



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I441877 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：098110311

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51) Int. Cl. : C09D177/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/03/27 美國 12/056,304

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

(72) 發明人：安柏斯 羅諾德 R AMBROSE, RONALD R. (US)；契斯 安東尼 M CHASSER, ANTHONY M. (US)；福瑞 瑪莉 安 M FUHRY, MARY ANN M. (US)；麥考林 葛列高里 J MCCOLLUM, GREGORY J. (US)；周宏英 ZHOU, HONGYING (CN)；史基溫德曼 伊瑞納 G SCHWENDEMAN, IRINA G. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 2004/0053056A1

US 2007/0020463A1

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

經水基性 2 K 塗料組合物塗覆之基材及製品物件

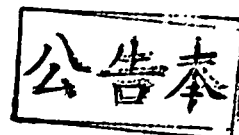
SUBSTRATES AND ARTICLES OF MANUFACTURE COATED WITH A WATERBORNE 2K COATING COMPOSITION

(57) 摘要

本發明揭示至少部分地經水基性塗料組合物塗覆之可壓縮基材，該水基性塗料組合物包括至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂及能夠與該成膜樹脂反應形成交聯膜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑。本發明亦揭示具有至少兩個至少部分地經此一塗料塗覆之不同撓性基材之製品物件。

A compressible substrate coated at least in part with a waterborne coating composition comprising at least one base neutralized active hydrogen containing film-forming resin and a water dispersible carbodiimide crosslinker capable of reacting with the film-forming resin to form a crosslinked film is disclosed. An article of manufacture having at least two different flexible substrates coated at least in part with such a coating is also disclosed.

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110311

※申請日：98.3.27

※IPC 分類：

COPD 177/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經水基性2K塗料組合物塗覆之基材及製品物件

SUBSTRATES AND ARTICLES OF MANUFACTURE COATED WITH
A WATERBORNE 2K COATING COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明揭示至少部分地經水基性塗料組合物塗覆之可壓縮基材，該水基性塗料組合物包括至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂及能夠與該成膜樹脂反應形成交聯膜之水分散性碳化二亞胺交聯劑。本發明亦揭示具有至少兩個至少部分地經此一塗料塗覆之不同撓性基材之製品物件。

三、英文發明摘要：

A compressible substrate coated at least in part with a waterborne coating composition comprising at least one base neutralized active hydrogen containing film-forming resin and a water dispersible carbodiimide crosslinker capable of reacting with the film-forming resin to form a crosslinked film is disclosed. An article of manufacture having at least two different flexible substrates coated at least in part with such a coating is also disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於至少部分地經具有碳化二亞胺交聯劑之鹼中和之水基性塗料組合物塗覆的基材及製品物件。

【先前技術】

許多基材(例如，紡織品、熱塑性胺基甲酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯發泡體及皮革)具有較大撓性量。通常期望使用塗料來塗覆該等基材以改善其外觀、防水性、耐化學性、耐劃痕性、抗紫外性及/或耐久性。亦可期望塗覆或另外「裝飾」該等基材以提供改善之外觀、施加圖案、及諸如此類。可改善該等性質之許多塗料係適用於剛性基材之剛性塗料。當將諸如丙烯酸系塗料等剛性塗料施加至撓性基材上時，塗料在基材發生彎曲時通常發生折裂且自基材剝離。因此，期望適用於撓性基材中之撓性塗料。

另外，通常將一或多種撓性基材作為各種組件組合於製品物件中。通常期望在該等各種組件中保持顏色一致性。然而，若組件係由不同類型材料組成，則在組裝組件時可難以向物件提供一致的視覺外觀。

舉例而言，諸如運動鞋等鞋子通常包括不同類型之材料，包含天然皮革、合成皮革、乙烯基化合物、織物、發泡體及/或橡膠。通常，將不同塗料組合物施加至各類基材材料上。舉例而言，可將一類塗料施加至鞋子之天然皮革上部組件中，且將另一類塗料施加至鞋子之合成皮革上部組件中。另外，通常將顏料納入該等鞋子之發泡體鞋底

夾層中以向鞋底夾層賦予顏色及/或用以提供鞋子上部組件與鞋底夾層間之一致性及/或顏色協調性。此多種專門塗料及顏料之使用可產生相對複雜且昂貴之製造方法、庫存問題且亦可使得需要使不同塗料「顏色匹配」。

顏色匹配係用以使多於一種塗料之視覺特性「匹配」以便兩種或更多種塗料可產生相同或基本相同外觀之方法。在(例如)使用兩種不同塗料塗覆相同製品物件上之兩種不同基材時可能期望顏色匹配。在試圖識別與先前經塗覆物件或組件相匹配之塗料時亦可能期望顏色匹配。舉例而言，汽車車身修理廠通常使用所選擇之與原始汽車車身塗料顏色匹配之塗料組合物來油漆汽車車身之維修部分；該等顏色匹配塗料通常具有與原始塗料不同之組合物，且可包括顯著不同類型之塗料，例如空氣固化塗料與熱固化塗料。

