

公告本

88.5.28 修正
補充

申請日期	86.08.11
案 號	86111472
類 別	109D 5/44

A4
C4

442550

(以上各欄由本局填註)

(88年5月修正頁)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	陽離子性電塗覆組合物，其製法及用途
	英 文	"CATIONIC ELECTROCOATING COMPOSITIONS, METHOD OF MAKING, AND USE"
二、發明 人	姓 名	1. 馬文 勒 卡夫曼 2. 派崔克 歐尼爾 3. 理查 夫 卡拉賓 4. 葛瑞葛里 傑 麥克魯
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國賓州畢士堡市丹尼斯頓大道100號 2. 美國賓州格林蕭市九十一號信箱 3. 美國賓州魯夫達爾市四六一號信箱 4. 美國賓州吉伯森尼亞市布朗恩廣場5130號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商片片堅俄亥俄州工業公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州克利夫蘭市西143大道街3800號
	代 表 人 姓 名	莉塔·柏格斯卓

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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
美 1996.08.21 08/700,977

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)

本發明係關於陽離子性電塗覆組合物、製造此等組合物之方法、及其在電積中之用途。更特定而言，和本發明相關之陽離子性電塗覆組合物其乃不含鉛或不含任何之添加鉛。

電積為一種塗覆應用方法，其係涉及在一外施電位勢之影響下沈積膜成形組合物。電積在塗覆工業中已愈增加其重要性，因為其為非電泳之塗覆方法相較之下，電積係能提供較高之塗料利用、顯著之防蝕性與低的環境汙染。最初時，電積是利用已塗覆之工件當成陽極而進行。此乃熟稱為"陰離子電積"。然而，陽離子電積乃於1972年時以商業引進。自此以後，陽離子電積已不斷地獲得其普及性，而今日其為目前最普遍之電積方法。在全世界中，大多數已製造出之機動車輛乃是利用陽離子電積來上底漆塗覆。其它之應用為汽車附件之底漆塗覆及單層之表面塗覆層、農業機械、家電用品、鋼製傢俱及不同之結構元件。

目前之環保法令已強制陽離子性電積塗覆之配方不得含有諸如鋁之重金屬。此等新穎組合物可能遇到某些問題，其包括諸如降低之抗蝕性、抗碎性、電塗覆本領(throw power)、熱化反應、及較低pH值之電積塗覆浴下降低之效能特性。諸此低pH值之浴係造成電積或電塗覆系統中之槽、管路及電極之腐蝕性問題。其乃存有未含刻意添加之鉛但能符合含鉛之已存在之可電積組合物之抗蝕性、抗碎性、電塗覆本領、熱化反應、及pH值要求之組合物的需要。

五、發明說明 (2)

以胺環氧化基化學為基準之許多可電積組合物通常會要求鉛之存在以達到其效能特性。典型上此鉛係利用顏料及/或經由矽酸鉛之使用而添入。

第一種陽離子性可電積之組合物是使用含胺鹽基樹脂或含鎔鹽 (onium) 基樹脂當成黏合劑，請見例如 Spoor 等人之美國專利案 3,454,482 號及 Bosso 等人之美國專利案 3,839,252 號。此等組合物係要求使用鉛以達到足夠之效能特性。

Wingfield 之美國專利案 4,192,929 號乃揭示出其所含大部份為羥胺之第二胺之使用以製造含胺基之抗蝕性可電積底漆。此底漆亦是利用胺醛樹脂之交聯劑使電積之底漆熟化。

Hicks 之美國專利案 4,182,831 及 4,225,479 號係教導在陽離子性環氧化物樹脂化合物中具有脂肪單胺及脂肪雙胺之一級胺混合物之使用。此雙胺係具有一個一級胺及一個第三胺基。

Beresford 等人之美國專利案 5,034,434 號係教導使用含第三胺基之單一級胺以部份取代聚環氧烷聚胺，其乃在一種於可電積塗覆之組合物中視為有用之陽離子性樹脂中與第二胺、聚環氧化物、及單環氧化物行共反應。揭示於 Beresford 等人之組合物乃富於聚環氧烷聚胺，其並如 Beresford 等人於實例 12 及 14 中所述，是將矽酸鉛添加於顏料糊漿之中。Beresford 等人乃示出聚環氧烷聚胺之比例降低係可利用能與環氧化物基起反應而具有反應性氫原子之單一級胺取代某些部份而達成。諸此單一級胺亦可在其結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

構之中含有如二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、N-胺基丙二乙醇胺或N-胺基丙基-嗎福啉之第三胺基。

不幸地，對前述具有一種或多種組成之可電積塗覆組合物而言，其乃會有害的影響可電積塗覆組合物之效能特性。例如，類似該等使用在Beresford等人之專利中之聚環氧烷聚胺會造成較差之抗蝕性並經常干擾電塗覆之抗碎性、電塗覆本領、及塗覆間之附著性。在所有之脂肪胺系統中，為環氧基所用之胺反應物而存在之烷胺乃會呈現出欲獲得用於電積之未膠化組合物之困難性。此外，揭示在Hicks之專利中之烷胺及會干擾典型之電積塗覆之抗碎性。胺醛樹脂交聯劑亦會造成電積塗覆較為不佳之熟化反應及抗蝕性。在具有添加鉛之可電積塗覆組合物中，因為與所存在之鉛有關之優點，此等不同材料之可能不利影響乃可被容忍。然而，在更具有環保吸引性之鉛降低或無鉛之可電積塗覆組合物中，來自於此等不同組成之效應在達到類似於具有添加鉛之組合物之效能特性時亦可能造成問題。

本發明之一目的係為提供出不具有添加鉛或具有降低之鉛含量水平之陽離子性電塗覆組合物，其具有一致之改良抗碎性、電塗覆本領及pH值控制，並具有良好之熟化反應及抗蝕性。

發明之概述

根據本發明，其所提供之陽離子性可電積組合物乃具有：(A)非膠化之含活性氫陽離子性樹脂，其可在陰極上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

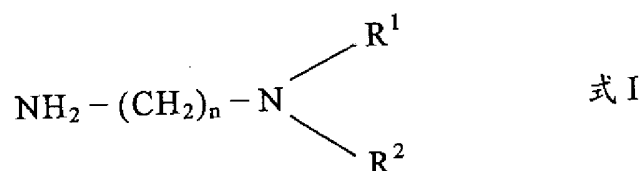
裝

訂

線

五、發明說明 (4)

電積，其並具有：(1)聚環氧化物，(2)具有下式之氧取代雙胺化合物：



其中n為2至4之正整數；而其中R¹或R²為相同或相異且其任一或兩者乃含有至少一個氧及具有1至6個碳原子之烷基、環烷基、取代烷基或取代環烷基，或R¹及R²為具有2至6個碳原子之烷醇基，或R¹、R²、及第三胺基之N原子形成環基，其為以諸如嗎福啉及1-(3-胺基丙基)咪唑取代或不取代；及(B)至少部份經阻斷之異氰酸酯熟化劑。易而言之，式I中之此種胺化合物可稱為具有一級胺與第三胺基之環烷雙胺，其中第三胺乃具有兩個烷基或一個環烷基，其中第三胺係具二個烷基或環烷基，且其中諸此基乃具有如以氧取代n、含n-烷基環烷雙胺之氧取代。於文後中，此胺化合物乃稱為"氧取代雙胺"。此氧取代雙胺可單獨使用或與一種或多種之其它胺結合，其包括第二胺、含非羰基之胺、及/或具有環狀結構之胺。然而，與氧取代雙胺結合之胺其實質上乃不含聚環氧烷聚胺。

於可電積之組合物中，聚環氧化物可視需要而以除聚環氧烷聚胺外之含活性氫材料鏈延長。可電積之組合物亦可具有含水或含水和有機溶劑之載體。諸此可電積組合物係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

具有式I中之聚環氧化物及胺之非膠化反應產物，該式係具有或未具有第二胺及/或含非羰基胺及/或具有環狀結構之胺，其可稱為"環氧化胺樹脂加成物"。具有或未具有異氰酸酯或聚異氰酸酯熟化劑之"含活性氫可電積陽離子性樹脂組合物"亦可利用酸至少使之部份中和以完成中性之含水陽離子性可電積樹脂組合物，而其乃可被使用成含水之可電積組合物。諸如顏料及改質材料之其它材料亦可使用在可電積組合物中。

