂行脫水醯胺化反應。然後將內溫降低至 80 °C 並載入 63.1 克 (1.05 莫耳) 的脲。該混合物藉加入 36.7 克的水加以稀釋以將不揮發物的含量調整至 80 % 然後再將內溫加至 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 2.8 克 (0.03 莫耳) 的表氯醇、41.8 克 (0.24 莫耳) 的乙二醇二縮水甘油醚與 78.9 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 301.3 克濃度為 60 %、pH 為 7.0 且黏度為 190 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 7

將 105.0 克 (0.8 莫耳) 的亞胺基雙丙胺、5.3 克 (0.04 莫耳) 的戊二酸及 46.8 克 (0.32 莫耳) 的己二酸加至類似合成例 1 使用的容器中然後將內容物加熱至內溫為 150 - 170 °C 並持續 5 小時以遂行脫水醯胺化反應。然後將內溫降低至 80 °C 並載入 61.3 克 (1.02 莫耳) 的脲。該混合物藉加入 51.4 克的水加以稀釋以將不揮發物的含量調整至 80 % 然後再將內溫加至 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 70 °C 並載入 2.0 克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

(0.02 莫耳) 的氧化環己烯與 75.5 克的水並將該混合物加熱至內溫為 80 - 90 °C 並持續 6 小時以實施反應。在內溫降低至 30 °C 後即載入 111.5 克 (0.64 莫耳) 的乙二醇二縮水甘油醚與 74.3 克的水，該混合物並加熱至內溫為 70 - 90 °C 並持續 4 小時以實施反應。反應完成之後，即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 531.1 克濃度為 60 %、pH 為 7.0 且黏度為 170 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 8

將 232.4 克 (1 莫耳) 的五伸乙基六胺及 73.1 克 (0.5 莫耳) 的己二酸加至備有溫度計、迴流冷凝器與攪拌器的四頸瓶中然後將內容物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以遂行脫水鹽胺化反應並將產生的水移除於系統之外。然後將內溫降低至 120 °C 並載入 6.8 克 (0.06 莫耳) 的一己內鹽胺然後再將該混合物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以遂行開環加成反應。繼而載入 264.3 克 (4.4 莫耳) 的脲與 139.6 克的水然後再將該混合物加熱至內溫為 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 27.8 克 (0.3 莫耳) 的表氯醇與 201.4 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。繼而利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 861.9 克濃度為 60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

%、pH 爲 7.0 且黏度爲 250 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 9

將 92.9 克 (0.4 莫耳) 的五伸乙基六胺及 43.8 克 (0.3 莫耳) 的己二酸加至類似合成例 8 使用的容器中。內溫保持在 140 - 160 °C 下並實施 5 小時的脫水鹽胺化反應產生的水並被移除於系統之外。然後將內溫降低至 120 °C 並載入 5.7 克 (0.05 莫耳) 的 - 己內鹽胺然後再將該混合物加熱至內溫爲 140 - 160 °C 並持續 5 小時以遂行開環加成反應。繼而載入 78.1 克 (1.3 莫耳) 的脲與 52.4 克的水然後再將該混合物加熱至內溫爲 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 27.8 克 (0.3 莫耳) 的表氯醇、44.4 克 (0.2 莫耳) 的間苯二酚二縮水甘油醚與 120.8 克的水並將該混合物加熱至內溫爲 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。繼而利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 452.4 克濃度爲 60 %、pH 爲 7.0 且黏度爲 760 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 10

將 139.4 克 (0.6 莫耳) 的五伸乙基六胺及 43.8 克 (0.3 莫耳) 的己二酸加至類似合成例 8 使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽³⁴⁾

用的容器中。內溫保持在 140 - 160 °C 下並實施 5 小時的脫水醃胺化反應產生的水並被移除於系統之外。然後將內溫降低至 120 °C 並載入 4.1 克 (0.036 莫耳) 的 - 己內醃胺然後再將該混合物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以遂行開環加成反應。繼而載入 144.2 克 (2.4 莫耳) 的脲與 80.2 克的水然後再將該混合物加熱至內溫為 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 66.7 克 (0.3 莫耳) 的間苯二酚二縮水甘油醚與 150.8 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。繼而利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 599.1 克濃度為 60 %、pH 為 7.0 且黏度為 340 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 11

將 75.7 克 (0.4 莫耳) 的四伸乙基五胺、9.9 克 (0.1 莫耳) 的環己胺及 41.5 克 (0.25 莫耳) 的異酞酸加至類似合成例 8 使用的容器中。內溫保持在 140 - 160 °C 下並實施 5 小時的脫水醃胺化反應產生的水並被移除於系統之外。然後將內溫降低至 80 °C 同時載入 5.7 克 (0.05 莫耳) 的 - 己內醃胺與 6 克 (0.1 莫耳) 的脲然後再將該混合物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以同時遂行開環加成反應與脫氨反應。繼而載入 66.1 克 (1.1 莫耳) 的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

脲與 49.0 克的水然後再將該混合物加熱至內溫為 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 26.1 克 (0.15 莫耳) 的乙二醇二縮水甘油醚與 84.3 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。繼而利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 355.3 克濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為 580 cP 之水溶性樹脂的水溶液。

合成例 12

將 117 克 (0.8 莫耳) 的三伸乙基四胺及 44.4 克 (0.3 莫耳) 的酞酐加至類似合成例 8 使用的容器中。內溫保持在 140 - 160 °C 下並實施 5 小時的脫水醯胺化反應產生的水並被移除於系統之外。然後將內溫降低至 120 °C 並載入 7.9 克 (0.04 莫耳) 的十二烷基內醯胺然後再將該混合物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以遂行開環加成反應。繼而載入 120.1 克 (2 莫耳) 的脲與 71 克的水然後再將該混合物加熱至內溫為 90 - 110 °C 並持續 12 小時以遂行脫氨反應。其後即將內溫降低至 40 °C 並載入 50.5 克 (0.3 莫耳) 的六伸甲基二異氰酸酯與 129.3 克的水並將該混合物加熱至內溫為 70 °C 並持續 4 小時以實施反應。繼而利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得 355.3 克濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為

五、發明說明(36)

490 c P 之水溶性樹脂的水溶液。

鹽胺化合物 (C) 的合成實例示於以下。

合成例 13

將 232 克 (2 莫耳) 的六伸甲基二胺加至備有溫度計、Liebig 冷凝器、滴液漏斗與攪拌器的四頸瓶中，內溫保持在 40 - 50 °C 下並在一小時內逐滴加入 150 克 (1.5 莫耳) 的甲基丙烯酸甲酯然後再將該混合物加熱至 60 - 70 °C 並持續一小時。繼而將內溫升高至 120 - 150 °C，反應並在該溫度下持續 5 小時而甲醇亦被蒸除。反應完成之後，即加入水而製得 477.1 克濃度為 70 % 且黏度為 74 c P 之鹽胺化合物的水溶液。