儘管顏色匹配組件在某些角度及照明條件下可具有基本相同之外觀，但在觀察角度變化時、在光源之光譜分佈變化時及/或當塗料陳化時其可能並不維持相同外觀。舉例而言，一些顏色匹配組件在日光條件下可具有相同外觀，但在螢光及/或白熾照明下可能並不匹配。當顏色匹配取決於照明或觀察條件時，匹配係稱作有條件的或「條件性的」。

業內期望提供能夠塗覆製品物件之各種不同類型基材且可消除實施顏色匹配之需要的塗料組合物。

【發明內容】

本發明係關於至少部分地經水基性塗料組合物塗覆之可壓縮基材，該水基性塗料組合物包括：a)至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂；及b)能夠與成膜樹脂反應形成交聯膜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑。

本發明進一步係關於製品物件，其包括：a)包括第一撓性材料之第一基材；及b)包括與第一撓性材料不同之第二撓性材料之第二基材，其中至少一部分第一基材與至少一部分第二基材經水基性塗料組合物所塗覆，該水基性塗料組合物包括：i)至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂；及ii)能夠與成膜樹脂反應形成交聯膜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑。

【實施方式】

本發明係關於至少部分地經水基性塗料組合物塗覆之可壓縮基材。本發明所用之水基性塗料組合物包括至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂。「鹼中和」及類似術語表示使用鹼來中和含活性氫之成膜樹脂之至少一部分。適宜鹼包含胺及無機鹼(例如，氫氧化鋰及氫氧化鉀)。適宜胺包含氫及任何一級、二級及三級胺。三級胺尤其適宜。

鹼可以中和含活性氫之成膜樹脂所需之量存在於水基性塗料組合物中且介於60-170%之間。100%中和意味著鹼與酸之莫耳比率為1:1，且70%中和意味著鹼與酸之莫耳比率為7:10。

「含活性氫」及類似術語表示成膜樹脂具有能夠與碳化二亞胺基團反應之基團，例如，羧基、醇羥基、酚羥基、

及/或硫醇。適宜含活性氫之成膜樹脂包含聚酯、聚胺基甲酸酯、(甲基)丙烯酸系聚合物、聚醯胺、聚碳酸酯及/或聚醚。可使用未反應之羧酸基團來製備用作本發明中成膜樹脂之聚合物以賦予酸官能團。

適宜之(甲基)丙烯酸系聚合物包含含有羧酸基團及含硫及磷之酸基團的共聚物。該等(甲基)丙烯酸系聚合物及其製備方法在業內已眾所周知。舉例而言，該等(甲基)丙烯酸系聚合物可自酸單體及一或多種(甲基)丙烯酸之烷基酯合成。適宜酸單體包含：(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸、巴豆酸、衣康酸、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、(甲基)丙烯醯胺基甲基膦酸、及2-(甲基)丙烯酸磷酸乙酯。該等酸基團之存在可在鹼中和化合物存在下促進將丙烯酸系聚合物分散於水中。亦可使用馬來酸、富馬酸、及衣康酸之單烷基酯來合成丙烯酸系聚合物。彼等熟習此項技術者應理解且習知，(甲基)丙烯酸包含丙烯酸及相應之甲基丙烯酸二者；對於具有前綴「(甲基)」之其他化合物同樣如此。

適宜之(甲基)丙烯酸烷基酯包含在烷基中含有1至30個碳原子(例如，在烷基中含有4至18個碳原子)之脂族或環脂族烷基酯。(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2-乙基己基酯、及(甲基)丙烯酸羥乙基酯皆係適宜之(甲基)丙烯酸烷基酯的實例。

適宜之(甲基)丙烯酸系聚合物另外包含自一種上述單體及一或多種以下可聚合乙烯系不飽和單體合成之共聚物：

乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯及乙烯基甲苯); 腈類(例如(甲基)丙烯腈); 醯胺類(例如(甲基)丙烯醯胺); 乙烯基及亞乙烯基鹵化物(例如氯乙烯及偏二氯乙烯)及乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)。

可用作本發明中成膜樹脂之聚酯及醇酸樹脂及其製備方法在業內已眾所周知。舉例而言, 聚酯可經由縮合多元醇與多元羧酸來製得。適宜之多元醇包含乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷及異戊四醇。適宜之多元羧酸包含琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、馬來酸、富馬酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸及偏苯三酸。

如業內所眾所周知, 聚酯及醇酸樹脂亦可自含硫及/或磷之酸形成。適宜含硫及磷之酸包含2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、及5-磺基間苯二甲酸。

可用於本發明之成膜樹脂中之聚胺基甲酸酯及其製備方法在業內已眾所周知。舉例而言, 聚胺基甲酸酯可藉由以下方法製得: 使聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇或丙烯酸系多元醇與聚異氰酸酯及酸官能化多元醇反應以使OH/NCO比率大於1:1, 使用胺進行中和然後將其分散於水中。另外, 聚胺基甲酸酯亦可藉由以下方法製得: 使該多元醇、異氰酸酯及酸官能化多元醇與異氰酸酯反應以使OH/NCO當量比率小於1:1, 將預聚物分散於含有異氰酸酯鏈延伸劑及中和胺之水中。以此方式製得之聚胺基甲酸酯通常因其固有撓性而係較佳的。適宜之聚異氰酸酯包含