本發明所提供之另一方面為製造可電積在陰極上之非膠化含活性氫陽離子性樹脂組合物，其包括(a)使聚環氧化物或聚環氧化物之先質、聚羧酸、至少部份經阻斷之異氰酸酯及聚異氰酸酯熟化劑在一適當之反應槽中混合；(b)使鹼性觸媒及上述式I中之胺化合物添加於(a)之混合物中；(c)使(b)之聚合物聚合以形成樹脂組合物；及(d)利用樹脂組合物添加於酸與水之稀釋混合液中以形成含水之分散可電積陽離子性樹脂組合物以中和(c)之樹脂組合物。

發明之詳細說明

令人驚訝的是以式I所表示之此等胺化合物，其為單體，當其與聚環氧化物反應並配成非膠化之含活性氫可電積陽離子性樹脂組合物並可能和其它可供選擇之材料結合時可造成未有鉛之添加於塗覆中而具適當熟化之含水分散可電積組合物。本發明較佳者乃即使在鉛不存在時仍能提供改良之熟化，該鉛正常下乃能提供熟化。使本發明中之塗覆組合物消除鉛之添加係可使塗覆具較佳之環保性。

五、發明說明(6)

當單獨使用式I中之氧取代雙胺以當成聚環氧化物僅有之胺反應物類型以形成環氧化物之胺樹脂加成物時，則其一般所使用之至少量乃足以容許非膠化之含活性氫可電積陽離子性樹脂組合物且較佳者為陽離子性可電積組合物在酸溶解時其可傳遞至陰極。適當之氧取代雙胺乃包括如胺基丙二乙醇胺及/或胺基丙嗎福啉及/或N-(2-胺基-乙基)-嗎福啉之二羥烷基胺基烷胺。胺基丙二乙醇胺為較佳者。其並未對本發明受限，其乃被相信此等氧取代雙胺與聚環氧化物反應時則氧原子為胺-環氧化物加成物之胺半(amine moiety)之部份懸空物(pendant)。

陽離子性可電積組合物可視需要而含有其它一種或多種之第二胺，其中用於製造可電積組合物之含活性氫可電積陽離子性樹脂組合物其高至約70%之反應物之NH當量乃由第二胺所提供，而約30至100%之NH當量乃由氧取代雙胺所提供較佳者為NH當量之20至50%乃由第二胺所提供而NH當量之約50至80%係由氧取代雙胺所提供。其最佳者為所存在之第二胺含量可提供約20至30%之反應物之NH當量，而約70至80%之反應物之NH當量乃由氧取代雙胺化合物所提供。第二胺之某些限定實例乃包括在其烷醇基、烷基及芳基鏈中含有2至18個碳原子之二烷醇胺，烷基烷醇胺，及芳基烷醇胺。特定之實例包括N-乙基乙醇胺，N-甲基乙醇胺，二乙醇胺，N-苯基乙醇胺及二異丙醇胺。

諸如雙胺及混合之烷-芳胺及取代胺之未含羥基之胺亦

(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)

可使用，其中除羥基外之取代基且其不致有害影響環氧胺反應之取代基亦可使用。此等胺之特定實例為甲基乙胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二椰子胺(dicocoamine)、二苯胺、N-甲醯胺苯、二異丙胺、甲苯胺及二環己胺。諸如嗎福啉、六氫吡啶、N-甲六氫吡啶及N-羥乙六氫吡啶之具有環狀結構之胺亦可使用。此外，諸如二乙烯三胺二乙烯酮亞胺之乙烯酮亞胺亦可使用。此等胺中之任一或其組合物可以取代有些或所有與氧取代雙胺結合使用之第二胺。

最佳者為以重量為基準之氧取代雙胺在前述之第二胺及/或含非羥胺及/或其它胺之任意組合物或混合物中時其為主要之胺。其亦較佳者為聚環氧烷聚胺及烷單一級胺不出現在任何諸此胺類之組合物或混合物中。

於本發明實施中所使用之聚環氧化物可為如該等熟習於本技藝者所知曉之飽和或不飽和，環型或非環型，脂肪，脂環，芳族或雜環。聚環氧化物亦可含諸如鹵素、羥基、及其它基團之取代基。聚環氧化物之實例為該等具有大於1而較佳者約為2之1,2-環氧基當量之聚合物，也就是在本技藝中所熟知而其以平均量為基準於每個分子中具有兩個環氧基之聚環氧化物。較佳之聚環氧化物為環狀聚醇之聚縮水甘油醚。其特佳者為諸如雙酚A之多元酚之聚縮水甘油醚。此等聚環氧化物可利用鹼之存在下以具有諸如環氧氯丙烷或二氯丙醇之環氧氯丙烷或二氯丙醇之多羥酚製造或具有其醚化後之先質。多元酚之實例為2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷，2-甲基-1,1-雙(4-羥

(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)

基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-第三丁苯)丙烷、雙-(2-羥基萘基)甲烷、1,5-二羥基-3-萘或其相似者。

除多元酚外係可使用其它之環狀聚醇製備環狀聚醇衍生物之聚縮水甘油醚。其它環狀聚醇之實例可為脂環基聚醇，特定之環脂聚醇為諸如1,2-環己烷二醇；1,4-環己烷二醇；1,2-雙(羥基甲基)環己烷；1,3-雙(羥基甲基)環己烷；及氫化雙酚A。

具有分子量約200至2000之聚環氧化物聚合體之其它實例大致上乃示於美國專利案4,711,917號(5-8行)；4,031,050號(3-5行)；及3,922,253號(1-2行)中。較佳之聚環氧化物所具有之數平均分子量係介在約340和約2000之間。

一般而言，聚環氧化物之環氧化物當量將介於約100至約2000之間而較佳者係介於約180至500間。諸如該等在美國專利案4,001,156號3-6行中含環氧基之丙烯聚合物亦可加以使用，但其並非較佳者。如使用於本發明說明書及文未申請專利範圍中之"環氧當量"專有名詞乃意指每公克之環氧化合物中所含環氧基當量之倒數，其並可利用任何已知之決定方法來測量。此等方法之實例乃包括紅外線(IR)光譜術或HCl-吡啶滴定法，其係經由與在吡啶中過量之HCl反應並以甲氧化鈉滴定所遺留之HCl而達成，或以結晶紫之攪拌器在過量溴化四乙銨及冰醋酸之存在下以過氯酸在氯仿中滴定(氯化六甲基副玫瑰色素，或利用碘化四丁銨及過氯酸滴定反應產物之試樣)。

亦可使用鏈伸長之聚環氧化物聚合物且其為較佳者。一

五、發明說明(9)

般而言，可利用聚環氧化物及選自含羥基醇材料及含羥基酚材料之含聚羥基材料之反應而使鏈伸長或建構聚環氧化物之分子量。鏈伸長之聚環氧化物可利用該等熟習於本技藝者所知曉之任何方法製備，而其典型上係利用使聚環氧乙烯及含淨聚羥基材料或在惰性有機溶劑之存在下反應而製備出，其諸如包括甲異丁酮及甲戊酮之酮，諸如甲苯及二甲苯之芳族，及諸如二乙烯乙二醇之二醚之乙二醇醚。

反應通常是在約80℃至160℃之溫度下進行約30至180分鐘直至獲得含環氧基樹脂反應產物為止。反應物之當量比，也就是環氧基：含聚羥基材料典型乃由約1：0.75至1：2。製造該等之材料與反應乃完全地描述於美國專利案4,148,772號(2-6行)及4,468,307號(2-4行)及加拿大專利案1,179,433號中，其所有對聚環氧化物之鏈伸長之教導乃併於本文以列為參考。

使用於使聚環氧化物之鏈伸長或增加其分子量(也就是經由羥基-環氧基之反應)之含聚羥基材料實例乃包括含羥基醇之材料及含羥基酚之材料。含羥基醇之材料實例為諸如新戊二醇；諸如該等描述在美國專利案4,148,772號中之聚酯聚醇；諸如該等描述在美國專利案4,468,307號中之聚酯聚醇；及諸如該等描述在美國專利案4,931,157號中之聚胺二醇，其中此等之所有教導乃併入本文以列為參考。含羥基之材料實例為諸如雙酚A、間苯三酚、鄰二酚、及間苯二酚之多元酚。亦可使用含羥基醇之材料及含羥基酚之材料之混合物。雙酚A為較佳者。