合成例 14

將 204 克 (2 莫耳) 的 N, N-三甲基-1, 3-丙烷二胺加至類似合成例 13 使用的容器中然後再載入 86 克 (1 莫耳) 的丙烯酸甲酯。內溫保持在 100 - 130 °C 下，並實施 5 小時的反應而甲醇亦被蒸除。反應完成之後，即加入水而製得 368.5 克濃度為 70 % 且黏度為 7.3 P 之鹽胺化合物的水溶液。

合成例 15

將 170.3 克 (1 莫耳) 的異佛爾酮二胺加至類似合成例 13 使用的容器中。系統內的溫度保持在 60 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

80℃下，並逐滴加入45.0克(0.5莫耳)之丙烯酸之80%水溶液，生成的混合物並在60-80℃下再保持一小時。然後將混合物加熱至內溫為140-160℃並持續5小時以遂行脫水鹽胺化反應。反應完成之後，即加入水而製得281.9克濃度為70%且黏度為54.3P之鹽胺化合物的水溶液。

合成例16

將198.36克(2莫耳)的環己胺加至類似合成例13使用的容器中。內溫保持在60-80℃下，並逐滴加入86.09克(1莫耳)的丙烯酸甲酯，生成的混合物並在60-80℃下保持一小時。然後將內溫保持在140-160℃下，反應於該溫度下實施5小時而甲醇亦被蒸除。反應完成之後，即加入水而製得360.6克濃度為70%之鹽胺組成物的懸浮液。

合成例17

將60.1克(1莫耳)的伸乙基二胺加至類似合成例13使用的容器中。系統內的溫度保持在60-80℃下，並逐滴加入45.0克(0.5莫耳)之丙烯酸的80%水溶液，生成的混合物在60-80℃下再保持一小時。然後將混合物加熱至內溫為140-160℃並持續5小時以實施反應，而水亦被蒸除。反應完成之後，即加入水而製得124.4克濃度為70%且黏度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

5 · 1 P 之鹽胺化合物的水溶液。

合成例 1 8

將 172 · 3 克 (1 莫耳) 的 1, 10 - 二胺基癸烷加至類似合成例 1 3 使用的容器中。內溫保持在 60 - 80 °C 下，並逐滴加入 45 · 0 克 (0 · 5 莫耳) 之丙烯酸之 80 % 水溶液，生成的混合物在 60 - 80 °C 下再保持一小時。然後將混合物加熱至內溫為 140 - 160 °C 並持續 5 小時以實施反應而水亦被蒸除。反應完成之後，即加入水而製得 284 · 7 克濃度為 70 % 且黏度為

50 · 5 P 之鹽胺化合物的水溶液。

除此之外，水溶性樹脂 (A) 或 (B) 與鹽胺化合物 (C) 之反應產物的合成例示於以下。

合成例 1 9

將 236 · 3 克濃度為約 60 % 且利用類似合成例 1 之方式 (但在 pH 調整之前) 製得的樹脂溶液加至備有溫度計、迴流冷凝器與攪拌器的四頸瓶中，然後再載入 21 · 6 克合成例 1 5 製得之鹽胺化合物的 70 % 水溶液與 3 · 6 克的水。內容物在 60 - 70 °C 下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60 %、pH 為 6 · 9 且黏度為 340 cP 之樹脂組份的水溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(39)

合成例 20

將 236.3 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 1 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液加至類似合成例 19 使用的容器中，然後再載入 21.6 克合成例 15 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液、6.4 克的表氯醇與 7.9 克的水。內容物在 60-70℃ 下反應 4 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為 400 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 21

將 185.7 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 4 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液加至類似合成例 19 使用的容器中，然後再載入 16.9 克合成例 17 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液及 2.7 克的水。內容物在 60-70℃ 下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 7.1 且黏度為 670 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 22

將 241 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 6 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液加至類似合成例 19 使用的容器中，然後再載入 22.0 克合成例 14 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液。內容物在 60-70℃

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(40)

下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為 240 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 23

將 170.5 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 8 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液、16.2 克合成例 15 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液與 2.8 克的水加至備有溫度計、迴流冷凝器與攪拌器的四頸瓶中。內容物在 60-70℃ 下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為 300 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 24

將 170.5 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 8 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液、36.5 克合成例 15 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液及 6.2 克的水加至類似合成例 23 使用的容器中。內容物在 60-70℃ 下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 6.9 且黏度為 340 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 25

將 170.5 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 8

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(41)

之方式(但在pH調整之前)製得的樹脂溶液、16.2克合成例15製得之醯胺化合物的70%水溶液、1.9克的表氯醇及4.1克的水加至類似合成例23使用的容器中。內容物在60-70℃下反應4小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得濃度為60%、pH為7.0且黏度為380cP之樹脂組份的水溶液。

合成例26

將192.5克濃度為約60%且利用類似合成例10之方式(但在pH調整之前)製得的樹脂溶液、18.3克合成例13製得之醯胺化合物的70%水溶液及3.0克的水加至類似合成例23使用的容器中。內容物在60-70℃下反應2小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得濃度為60%、pH為7.0且黏度為400cP之樹脂組份的水溶液。

合成例27

將144.4克濃度為約60%且利用類似合成例10之方式(但在pH調整之前)製得的樹脂溶液、13.8克合成例18製得之醯胺化合物的70%水溶液及2.1克的水加至類似合成例23使用的容器中。內容物在60-70℃下反應2小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的pH值及濃度而製得濃度為60%、pH為

五、發明說明(42)

7.0 且黏度為 410 cP 之樹脂組份的水溶液。

合成例 28

將 125.2 克濃度為約 60% 且利用類似合成例 12 之方式（但在 pH 調整之前）製得的樹脂溶液、11.9 克合成例 14 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液及 1.9 克的水加至類似合成例 23 使用的容器中。內容物在 60—70℃ 下反應 2 小時。其後即利用硫酸及水調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 為 7.0 且黏度為 540 cP 之樹脂組份的水溶液。

紙類塗覆組成物係利用於上述合成例中製得的化合物或樹脂製得並評估於以下的實例中，其中使用具有表 1 所示之組成的主色。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(43)

表 1：主色的組成

成份	產 物	比 率
顏 料	Ultrawhite 90 ^{*1}	70份
	Carbital 90 ^{*2}	30份
分 散 劑	Sumirez 樹脂 DS-10 ^{*3}	0.2份
含 水	SN-307 ^{*4}	12份
黏 合 劑	OJI ACE A ^{*5}	4份

(表 1 之註腳)

- *1 Ultrawhite 90: Engelhard Minerals, USA 製造的黏土
- *2 Carbital 90: Fujikaolin K.K. 製造的碳酸鈣
- *3 Sumirez 樹脂 DS-10: Sumitomo Chemical Co., Ltd製造的聚丙烯酸酯顏料分散劑
- *4 SN-307: Sumika ABS Latex K.K. 製造的苯乙烯-丁二烯膠乳
- *5 OJI ACE A: Oji National K.K. 製造之經過氧化的澱粉
- *6 比率: 固態重量的比率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(44)

