

公告本

申請日期	91 9 23
案 號	91121737
類 別	C08G 18/02, 18/08, 18/09

A4
C4

593393

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	含縮二脲之聚異氰酸酯之製備及其用於塗層作為交聯劑之用途
	英 文	PREPARATION AND USE OF BIURET-CONTAINING POLYISOCYANATES AS CROSS-LINKING AGENTS FOR COATINGS
二、發明 創 作 人	姓 名	1.傑洛米 T. 亞當斯 JEROME T. ADAMS 2.羅伯 J. 巴梭提ROBERT J. BARSOTTI 3.蘿拉 A. 樂文LAURA A. LEWIN
	國 籍	1. 2. 3.皆美國U.S.A.
三、申請人	住、居所	1.美國德來懷州赫金森市雷根西路403號 403 REGENCY COURT HOCKESSIN, DELAWARE 19707, U.S.A. 2.美國紐澤西州法蘭克林鎮市柯爾坊路4167號 4167 COLES MILL ROAD, FRANKLINVILLE, NEW JERSEY 08322, U.S.A. 3.美國德來懷州綠鎮市堤賽爾路105號 105 THISSELL LANE, GREENVILLE, DELAWARE 19807, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	1.美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY 2.美商拜耳公司 BAYER CORPORATION 1.- 2. 皆美國U.S.A. 1.美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A. 2.美國賓州匹茲堡市拜爾路100號 100 BAYER ROAD, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA 15205-9741, U.S.A. 1.羅傑 鮑曼 ROGER A. BOWMAN

申請日期	
案 號	
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、發明人 創作	姓 名	4.雷哈德 哈帕普REINHARD HALPAAP 5.狄特 馬格DIETER MAGER 6.麥朗 W. 夏佛MYRON W. SHAFFER
	國 籍	4.- 5. 皆德國GERMANY 美國 U.S.A.
	住、居所	4.德國歐登賽爾市西爾塞路6號 IN DER HILDSCHIED 6, 51519 ODENTHAL, GERMANY 5.德國利威庫森市卡爾-利威庫森市街31A號 CARL-LEVERKUS-STR. 31A, 51373 LEVERKUSEN, GERMANY 6.美國維吉尼亞州新古伯西路1號第494號郵政信箱 RD 1, BOX 494, NEW CUMBERLAND, WEST VIRGINIA 26047, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	3.德商拜耳廠股份有限公司 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
三、申請人	國 籍	3.德國GERMANY
	住、居所 (事務所)	3.德國利威庫森市拜耳-工作路 BAYER-WERK, D-51368, LEVERKUSEN, GERMANY
	代 表 人 名 姓	2.約瑟夫 C. 吉爾 JOSEPH C. GIL 3.(1)艾塞爾 貝德 DR. AXEL BADER (2)拉夫 -魯迪杰 傑斯 DR. RALF-RUDIGER JESSE

(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
美國 2001年09月21日 60/324,084 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明背景

本發明有關一種製備具有低黏度之高官能性含縮二脲基聚異氰酸酯的方法，其係使具有至少2.8之官能性的聚異氰酸酯與作為縮二脲化劑的水進行反應。本發明亦有關此種縮二脲配製劑在可交聯塗覆組合物中作為固化劑之用途，例如透明塗層及供精飾及再精飾汽車及貨車使用之經著色底塗層，產生具有優越交聯及機械與化學性質的快速固化低VOC(揮發性有機物含量)塗層。

近年來汽車及貨車已使用透明塗層/彩色塗層修整劑且極為普遍。在1988年3月1日頒予Kurauchi等人之美國專利第4,728,543號及1972年2月1日頒予Benefiel等人之美國專利第3,639,147號出示一種藉由"濕加濕"施加方法將透明塗層施加於彩色塗層或底塗層上之應用，即，透明塗層係於彩色塗層完全固化之前施加。該透明塗層/彩色塗層系統在作為汽車或貨車車體上之原始修整劑或再次修整劑時，具有傑出之光澤及優越之DOI(影像明晰度)，於該載具上提供閃耀之外觀，透明塗層對於此等應用特別重要。