五、發明說明 (10)

聚環氧化物之鏈伸長可選擇性具有但其較佳者乃具有聚羧酸材料，其較佳者為具有二羧酸。有用之二羧酸乃包括具有通式為 HOOC-R-COOH 之酸，其中 R 為實質上不和聚環氧化物起反應之二價半。R 可為正常含有 2 至 42 個碳原子之直鍊或支鍊環烷或 alkylidene 之半。適合之二羧酸之某些實例乃包括己二酸，3,3-二甲基戊二酸，苯二甲酸，二苯二乙醇酸，萘二羧酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸及類似之酸。其需理解者為上述通式中之 R 小於 4 個碳原子之半之二羧酸乃包括，例如草酸，丙二酸，琥珀酸，及戊二酸，但此等酸乃為較不佳者。其它適合之二羧酸乃包括由具有 4 至 22 個碳原子之脂肪酸及終端羧基之二聚合物作用反應(形成具有 8 至 44 個碳原子之二聚酸)所形成實質上為飽和之非環型脂族二聚酸。二聚酸為本技藝中所熟知者，其並可向 Emery 工業公司以 EMPOL 之商標經商業取得。

二羧酸能以酸酐和二醇或雙胺在該等熟習於本技藝者對特定反應物已知之反應條件及技術下而形成其反應產物。最佳之二羧酸及利用二醇及酸酐之反應產物來形成。二醇可包括聚四甲烯乙二醇，聚己內酯，聚丙烯乙二醇，聚乙烯乙二醇及其相似物。較佳之二醇乃為雙酚 A 及環氧乙烷之反應產物。較佳之酸酐係包括順丁烯二酸，酞酸，六氫酞，四氫酞及其相似物。較佳之酸酐為六氫酞酐。此外，可使用酸酐及雙胺之反應所形成之二羧酸。以諸如聚氧丙烯雙胺之聚環氧烷二胺之反應所形成之二羧酸其係可向

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

Huntsman 化學公司以 JEFFAMINE 之商標經商業取得，其具有類似於該等上列之酸酐乃可加以使用。較佳之酸酐為六氫酐而雙胺乃為 JEFFAMINE D-400 或 D-2000。

典型而言，所使用於使聚環氧化物鏈伸長之二羧酸量乃足以提供每個環氧基約 0.05 至 0.6 而較佳者約 0.2 至 0.4 個酸基。此一反應正常下乃在介約 80°C 至 175°C 之間實施。

對氧取代雙胺而言，與如上所述之聚氧化物反應之所有胺量乃至少足使含活性氫之可電積陽離子性樹脂組合物成為本質上為陽離子性之量。在某些實例中，實質上於樹脂中之所有環氧基乃可與胺反應。然而，其可能會留下過量之環氧基，其與水接觸經水解而形成羥基。一般而言，可電積之陽離子性樹脂每公克之樹脂固體（包括異氰酸酯類熟化劑）應含有約 0.1 至 3.0 而較佳者為約 0.3 至 1.0 毫當量之陽離子基。

本發明之可電積組合物亦含有經阻斷或封端 (capped) 之異氰酸酯或聚異氰酸酯化劑。較佳之含活性氫之可電積陽離子性樹脂組合物乃具有經阻斷或封端之異氰酸酯或聚異氰酸酯熟化劑。熟化劑可完全以實質上不含自由基之異氰酸酯來封端，或其可部份封端並和如描述於美國專利案 3,984,299 號中之含活性氫之可電積陽離子性樹脂之樹脂骨幹反應。異氰酸酯熟化劑可為脂族或芳族之二異氰酸酯或聚異氰酸酯或此兩者之混合物。雖然可使用較高之聚異氰酸酯以取代或與二異氰酸酯進行結合，二異氰酸酯乃為較佳者。

五、發明說明 (12)

適合之脂族二異氰酸酯之實例為諸如1,4-四亞甲二異氰酸酯及1,6-六亞甲二異氰酸酯之直鏈狀脂族二異氰酸酯。亦可使用環狀脂族二異氰酸酯。其實例乃包括異二異亞丙基丙酮二異氰酸酯及4,4'-亞甲基-雙-(環己基異氰酸酯)。適合之芳族二異氰酸酯之實例為對-苯二異氰酸酯，二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯及2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯。適合之較高分子量之聚異氰酸酯之實例為三苯甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯；1,2,4-苯三異氰酸酯；聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯；及亞甲基聚苯基聚異氰酸酯。

亦可使用諸如聚異氰酸酯之反應產物與諸如第三丁基乙二醇及三甲醇丙烷之聚醇和諸如聚己內酯二醇及三醇之聚合聚醇(NCO/OH之當量比為大於1)之異氰酸酯-預聚合物。較佳者為含有二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯及聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯之混合物。

較佳之封端異氰酸酯或有機性聚異氰酸酯熟化劑或交聯劑乃為該等其已和化合物反應之異氰酸酯基，故所合成之封端異氰酸酯在室溫時對活性氫乃具有安定性，但通常在介於80℃和200℃間之高溫下其係能和活性氫反應。根據本發明，任何適合之脂族、環脂族、芳族烷基單醇及酚樹脂化合物乃可當成封端劑使用，例如，諸如含1至4個碳原子之甲醇、乙醇及正-丁醇之較低分子量之脂族醇；諸如環己醇之環脂醇；諸如苯甲醇及甲苯甲醇之芳族-烷基醇；諸如酚其本身、其中取代基不會有害影響塗覆作業之取代酚之酚化合物。其實例乃包括甲酚及硝基酚。其亦可

(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)

被使用之乙二醇醚乃為諸如乙烯乙二醇單丁醚、乙烯乙二醇單己醚、丙烯乙二醇單甲醚、二乙烯乙二醇單丁醚、及二丙烯乙二醇單丁醚，及如描述於Volko等人之美國專利案4,435,559及5,250,164號中之乙二醇，其乃包括乙烯乙二醇、丙烯乙二醇及丁烯乙二醇。其它之封端劑包括諸如甲基乙基酮氧亞醯胺、丙酮氧亞醯胺及環己酮氧亞醯胺之氧亞醯胺及諸如 ϵ -己內醯胺之內醯胺。較佳之封端劑乃為如乙烯乙二醇單丁醚及丙烯乙二醇之低分子量封端劑。

通常其至少部份經阻斷之足量的聚異氰酸酯乃會出現在可電積組合物之中，較佳者為出現在含活性氫之可電積陽離子性樹脂組合物中，因此對每個活性氫而言，也就是對羥基、一級及第二胺基而言乃約有0.1至約1.2個封端異氰酸酯基。當以樹脂固體之重量百分率來測量時，所出現之經阻斷異氰酸酯乃約為5至60%，較佳者乃約為25至約50%。

具有或不具有至少部份經阻斷之異氰酸酯熟化劑其部份中和之含活性氫可電積樹脂組合物係可利用本技藝中已知之任何技術製造。首先，聚環氧化物典型上係以雙酚A或其它活性氫化合物利用鏈伸長製備。其次，聚環氧化物係可利用與具有或不具有任何前述之其它胺之氧取代雙胺反應，並經由胺與聚環氧化物混合後而與聚環氧化物之反應而使之去官能基。胺可添加於聚環氧化物中或反之亦然。此反應可為純反應或在諸如甲基異丁酮，二甲苯，或1-甲氧基-2-丙醇之適當溶劑存在下進行。此反應一般係在介

(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)

約 120°C 至 150°C 間之溫度時為放熱反應且其可能需要冷卻。然而，所反應之混合物可能需加熱至一適中之溫度，也就是加熱至約 50°C 至 150°C。使合成之反應產物隨後分散於水和酸之混合物中。隨胺之添加，此封端或部份封端之異氰酸酯熟化劑亦可適當添加。"非膠化"乃意指樹脂實質上並未交聯，且在陽離子鹽基形成之前，當其溶解在適當之溶劑中時樹脂係具有可測量之固有黏度。相對照下，具有實質上分子量為無限大之膠化樹脂可能會其所具有之固有黏度太高而無法被測量出。