脂族聚異氰酸酯、芳族聚異氰酸酯及其混合物。

本發明中所用之含活性氫之成膜樹脂可具有大於1,000之重量平均分子量及大於500之數目平均分子量，二者皆可使用聚苯乙烯標準品藉由凝膠滲透層析法來測定。本發明所用之含活性氫之成膜樹脂之酸值可介於5 mg KOH/g至738 mg KOH/g之間，例如10 mg KOH/g至200 mg KOH/g，或10 mg KOH/g至45 mg KOH/g或任一該等範圍內之數值之任一其他組合。

含活性氫之成膜樹脂在水基性塗料組合物中之存在量可介於10-100重量%(例如45-85重量%)之間，其中重量%係自含活性氫之成膜樹脂中之樹脂固體與組合物之總樹脂固體之比率來確定。

本發明中所用之水基性塗料組合物亦包括水可分散性碳化二亞胺交聯劑。「水可分散性」及類似術語在與碳化二亞胺組合使用時係指溶解或分散於水相中之碳化二亞胺。為使用本發明之某些碳化二亞胺，可能需要修飾該等碳化二亞胺以使其具有水可分散性。用於修飾碳化二亞胺以使其具有水可分散性之技術在業內已眾所周知。

適宜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑包含具有以下一般性結構之碳酸之脂族及/或芳族二氮類似物： $RN=C=NR_1$ ，其中R及 R_1 獨立為氫、脂族基團或芳族基團。脂族基團包括烷基鏈且可包含碳化二亞胺，例如二環己基碳化二亞胺。亦可使用寡聚或聚合碳化二亞胺交聯劑。

水可分散性碳化二亞胺交聯劑之製備在業內已眾所周

知。適宜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑可藉由向碳化二亞胺結構中納入少量胺(例如二甲基胺基丙胺)及烷基磺酸鹽或硫酸鹽來製得。適宜之水可分散性碳化二亞胺亦可藉由向碳化二亞胺結構中納入聚環氧乙烷或聚環氧丙烷來製得。

適宜之水可分散性碳化二亞胺係市面有售。舉例而言，購自 Union Carbide 之 UCARLINK XL-29SE、XL-20 及購自 Nisshinbo Industries 公司之 CARBODILITE VO2-L2 可用於本發明中。

水性介質中分散碳化二亞胺之量以水性分散體重量計可為至少 1 重量%，例如，以水性分散體重量計為 2-60 重量%。

在本發明中所用之水基性塗料組合物中，水可分散性碳化二亞胺交聯劑之存在量以總樹脂固體計可介於 5-50(例如 10-35 或 15-25) 重量%之樹脂固體。

視需要，本發明中所用之水基性塗料組合物包括水可分散性聚異氰酸酯。「水可分散性」及類似術語在與聚異氰酸酯組合使用時係指溶解或分散於水相中之聚異氰酸酯。為在本發明中利用特定的聚異氰酸酯，可能需要修飾聚異氰酸酯以使其具有水可分散性。用於修飾聚異氰酸酯以使其具有水可分散性之技術在業內已眾所周知。

適宜之水可分散性聚異氰酸酯包含多官能異氰酸酯及二異氰酸酯。適宜之多官能異氰酸酯包含多種單體及寡聚多官能異氰酸酯。實例包含 3 個二異氰酸酯分子之雙縮脲加

合物、至少三官能多元醇與1個二異氰酸酯分子/羥基當量之加合物、含異氰尿酸酯基團之化合物、1,3,5-三異氰氧苯、2,4,6-三異氰氧甲苯、及脲二酮環。

本發明之水基性塗料可另外包括一或多種通常在本技術中添加之添加劑。該等添加劑可包含著色劑、增塑劑、抗氧化劑、受阻胺光穩定劑、UV光吸收劑及穩定劑、表面活性劑、流動控制劑、觸變劑、填料、有機共溶劑、反應性稀釋劑、觸媒、研磨媒劑及其他常見輔助劑。

本文所用術語「著色劑」意指將顏色及/或其他不透明性及/或其他視覺效果賦予組合物之任何物質。著色劑可以諸如離散顆粒、分散體、溶液及/或小片等任一適宜形式添加至塗料中。在本發明塗料中可使用單一著色劑或兩種或更多種著色劑之混合物。

著色劑實例包含顏料、染料及色彩(例如,彼等用於塗料工業中及/或列於Dry Color Manufacturers Association (DCMA)中者)以及特效組合物。著色劑可包含(例如)在使用條件下不溶解但可潤濕之微細固體粉末。著色劑可係有機或無機的且可聚結或未聚結。可藉由研磨或簡單混合將著色劑納入塗料中。可藉由使用研磨媒劑(例如丙烯酸系研磨媒劑)且藉由研磨將著色劑納入塗料中,其使用應為熟習此項技術者所熟知。