已使用數種溶劑中(solvent borne)及水中(water borne)透明及經著色塗覆組合物作為透明塗層及底塗層修整劑。與聚異氰酸酯固化劑並行地包含可交聯多元醇、多胺、及/或烷氧基矽烷聚合物的單包型或雙包型底塗層及透明塗層產生優越之光澤及DOI。使用異氰酸酯官能性為3或更高之聚異氰酸酯固化劑特佳，因其於環境溫度或稍高溫度下形成較堅牢之薄膜，改善該膜之交聯及機械與化學性質。然而

五、發明說明(2)

，經由預聚物路徑增加聚異氰酸酯之官能性的標準處理方式需使用溶劑進一步稀釋以形成可噴霧之塗層，導致VOC增高。此種處理方法亦需要大幅過量之異氰酸酯，導致不期望之產物混合物。而且，所形成之預聚物唯以操作，因其在時效化時黏度增高。

需要一種較高官能性聚異氰酸酯分子，其無色、儲存安定性且易於製備，在合成時不形成具有高分子量及高黏度的物質。該等分子可得到例如符合目前污染要求之低VOC高固體塗層的調配物，提供快速固化且具有優越之交聯及機械與化學性質及優越之光澤與DOI的塗層。然而，先前技藝聚異氰酸酯固化劑無法提供該種性質組合。本發明提供一種具有前述特性之聚異氰酸酯。

許多專利揭示自二異氰酸酯製備含有一或多個縮二脲基之聚異氰酸酯的方法，其採用水作為縮二脲化劑。然而，並未出示使用較高官能性聚異氰酸酯作為起始物質，其中水係作為唯一之縮二脲化劑。

發明概述

本發明提供一種含有具有緊密高官能性結構及低黏度之含縮二脲基聚異氰酸酯之製備及其於塗層中作為固化劑的用途。

具有至少4之官能性及約500至3,000之數量平均分子量的含縮二脲基聚異氰酸酯之製備方法係包括聚異氰酸酯加成物，其

a)係自脂族、環脂族或芳族二異氰酸酯製備(以自1,6-伸己

五、發明說明(3)

二異氰酸酯製備為佳)；

b)具有至少2.8之平均異氰酸酯官能性；且

c)含有異氰尿酸酯或亞胺嘧二吡二酮基，其先決條件為以該聚異氰酸酯加成物中所含之異氰酸酯加成物基團總莫耳數計，含有總數至少50莫耳百分比之異氰尿酸酯及亞胺嘧二吡二酮基，

於50至180°C之溫度下，與該聚異氰酸酯加成物中之每當量異氰酸酯基為0.01至0.15莫耳之水或以縮二脲化劑之總莫耳數計最高達50莫耳百分比之除三級醇以外之縮二脲化劑的混合物進行反應，以將縮二脲基併入該聚異氰酸酯加成物內。

前述方法所製備之含縮二脲基聚異氰酸酯亦為本發明之一部分。此等材料可於原樣使用或與標準保護劑一起使用。

含有薄膜形成性黏合劑的可交聯塗覆組合物亦為本發明之一部分，其中該黏合劑係含有

a)一寡聚物或聚合物或分散膠凝化之聚合物，具有可與位於成份(b)上之異氰酸酯基反應的官能基；及

b)一經保護或未經保護之含縮二脲基聚異氰酸酯固化劑，具有前述特性，官能性至少4，且數量平均分子量約500至3,000。

發明詳述

本發明所使用之分子量皆使用聚苯乙烯作為標準物而藉GPC(凝膠滲透技術)測量。

此揭示中，"含縮二脲基"之形容詞係表示含有縮二脲基之

五、發明說明(4)

化合物。

適於製備本發明聚異氰酸酯之起始聚異氰酸酯係為聚異氰酸酯加成物，其

a)自脂族、環脂族、或芳族二異氰酸酯製備，以脂族二異氰酸酯為佳，而1,6-伸己二異氰酸酯更佳；

b)具有至少2.8之平均異氰酸酯官能性，以至少3.0為佳，至少3.2更佳；且

c)含有異氰尿酸酯或亞胺基嘮二吡二酮基，其先決條件為以該聚異氰酸酯加成物中所含之異氰酸酯加成物基團總莫耳數計，含有總數至少50莫耳百分比之異氰尿酸酯及亞胺嘮二吡二酮基，較佳為至少60莫耳百分比，更佳為至少75莫耳百分比。