本發明係利用一種新穎之方法製造具有異氰酸酯熟化劑之含活化氫之可電積樹脂組合物。本新穎方法乃包括使聚環氧化物，二酚，至少部份為封端之異氰酸酯熟化劑，鹼性觸媒，氧取代雙胺，及其可選擇但較佳者為一種或多種之第二胺及/或其它前述之其它胺在一個適當之反應槽中混合，並隨後使反應物在一步驟中進行反應。亦可視需要而使聚羧酸添加於混合物中，而較佳者為二羧酸。其需注意者為胺與鹼性觸媒需在其它成分已混合後再添加至混合物中。適合之鹼性觸媒乃包括三苯膦，碘化乙基三苯膦，碘化四丁膦及諸如苄基二甲胺，二甲胺環己烷，三乙胺，及其相似之物，N-甲咪唑，及氫氧四丁銨。鹼性觸媒之量可為類似於Kaylo等人之美國專利案 5,260,354 號中所述而其乃作用為有效之觸媒含量。一般而言，諸此量為介於反應物之約 0.005 和約 0.15 重量%範圍間之一微小量。典型而言，反應係在一種惰性之氣氛中於 80°C 至 140°C 之溫度間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

實施約1至6個小時。隨後使反應產物添加於酸和水所形成之稀釋混合液中以使合成之反應產物中和而形成安定之分散物。

前述中任一種用於分散之方法係可利用如該等熟習於本技藝者所知之使所有或部份具有酸之胺基以此種中和作用來達成。適合的酸之實例乃包括諸如甲酸，乙酸，乳酸，磷酸，硫胺酸(sulfamic acid)，及碳酸之有機和無機酸。較佳之酸為硫胺酸。中和之程度將視所涉之特定產物而定。其僅必需者為需使用足量之酸以使產物能分散於水之中。典型而言，所使用之酸將足以提供總理論中和度之至少30%。亦可使用超過100%總理論中和時所需之過量的酸。較佳者為以具有pH值介約3和9間之溶液電積本發明之塗覆組合物，其較佳者乃介約5和約7。中和時乃必需產生出一種安定之分散物，其意指該分散物並不會沉降或者是當某些沉降發生時其能容易的行再分散。

本發明之可電積組合物通常亦含有顏料，其乃以糊漿之形式併入於組合物中。此顏料糊漿係可利用使顏料研磨或分散在研磨液或諸如潤溼劑、表面活性劑及去泡劑之可供選擇之成分中而製備出。研磨之達成係可利用球磨機，Cowles溶解機，連續式研磨機及相似之機臺直至顏料降至所需之尺寸且其並被研磨溶液潤溼並分散為止。研磨之後，顏料之粒度必需儘量的小，一般而言，通常係引用級數介約6至8之Hegman研磨規範。適合之顏料研磨液可選自於該等在本技藝中之所知者。

五、發明說明 (16)

可在本發明之實施中使用之未加以設限的顏料乃包括二氧化鈦，碳黑，氧化鐵，黏土，滑石，氧化矽，鉻酸鋁，煤粉，硫酸鋇及酞青藍。其具有大的表面積和吸油性之顏料在使用時必需合宜，因其對聚結及流動性乃會造成不佳之影響。分散物中之顏料含量通常是以顏料對樹脂比來表示。於實行本發明時，顏料與樹脂比通常係介於0.05至1:1之範圍內。

除上述之組成外，本組合物亦可包括不同之添加劑，其為諸如：介面活性劑，潤溼劑，觸媒，造膜添加劑，平整劑，去泡劑，及類似於美國專利案4,423,166號中之該等添加劑以加強組合物之流動性及外觀，及類似於美國專利案5,096,556號中之該等陽離子性微凝膠，及pH值控制添加劑。若必要時，後者添加劑可為具較高之pH值而其足使浴之pH值受調整至前述較佳範圍之至少為部份中和之聚環氧化物-胺加成物。

介面活性劑與潤溼劑之實例乃包括諸如該等可向Geigy工業化學公司以GEIGY AMINE C之名稱取得之烷咪唑及可向Air產品及化學公司以SURFYNOL名稱取得之炔醇。去泡劑之實例為FOAM KILL 63，其為可向坭鍋化學公司取得之含煙油惰性矽藻土。抗陷劑(anti-cratering agent)之實例為諸如該等描述於美國專利案4,432,850號中之聚環氧烷-聚胺之反應產物。此等可供選擇之成分當其存在時係可組成高達樹脂固體之30%，而通常為1至20%。

諸如錫觸媒之熟化觸媒係可存在於組合物之中。有些實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

例乃包括二丁錫二月桂酸鹽及二丁錫氧化物。視需要而可使用輔助觸媒，其為諸如和水不互溶之酸及該等在國際出版號WO96/12771中者，及松香。當其在使用時，典型上所使用之觸媒量係以樹脂固體之重量為基準而介於其0.05至5之重量%。

本發明之可電積塗覆組合物乃是分散在水介質之中。本發明之前後文中所用之"分散物(dispersion)"專有名詞相信其為一種雙相之半透明狀或不透明之含水樹脂系統，其中樹脂為分散相而水為連續相。樹脂相之平均粒度直徑約0.1至10，較佳者為小於5微米。一般而言，在水介質中之樹脂產物濃度並不重要，但通常含水分散物之主要部份為水。含水分散物通常乃含有約3至75重量%之樹脂固體，典型上乃含5至50之重量%。含水樹脂濃縮物可在製備電積浴時進一步的以水稀釋。完全稀釋後之電積浴一般乃具有約3至25重量%之樹脂固體含量。

除水之外，含水介質可含有聚結溶劑。其為可用之聚結溶劑乃包括煙，醇，酯，醚及銅。較佳之聚結溶劑及包括醇，聚醇，醚及酮。特定之聚結溶劑及包括異丙醇，丁醇，2-乙己醇，異-異樹根皮酮，(isophorone) 4-甲氧基-2-戊酮，乙烯及丙烯乙二醇及乙烯乙二醇之單乙醚、單丁醚和單己醚。聚結溶劑之量對效能而言並不是非常地重要，但為環保上之理由而將其降低至最少，其一般是以介質之總重量為基準而存在高至5重量%之量，其較者約0.05至約5重量%。

五、發明說明 (18)

在電積之過程中乃使可電積組合物之置放能與導電陽極和導電陰極接觸。在電流通過陽極與陰極之間卻又使其與含水分散物接觸時，塗覆組合物之附著膜將會以實質上連續之方式沈積在陰極之上。電積實施之條件乃為在此技藝中所熟知者。

電積通常乃在恒電壓之下實施。外加電壓之改變可以非常大，雖在典型上是利用介於50伏特和500伏特間之電壓，而其可為例如低至2伏特或高達數仟伏特之電壓。電流密度通常每平方英呎乃介於約1.0安培和15安培間。(每平方公尺10.8至161.5安培)並在電積期間其傾向於迅速減少，其乃指示連續自絕緣膜之形成。特別是諸如鋼，鋅，鋁，銅，鎂或相似金屬之任何導電基材係可以本發明之塗覆組合物電塗覆。然而，本發明對鋼基材乃為特佳者，其係因之可提供予基材顯著之抗蝕性。雖傳統上在電積之前是以磷酸鹽轉化塗膜對鋼基材來進行預處理再接以鉻酸或非鉻酸之漂清，然利用本發明之電積方法對其未受鉻漂清之鋼基材處理後其仍能提供顯著之抗蝕性。

沈積之後，可利用諸如以烘箱進行烘培之任何傳統方法在高溫下使塗覆熟化。熟化溫度典型上將在介約120℃和250℃之範圍間進行介於10和60分鐘間之任一時間內，而較佳者乃介約120℃和190℃。合成膜之厚度典型上將可在約10和50微米間變化。

本發明將進一步參考下列之實例來描述，其僅用在表示舉例之目的而非企圖使之限制本發明之範圍。

五、發明說明 (19)

實例 A

第 I 部份

(二羧酸加成物之製備)