實例性顏料及/或顏料組合物包含(但不限於)吡啶二噁嗪天然顏料、偶氮、單偶氮、雙偶氮、萘酚AS、鹽類(色澱)、苯并咪唑酮、縮合物、金屬錯合物、異吡啶啉酮、

異吡啶啉及多環酞菁、喹吡啶酮、二萘嵌苯、吡瑞酮、二酮基吡咯并吡咯、硫靛藍、蔥醌、陰丹酮、蔥噻啶、黃烷士酮、皮蔥酮、蔥嵌蔥醌、二噁嗪、三芳基正碳離子、喹酞酮顏料、二酮基吡咯并吡咯紅(「DPPBO紅」)、二氧化鈦、碳黑、碳纖維、石墨、其他導電性顏料及/或填料及其混合物。術語「顏料」及「著色填料」可互換使用。

實例性染料包含(但不限於)彼等溶劑性及/或水性之物質，例如，酸性染料、偶氮染料、鹼性染料、直接染料、分散染料、反應性染料、溶劑染料、硫化染料、媒染染料，例如，鈳酸鈹、蔥醌、二萘嵌苯、鋁、喹吡啶酮、噻啶、噻嗪、偶氮、靛藍、含硝基化合物、含亞硝基化合物、噁嗪、酞菁、喹啉、芪、及三苯甲烷。

實例性色彩包含(但不限於)分散於水基性或水可混溶性載劑中之顏料，例如，可購自Degussa公司之AQUA-CHEM 896、可購自Eastman化學公司之Accurate Dispersions分部之CHARISMA COLORANTS及MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

如上所述，著色劑可呈分散體形式，包含(但不限於)奈米顆粒分散體。奈米顆粒分散體可包含一或多種高度分散之奈米顆粒著色劑及/或著色劑顆粒，其可產生期望可見顏色及/或不透明度及/或視覺效果。奈米顆粒分散體可包含著色劑，例如粒徑小於150 nm(例如小於70 nm、或小於30 nm)之顏料或染料。可藉由使用粒徑小於0.5 mm之研磨介質研磨有機或無機原顏料來製備奈米顆粒。實例性奈米

顆粒分散體及其製備方法示於美國專利第6,875,800 B2號中，其係以引用方式併入本文中。亦可藉由結晶、沉澱、氣相凝集及化學消耗(即部分溶解)來製備奈米顆粒分散體。為最大程度減少奈米顆粒在塗料中再次聚結，可使用經樹脂塗覆之奈米顆粒分散體。本文所用之「經樹脂塗覆之奈米顆粒分散體」係指於其中分散包括奈米顆粒及該奈米顆粒上樹脂塗料之離散「複合微粒」的連續相。實例性經樹脂塗覆之奈米顆粒分散體及其製備方法示於2004年6月24日提出申請之美國專利申請公開案第2005-0287348 A1號、2003年6月24日提出申請之美國臨時申請案第60/482,167號、及2006年1月20日提出申請之美國專利申請案第11/337,062號中，其亦係以引用方式併入本文中。著色劑亦包含透明顏料，例如彼等購自Clariant者。

可用之實例性特效組合物包含顏料及/或可產生一或多種外觀效果(例如，反射、珠光、金屬光澤、磷光、螢光、光致變色、光敏性、熱致變色、光角變色及/或變色)之組合物。額外特效組合物可提供其他可察覺性質，例如不透明性或紋理。在非限制性實施例中，特效組合物可產生色偏以便當在不同角度觀察塗料時該塗料顏色發生變化。實例性顏色效果組合物示於美國專利第6,894,086號中，該案件係以引用方式併入本文中。其他顏色效果組合物可包含透明經塗覆雲母及/或合成雲母、經塗覆矽石、經塗覆氧化鋁、透明液態晶體顏料、液態晶體塗料、及/或其中係由材料內折射率差異而非材料表面與空氣間之折

射率差異導致干涉之任何組合物。

在某些非限制性實施例中，在本發明之塗料中可使用在曝露於一或多個光源時可逆性改變其顏色之光敏性組合物及/或光致變色組合物。可藉由曝露於指定波長之輻射中來活化光致變色及/或光敏性組合物。當組合物被激活時，分子結構發生變化且所改變之結構展現出與組合物初始顏色不同之新穎顏色。當去除輻射曝露時，光致變色及/或光敏性組合物可返回靜息狀態，其中組合物之初始顏色亦可恢復。在一非限制性實施例中，光致變色及/或光敏性組合物在非激發狀態時可為無色且在激發狀態下展示顏色。完全變色可在若干毫秒至若干分鐘(例如20秒至60秒)內出現。實例性光致變色及/或光敏性組合物包含光致變色染料。