前述莫耳百分比係以異氰尿酸酯及亞胺基嘮二吡二酮基之總莫耳數計。如前文所述，每個基團皆可單獨存在與彼此摻合。於一較佳具體實例中，亞胺基嘮二吡二酮基係與異氰尿酸酯基摻合，以亞胺基嘮二吡二酮基與異氰尿酸酯基之總莫耳數計，含量至少10莫耳百分比，以至少15莫耳百分比為佳，至少20莫耳百分比更佳。

起始聚異氰酸酯加成物較佳係具有10至25重量百分比之NCO含量，以12至25重量百分比更佳，15至25重量百分比最佳；而上限為官能性8為佳，以7更佳，而6最佳。用以製備該聚異氰酸酯加成物之起始物質較佳係含有至少70重量百分比，更佳至少80重量百分比，最佳至少90重量百分比之二異氰酸酯(a)，以1,6-伸己二異氰酸酯為佳。其他可存

五、發明說明(5)

在於聚異氰酸酯加成物中之異氰酸酯加成物基團係包括脲二酮、縮二脲、胺基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、碳化二醯亞胺及/或嘮二吡三酮，以脲二酮、縮二脲、胺基甲酸乙酯及/或脲基甲酸酯基為佳。

含有異氰尿酸酯基之起始聚異氰酸酯加成物係已知，且可根據美國專利第4,324,879號之教示製備，該專利以提及方式併入本文中。本發明中，此等加成物通常稱為起始物質。含有異氰尿酸酯基之聚異氰酸酯加成物典型實例係為自下列習用脂族、環脂族及芳族二異氰酸酯中之任一種所形成之三聚物。脂族二異氰酸酯之三聚物，諸如商標Desmodur® N-3390之1,6-伸己二異氰酸酯之三聚物最佳。

含有亞胺基嘮二吡二酮基及選擇性異氰尿酸酯基之起始異異氰酸酯加成物亦已知，且可於美國專利第5,914,383號、第6,107,484號及第6,090,939號所描述之特定含氟觸媒存在下製備。

其他加成物基團可依已知方式藉由個別製備此等加成物，之後與含有異氰酸酯及/或亞胺基嘮二吡二酮基之聚異氰酸酯加成物摻合或藉由同時製備其他加成物基團而併入。

例如，含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之起始聚異氰酸酯加成物可根據美國專利第5,124,427、5,208,334及5,235,018號所列之方法同時製備，其揭示係以提及方式併入本文中。其他起始聚異氰酸酯加成物之實例係為含有異氰尿酸酯及胺基甲酸乙酯基者，可同時自有機聚異氰酸酯及多元醇製備。下列二異氰酸酯中之任一種皆可與多元醇

五、發明說明(6)

一起使用，以形成該種加成物。可使用多元醇諸如三羥甲基烷，如三羥甲基丙烷或乙烷。其中一種有益之加成物係為四甲基亞苯二甲二異氰酸酯及三羥甲基丙烷，商標為Cythane® 3160。

適於製備含有脲二酮、縮二脲、胺基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、碳化二醯亞胺及嘮二吡三酮基之聚異氰酸酯加成物之方法係描述於美國專利第6,096,823號中，該揭示係以提及方式併入本文中，該加成物係於隨後與含有異氰酸酯及/或亞胺嘮二吡二酮基之聚異氰酸酯摻合，以形成起始聚異氰酸酯加成物。此等已知之聚異氰酸酯加成物亦可與本發明含有縮二脲基之聚異氰酸酯摻合，視特定應用需求而定。