二羧酸加成物係利用下列之程序製備。使 160.8 部份之六氫酞酐、以雙酚 A (1 莫耳) 及氧化乙烯 (9 莫耳) 製造之 328.7 部份二醇及 0.5 部份之三乙胺添入於配有攪拌器、氮氣入口及凝結器之反應器中。混合物之反應為放熱反應，並使其保持在 90 °C 至 100 °C 間直至紅外線光譜中之酸酐波峰消失為止。二羧酸加成物所具有之酸指數 (acid number) 為 120。

第 II 部份

(經阻斷異氰酸酯交聯劑之製備)

經阻斷異氰酸酯交聯劑係制用下列之方法製備。使 115.9 部份之丁基 CELLOSOLVE¹ 及 74.7 部份之丙烯乙二醇添入於配有攪拌器、氮氣入口、凝結器及添加埠之反應器中。使混合物加熱於 50 °C 和 55 °C 之間並隨後使 259.4 部份之 PAPI 2940² 於 2.5 至 3.0 小時之期間內添入。此放熱反應乃在添加期間保持在 100 °C 以下且反應係在添加完成之後於 90 °C 時保持 1.0 個小時。紅外線光譜乃示出異氰酸酯基之完全反應 (2270 公分 (公分⁻¹ 譜帶) 倒數之消失)。隨後使 50 部份之甲基異丁酮添入並使交聯劑由反應器排放出。

¹ 乙烯乙二醇單丁醚其係可向聯合碳化物化學與塑膠有限公司取得。

² 具有異氰酸酯官能度為 2.3 之聚乙烯二苯基二異氰酸酯

五、發明說明 (20)

係可向Dow化學公司取得。

第III部份

(本發明之含活性氫可電積樹脂組合物之製備)

本發明中含胺基丙二乙醇胺之含活性氫可電積樹脂組合物係可利用下列之方法製備。使下列表1中之組成A至F添加於配有攪拌器，氮氣入口及凝結器之反應器中。使反應器中之含量加熱至80°C並使G項添入。經過1.5小時後所取出之試樣乃具有和零相等之酸指數且環氧化物當量重乃超過20,000，其乃指示酸與環氧化物之反應已經完成。使反應器中之含量分散於組成J至K之混合物中。於分散完成後使組成L添入。隨後使分散物以填充剝離以利用共沸而去除當成溶劑使用之甲基異丁酮，並隨後使組成M添入。此產物及為一種具有40.3重量%之固體含量並具有821埃之粒度和70分泊之Brookfield黏度之可電鍍含水分散物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

表 1

組成	所佔部份之重量比
A. EPON 880 ¹	85.7
B. 實例 A，第 I 部份中之二羧酸	54.8
C. 雙酚 A	28.0
D. 實例 A，第 II 部份中之交聯劑	128.9
E. Tetronic 150R1 ²	0.08
F. 甲基異丁酮	8.0
G. 苄基二甲胺	0.2
H. 胺基丙二乙醇胺	13.9
I. 二乙醇胺	4.5
J. 硫胺酸	6.7
K. 去離子水	466.5
L. 松香 ³	1.5
M. Rhodameen C-5 ⁴	3.0

- 1 雙酚 A 之聚縮水甘油醚，其可向硯殼化學公司取得。
- 2 以含氧化丙烯與氧化乙烯比為 90:10 之乙烯雙胺之乙烯-丙烯氧化加成物所組成之介面活性劑，且其是以氧化丙烯為終端，其可向 BASF 公司取得。
- 3 含 10% 中性材料及 90% 松香酸之松香，其中 90% 為松脂酸(及異構物)而 10% 為二氫松酯酸與去氫松酯酸之混合物，其可向 Colyer 化學公司經商業取得。
- 4 以戊乙氧椰子胺組成之介面活性劑，其可向 Rhone-

五、發明說明 (22)

Poulenc 公司經商業取得。

實例 B

本發明之含胺基丙嗎福啉之含活性氫可電積樹脂組合物係可利用類似於實例 A 第 III 部份之方法製備。使表 2 中之組成 A 至 E 進料至反應器中，使溫度升至 80°C 並隨後使組成 F 至 H 添入。於放熱作用後使反應保持在 120°C 2.0 個小時。隨後使反應之混合物分散在組成 I、J、及 L 之混合物中，並隨後使組成 K 添入。使分散物真空剝離以獲得具有固體含量為 46.5 重量%之可電積含水分散物。

表 2

<u>組成</u>	<u>所佔部份之重量比</u>
A. EPON 880	45.1
B. 實例 A，第 I 部份中之二羧酸	28.8
C. 雙酚 A	14.7
D. 實例 A，第 II 部份中之交聯劑	64.2
E. Tetronic 150R1	0.04
F. 苄基二甲胺	0.09
G. 胺基丙嗎福啉	6.5
H. 二乙醇胺	2.4
I. 硫胺酸	3.3
J. 去離子水	167.6
K. 松香	0.7
L. Rhodameen C-5	1.4

五、發明說明 (23)

實例 C-E (比較用)

含有二甲胺基丙胺或二乙胺基丙胺之含活性氫可電積樹脂組合物除使用不同之交聯劑外係可利用類似於實例 A 中第 III 部份之方法製備。此稱為 "IIB 部分" 之經阻斷異氰酸酯交聯劑除未使用甲異丁酮外其係可利用與實例 A 之第 II 部份中相同之程序製備。對每個實例 (C-E) 而言，使表 3 之組成 A 至 F 進料至反應器中，使溫度加熱至 80°C 並隨後使組成 G 至 H 添入。於放熱作用後使反應保持於 120°C 2.0 個小時。隨後使反應之混合物分散在組成 I、J、及 L 之混合物中，並隨後使組成 K 添入。列於表 3 中之含量乃為所佔部份之重量比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 3

組成		實例C	實例D	實例E
A	EPON 880	45.1	45.1	45.1
B	實例A，第I部份之二羧酸	28.8	28.8	28.8
C	雙酚A	14.7	14.7	14.7
D	IIB部份之交聯劑	61.1	61.1	61.1
E	Tetronic 150R1	0.04	0.04	0.04
F	丁基-貳乙二醇-乙醚 甲縮醛	3.3	3.3	3.3
G	二甲基胺基丙胺	1.7	2.3	-----
	二乙基胺基丙胺	-----	-----	2.2
H	二乙醇胺	8.3	7.1	8.3
I	硫胺酸	3.3	3.4	3.4
J	去離子水	181.8	181.8	214.7
K	松香	0.7	0.7	0.7
L	Rhodameen C-5	1.4	1.4	1.4
固體之重量%		44.1	43.1	39.9

實例 F-J

以下實例F至J之含活性氫可電積樹脂組合物係利用類似於實例A(第III部份中)及B之方法製備。於此等實例之中，與實例A(第III部份中)之二乙醇胺不同之第二胺，其為組成I，其係以如次之羥基乙基六氫吡啶(HEPIP)、N-甲

五、發明說明 (25)

六氫吡啶(NMPIP)、嗎福啉(MOR)、或二椰子胺(DICOCO)之胺中之一種取代。此等取代乃於用於二乙醇胺之胺當量在相同基準之下時完成。

對每一實例(F-J)而言，使表4之組成A至F進料至反應器中，使溫度加熱至80℃並隨後使組成G至H添入。於放熱作用後使反應保持在120℃2.0個小時。隨後使反應之混合物分散在組成I、J及L之混合物中，並隨後使組成K添入並後續添入組成M。列於表4中之含量乃為所佔部份之重量比。

(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)

表 4

組成		實例F	實例G	實例H	實例J
A	EPON 880	45.1	45.1	45.1	45.1
B	實例A，第I部份中之二羧酸	28.8	28.8	28.8	28.8
C	雙酚A	14.7	14.7	14.7	14.7
D	IIB部份中之交聯劑	55.0	55.0	55.0	55.0
E	Tetronic 150R1	0.04	0.04	0.04	0.04
F	丁基-貳乙二醇-乙醚甲縮醛		6.1	----	----
		0.09	----	----	0.09
G	胺基丙二乙醇胺	7.3	7.3	7.5	7.3
H	N-乙羥基哌啶	2.9	---	---	---
	N-甲基哌啶	---	2.3	---	---
	嗎福啉	---	---	2.0	---
	二椰子胺	---	---	---	8.3
I	硫胺酸	3.3	3.3	3.3	3.3
J	去離子水	175.9	166.4	174.4	175.9
K	松香	1.5	1.5	1.4	1.5
L	Rhodameen C-5	1.5	1.5	1.4	1.5
M	去離子水	59.4	61.3	58.9	61.3
	固體之重量%	37.8	38.0	37.5	28.1