應用例 1 - 1 2

將合成例 1 - 1 2 製得之水溶性樹脂的水溶液分別加至表 1 所示的主色，並且對該主色中每 1 0 0 份的顏料而言固體含量為 0 . 5 份。生成的組成物分別以水及 1 0 % 氫氧化鈉水溶液調整至總固體含量為 6 0 % 且 p H 值為約 9 而製得塗覆組成物。生成的塗覆組成物針對其物理性質作評估其結果並示於表 2 及表 3 中。

(1) p H :

使用玻璃電極氫離子濃度計 (Toa Dempa Kogyo K.K. 製造)，塗覆組成物在製成之後立即於 2 5 °C 下量測其 p H 值。

(2) 黏度 :

使用 B 型黏度計 (型號 BL, K.K. Tokyo Keiki 製造)，塗覆組成物在製成之後立即於 6 0 r p m 及 2 5 °C 下量測其黏度。

利用線材將塗覆組成物分別施用至基礎重量為 8 0 克 / 平方公分之高級紙張的一面且塗覆重量為 1 4 克 / 平方公分。塗覆完成之後立即將紙張置於 1 2 0 °C 的熱空氣中乾燥 3 0 秒，然後再於溫度為 2 0 °C 且相對濕度為 6 5 % 的濕氣條件下施以 1 6 小時的處理繼而在溫度為 6 0 °C 且線性壓力為 6 0 公斤 / 公分的條件下施以兩次的高度研光處理而製得銅版紙。依據下述的方法評估製得之銅版紙的防水性與油墨接受性。結果示於表 2 與表 3 中。

(3) 防水性 : Wetpick 法 (WP 法)

五、發明說明(45)

使用 RI 測試機 (AKARI Seisakusho 製造)，塗覆面在以供水滾輪濕潤之後施以印刷並以目視觀察來評估剝落的程度。評分系統與用於評估的標準如下：

防水性：(不佳) 1 - 5 (極佳)

(4) 油墨接受性：

(4 - 1) 方法 A

使用 RI 測試機，塗覆面在以供水滾輪濕潤之後施以印刷並以目視觀察來評估油墨接受性。評分系統與用於評估的標準如下：

油墨接受性：(不佳) 1 - 5 (極佳)

(4 - 2) 方法 B

使用 RI 測試機，紙面在油墨與水捏合的同時施以印刷並以目視觀察來評估油墨接受性。評分系統與用於評估的標準如下：

油墨接受性：(不佳) 1 - 5 (極佳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

表2

應用例1-7之試驗結果

應用例	1	2	3	4	5	6	7
樹脂之合成例的編號	1	2	3	4	5	6	7
塗覆組成物的性質							
pH	9.1	9.1	9.1	9.0	9.0	9.1	9.1
黏度(cP)	1330	1300	1280	1480	1350	1280	1270
銅版紙的性質							
防水性：WP法	3.1	3.0	2.7	2.6	2.8	2.3	2.4
油墨接受性：方法A	3.0	2.9	2.5	2.7	2.6	2.4	2.4
油墨接受性：方法B	3.1	3.1	2.4	2.8	2.6	2.5	2.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

表 3

應用例 8-12 之試驗結果

應用例	8	9	10	11	12
樹脂之合成例的編號	8	9	10	11	12
塗覆組成物的性質					
pH	9.0	9.1	9.0	9.0	9.0
黏度 (cP)	1320	1460	1350	1410	1390
銅版紙的性質					
防水性：WP法	2.9	3.1	3.0	2.8	2.6
油墨接受性：方法 A	2.8	2.6	3.0	2.5	2.4
油墨接受性：方法 B	2.7	2.6	3.0	2.5	2.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(48)

應用例 1 3

將合成例 1 製得之水溶性樹脂的 60% 水溶液與合成例 1 5 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液施以混合並使得轉換成固體含量之醯胺化合物的含量為 10% 繼而利用水及硫酸調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 值為 7.0 且黏度為 320 cP 之樹脂組份的水溶液。將該樹脂組份的水溶液加至具有表 1 所示之組成的主色中並使得樹脂組份之水溶液中的固體含量對該主色中每 100 份的顏料而言為 0.5 份。

應用例 1 4

將合成例 8 製得之水溶性樹脂的 60% 水溶液與合成例 1 3 製得之醯胺化合物的 70% 水溶液施以混合並使得轉換成固體含量之醯胺化合物的含量為 10% 繼而利用水及硫酸調整該混合物的 pH 值及濃度而製得濃度為 60%、pH 值為 7.0 且黏度為 280 cP 之樹脂組份的水溶液。將該樹脂組份的水溶液加至具有表 1 所示之組成的主色中並使得樹脂組份之水溶液中的固體含量對該主色中每 100 份的顏料而言為 0.5 份。

應用例 1 5 - 4 7

具有表 4 - 7 所示性質之樹脂組份的水溶液係利用類似應用例 1 3 之方式製得除了水溶性樹脂與醯胺化合物之種類與用量改為表 4 - 7 所示者。這些溶液以等同於應用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)

例 1 3 之比率加至主色。

在應用例 1 3 - 4 7 中製得的組成物依據類似應用例 1 - 1 2 之方式施以 pH 與總固體濃度的調整。將各個塗覆組成物施用至紙並且銅版紙依相同的方式施以測試。結果示於表 4 - 7。在表 4 - 7 中，醃胺化合物的量為各個醃胺化合物基於樹脂組份之水溶液中總固體的重量比率，該溶液為水溶性樹脂與醃胺化合物的混合物。該比率係利用以下的方程式計算：醃胺化合物的量 = 醃胺化合物的重量 ÷ (水溶性樹脂的重量 + 醃胺化合物的重量) × 100 (%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

表4

應用例13及15-22的試驗結果(使用水溶性樹脂與醯胺化合物的混合物)

應用例	13	15	16	17	18	19	20	21	22
水溶性樹脂之合成例	1	1	1	1	2	2	2	3	3
醯胺化合物之合成例的 編號	15	16	17	17	13	14	18	14	15
量	10%	10%	5%	20%	10%	10%	30%	5%	10%
樹脂組份之水溶液的 性質									
pH	7.0	7.0	7.1	6.9	7.0	7.0	7.0	7.0	7.1
黏度(cP)	320	320	300	340	270	240	320	190	200
塗覆組成物的性質									
pH	9.1	9.1	9.1	9.1	9.0	9.1	9.0	9.0	9.0
黏度(cP)	1350	1350	1340	1400	1320	1310	1420	1400	1290
銅版紙的性質									
防水性:WP法	4.5	4.0	3.4	3.8	4.1	3.5	4.3	2.9	3.2
油墨接受性:方法A	4.2	3.9	3.5	3.8	3.9	3.7	4.4	2.9	3.3
方法B	4.3	3.8	3.4	3.9	3.9	3.6	4.5	2.9	3.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