習用脂族、環脂族、及芳族二異氰酸酯中之任何一種皆可用以形成前述起始聚異氰酸酯加成物中之任何一種。一般有益之二異氰酸酯係包括-不限制-1,6-伸己二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、雙環己基二異氰酸酯、伸丁基甲苯二異氰酸酯、乙基伸乙基二異氰酸酯、2,3-二甲基伸乙基二異氰酸酯、1-甲基伸丙基二異氰酸酯、1,3-伸環戊基二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、雙-(4-異氰醯環己基)-甲烷、二異氰醯二苯基醚及其類者。如前文所述，在起始聚異氰酸酯加成物中，主要含有異氰尿酸酯基者最佳。

製備本發明含有縮二脲基之聚異氰酸酯時，該起始聚異氰酸酯加成物係於作為縮二脲化劑之水存在下進行反應，

五、發明說明(7)

視情況與除三級醇以外之其他已知縮二脲化劑摻合。其他已知之縮二脲化劑含量以縮二脲化劑總莫耳數計最高可達50莫耳百分比，以最高達20莫耳百分比為佳。使用水作為單一縮二脲化劑最佳。適當之方法係揭示於美國專利第3,124,605號及第3,903,127號中，其揭示係以提及方式併入本文中。縮二脲化劑之用量係足以針對起始聚異氰酸酯加成物中之每一當量異氰酸酯基提供0.01至0.15莫耳，較佳0.025至0.12莫耳，0.03至0.1莫耳更佳之縮二脲化劑。該反應係於50至180℃之溫度下進行，以60至160℃為佳，70至140℃更佳，直至所有縮二脲化劑皆已反應。

形成之聚異氰酸酯具有至少為4之異氰酸酯官能性-如下文所述般地計算，以至少4.5為佳，至少4.8更佳，及以聚異氰酸酯重量計為10至24重量百分比之NCO含量，以12至22重量百分比為佳，14至20重量百分比更佳。形成之聚異氰酸酯以具有10之最大官能性為佳，以8更佳，而7最佳。該產物可適當地於所使用之溶劑中還原。

該產物之官能性係基於起始聚異氰酸酯加成物之官能性-通常係藉GPC測量-及水之用量計算。根據下式決定官能性時，該縮二脲化劑係為三官能性，因為需一莫耳縮二脲化劑及三個異氰酸酯基以形成一個縮二脲基團：

$$F = \text{NCO當量/莫耳} = \frac{\text{Eq NCO} - \text{Eq縮二脲化劑}}{(\text{Eq NCO}/F_i) - 2 \times \text{縮二脲化劑莫耳數}}$$

其中

F_i = 起始聚異氰酸酯加成物之官能性

五、發明說明(8)

$Eq_{水} = \text{縮二脲化劑之莫耳數} \times 3$

產物之分子量係使用聚苯乙烯作為標準物而藉GPC計算。形成之含縮二脲基聚異氰酸酯係具有約500至3,000之數量平均分子量，以約500至2,500為佳，500至2,200最佳。

使用本發明方法，可連續或分批地製備含有縮二脲基之聚異氰酸酯。

此種方法所製得之產物特別不同之處係其將相對低之黏度及低分子量與高異氰酸酯官能性及相對於塗層中所使用之黏合劑的高反應性互相結合，該黏合劑係含有異氰酸酯-反應性基團，且係為例如含有羥基之聚丙烯酸酯。其他優點係為其易於製備，即使長期儲存，其揮發性異氰酸酯含量仍不會提高，因為此等化合物對於單體之斷裂具有安定性，含有標準異氰酸酯基，不需要附加之調整餘隙，該產物對於黏度增加而言係具有儲存安定性，且實質無色，此點對於透明塗層系統尤其重要。

該方法所得之產物特別適合在塗覆組合物中作為固化劑，尤其是在汽車塗層中。該等應用中，該產物需於原樣使用或可使用任何習用保護劑進行保護。該等產物亦係為本發明之一部分。典型保護劑有醇類、酮亞胺類、肪類及其類者。保護劑一般係使用於調配單包型塗料時。

本發明塗覆組合物通常含有薄膜形成性黏合劑，其包含異氰酸酯反應性寡聚物或聚合物或分散膠凝化之聚合物，及前述經保護或未經保護而含縮二脲基之聚異氰酸酯固化劑。

五、發明說明(9)