(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)

實例 I-V (Roman 數值)

使用實例 A 至 E 之含活性氫可電積樹脂組合物製造以下實例 I 至 V 中之可電積組合物。實例 I 至 V 係說明了使用於實例 A 至 E 之可電積樹脂組合物之環氧基鏈伸長中之懸第三胺改變時之影響。實例 III 至 V 乃為比較性實例。使用在實例 A 至 E 中之不同的胺乃為胺基丙二乙醇胺 (APDEA) (實例 A) 及胺基丙基嗎福啉之氧取代二胺，而比較性之胺乃為二甲基胺基丙胺 (DMPA) (實例 C 及 D) 及二乙基胺基丙胺 (DEAPA) (實例 E)。在實例 A 至 E 中亦使用第二胺、二乙醇胺 (DEA)。

實例 I 至 V 之每一實例中之陽離子性可電積組合物浴乃在適當的槽中製備，其係可利用使依序列於表 5 中之成分以攪動之方式混合。列於表 5 中之含量乃為所佔部份之重量比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 5

成分	I	II	III	IV	V
下列實例中之樹脂組合物		---	---	---	---
實例： A	1534.0				
B	---	1363.6	---	---	---
C	---	---	1363.6	---	---
D	---	---	---	1614.7	---
E	---	---	---	---	1538.2
共樹脂1 ¹	220.8	220.8	220.8	220.8	220.8
共樹脂2 ²	80.8	80.8	80.8	80.8	80.8
共樹脂3 ³	108.5	108.5	108.5	108.5	108.5
顏料糊漿 ⁴	155.0	155.0	155.0	155.0	155.0
去離子水	1700.9	1871.3	1871.3	1620.2	1696.7

¹ 一般係根據美國專利案4,423,166號中之柔韌劑－流動控制劑之含水分散物來製備以和可電積組合物一同使用。柔韌劑－流動控制劑係以聚環氧化物(EPON 828)聚環氧烷－聚胺(取自於Texaco化學公司之JEFFAMINE D-2000)來製備。以乳酸之輔助而使柔韌劑－流動控制劑分散於水介質之中，而分散物係具有35.4重量%之樹脂固體含量。

² 除利用醋酸取代乳酸以使實例A中之皂分散，其並使用乙烯乙二醇丁醚取代甲基異丁酮以當成實例A之皂之溶劑，且在實例B中於剝離後而非於剝離前使EPON 828溶液添入外，陽離子性微凝膠之製備係一般描述於美國專

五、發明說明 (29)

利案 5,096,556 號之實例 A 及 B 中。樹脂所具有之最終固體含量為 18.3 重量%。

- 3 在碘化乙基三苯磷觸媒之存在下以雙酚 A 促使由環氧基單體 (EPON 880) 所組成之 pH 值控制添加劑之環氧基當量重增加至約 750。使反應淬至二酮亞胺中，隨後使其分散於醋酸和水之中。於水中，酮亞胺乃會產生水解而使一級胺露出，該胺為鹼性其並造成添加劑之 pH 值約為 8。
- 4 含 53.7% 之二氧化鈦，31.4% 之矽酸鋁，12.7% 之氧化二丁錫，及 2.2% 之碳黑之顏料糊漿係可向 PPG 工業公司以 E-6160 之商標經商業取得。

使磷酸鋅板在介於 160 至 375 伏特範圍內之伏特數時以實例 I 至 V 之電積組合物電塗覆，使其在 90°F 至 95°F (32°C 至 35°C) 之浴溫範圍時進行兩分鐘，以去離子水使其漂清，並以如下表 6 中所列之不同溫度烘培。選取浴溫及塗覆電壓以製造出約 0.95 密爾 (24 微米) 之最終熟化膜。評估板之熟化反應，抗碎性，及抗蝕性。亦決定出每種組合物之電塗覆本領，其結果示於下列表 6 之中。

(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)

表 6

實例	胺	伏特數	Chip ¹	腐蝕 ²	電塗覆本領 ³		熱化反應		
					歐式 ⁴	箱式 ⁵	抗酮性 ⁶	TMA ⁷ °F/°C	TMA ⁸
I	APDEA	240	+	通過	21.4公分	50%	300°F/149°C	301/149	88.0°C
II	APM	375	+	通過	22.1公分	49%	300°F/149°C	296/147	88.2°C
III	DMAPA	160	-	通過	15.5公分	13%	330°F/166°C	320/160	85.6°C
IV	DMAPA	240	-	通過	18.4公分	39%	340°F/171°C	312/156	85.8°C
V	DEAPA	200	-	通過	17.2公分	36%	320°F/160°C	314/157	85.3°C

¹ 石抗碎性係可利用重力計試驗 (ASTM D-3170, 使板冷卻至 -30°C 時操作) 來測量。最初使板在 0 至 10 之級數比例下評估, 其中 0 係代表嚴重破碎之板而 10 係代表具有非常良好之抗碎性效能。於上列表中之結果乃為與以 ED5050 電塗覆之類似板所作之比較, ED5050 為一種當成控制劑使用之商用含鉛顏料。十號係指示其較控制項有較佳之性能, 而一號係指示其有較差之性能。

² 抗蝕性係利用通用汽車公司測試法 GM9540-P 號之循環腐蝕測試法測量。於預備後, 使測試板在 25°C 及 50% 之相對濕度 (RH) 下處理 8 個小時, 其乃包括在 90 分鐘之期間內以在去離子水中含 0.9% 之 NaCl、0.1% 之 CaCl₂、及 0.25% 之 NaHCO₃ 之溶液噴塗 4 次。隨後使測試板在 40°C 及 100% 之 RH 不受霧氣處理 8 個小時, 隨後並使其在 60°C 和小於 20% 之 RH 下處理 8 小時。使完整處理重覆至所需之循環次數, 對此測試而言循環為 40 次。

五、發明說明 (31)

- ³ "電塗覆本領"之定義為顏料在圍繞於類箱型結構之表面上電塗覆之能力。其已設計出不同之模型箱以使此性質之測量可再現。此等箱之兩種乃描述於下列之註解4及5中。
- ⁴ 以具有尺寸為 $27.5 \times 8.5 \times 0.4$ 公分之磷酸鹽鋼板建構一箱子，並僅使 8.5×0.4 公分側端開於顏料浴。以使箱子外側上之膜厚能具有標稱上為0.95密爾(24微米)之條件來塗覆比裝配後，測量塗覆沈積於箱上後之長度，其係由開口處測量至顏料停止塗覆之處。
- ⁵ 箱子係由四片經測量為15公分長 $\times$ 7公分寬之冷軋鋼測試板及兩片經測量為15公分長及58公分寬和18公分厚之橡膠襯墊建構出。四片測試板中之三片乃含有7毫米之開孔，其係位於距板底部5公分及距其側邊為3.5公分之處。橡膠襯墊乃當成箱子之側邊，而第1號板乃形成前側而第4號板乃形成背側(第4號板並無開孔)。箱之底部乃以3英吋之遮蓋膠布封閉並使其頂部對大氣開放。此四個板乃彼此平行且其間之分隔如下：1號與2號之間距為10公分；2號與3號之間距為22公分；3號與4號之間距為10公分。板之表面可參考成A至H，其並以表面A、C、E、G面向箱子之正面。使整個裝配部份浸漬於電塗覆顏料浴至9公分之深度以使板1至3中之開孔位於浴面下約4公分之處且箱之上部能保持為對大氣開放。此四個板與電源中之陰極作電性連接，並使15公分 $\times$ 7公分之不銹鋼陽極置於離表面A15公分之處。隨

(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)

後使板以如上所列之電壓塗覆3分鐘。本測試中之電塗覆本領之定義為在表面G(4號板)上所測量到之膜厚度與在表面A(1號板)上所測量到之膜厚度的比，其是以百分比表示。

⁶ 以含飽和丙酮的布使力的在經280°F(138°C)，300°F(149°C)，310°F(154°C)，320°F(160°C)，330°F(166°C)，及340°F(171°C)下烘培30分鐘之每種經阻斷板之熟化表面上來回擦拭100次。結果報告為在製造膜時所需之最低烘培溫度並不會被此處理所損毀。