表5

應用例23-31的試驗結果(使用水溶性樹脂與醯胺化合物的混合物)

實用例	23	24	25	26	27	28	29	30	31
水溶性樹脂之合成例 的編號	4	4	4	5	5	6	6	7	7
醯胺化合物之合成例的 編號	13	15	16	14	16	17	18	13	17
量	10%	10%	20%	5%	10%	40%	10%	10%	10%
樹脂組份之水溶液的 性質									
pH	7.1	7.1	6.9	7.0	7.0	6.9	7.0	7.0	7.0
黏度(cP)	600	590	620	340	350	280	210	200	180
塗覆組成物的性質									
pH	9.1	9.0	9.1	9.1	9.0	9.0	9.1	9.1	9.0
黏度(cP)	1490	1480	1500	1460	1360	1440	1290	1290	1280
銅版紙的性質									
防水性：WP法	3.4	3.6	3.0	2.9	3.0	3.5	2.9	2.9	2.6
油墨接受性：方法A	3.2	3.5	3.4	2.7	2.9	3.6	2.8	2.7	2.7
方法B	3.3	3.6	3.5	2.8	3.0	3.4	3.0	2.7	2.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

表6

應用例14與32-39的試驗結果(使用水溶性樹脂與醯胺化合物的混合物)

實用例	14	32	33	34	35	36	37	38	39
水溶性樹脂之合成例 的編號	8	8	8	8	8	9	9	9	9
醯胺化合物之合成例 的編號	13	15	15	17	18	14	15	16	18
量	10%	10%	20%	10%	10%	5%	10%	5%	10%
樹脂組份之水溶液的 性質									
pH	7.0	7.0	6.9	7.0	7.0	6.9	7.0	6.9	6.9
黏度(cP)	280	270	340	250	270	730	780	750	780
塗覆組成物的性質									
pH	9.1	9.0	9.0	9.1	9.1	9.0	9.0	9.1	9.0
黏度(cP)	1330	1330	1350	1320	1330	1570	1470	1450	1470
銅版紙的性質									
防水性:WP法	4.0	4.1	4.2	3.9	4.1	3.7	4.2	3.7	4.2
油墨接受性:方法A	3.9	4.0	4.2	3.7	4.0	3.6	3.8	3.5	3.8
方法B	3.8	4.1	4.2	3.7	4.0	3.6	3.7	3.5	3.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (53)

表7

應用例40-47的試驗結果(使用水溶性樹脂與鹽胺化合物的混合物)

應用例	40	41	42	43	44	45	46	47
水溶性樹脂之合成例 的編號	10	10	10	11	11	12	12	12
鹽胺化合物之合成例 的編號	13	15	17	14	16	13	13	18
量	30%	5%	20%	40%	10%	5%	10%	20%
樹脂組份之水溶液的 性質								
pH	6.9	7.0	7.0	6.8	7.0	7.0	7.0	7.0
黏度(cP)	440	350	300	500	600	500	520	550
塗覆組成物的性質								
pH	9.0	9.0	9.0	9.1	9.0	9.0	9.0	9.0
黏度(cP)	1370	1350	1330	1710	1410	1390	1390	1400
銅版紙的性質								
防水性：WP法	4.4	4.0	4.3	4.0	3.9	3.6	3.9	4.2
油墨接受性：方法A	4.5	3.9	4.3	4.6	3.3	3.1	3.3	3.6
方法B	4.4	4.0	4.3	4.6	3.2	3.1	3.3	3.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (54)

應用例 4 8 - 5 1

將合成例 1 9 - 2 2 製得之水溶性樹脂的水溶液分別加至表 1 所示的主色中，使得該主色中每 1 0 0 份顏料的固體含量為 0 . 5 份。生成的組成物利用類似應用例 1 - 7 之方式施以固體濃度與 p H 的調整。將各個塗覆組成物施用至紙並以相同的方式對銅版紙實施測試。結果示於表 8 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (55)
表 8

應用例 48-51 的試驗結果

應用例	48	49	50	51
反應產物之合成例的 編號	19	20	21	22
塗覆組成物的性質				
pH	9.0	9.0	9.1	9.0
黏度 (cP)	1440	1510	1680	1390
銅版紙的性質				
防水性：WP法	4.4	4.5	3.0	2.8
油墨接受性：方法 A	4.2	4.4	3.1	2.8
方法 B	4.2	4.4	3.2	2.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

應用例 5 2 - 5 7

將合成例 2 3 - 2 8 製得之水溶性樹脂的水溶液分別加至示於表 1 中的主色，使得該主色中每 1 0 0 份顏料的固體含量為 0 . 5 份。生成的組成物利用類似應用例 8 - 1 2 之方式施以固體濃度與 p H 的調整。將各個塗覆組成物施用至紙並以相同的方式對銅版紙實施測試。結果示於表 9 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

表 9

應用例 52-57 的試驗結果

應用例	52	53	54	55	56	57
反應產物之合成例的 編號	23	24	25	26	27	28
塗覆組成物的性質						
pH	9.1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
黏度(cP)	1400	1480	1520	1440	1440	1660
銅版紙的性質						
防水性：WP法	4.2	4.3	4.3	4.3	4.4	3.9
油墨接受性：方法A	4.1	4.4	4.1	4.1	4.2	3.7
方法B	4.2	4.3	4.1	4.1	4.1	3.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

比較合成例 1

將 435 克 (3 莫耳的乙二醛) 的 40% 乙二醛水溶液加至備有溫度計、迴流冷凝器與攪拌器的四頸瓶中，並將內容物保持在 16℃ 下並攪拌之，然後再加入 60 克 (1 莫耳) 的脲。將該混合物於 1 小時或以上的時間內緩慢地加熱至 45℃。繼而將該混合物保持在該溫度下 4.5 小時，在確定 pH 值為恆定之後即將其冷卻至 20℃。然後再將 0.85 克氫氧化鈉的 50% 水溶液及 3.5 克的水加至該混合物而製得固體含量為 46.9% 且 pH 值為 6.9 之嵌段乙二醛樹脂的水溶液。

比較合成例 2

將 406 克 (2.8 莫耳的乙二醛) 的 40% 乙二醛水溶液加至類似比較合成例 1 使用的容器中，並將內容物保持在 15℃ 下並攪拌之，然後再加入 60 克 (1 莫耳) 的脲。將該混合物於 1 小時的時間內緩慢地加熱至 46℃。繼而將該混合物保持在該溫度下 4 小時，然後將其冷卻至 20℃。再將 4 克的氫氧化鈉 10% 水溶液加至該混合物而製得固體含量為 47.3% 且 pH 值為 6.0 之嵌段乙二醛樹脂的水溶液。

比較合成例 3

將 464 克 (3.2 莫耳的乙二醛) 的 40% 乙二醛水溶液加至類似比較合成例 1 使用的容器中，並將內容物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(59)