在非限制性實施例中，光敏性組合物及/或光致變色組合物可與聚合物及/或含可聚合組份之聚合材料相結合及/或(例如藉由共價鍵結)至少部分地結合至其上。與其中光敏性組合物可遷移至塗料外並結晶於基材內之一些塗料相比，本發明非限制性實施例之與聚合物及/或可聚合組份相結合及/或至少部分地結合至其上之光敏性組合物及/或光致變色組合物極少遷移至塗料外。實例性光敏性組合物及/或光致變色組合物及其製備方法示於2004年7月16日提出申請之美國申請案第10/892,919號中，且係以引用方式併入本文中。

一般而言，著色劑可以足以賦予期望視覺及/或顏色效

果之任一量存在。著色劑可佔本發明組合物之1至65重量%(例如3至40重量%或5至35重量%)，且重量%係以該組合物之總重量計。

其他適宜之塗料組份包含一或多種可改善表面感覺及/或可增強塗料之防沾污性的質感增強劑。在一非限制性實施例中，質感增強劑賦予塗料柔軟感。本文所用術語「柔軟感」意指在觸摸時經塗覆基材可展示改變之觸覺性質，例如類似天鵝絨或皮革之觸感。質感增強劑可為可添加至塗料組合物中之添加劑，例如二氧化矽平整劑及/或蠟添加劑。實例性二氧化矽平整劑可包含購自Degussa公司之ACEMATT OK 412及ACEMATT TS 100。實例性蠟添加劑可包含聚四伸乙基氧化物、氟化蠟、聚乙烯蠟及天然蠟(例如石蠟及/或棕櫚蠟)。在另一非限制性實施例中，可將質感增強劑本身納入聚胺基甲酸酯樹脂內。舉例而言，可使用可向聚胺基甲酸酯賦予較大「柔軟區段」之組份。實例包含可以名稱TERATHANE 2000購自Invista公司之聚四亞甲基醚二醇。

如上所述，本發明係關於至少部分地經一或多種本文所述水基性塗料組合物塗覆之可壓縮基材。「可壓縮基材」及類似術語係指能夠經受壓縮變形且壓縮變形停止後可恢復至基本相同形狀之基材。術語「壓縮變形」及類似術語意指可使基材體積在至少一個方向上至少暫時減少之機械應力。可壓縮基材係(例如)壓縮應變為50%或更大(例如70%、75%或80%或更大)之基材。可壓縮基材之具體實例

包含彼等包括發泡體及填充有空氣、液體、及/或電漿之聚合囊袋者。「發泡體」可為包括開孔發泡體及/或閉孔發泡體之聚合或天然材料。「開孔發泡體」意指該發泡體包括複數個互連氣室；「閉孔發泡體」意指該發泡體包括離散的閉合孔。實例性發泡體包含但不限於聚苯乙烯發泡體、聚乙酸乙烯酯及/或共聚物、聚氯乙烯及/或共聚物、聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體、聚氯乙烯發泡體、聚胺基甲酸酯發泡體、熱塑性胺基甲酸酯發泡體、及聚烯系發泡體及聚烯烴摻合物。聚烯系發泡體包含但不限於聚丙烯發泡體、聚乙烯發泡體及乙烯-乙酸乙烯酯(「EVA」)發泡體。EVA發泡體可包含平薄板或平板或模製EVA發泡體，例如鞋底夾層。不同類型之EVA發泡體可具有不同類型之表面孔隙率。模製EVA可包括緻密表面或「表皮」，而平薄板或平板可展示多孔表面。

本發明進一步係關於製品物件，其包括：a)包括第一撓性材料之第一基材；及b)包括與第一撓性材料不同之第二撓性材料之第二基材，其中至少一部分第一基材與至少一部分第二基材係經水基性塗料組合物所塗覆，該水基性塗料組合物包括：i)至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂；及ii)能夠與成膜樹脂反應形成交聯膜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑。水基性塗料組合物可為上述任一組合物。

術語「撓性基材」係指可經受機械應力(例如，彎曲、拉伸及諸如此類)而無顯著不可逆變化之基材。在某些實

施例中，撓性基材係可壓縮基材，如上所述。其他撓性基材包含非剛性基材，例如織物及不織物纖維玻璃、織物及不織物玻璃、織物及不織物聚酯、熱塑性胺基甲酸酯(TPU)、合成皮革、天然皮革、經整飾天然皮革、經整飾合成皮革、橡膠、胺基甲酸酯彈性體、合成紡織品及天然紡織品。「紡織品」可包含天然及/或合成紡織品(例如，織物、乙烯基及胺基甲酸酯塗覆織物、網狀物、結網、線繩、紗及諸如此類)且可包括(例如)帆布、棉、聚酯、KEVLAR、聚合物纖維、聚醯胺(例如耐綸及諸如此類)、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丁二酯及諸如此類)、聚烯烴(例如聚乙烯及聚丙烯及及諸如此類)、人造絲、聚乙烯基聚合物(例如聚丙烯腈及諸如此類)、其他纖維材料、纖維素材料及諸如此類。