本發明塗覆組合物較佳係調配成單-或雙包型液體溶劑中或水中塗覆組合物。雖該組合物係以液體塗覆組合物為佳，但其亦可調配成粉末塗覆組合物。

本發明塗覆組合物特別可使用於修整汽車及貨車車體之外部。視其用途而定，本發明組合物可提供耐久、快速固化、對已預先塗覆之基材具有優越之黏著性、具有優越之交聯性及優越之抗化學攻擊性及環境氣候耐受性、且賦予長時間之優越光澤外觀的塗層。

典型鋼製汽車或貨車車體具有數層塗層。鋼上一般先塗覆無機防塵磷酸鋅或鐵層，上面施加底漆塗層，一般係電塗覆底漆或可為修補底漆。典型電塗層底漆係包含可陰極沉積而經環氧化物修飾的樹脂，使用聚異氰酸酯交聯。典型修補底漆係包含醇酸樹脂。視情況將底漆表面劑及/或密封劑施加於底漆塗層上，以提供較佳外觀且/或改善該底塗層對於底漆塗層之黏著性。隨之將經著色之底塗層或彩色塗層施加於該底漆表面劑上。典型底塗層係包含顏料，若為金屬修整劑則其可包括金屬薄片，若為薄膜形成性黏合劑則可為聚酯或丙烯酸基胺基甲酸乙酯。隨之施加透明頂塗層(透明塗層)於該經著色底塗層(彩色塗層)上。該彩色塗層及透明塗層以個別具有約0.1至3密耳及0.5至5.0密耳之乾薄膜厚度為佳。本發明組合物--視顏料或其他習用成份之存在性而定--可作為底塗層、透明塗層或甚至作為襯底塗層諸如底漆或密封劑。

當本發明組合物係於溶劑中塗層形式下使用時，前述含

五、發明說明(10)

縮二脲之聚異氰酸酯特別可用於調配供汽車及貨車透明塗層組合物/彩色塗層修整劑使用之快速固化低VOC高固體的溶劑中透明塗層組合物。包含緊密、高官能性、含縮二脲之低黏度聚異氰酸酯固化劑會產生：塗層固化速率增高且產能改善；抗化學攻擊性及耐環境氣候性改善；及低VOC調配物，因為此等縮二脲具有高異氰酸酯官能性，而不形成高分子量及高黏度材料，否則將需要溶劑進一步稀釋以進行噴霧，因此增加該組合物之VOC含量。

可用於修整或再修整汽車及貨車透明塗層/彩色塗層修整劑之本發明典型溶劑中塗覆組合物係含有約10至60重量百分比之有機液體載體及因此約40至90重量百分比之薄膜形成性黏合劑。該塗覆組合物以含有約50至80重量百分比之薄膜形成性黏合劑及20至50重量百分比有機液體載體的高固體組合物為佳。該塗覆組合物亦以低VOC組合物為佳，其VOC含量係低於每加崙5磅之溶劑，以介於每加崙塗覆組合物約2.0至4.5磅溶劑範圍內為佳，使用ASTM D-3960所提供之方法測定。該黏合劑含有約10至90重量百分比之聚合物或寡聚物或分散膠凝化之聚合物，具有可與聚異氰酸酯交聯劑上之異氰酸酯基反應的官能性成份，其佔有該黏合劑之約10至90重量百分比。

如前文所述，該塗覆組合物特別適於作為汽車再修整及修整中之透明塗層，但可使用習用顏料著色，且作為單一塗層或作為底塗層，或甚至作為襯底塗層諸如底漆或密封劑。此等塗層亦可使用於非汽車應用中，諸如工業及建築

五、發明說明(11)