保持在 12°C 下並攪拌之，然後再加入 60 克（1 莫耳）的脲。將該混合物於 1 小時的時間內緩慢地加熱至 44°C 。繼而將該混合物保持在該溫度下 4 小時，然後將其冷卻至 20°C 。再將 4 克的氫氧化鈉 10% 水溶液加至該混合物而製得固體含量為 46.5% 且 pH 值為 6.0 之嵌段乙二醛樹脂的水溶液。

比較應用例 1 - 4

將比較合成例 1 - 3 製得之樹脂的水溶液分別加至表 1 所示的主色中，使得該主色中每 100 份顏料的固體含量為 0.5 份，並製得比較應用例 1 - 3 的組成物。對比較應用例 4 而言，表 1 所示的主色以原樣使用而不加入樹脂的水溶液。組成物利用類似應用例之方式施以固體濃度與 pH 的調整。將各個塗覆組成物施用至紙並以相同的方式對銅版紙實施測試。結果示於表 1.0。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明(60)

表 1 0

比較應用例 1 - 4 的結果

應用例	1	2	3	4
樹脂之比較合成例的 編號	1	2	3	-
塗覆組成物的性質				
pH	9.1	9.1	9.1	9.1
黏度(cP)	1550	1500	1590	1200
銅版紙的性質				
防水性：WP法	2.0	1.7	2.2	1.5
油墨接受性：方法 A	1.8	1.6	2.0	1.5
方法 B	1.7	1.7	2.0	1.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

水溶性樹脂及含有彼之供紙用的塗料組成物

將包含多元胺與脲化合物的至少兩員，或者包含多元胺、脲化合物、二元羧酸化合物與內醯胺的至少四員施以反應，繼而將反應產物與選自表鹵醇、 α ， γ -二鹵- β -代醇、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交連化合物施以反應可製得水溶性樹脂；該水溶性樹脂與顏料及水性黏合劑混合可作為紙類塗覆組成物；該紙類塗覆組成物不會產生甲醛並且可賦予銅版紙多種改良的性質包括極佳的油墨接受性與防水性。

英文發明摘要(發明之名稱：

WATER SOLUBLE RESINS AND PAPER COATING COMPOSITION CONTAINING SAME

ABSTRACT

A water soluble resin obtainable by reacting at least two members comprising a polyamine and a urea compound, or at least four members comprising a polyamine, a urea compound, a dibasic carboxylic acid compound and a lactam, followed by reacting the reaction product with a cross-linking compound selected from epihalohydrins, α , γ -dihalo- β -hydrins, glycidyl compounds and isocyanates; and the water soluble resin is useful for paper coating composition by being mixed with a pigment and an aqueous binder; and the paper coating composition does not generate formaldehyde and can give coated papers with various improved properties including excellent ink acceptability and water resistance.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件二： 第86104599號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國90年 2月修正

1. 一種水溶性樹脂，其特徵為該種樹脂係利用將選自伸烷基二胺與聚伸烷基多元胺的至少一種多元胺（a）與脲化合物（b）施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自分子中具有至少兩個縮水甘油基的縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物（c）施以反應而製得，其中該脲化合物（b）之用量為多元胺（a）中一級與二級胺基總莫耳量之0.3至1倍的範圍內，而交聯化合物（c）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為0.1至2莫耳的範圍內。

2. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中在多元胺（a）與脲化合物（b）的反應中加入二元羧酸化合物（d），且該二元羧酸化合物（d）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為1莫耳或以下。

3. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中另有脂環族化合物（e）加至反應中，該脂環族化合物（e）係選自包含具有至少一個經過活化之氫的脂環族胺與脂環族環氧化合物，且該脂環族化合物（e）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為1莫耳或以下。

4. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中另有選自鹵素環氧丙烷化合物與 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

455597

六、申請專利範圍

物的化合物 (f) 加至反應中，且該化合物 (f) 之用量為使其與該交聯化合物 (c) 之總量在基於 1 莫耳多元胺 (a) 為 0 . 1 至 2 莫耳範圍內。

5 . 一種水溶性樹脂 (B) ，其特徵為該種樹脂係利用將選自伸烷基二胺與聚伸烷基多元胺的至少一種多元胺 (g) 與脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 施以反應，繼而將該反應產物與選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (k) 施以反應而製得，其中該脲化合物 (h) 之用量為多元胺 (g) 中一級與二級胺基總莫耳量之 0 . 3 至 1 倍的範圍內，該二元羧酸化合物 (i) 之用量在基於 1 莫耳多元胺 (g) 為 0 . 1 至 1 莫耳的範圍內，該內醯胺 (j) 之用量在基於 1 莫耳多元胺 (g) 為 0 . 01 至 0 . 3 莫耳的範圍內，且該交聯化合物 (k) 之用量在基於 1 莫耳多元胺 (g) 為 0 . 1 至 2 莫耳的範圍內。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之水溶性樹脂，其中另有脂環族化合物 (l) 加至反應中，該脂環族化合物 (l) 係選自具有至少一個經過活化之氫的脂環族胺與脂環族環氧化合物，且該脂環族化合物 (l) 之用量在基於 1 莫耳多元胺 (g) 為 1 莫耳或以下。

7 . 一種水溶性樹脂，其特徵為該種樹脂係利用如申請專利範圍第 1 或 6 項之水溶性樹脂與一種醯胺化合物 (C) 的反應製得，而醯胺化合物 (C) 則可利用 α ， β -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

不飽和羧酸化合物 (x) 與具有一級或二級胺基之胺 (y) 的反應製得，其中該醯胺化合物 (C) 之用量在基於由樹脂與 (C) 反應所得反應產物之重量而言為 1 至 90 % 之重量。

8 . 一種包含如申請專利範圍第 1 或 6 項之水溶性樹脂與一種醯胺化合物 (C) 的組成物，其特徵為該醯胺化合物 (C) 可利用 α , β - 不飽和羧酸化合物 (x) 與具有一級或二級胺基之胺 (y) 的反應製得，其中該醯胺化合物 (C) 之用量在基於該水溶性樹脂與該醯胺化合物 (C) 之總重量而言為 1 至 90 % 重量。

9 . 一種供紙類用之塗覆組成物，其特徵為該組成物包含：

(I) 顏料

(II) 水性黏合劑，與

(III) 如申請專利範圍第 1 、 3 、 5 或 7 項中任一項之水溶性樹脂，或者如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中水性黏合劑 (II) 之量基於 100 份重之該顏料為 5 至

200 份重，且水溶性樹脂或組成物 (III) 之量在固態基礎下基於 100 份重之該顏料為 0 . 05 至 5 份重。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公 告 本

88.9.3 修正
年 月 日 充

申請日期	86 年 4 月 10 日
案 號	86104599
類 別	C08G 69/48, 71/02, D21H 19/00

A4
C4

455597

(以上各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	水溶性樹脂及含有彼之供紙用的塗料組成物
	英 文	Water soluble resins and paper coating composition containing same
二、發明人 創作人	姓 名	(1) 河村晃 (2) 谷河顯 (3) 長谷川俊之
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大阪府豐中市本町八-七-二〇
	住、居所	(2) 日本國大阪府豐中市曾根東町二-一〇-三-三二一 (3) 日本國奈良縣奈良市平松三丁目一九-一五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 香西昭夫