在本發明之非限制性實施例中，製品物件包括鞋子。本文所用術語「鞋子」包含體育用鞋及運動鞋、男士及女士時裝鞋、男士及女士休閒鞋、兒童鞋、涼鞋、夾腳鞋、靴、工作靴、室外鞋、矯形鞋、拖鞋及諸如此類。鞋子組件之實例包含鞋底、鞋底夾層、鞋面材料及襯裏。作為具體非限制性實例，運動鞋可包括天然皮革、合成皮革及/或紡織品鞋面、及EVA發泡體鞋底夾層。

本文所用術語「塗料」意指可在基材上形成基本連續之層或膜之材料。可將塗料施加至撓性基材上，該等撓性基材包含但不限於具有任一期望厚度(例如適於達成期望機械及/或視覺效果之厚度)之紡織品。在一非限制性實施例

中，塗料可滲入撓性基材之一部分表面中同時維持塗料位於撓性基材之外部表面上。在某些實施例中，將撓性基材之外部表面全部或部分塗覆。「外部表面」意指在將撓性基材組裝成成品後至少部分暴露之表面。關於紡織品用途之實例包含衣物之外部表面或地面覆蓋材料之外部表面。涉及鞋子之實例包含鞋底夾層部分或在成品鞋子(亦即，當組裝好所有鞋子組件後)中可見之其他鞋子組件。因此外部表面不係指由另一組件覆蓋並由此隱藏之表面，但可指至少一部分該表面保持未隱藏及/或在最終產品外部或外側可見之情形。

本發明所用之塗料組合物適於製造任一類型塗料，且尤其適於用作基材上之頂面塗層。在一實施例中，本發明之塗料可用作單一施用塗料或單塗層。在另一實施例中，該塗料可用作一或多種多層塗料，其中每一塗層可含有相同或不同之添加劑。本發明之塗料可單獨使用或與其他塗料組合使用。在某些實施例中，可期望在欲塗覆之基材上使用黏著促進劑層。在某些實施例中，可能會期望以一定設計或圖案向基材中施加一或多種上述塗料。該等設計及/或圖案可使用一種顏色、或兩種或更多種顏色之上述塗料。在某些實施例中，可期望將一或多種塗料施加至基本整個基材上。可以此方式向基材賦予顏色。

可以任一已知方式(例如，刷塗、噴霧、壓延、輥塗、槽塗及/或浸漬)將本發明所用之塗料組合物施加至撓性基材(包含紡織品)上。亦可藉由染色、印刷或著色(例如，絲

網印刷、噴墨印刷、噴射染色、注射染色、轉移印刷及諸如此類)中之任一已知方式來施加塗料。如熟習此項技術者所瞭解，該等方法可由電腦控制且可涉及以逐像素方式將顏色施加至基材上，例如美國專利第6,792,329號及第6,854,146號中所論述，其全文皆係以引用方式併入本文中。「像素」係圖案中或基材上可個別賦予給定顏色或以給定顏色定址之最小區域或位置。舉例而言，可使用該等方法在基材上印刷圖案及/或顏色；基材上之「圖案」可意指通常已利用預定方式藉由將著色劑施加至基材上來(例如以逐像素方式)對該基材實施著色。在用於染色、印刷或以其他方式向基材賦予顏色之各種方法中，可使用電腦及數位設計軟體來研發提供給數位控制染色、印刷或著色裝置之數位設計，該等裝置可於市面購得且可根據製造商說明書來使用。

該等塗料之固化可包括在環境溫度或高溫下實施閃蒸且隨後實施熱烘烤以獲得最佳性質。通常將本發明之塗料於撓性基材上沈積至厚度為0.1-3密爾。在一實施例中，將塗料沈積至厚度為0.5-1.0密爾。

除非另有明確說明，否則本文所用所有數字(例如彼等表達數值、範圍、量或百分比者)可以如同前置詞語「約」一樣來理解，即使該術語並未明確出現。另外，本文所述之任一數值範圍皆意欲包含其中所包含之全部子範圍。單數包含複數且反之亦然。舉例而言，儘管本文提及「一」可壓縮基材、「一」鹼中和之含活性氫之成膜樹脂

及「一」碳化二亞胺，但亦可使用一或多種每一該等組份及任一其他組份。本文所用術語「聚合物」係指寡聚物及均聚物及共聚物兩者，且前綴「聚」係指兩個或更多。包含及類似術語意指包含但不限於。

實例

藉由下列非限制性實例來進一步闡述本發明。表1含有用於本發明水基性塗料組合物之配方數據。表2闡述在實例性塗料系統中所用之交聯劑系統。表3列示各種交聯水基性塗料系統之適用期。

本發明之實例性塗料組合物係藉由獲取100 g市售之底塗層組合物且然後添加一定量之鹼來製得。在實例性組合物中使用胺作為鹼。然後混合底塗層及胺以形成本發明之塗料組合物。各實例之具體組成資訊示於下表1中。