應用中。

可使用於該塗覆組合物中之寡聚物係具有可與異氰酸酯基反應之官能性成份，重量平均分子量約200至2,000，聚合度分散性低於1.7。

典型可使用之寡聚物係包括羥基官能性己內酯寡聚物，其可藉由己內酯與環狀多元醇進行反應而製得。尤其可使用之己內酯寡聚物係描述於1994年2月15日頒予Lamb等人之美國專利第5,286,782號之第4欄第3行至第5欄第2行，其揭示以提及方式併入本文中。其他可使用之羥基官能性寡聚物係為聚酯寡聚物諸如伸烷二醇如丙二醇、烷二醇如己二醇、及酸酐如甲基六氫苯二甲酸酐反應至低酸數的寡聚物。此等寡聚物係描述於2001年4月24日頒予Barsotti等人之美國專利第6,221,494號中，其揭示係以提及方式併入本文中。其他可使用之寡聚物係為羥基官能性，且係藉由單一官能性環氧化物諸如1,2-環氧丁烷與下文所述之酸官能性寡聚物進行反應而形成，使用三乙基胺作為反應觸媒，形成極低(低於20)酸數之寡聚物。作為羥基官能性寡聚物前驅物之酸官能性寡聚物係包括例如多元醇諸如異戊四醇與酸酐諸如甲基六氫苯二甲酸酐反應成酸數約30至300--以150至250為佳--之寡聚物。前述羥基官能性寡聚物係描述於1999年2月4日公告之Barsotti等人WO 99/05193中，以提及方式併入本文中。

附加之反應性寡聚物係包括具有直鏈或分支鏈環脂族部分及至少兩個官能基之反應性矽寡聚物，該兩官能基中至

五、發明說明(12)

少一者係為矽烷或矽酸根，另一者則為羥基。該矽寡聚物係描述於1999年8月12日公告之Barsotti等人WO 99/40140中，以提及方式併入本文中。其他反應性寡聚物係包括醛亞胺寡聚物，其係為烷基醛諸如異丁醛與二胺諸如異佛爾酮二胺之反應產物。酮亞胺寡聚物，其係為烷基酮諸如甲基·異丁基酮與二胺諸如2-甲基伸戊二胺之反應產物。聚天冬胺酸酯，其係為二胺諸如異佛爾酮二胺與順丁烯二酸二烷酯諸如順丁烯二酸二乙酯之反應產物。其他可使用之寡聚物係描述於1997年11月27日公告之Barsotti等人WO 97/44402中，其揭示係以提及方式併入本文中。所有前述附加分子皆係技藝界熟知者。

除了寡聚物以外，該塗覆組合物之黏合劑可為丙烯酸系聚合物或聚酯，具有可與異氰酸酯反應之官能性成份。較佳係使用該種聚合物與任何前述寡聚物之組合物，以改善薄膜整體性。

一般可使用之丙烯酸系聚合物係包括重量平均分子量介於2,000至50,000範圍內之丙烯酸系多元醇，以3,000至20,000為佳，Tg較佳係介於0℃至80℃範圍內，其可自一般單體諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及苯乙烯及其類者及官能性單體諸如丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、或 γ -甲基丙烯基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯酸第三丁基胺基乙基酯及其類者製得。適用於本發明之丙烯酸系聚合物的細節係提供於1994年2月15日頒予Lamb等人之美國專利第5,286,782號中，以提及方式併入本文中。

五、發明說明 (13)

一般丙烯酸系聚合物係包含苯乙烯、甲基丙烯酸酯-其或為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異苈酯、甲基丙烯酸環己酯或此等單體之混合物-及第二種甲基丙烯酸酯單體-其或為甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸乙酯己酯或此等單體之混合物-及烷基中具有1至4個碳原子之甲基丙烯酸或丙烯酸羥基烷酯諸如甲基丙烯酸羥基酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁酯、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸羥基丁酯及其類者。

該丙烯酸系聚合物中之一係含有約5至20重量百分比之苯乙烯，10至30重量百分比之甲基丙烯酸酯，30至60重量百分比之第二種甲基丙烯酸酯，及10至30重量百分比之甲基丙烯酸羥基烷酯。該單體之總百分比等於100百分比。

另一種該種丙烯酸系聚合物係含有介於前述百分比範圍內之以下成份：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丁酯或甲基丙烯酸正丁酯及甲基丙烯酸羥基乙酯。