裝

訂

線

88.9.-3 修正
 年 月 日 充

455597

申請日期	86 年 4 月 10 日
案 號	86104599
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 佐藤園惠
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國大阪府箕面市桜個丘四-九-一七
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

本發明提供水溶性樹脂 (A)，該種樹脂的製法如下，即將至少一種選自伸烷二胺與多元胺的多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (c) 施以反應。

在用於製造水溶性樹脂 (A) 的反應中，除了該多元胺 (a)、脲 (b) 與交聯化合物 (c) 之外尚可加入二元羧酸化合物 (d)、選自具有至少一個經活化之氫之脂環族胺與脂環族環氧化合物的脂環族化合物 (e)、以及選自鹵素環氧丙烷化合物與 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物的化合物 (f)。

本發明亦提供水溶性樹脂 (B)，該種樹脂的製法如下，即將至少一種選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j) 施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (k) 施以反應。

在用於製造水溶性樹脂 (B) 的反應中，除了該多元胺 (g)、脲 (h)、二元羧酸化合物 (i)、內鹽胺 (j) 與交聯化合物 (k) 之外尚可加入其他的化合物，例如選自具有至少一個經活化之氫之脂環族胺與脂環族環氧化合物的脂環族化合物 (l)。

以此種方式製得的水溶性樹脂 (A) 與水溶性樹脂 (B) 可作為紙類塗覆組成物的成份，其可提供銅版紙良好的性質。因此，本發明另提供包含水溶性樹脂 (A) 或水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (4)

溶性樹脂 (B) 作為活性成份的紙類塗覆組成物。

對包含顏料及水性黏合劑的紙類塗覆組成物而言，水溶性樹脂 (A) 及水溶性樹脂 (B) 特別具有效用。因此，本發明再提供包含 (I) 顏料、(I I) 水性黏合劑、及 (I I I) 水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 的紙類塗覆組成物。

水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 可以先和其他的樹脂生成混合物或者反應產物然後再用於紙類塗覆組成物。其他樹脂的實例包括藉 α ， γ - 不飽和羧酸化合物 (x) 與具有一或二級胺基之胺 (y) 的反應製得的鹽胺化合物 (C)。

發明詳述

如上所述，水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將至少兩員其包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以反應，然後再將由是製得的反應產物與選自縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (c) 施以反應。而水溶性樹脂 (B) 則可利用以下的方法製得，即先將至少四員其包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內鹽胺 (j) 施以反應，然後再將由是製得的反應產物與選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物 (k) 施以反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (8)

基內醯胺最好以內醯胺 (j) 使用。內醯胺 (j) 的用量一般在基於 1 莫耳多元胺 (g) 之 0.01 至 0.3 莫耳的範圍內，並以位於 0.03 至 0.2 莫耳的範圍內為較佳。

在包含多元胺 (a) 的至少兩員與脲化合物 (b) 反應之後，反應產物再與交聯化合物 (c) 反應而製得水溶性樹脂 (A)。在包含選自伸烷二胺與聚伸烷基多元胺的多元胺 (g)、脲化合物 (h)、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 的至少四員被施以反應之後，反應產物再與交聯化合物 (k) 反應而製得水溶性樹脂 (B)。

交聯化合物 (c) 係選自縮水甘油基化合物與異氰酸酯。交聯化合物 (k) 係選自鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物與異氰酸酯。

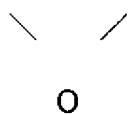
在交聯化合物 (c) 中，縮水甘油基化合物每分子具有至少兩個縮水甘油基。在交聯化合物 (k) 中，縮水甘油基化合物每分子通常具有至少兩個縮水甘油基。作為交聯化合物 (c) 與交聯化合物 (k) 的縮水甘油基化合物其特定實例包括伸烷二醇二縮水甘油醚例如乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚與新戊二醇二縮水甘油醚；聚氧代伸烷二醇二縮水甘油醚例如聚乙二醇二縮水甘油醚與聚丙二醇二縮水甘油醚；芳族二縮水甘油醚例如間苯二酚二縮水甘油醚與雙酚 A 二縮水甘油醚；三羥甲基丙烷二縮水甘油醚；三羥甲基丙烷三縮水甘油醚；山梨糖醇二縮水甘油醚；山梨糖醇三縮水甘油醚；山梨糖醇四縮水甘油

五、發明說明 (9)

醚：山梨糖醇五縮水甘油醚；山梨糖醇六縮水甘油醚；季戊四醇二縮水甘油醚；季戊四醇三縮水甘油醚；與季戊四醇四縮水甘油醚。

在交聯化合物 (c) 與交聯化合物 (k) 中，異氰酸酯每分子通常具有至少兩個異氰酸根絡。異氰酸酯的特定實例包括脂環族異氰酸酯例如異佛爾酮二異氰酸酯、3 - (2 - 異氰酸根絡環己基) 丙基異氰酸酯、雙 (異氰酸根絡甲基) 環己烷、異亞丙基雙 (環己基異氰酸酯)、反式環己烷 - 1, 4 - 二異氰酸酯與二環庚烷三異氰酸酯；脂族異氰酸酯例如六伸甲基二異氰酸酯、三甲基己烷 - 1, 6 - 二異氰酸酯與 2, 6 - 二異氰酸根絡己酸甲酯 (亦稱為賴胺酸二異氰酸酯)；以及芳族異氰酸酯例如伸甲苯基二異氰酸酯、三苯甲烷三異氰酸酯、參 (異氰酸根絡苯基) 硫代磷酸鹽、伸苯基二異氰酸酯、二茴香胺二異氰酸酯與二苯醚二異氰酸酯。

在交聯化合物 (k) 中或者在視需要使用於水溶性樹脂 (A) 之製造的化合物 (f) 中，鹵素環氧丙烷化合物通常藉以下的通式表示：



其中 X 為鹵原子且 W 為 1、2 或 3。鹵素環氧丙烷化合物

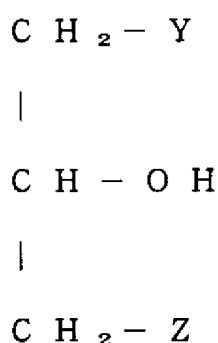
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(10)

的較佳實例包括表氯醇及表溴醇。這些鹵素環氧丙烷化合物可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。

在交聯化合物(k)中或者在視需要使用於水溶性樹脂(A)之製造的化合物(f)中， α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物通常藉以下的通式表示：



其中Y及Z，可以相同或者相異，為鹵原子。 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物的實例包括1，3-二氯-2-丙醇。