表1. 本發明之水基性塗料組合物

實例	T408 Black BC ¹	二甲基乙醇胺 ²	中和% ⁵	近似pH ⁶
1	100 g	無	77.1	7.24
2	100 g	0.10 g	93.2	8.28
3	100 g	0.20 g	109.2	8.58
4	100 g	0.25 g	117.2	8.76
5	100 g	0.30 g	125.2	8.92
6	100 g	0.35 g	133.3	9.04
7	100 g	0.40 g	141.3	9.10
8	100 g	0.50 g	157.3	9.24
	T413BlueBC ³			
9	100 g	無	95.2	7.71
10	100 g	0.20 g	122.0	8.70
11	100 g	0.50 g	162.0	9.17

	T400 White BC ⁴			
12	100 g	無	90.9	8.25
13	100 g	0.20 g	113.6	8.74
14	100 g	0.50 g	147.6	9.25

¹ 購自 PPG Industries 公司之 T408 Envirobase® Black 底塗層。

² 二甲基乙醇胺係購自 Huntsman Petrochemicals 之羥基胺。

³ 購自 PPG Industries 公司之 T413 Envirobase® Blue 底塗層。

⁴ 購自 PPG Industries 公司之 T400 Envirobase® White 底塗層。

⁵ 底塗層中之酸當量除以胺當量乘以 100。

⁶ 使用 T408 Envirobase® Black 底塗層來形成兩組不同實例。pH 值僅針對一組數據。在不同組實例中之 pH 值間之最大變化為 ±0.27。

表 2. 實例性塗料系統中所用之交聯劑系統

將下列組份一起混合以形成實例性塗料系統中所用之交聯劑系統。

組份	交聯劑系統1	交聯劑系統2
Bayhydur VPLS 2319 ¹ / PM 乙酸酯 ² 摻合物(重量比率為 3:1)	2.0	
UCARLNK XL-29SE ³	2.5	2.5
去離子水	25.5	27.5

¹ 購自 Bayer 公司之聚異氰酸酯產品。

² 購自 Eastman Chemical 公司之溶劑。

³ 購自 Union Carbide 公司之碳化二亞胺產品。

表3. 實例性水基性塗料系統

塗料組合物 實例	塗料組合物 之量	交聯劑系統	交聯劑之量	適用期 ¹
1	70 g	1	30 g	10分鐘
2	70 g	1	30 g	45分鐘
3	70 g	1	30 g	75分鐘
4	70 g	1	30 g	75分鐘
5	70 g	1	30 g	120分鐘
6	70 g	1	30 g	120分鐘
7	70 g	1	30 g	120分鐘
8	70 g	1	30 g	120分鐘
1	70 g	2	30 g	3分鐘
2	70 g	2	30 g	30分鐘
3	70 g	2	30 g	60分鐘
4	70 g	2	30 g	100分鐘
5	70 g	2	30 g	120分鐘
6	70 g	2	30 g	210分鐘
7	70 g	2	30 g	300分鐘
8	70 g	2	30 g	>300分鐘
9	70 g	1	30 g	30分鐘
10	70 g	1	30 g	150分鐘
11	70 g	1	30 g	>180分鐘
12	70 g	1	30 g	180分鐘
13	70 g	1	30 g	>240分鐘
14	70 g	1	30 g	>240分鐘

¹ 藉由以下方法來確定適用期。首先，在容器中匯合底塗層及交聯劑系統(時間=0)。然後以不同時間間隔(例如，10 mins、25 mins、40 mins等)翻倒容器以檢查液體流動性。翻倒容器且液體不再流動之時間係報告為適用期。

結論

本發明提供具有良好適用期之水基性塗料組合物。如上文表3中所示，可藉由增加水基性塗料組合物之中和%來增加本發明之交聯水基性塗料組合物的適用期。

實例 A

水基性聚碳化二亞胺樹脂「A」係按如下方法製得：

表 4

成份		重量份數
	裝料1	
Desruodur W ¹		16.68
磷烯氧化物		0.25
	裝料2	
二月桂酸二丁基錫		0.0015
	裝料3	
N-甲基吡咯啉酮		10.13
乙二醇		0.62
	裝料4	
Jeffamine M1000 (XTJ-506) ²		18.22
	裝料5	
去離子水		51.84
Abex 2005 ³		2.25

¹ Desmodur W為購自Bayer Materials Science, LLC之亞甲基-雙-(4-環己基二異氰酸酯)。

² Jeffamine M1000為購自Huntsman之聚醚胺(EO/PO之莫耳比率=6.3, MW=1000)。

³ Abex 2005為購自Rhodia之專利性陰離子型表面活性劑。

將裝料1添加至2升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有馬達驅

動不銹鋼攪拌漿、水冷卻冷凝器、氮入口、及經由溫度回饋控制器件連接之具有溫度計之加熱套管。將燒瓶內容物加熱至 140°C 並保持在此溫度下直至藉由滴定法測得異氰酸酯當量重量 >350 eq/g。然後將溫度降至 95°C 並添加裝料 2。經 10 min 添加裝料 3 且將反應混合物保持在 90-100°C 直至 NCO 當量重量保持於約 1300 eq/g。添加裝料 4 且將混合物保持在 90-100°C 直至 IR 光譜顯示不存在 NCO 特徵帶。將批料冷卻至 60-65°C，且經 20 min 將預熱至 60-65°C 之裝料 5 添加至反應燒瓶中同時將溫度維持在低於 65°C。