另一種該種丙烯酸系聚合物係含有介於前述百分比範圍內之以下成份：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異酯、甲基丙烯酸乙酯己酯、甲基丙烯酸異丁酯及甲基丙烯酸羥基乙酯。

其他有益之丙烯酸系聚合物係包括丙烯基矽烷聚合物，亦可使用重量平均分子量介於約1,000至10,000範圍內者，其係自一般單體諸如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯及官能性單體諸如丙烯酸羥基烷酯、甲基丙烯酸羥基烷酯、及烯鍵不飽和羥基官能性丙烯基矽烷製得。

五、發明說明(14)

其中一種一般丙烯基矽烷聚合物係為甲基丙烯酸烷酯、烷基中各具有1至8個碳原子之丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸異苜酯、苯乙烯、烷基中具有1至4個碳原子之甲基丙烯酸羥基烷酯、及5至40重量百分比含有烯鍵不飽和矽烷之單體包括烷基矽烷諸如乙烯基烷氧基矽烷例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷與乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷及其類者之聚合產物。其他有益之矽烷單體有醯氧基矽烷，包括丙烯醯氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基矽烷及乙烯基乙醯氧基矽烷諸如乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、丙烯醯丙基三乙醯氧基矽烷、及甲基丙烯酸醯丙基三乙醯氧基矽烷、及其任何混合物。本發明可使用之丙烯醯矽烷聚合物的細節係描述於1997年11月4日頒予Lewin等人之美國專利第5,684,084號中，以提及方式併入本文中。

典型有益之聚酯係包括重量平均分子量介於1,000至50,000範圍內，以2,000至5000為佳，較介Tg介於-50℃至100℃範圍內之聚酯多元醇。適用於本發明之聚酯傳統上係自適當之多酸包括環脂族多羧酸、及適當之多元醇-包括多羥基醇-聚合。適用於本發明之聚酯的細節係提供於1994年7月5日頒予Hoffmann等人之美國專利第5,326,820號中。其中一種市售聚酯-特佳者-係為SCD®-1040聚酯，Etna Product Inc., Chagrin Falls, Ohio所提供。

亦可使用其他薄膜形成性聚合物，諸如聚胺基甲酸酯多元醇、丙烯基胺基甲酸酯、聚酯胺基甲酸酯及聚醚胺基甲酸酯及其類者。

五、發明說明 (15)

含有可與異氰酸酯基反應之官能基的分散膠凝化聚合物(非含水分散液)亦可使用於塗覆組合物中，以分散膠凝化丙烯酸系聚合物為佳。羥基官能性分散膠凝化丙烯酸系聚合物的實例係包括丙烯酸系聚合物，其具有聚合物甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯之聚合單體所形成之核心，及自苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸異苄酯、及甲基丙烯酸縮水甘油酯之巨單體所形成的安定化聚合成份。該核心係自重量平均分子量為50,000至500,000之高分子量聚合物所形成，以介於50,000至200,000範圍內為佳。側臂佔該聚合物之約10至90百分比，係自平均分子量介於約500至20,000範圍內--以3,000至20,000為佳--之低分子量巨單體所形成。可使用於本發明組合物之分散膠凝化聚合物的細節係提供於Barsotti等人之美國專利第5,763,528號中(參照實施例1及2)，以提及方式併入本文中。

亦可使用任何一種前述寡聚物或聚合物或分散膠凝化聚合物的相容性混合物。

該塗覆組合物中所使用之聚異氰酸酯固化劑係為前述含有縮二脲基之聚異氰酸酯。該聚異氰酸酯一般係為可在環境條件(20℃)下迅速固化該塗層的有効量。該異氰酸酯反應性及聚異氰酸酯成份(A)及(B)較佳用量個別係為異氰酸酯基對羥基之當量比為0.5/1至3.0/1，以0.8/1至2.0/1更佳。此值通經於前述範圍內在黏合劑中換算成聚異氰酸酯含量(B)。如前文所述，該聚異氰酸酯可經保護或不經保護。

五、發明說明 (16)