交聯化合物(c)與交聯化合物(k)亦可以單獨使用或者以兩或多者之組合物的形態使用。屬於鹵素環氧丙烷化合物、 α ， γ -二鹵- β -丙醇化合物、縮水甘油基化合物與異氰酸酯中不同群組的兩種或多種交聯化合物亦可組合使用。交聯化合物(c)的用量一般在基於1莫耳多元胺(g)之0.1-2莫耳的範圍內，並以位於0.2-1莫耳的範圍內為較佳。交聯化合物(k)的用量一般在基於1莫耳多元胺(g)之0.1-2莫耳的範圍內，並以位於0.2-1莫耳的範圍內為較佳。

在視需要使用於水溶性樹脂(A)之製造的脂環族化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (13)

0 . 5 莫耳或以下為較佳。

在水溶性樹脂 (A) 的製造中，視需要使用之二元羧酸化合物 (d) 通常使用於多元胺 (a) 與脲化合物 (d) 的反應中。脂環族化合物 (e) 可以使用於多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的反應中及 / 或與交聯化合物 (c) 的反應中。除此之外，化合物 (f) 通常使用於與交聯化合物 (c) 的反應中。

較佳的水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 施以縮合，繼而將反應產物與交聯化合物 (c) 施以反應。如有需要，脂環族化合物 (e) 可於視需要使用的反應步驟中加至反應。

在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應中，脲化合物 (b) 可以一次載入 (單一步驟的方式)，或者脲化合物 (b) 可先載入一部份並與多元胺 (a) 反應，繼而將剩餘的脲化合物 (b) 加入以實施進一步的脫氨作用 (兩步驟的方式)。當脲化合物 (b) 係一次載入時，該反應是在溫度約為 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ (以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的條件下實施約 $1 - 15$ 小時，同時產生的氨被移出系統之外。當多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的反應是依據上述的兩步驟方式實施時，第一及第二反應步驟均是在溫度約為 $80 - 180^{\circ}\text{C}$ (以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的條件下實施，同時產生的氨被移出系統之外。兩步驟方式中的反應期以第一步驟為約 $1 - 6$ 小時且第二步驟為約 $1 - 15$ 小時為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

由是製得的產物接著和交聯化合物 (c) 反應。與交聯化合物 (c) 的反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 50 - 100 °C (以 70 - 90 °C 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以 3 - 8 小時為較佳) 。當使用兩種或多種交聯化合物 (c) 時，其可能同時或者各別反應。當化合物 (c) 為各別反應時，最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (e) 被加至反應時，則脂環族化合物 (e) 的反應可於任一步驟實施。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應期間加入而使得三者同時反應。此外，脂環族化合物 (e) 亦可在多元胺 (a) 與脲化合物 (b) 的縮合反應結束之後及與交聯化合物 (c) 的反應開始之前加入。再者，脂環族化合物 (e) 亦可在交聯化合物 (c) 與多元胺 (a) 及脲化合物 (b) 之縮合物反應的期間加入。當脂環族化合物 (e) 為脂環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (b) 反應以實施脫氨作用並且反應產物接著可與多元胺 (a) 及剩餘的脲化合物 (b) 進一步地反應。脲化合物 (b) 與脂環族胺的脫氨縮合反應是在溫度約為 80 - 180 °C (以 90 - 160 °C 為較佳) 的條件下實施約 1 - 15 小時，同時產生的氨被移出系統之外。

另一種較佳的水溶性樹脂 (A) 可以利用以下的方法製得，即先將多元胺 (a) 、脲化合物 (b) 與二元羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (16)

溫度並以 $90 - 160^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的氨亦被移除於系統之外。如果多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 是同時反應，則該反應通常是在約 $80 - 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 2 - 15 小時，溫度並以 $90 - 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳，同時產生的水或醇與氨亦被移除於系統之外。

多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 的反應可製得聚醯胺基聚脲，該反應產物並在其後與交聯化合物 (c) 反應。與交聯化合物 (c) 的反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 $50 - 100^{\circ}\text{C}$ (以 $70 - 90^{\circ}\text{C}$ 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以 3 - 8 小時為較佳)。當使用兩或多種交聯化合物 (c) 時，其可同時或者個別反應。當化合物為個別反應時，則最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (e) 被加至反應時，其可在任一步驟反應。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在三員：多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 之縮合反應的任一步驟中加入，並與其反應。此外，脂環族化合物 (e) 亦可在多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 之縮合反應製得的聚醯胺基聚脲生成之後及其與交聯化合物 (c) 反應之前加入。另外，脂環族化合物 (e) 亦可在聚醯胺基聚脲與交聯化合物 (c) 反應的期間加入。當脂環族化合物 (e) 為脂

五、發明說明 (17)

環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (b) 進行縮合反應並且生成的反應產物可與多元胺 (a)、剩餘的脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (d) 反應。另外，當脂環族化合物 (e) 為脂環族環氧化物時，脂環族環氧化物可先與多元胺 (a) 進行加成反應，並且生成的反應產物可與二元羧酸化合物 (d) 及進一步地與脲化合物 (b) 反應。多元胺 (a) 與脂環族環氧化物的加成反應通常是在約 $50 - 100^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 $1 - 10$ 小時，溫度並以 $70 - 90^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

當化合物 (f) 使用於上述的任何反應中時，部份的交聯化合物 (c) 可被化合物 (f) 所替代並且兩者的總量可在用於交聯化合物 (c) 的上述範圍內，即基於 1 莫耳多元胺 (a) 其在 $0.1 - 2$ 莫耳的範圍內，並以位於 $0.2 - 1$ 莫耳的範圍內為較佳。在以上的任何反應中，與化合物 (f) 的反應通常是在多元胺 (a)、脲化合物 (b) 與二元羧酸化合物 (當使用時) 的反應完成之後方予實施。化合物 (f) 的反應可在交聯化合物 (c) 的反應之前即予實施，或者與交聯化合物 (c) 的反應同時進行，或者在交聯化合物 (c) 的反應完成之後方予實施。與化合物 (f) 的反應通常是在固體濃度為約 $10 - 80$ 重量 % 且處於弱酸至鹼性條件下 (最好為 $\text{pH } 5$ 或以上，並以位於 $7 - 12$ 的 pH 範圍內為較佳) 的水溶液中及約 $30 - 80^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施約 $1 - 10$ 小時。

在水溶性樹脂 (B) 的製造中，多元胺 (g)、脲化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (20)

i) 與內醯胺 (j) 的反應可製得聚醯胺基聚脲，其後該反應產物再與交聯化合物 (k) 反應。當鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物係作為交聯化合物 (k) 時，交聯反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 且處於中性或鹼性條件下 (例如，pH 7 或以上，並以 pH 8 - 12 為較佳) 的水溶液中及約 30 - 90 °C 的溫度下實施約 1 - 10 小時。當縮水甘油基化合物或者異氰酸酯係為交聯化合物 (k) 時，交聯反應通常是在反應物濃度為約 10 - 80 重量 % 的水溶液中及約 30 - 100 °C (以約 40 - 90 °C 為較佳) 的溫度下實施約 1 - 10 小時 (以約 3 - 8 小時為較佳) 。當使用兩或多種交聯化合物 (c) 時，其可同時或者個別反應。當化合物為個別反應時，則最好各個反應均是在上述的條件下實施。