將聚碳化二亞胺分散體試樣置於 120°F 加溫室中保持 4 周，且樹脂保持分散狀。

實例 15

製備包括含有羧酸基團之聚胺基甲酸酯及實例 A 之聚碳化二亞胺的熱固性水基性組合物。組合物係自以下成份製得。

成份	以克表示之量	
	實例 13	
聚胺基甲酸酯分散體 ¹	160	
T-14 Fire Orange ²	10	
TEGO WET 280 ³	3	
BYK 425 ⁴	0.3	
BYK 011 ⁵	1	
實例 A 之聚碳化二亞胺	47	

¹ 聚胺基甲酸酯分散體係藉由在甲基乙基酮 (MEK) 溶劑中使異佛爾酮二異氰酸酯與聚醚二元醇 (POLYMEG 2000) 及二羥甲基丙酸 (當量比為 2.85:0.95:1.27) 反應以產生

NCO當量為2663且酸值為21.1之NCO-預聚物來製得。使用己二醯肼於水中對NCO預聚物實施鏈延伸且使用二甲基乙醇胺實施部分中和，且真空汽提MEK以產生34.66重量%之樹脂固體分散體。

- ² 購自Dayglo Color公司之橙色顏料。
- ³ 購自Goldschmidt Chemical之矽流動添加劑。
- ⁴ 購自BYK Chemie之流變劑。
- ⁵ 購自BYK Chemie之除氣劑。

如下文所述，將熱固性組合物噴塗至基材上、在170°C下實施固化20分鐘以產生具有約1密爾膜厚之固化塗料。對經塗覆基材實施撓性及抗壓縮性測試。測試結果報告如下：

實例	壓縮性 ¹	撓性 ²
15	通過	大於40,000

¹ 壓縮性測試係由NIKE公司設計之測試(KIM壓縮性)，其量測模擬壓縮運動鞋減震柱之上下跑步運動的重複壓縮性。將上述經塗覆之約2.5平方公分且厚度為2.5公分之撓性聚胺基甲酸酯基材置於夾具中，且夾具正上方之板衝擊試樣直至材料此時被壓縮至其初始高度之50%的程度。經壓縮之尺寸因此為約2.5×2.5×1.75公分。重複衝擊/壓縮5-10次/秒且持續至塗料失效或計數器達到100,000次循環。一個循環為一次壓縮/一次鬆弛，兩個循環為兩次壓縮/兩次鬆弛。

² 撓性測試亦係由NIKE公司設計且使用Bally撓度計實施。在測試中，將上述經塗覆之約2.5平方公分且厚度為2.5公分之撓性聚胺基甲酸酯基材置於夾具中且將其彎折90度(塗層側向外)以模擬跑步時運動鞋前端之彎曲狀況。將試樣彎折20,000次且檢查塗層之破裂。若未發現破裂，則將試樣再彎折20,000次並再次檢查塗層之破裂。持續實施此測試直至塗層破裂。

七、申請專利範圍：

(102)年3月	日	修正	頁(本)
		劃線	

1. 一種可壓縮經塗覆基材，其包含一基材及於該基材之至少一部分上之水基性塗料組合物，該塗料組合物包括：
 - a. 至少一種鹼中和之含活性氫之成膜樹脂，其包含藉由以下所製備之聚胺基甲酸酯分散體，
 - (i) 在 OH/NCO 當量比率小於 1:1 下，將多元醇、酸官能化多元醇與聚異氰酸酯反應，藉此形成異氰酸酯官能化預聚物，且
 - (ii) 將該異氰酸酯官能化預聚物分散於含有異氰酸酯鏈延伸劑及中和試劑之水中，藉此形成該聚胺基甲酸酯分散體；及
 - b. 能夠與該成膜樹脂反應形成交聯膜之水可分散性碳化二亞胺交聯劑，其中該水可分散性碳化二亞胺為水可分散性寡聚碳化二亞胺及/或水可分散性聚合碳化二亞胺，且該水可分散性碳化二亞胺交聯劑呈單一聚合物形式且包含碳化二亞胺鍵結、胺基甲酸酯鍵結及末端碳醯二胺連結(urea-linked)之聚醚基團，
其中該基材包括發泡體。
2. 如請求項 1 之可壓縮經塗覆基材，其中該發泡體包括乙烯-乙酸乙烯酯發泡體。
3. 如請求項 1 之可壓縮經塗覆基材，其中該發泡體包括熱塑性胺基甲酸酯發泡體。
4. 如請求項 1 之可壓縮經塗覆基材，其中該異氰酸酯鏈延伸劑包含己二醯肼。

5. 如請求項4之可壓縮經塗覆基材，其中該中和試劑包含二甲基乙醇胺。
6. 一種鞋子，其包括含如請求項1之可壓縮經塗覆基材之鞋子成分。