⁷ 對以上註解6中所述之每種經阻斷板試樣實施熱機械分析，即TMA。此測試之完整描述乃敘述於ASTM測試法E1545之中。其條件乃包括有使每分鐘具有10°C之加熱速率之半球形探針負載至0.2牛頓時之使用。繪出所觀察到之外插起始軟化溫度對烘培溫度之圓形，曲線乃能與數據相合，而達到85°C之軟化溫度時所需之最低烘培溫度乃公佈於表之中。較低之報導最低烘培溫度係指示較佳之熟化反應。

⁸ 描述於以上註解7中之軟化溫度在足夠高之烘培溫度時乃停止增加。所報導之溫度乃為軟化溫度之此限制溫度。較高之報導溫度係指示較佳之熟化反應。

表6中之數據乃示出本發明之電積塗覆，其所含有之胺化合物在胺半之懸空部份乃具有氧原子，其係可提供熟化反應(在較低溫度下熟化)，抗碎性，及改良電塗覆本領之優點。

五、發明說明 (33)

實例 VI-IX

實例 VI 至 IX 乃是利用實例 F 至 J 中之含活性氫可電積樹脂組合物製造本發明之可電積組合物。實例 VI 至 IX 乃說明了本發明之可電積組合物中不同之第二胺之用途。

在適當之容器中製備實例 VI 至 IX 之每種陽離子性可電積組合物之浴，使依序列於表 7 中之成分利用攪拌來混合。列於表 7 中之含量為所佔部份之重量比。

表 7

成分	VI	VII	VIII	IX
下列實例之樹脂組合物：		---	---	---
F	1538.2			
G	---	1538.2	---	---
H	---	---	1538.2	---
J	---	---	---	1538.2
實例I之共樹脂(Co-resin)1	220.8	220.8	220.8	220.8
實例I之共樹脂2	80.8	80.8	80.8	80.8
實例I之共樹脂3	108.5	108.5	108.5	108.5
實例I之顏料糊漿	155.0	155.0	155.0	155.0
去離子水	1696.7	1696.7	1696.7	1696.7

160 至 375 伏特之電壓範圍內時以實例 VI 至 IX 之可電積塗覆組合物在 90 °F 至 95 °F (32 °C 至 35 °C) 之浴溫範圍間使磷酸鋅經阻斷板在電塗覆兩分鐘，以去離子水清洗之，並

五、發明說明 (34)

使其在如列於表 8 中之不同溫度烘培。選取浴溫及塗覆電壓以製造約 0.95 密爾 (24 微米) 之最終熟化膜。評估浴之 pH 值。評估經阻斷板之熟化反應及電塗覆本領。結果乃示於以下表 8 之中。

表 8

實例	第二胺	pH 值	伏特數	電塗覆本領 ¹		熟化反應		
				歐式 2	箱式 3	丙酮抵抗性 ⁴	TMA ⁵	TMA ⁶
I	DEA	5.86	240	21.4 公分	50%	300°F/149°C	301°F/149°C	88.0°C
VI	HEPIP	5.95	275	17.5 公分	44%	300°F/149°C	314°F/157°C	87.5°C
VII	NMPIP	5.75	250	18.0 公分	50%	330°F/166°C	340°F/171°C	83.5°C
VIII	MOR	5.57	275	17.9 公分	52%	290°F/143°C	298°F/148°C	90.3°C
IX	DICOCO	5.32	200	17.5 公分	49%	300°F/149°C	—	66.0°C

¹ 請見以上表 6 之註解 3。

² 請見以上表 6 之註解 4。

³ 請見以上表 6 之註解 5。

⁴ 請見以上表 6 之註解 6。

⁵ 請見以上表 6 之註解 7。

⁶ 請見以上表 6 之註解 8。

⁷ 高達 340°F 之烘培溫度時並未獲得 85°C 時之軟化溫度。

以上之表 8 乃示出本發明具體實施例之結果，其中是使其第二胺作改變。此數據乃顯示出利用不同之第二胺時可獲得足夠之熟化。有此胺乃可賦予較低度之熟化物，但所有皆為可接受的。當使用二椰子胺時乃可製造出較柔軟的膜，但此材料之可接受之丙酮抵抗性乃指示膜已熟化。其

五、發明說明 (35)

假設以椰子胺所製造出之較柔軟膜可能為二椰子胺之長脂肪酸鏈使膜產生塑性之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

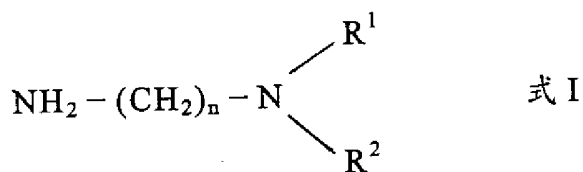
裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：陽離子性電塗覆組合物，其製法及用途)

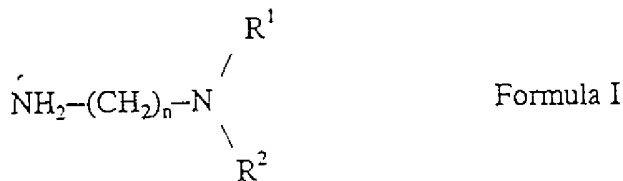
一種可電積之組合物，其具有：(A)含活性氫之陽離子性樹脂，其可電積在陰極上，其具有：(1)聚環氧化物，(2)具有下式之氧取代雙胺化合物：



其中 n 為 2 至 4 之整數；其中 R¹ 或 R² 為相同或相異且其任一個或兩者係含有至少一個氧，及具有 1 至 6 個碳原子之烷基、環烷基、經取代烷基或經取代環烷基，或 R¹ 及 R² 為具

英文發明摘要(發明之名稱："CATIONIC ELECTROCOATING COMPOSITIONS, METHOD OF MAKING, AND USE")

An electrodepositable composition that has: (A) an active hydrogen-containing cationic resin, electrodepositable on a cathode, having: (1) a polyepoxide; (2) an oxygen-substituted diamine compound having the following formula:



where n is an integer from 2 to 4; and where R¹ or R² are the same or different and either one or both contain at least one oxygen and are alkyl, cycloalkyl, substituted alkyl, or substituted cycloalkyl having from 1 to 6 carbon atoms, or R¹ and R² are alkanol groups having from 2 to 6 carbon atoms, or R¹, R², and the N atom form a cyclic group which is substituted or unsubstituted such as morpholine and 1-(3-aminopropyl) imidazole; and (B) at least partially blocked isocyanate or

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

有2至6個碳原子之烷醇基，或 R^1 、 R^2 、及N原子形成環狀基團，該環基為諸如嗎福啉及1-(3-胺基丙基)咪唑之取代或未取代基；及(B)至少部份經阻斷之異氰酸酯或聚異氰酸酯熟化劑。可單獨使用式I雙胺化合物或使其與一或多種第二胺、含非羰基之胺及/或具環狀結構之胺合併使用。此聚環氧化物可視需要以聚氧化烯聚胺以外之含活性氫化合物進行鏈增長。本發明亦提供用以製造可在陰極上電積之含活性氫之陽離子性樹脂組合物之方法，其包括(a)使聚環氧化物或聚環氧化物之先質、聚羧酸、經阻斷之異氰酸酯熟化劑，於適當反應槽中混合在一起；(b)將鹼性觸媒與式I雙胺化合物添加至(a)之混合物中；(c)使(b)之混合物聚合以形成樹脂組合物；及(d)經由將樹脂組合物添加至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：)

polyisocyanate curing agent. The diamine compound of Formula I can be used alone or in conjunction with one or more secondary amines, nonhydroxy group containing amines and/or amines with ring structures. Optionally, the polyepoxide can be chain extended with active hydrogen-containing compounds other than polyoxyalkylene polyamines. Also provided is a method of producing an active hydrogen-containing cationic resin composition, electrodepositable on a cathode, comprised of (a) mixing together in a suitable reaction vessel a polyepoxide, or the precursors of the polyepoxide, a polycarboxylic acid, a blocked isocyanate curing agent; (b) adding to the mixture of (a) a base catalyst and the diamine compound of Formula I; (c) polymerizing the mixture of (b) to form a resinous composition; and (d) neutralizing the resinous composition of (c) by adding the resinous composition to a dilute mixture of acid and water to form an aqueous dispersed electrodepositable cationic resin composition.