當視需要使用的脂環族化合物 (l) 被加至反應時，其可在任一步驟反應。舉例而言，脂環族化合物 (e) 可在四員：多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 之縮合反應的任一步驟中加入，並與其反應。此外，脂環族化合物 (l) 亦可在多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與內醯胺 (j) 之縮合反應製得的聚醯胺基聚脲生成之後及其與交聯化合物 (k) 反應之前加入。另外，脂環族化合物 (l) 亦可在聚醯胺基聚脲與交聯化合物 (k) 反應的期間加入。當脂環族化合物 (l) 為脂環族胺時，脂環族胺可與一部份的脲化合物 (h) 進行縮合反應並且生成的反應產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(23)

當醯胺化合物 (C) 為水溶性樹脂 (A) 或者為水溶性樹脂 (B) 轉化為反應產物時，該反應通常是在約 20 - 100 °C 的溫度下實施約 1 - 10 小時。

當選自鹵素環氧丙烷化合物及 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物的化合物 (f) 係用於水溶性樹脂 (A) 的製造中且水溶性樹脂 (A) 為醯胺化合物 (C) 轉化為反應產物時，化合物 (f) 與水溶性樹脂 (A) 的反應可在水溶性樹脂 (A) 與醯胺化合物 (C) 的反應結束之前即終止。此外，當實施醯胺化合物 (C) 與水溶性樹脂 (A) 的反應時，所有的或者一部份的化合物 (f) 與水溶性樹脂 (A) 的反應亦可同時進行。亦即，具有化合物 (f) 作為組份的水溶性樹脂 (A) 可在水溶性樹脂 (A) 與醯胺化合物 (C) 的反應系統內生成。在此一情況中，反應至少可在多元胺 (a) 、脲化合物 (b) 與不具化合物 (f) 或者僅具其必須量之一部份的交聯化合物 (c) 間實施，然後該反應可在供以醯胺化合物 (C) 與剩餘之化合物 (f) 的反應系統持續進行。

當鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物係作為水溶性樹脂 (B) 之製造中的交聯化合物 (k) 且水溶性樹脂 (B) 為醯胺化合物 (C) 轉化為反應產物時，鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物與水溶性樹脂 (B) 的反應可在水溶性樹脂 (B) 與醯胺化合物 (C) 的反應結束之前即終止。此外，當實施醯胺化合物 (C) 與水溶性樹脂 (B) 的反應時，所有的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (24)

或者一部份的鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物與水溶性樹脂 (B) 的反應亦可同時進行。亦即, 水溶性樹脂 (B) 可在具有醯胺化合物 (C) 的反應系統內生成。在此一情況中, 反應至少可在多元胺 (g) 、脲化合物 (h) 、二元羧酸化合物 (i) 與不具鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物或者僅具其必須量之一部份的內醯胺 (j) 間實施, 然後該反應可在供以醯胺化合物 (C) 與剩餘之鹵素環氧丙烷化合物或 α , γ - 二鹵 - β - 丙醇化合物的反應系統持續進行。

水溶性樹脂 (A) 或水溶性樹脂 (B) 通常會和顏料及水性黏合劑混合以製得紙類塗覆組成物。作為紙類塗覆組成物之組份的顏料可以是習用於一般紙類塗覆者。顏料的實例包括白色無機顏料及白色有機顏料。白色無機顏料的實例包括高嶺土、滑石、碳酸鈣 (重質或輕質) 、氫氧化鋁、緞光白與氧化鈦。白色有機顏料的實例包括聚苯乙烯、蜜胺 - 甲醛樹脂與脲 - 甲醛樹脂。這些顏料可單獨使用或者其可以兩或多者之混合物的形態使用。除此之外, 染料亦可單獨使用或者與以上的顏料一起使用。

水性黏合劑可以是習用於一般紙類塗覆者。水性黏合劑的實例包括水溶性黏合劑與水性乳化黏合劑。水溶性黏合劑的實例包括未經改質與經過改質的澱粉例如經過氧化的澱粉與澱粉磷酸鹽、聚乙烯醇、水溶性蛋白質例如酪朊與明膠以及經過改質的纖維素例如羧甲基纖維素。水性乳化黏合劑的實例包括苯乙烯 - 丁二烯樹脂、乙酸乙烯酯樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

水溶性樹脂及含有彼之供紙用的塗料組成物

將包含多元胺與脲化合物的至少兩員，或者包含多元胺、脲化合物、二元羧酸化合物與內醯胺的至少四員施以反應，繼而將反應產物與選自表鹵醇、 α ， γ -二鹵- β -代醇、縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交連化合物施以反應可製得水溶性樹脂；該水溶性樹脂與顏料及水性黏合劑混合可作為紙類塗覆組成物；該紙類塗覆組成物不會產生甲醛並且可賦予銅版紙多種改良的性質包括極佳的油墨接受性與防水性。

英文發明摘要(發明之名稱： WATER SOLUBLE RESINS AND PAPER COATING COMPOSITION CONTAINING SAME)

ABSTRACT

A water soluble resin obtainable by reacting at least two members comprising a polyamine and a urea compound, or at least four members comprising a polyamine, a urea compound, a dibasic carboxylic acid compound and a lactam, followed by reacting the reaction product with a cross-linking compound selected from epihalohydrins, α , γ -dihalo- β -hydrins, glycidyl compounds and isocyanates; and the water soluble resin is useful for paper coating composition by being mixed with a pigment and an aqueous binder; and the paper coating composition does not generate formaldehyde and can give coated papers with various improved properties including excellent ink acceptability and water resistance.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件二： 第86104599號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國90年 2月修正

1. 一種水溶性樹脂，其特徵為該種樹脂係利用將選自伸烷基二胺與聚伸烷基多元胺的至少一種多元胺（a）與脲化合物（b）施以反應，繼而將由是製得的反應產物與選自分子中具有至少兩個縮水甘油基的縮水甘油基化合物及異氰酸酯的交聯化合物（c）施以反應而製得，其中該脲化合物（b）之用量為多元胺（a）中一級與二級胺基總莫耳量之0.3至1倍的範圍內，而交聯化合物（c）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為0.1至2莫耳的範圍內。

2. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中在多元胺（a）與脲化合物（b）的反應中加入二元羧酸化合物（d），且該二元羧酸化合物（d）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為1莫耳或以下。

3. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中另有脂環族化合物（e）加至反應中，該脂環族化合物（e）係選自包含具有至少一個經過活化之氫的脂環族胺與脂環族環氧化合物，且該脂環族化合物（e）之用量在基於1莫耳多元胺（a）為1莫耳或以下。

4. 如申請專利範圍第1項之水溶性樹脂，其中另有選自鹵素環氧丙烷化合物與 α ， γ -二鹵- β -丙醇化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