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

酸和水之稀混合物中以形成含水分散之可電積陽離子性樹脂組合物，以使(c)之樹脂組合物中和。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：

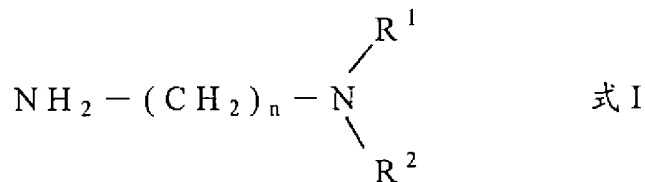
六、申請專利範圍修正
 89年12月10日補充

1. 一種可電積之組合物，其包含：

(A) 可在陰極上電積之非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂，其包含：

(1) 聚環氧化物；

(2) 具有下式之氧取代雙胺化合物：



其中n為2至4之整數；且其中R¹或R²為相同或相異，並選自以下組群：1) R¹，R²及兩者係含有至少一個氧，且係為具有1至6個碳原子之烷基或環烷基；2) R¹，R²及兩者係具有2至6個碳原子之烷醇基；及3) R¹，R²及兩者含有至少一個氧，且具有1至6個碳原子，並與第三胺基之N原子形成環狀基團；其中經氧取代之雙胺為供聚環氧化物形成環氧化胺樹脂加成物之胺反應物，其數量為非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之30至100%NH當量，以重量基準而言係為主要胺，以作為形成用於非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之環氧化胺樹脂加成物之胺反應物；及

(B) 其至少部份經阻斷之異氰酸酯熟化劑，其中組合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

實質上不含鉛。

2. 根據申請專利範圍第1項之可電積組合物，其中氧取代之雙胺化合物係選自包括胺基丙基二乙醇胺，胺基丙基嗎福啉，及N-(2-胺基-乙基)-嗎福啉。
3. 根據申請專利範圍第1項之可電積組合物，其中至少部份阻斷之異氰酸酯為存在於非膠化之含活性氫陽離子性樹脂中之聚異氰酸酯，以致對每一個來自陽離子樹脂之羥基、第一及第二胺基之活性氫係具有約0.1至約1.2個經封端之異氰酸酯基。
4. 根據申請專利範圍第1項之可電積組合物，其另外包含至少一種顏料。
5. 根據申請專利範圍第1項之可電積組合物，其另外包含陽離子性微凝膠。
6. 一種基材，其係以根據申請專利範圍第1項之可電積組合物塗覆。
7. 根據申請專利範圍第1項之可電積組合物，其包含一或多種觸媒，其典型數量為0.05至5%重量(以樹脂固體重量為基準)。
8. 一種製造可電積於陰極上之非膠化之含活性氫陽離子性樹脂組合物之方法，其包括：
(a)使聚環氧化物，或聚環氧化物之先質，及至少部份經阻斷之異氰酸酯熟化劑在適當反應槽中混合在一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

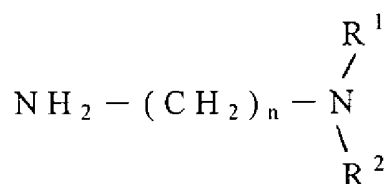
訂

線

六、申請專利範圍

起；

(b) 將鹼性觸媒及具有下式之氧取代雙胺化合物添加至
(a) 之混合物中；



其中n為2至4之整數；且其中R¹或R²為相同或相異，並選自以下組群：1) R¹，R²及兩者係含有至少一個氧，且係為具有1至6個碳原子之烷基或環烷基；2) R¹，R²及兩者係具有2至6個碳原子之烷醇基；及3) R¹，R²及兩者含有至少一個氧，且具有1至6個碳原子，並與第三胺基之N原子形成環狀基團；其中經氧取代之雙胺為供聚環氧化物形成環氧化胺樹脂加成物之胺反應物，其數量為非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之30至100%NH當量，以重量基準而言係為主要胺，以作為形成用於非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之環氧化胺樹脂加成物之胺反應物；

(c) 使該(b)之混合物聚合以形成樹脂狀組合物；及

(d) 藉由將樹脂狀組合物添加至酸和水之稀混合物中，以中和(c)之樹脂狀組合物，以形成可在陰極上電積之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

含水分散陽離子性樹脂，以形成實質上不含聚氧化乙烯聚胺之可電積組合物。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中添加步驟(b)所添加之氧取代之雙胺化合物係選自包括胺基丙基二乙醇胺，胺基丙基嗎福啉，及N-(2-胺基-乙基)-嗎福啉。
10. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中添加步驟(b)具有有效催化量之鹼性觸媒，其係選自包括：三苯膦，碘化乙基三苯膦，苄基二甲胺，二甲基胺基環己烷，三乙胺，N-甲基咪唑，及氫氧化四丁基銨。
11. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中在混合步驟(a)中，聚環氧化物為多羥醇之聚縮水甘油醚之反應產物，且環氧基對多羥醇基之當量比為約1：0.75至1：2。
12. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中在混合步驟(a)中，該至少部份經阻斷之異氰酸酯係為聚異氰酸酯，其存在係致使對每一個來自陽離子樹脂之羥基、第一及第二胺基之活性氫具有約0.1至約1.2個經封端之異氰酸酯基。
13. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該至少部份經阻斷之異氰酸酯之添加量係使在非膠化之含活性氫陽離子性樹脂中對每一個來自陽離子樹脂之羥基、第一及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第二胺基之活性氫具有約0.1至約1.2個經封端之異氰酸酯基，以形成可電積組合物；其包括混合該分散陽離子性樹脂及至少一種顏料而形成可電積組合物，其實質上不含添加鉛。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

88.5.28 修正
補充

申請日期	86.08.11
案 號	86111472
類 別	109D 5/44

A4
C4

442550

(以上各欄由本局填註)

(88年5月修正頁)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	陽離子性電塗覆組合物，其製法及用途
	英 文	"CATIONIC ELECTROCOATING COMPOSITIONS, METHOD OF MAKING, AND USE"
二、發明 人	姓 名	1. 馬文 勒 卡夫曼 2. 派崔克 歐尼爾 3. 理查 夫 卡拉賓 4. 葛瑞葛里 傑 麥克魯
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國賓州畢士堡市丹尼斯頓大道100號 2. 美國賓州格林蕭市九十一號信箱 3. 美國賓州魯夫達爾市四六一號信箱 4. 美國賓州吉伯森尼亞市布朗恩廣場5130號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商片片堅俄亥俄州工業公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州克利夫蘭市西143大道街3800號
	代 表 人 姓 名	莉塔·柏格斯卓

裝

訂

線

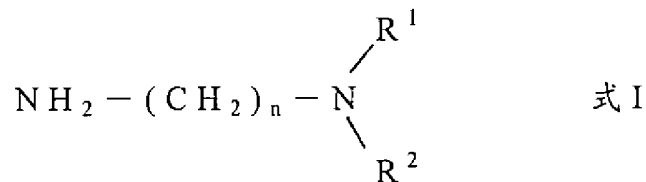
六、申請專利範圍修正
 89年12月10日補充

1. 一種可電積之組合物，其包含：

(A) 可在陰極上電積之非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂，其包含：

(1) 聚環氧化物；

(2) 具有下式之氧取代雙胺化合物：



其中n為2至4之整數；且其中R¹或R²為相同或相異，並選自以下組群：1) R¹，R²及兩者係含有至少一個氧，且係為具有1至6個碳原子之烷基或環烷基；2) R¹，R²及兩者係具有2至6個碳原子之烷醇基；及3) R¹，R²及兩者含有至少一個氧，且具有1至6個碳原子，並與第三胺基之N原子形成環狀基團；其中經氧取代之雙胺為供聚環氧化物形成環氧化胺樹脂加成物之胺反應物，其數量為非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之30至100%NH當量，以重量基準而言係為主要胺，以作為形成用於非膠化之含活性氫之陽離子性樹脂之環氧化胺樹脂加成物之胺反應物；及

(B) 其至少部份經阻斷之異氰酸酯熟化劑，其中組合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線