前述聚異氰酸酯固化劑可視情況與其他習用有機聚異氰酸酯交聯劑結合，以促進塗覆組合物之薄膜形成能力。

任何習用芳族、脂族、環脂族、二異氰酸酯、三官能性異氰酸酯及多元醇與二異氰酸酯之異氰酸酯官能性加成物皆可使用。典型可使用之二異氰酸酯係包括前文列示者，諸如1,6-伸己二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、雙環己基二異氰酸酯、伸丁基二甲苯二異氰酸酯、乙基伸乙基二異氰酸酯、2,3-二甲基伸乙基二異氰酸酯、1-甲基伸丙基二異氰酸酯、1,3-環戊基二異氰酸酯、1,4-環己基二異氰酸酯、1,3-苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、雙-(4-異氰醯環己基)-甲烷、二異氰醯二苯基醚及其類者。可使用之典型三官能性異氰酸酯係為三苯基甲烷三異氰酸酯、1,3,5-苯三異氰酸酯、2,4,6-甲苯三異氰酸酯及其類者。亦可使用二異氰酸酯之三聚物，諸如伸己二異氰酸酯之三聚物，販售商標Desmodur® N-3390，及其他前述三聚物。可使用異氰酸酯官能性加成物，其係自有機聚異氰酸酯及多元醇形成。任何前述聚異氰酸酯皆可用以與多元醇形成加成物。可使用多元醇諸如三羥甲基烷類，如三羥甲基丙烷或乙烷。其中一種可使用之加成物係為四甲基亞苯二甲二異氰酸酯及羥甲基丙烷，販售商標為Cythane® 3160。

亦可使用經保護之聚異氰酸酯。典型之保護劑係為前述者，諸如醇類、酮亞胺類、肟類及其類者。

前述聚異氰酸酯交聯劑亦可視情況與任何習用三聚氰胺

五、發明說明(17)

固化劑結合，以促進薄膜整體性。任何習用單體或聚合部分烷基化三聚氰胺甲醛三聚氰胺皆可使用，唯以單體烷氧基三聚氰胺為佳。用以將此等樹脂烷基化之典型醇類有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇及其類者。適用於本發明之三聚氰胺樹脂的細節係描述於2000年9月21日公告之Uhlianuk等人WO 00/55270中，以提及方式併入本文中。市售之較佳經烷基化三聚氰胺交聯劑係包括Cymel® 373、Cymel® 385及Cymel® 1168樹脂。

本發明塗覆組合物中，前述異氰酸酯或異氰酸酯/三聚氰胺成份-於本發明中亦稱為活化劑-在施加之前一般係於其他黏合劑成份個別儲存。此情況產生一般較佳之雙包型塗覆組合物。

為改善該透明組合物之耐候性，可使用以黏合劑重量計約0.1至10重量百分比之紫外光安定劑過濾劑、驟冷劑及抗氧化劑。典型紫外光過濾劑及安定劑係包括下列者：

二苯基甲酮諸如羥基十二氧二苯基甲酮、2,4-二羥基二苯基甲酮、含有磺酸基之羥基二苯基甲酮及其類者。

苄酸酯諸如二羥苯基丙烷之二苄酸酯、二羥苯基丙烷之苄酸第三丁酯及其類者。

三吡諸如三吡之3,5-二烷基-4-羥苯基衍生物、二烷基-4-羥基苯基三吡之含硫衍生物、羥基苯基-1,3,5-三吡及其類者。

三唑諸如2-苯基-4-(2,2'-二羥基苄醯基)-三唑，經取代之三唑諸如羥基-苯基三唑及其類者。

五、發明說明 (18)

受阻胺諸如雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯)、二[4(2,2,6,6-四甲基哌啶基)]癸二酸酯及其類者及任何前述者之任何混合物。

該塗覆組合物較佳係含有足以於室溫下固化該組合物的量之觸媒或觸媒摻合物。通常，使用以黏合劑重量計約0.01至2重量百分比之觸媒。一般可使用之觸媒有三級胺諸如仲丙基二胺及烷基錫酯諸如二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、及其類者。此等者一般係與乙酸結合，以改善組合物之適用期。

流動控制劑於組合物中之用量以黏合劑重量計通常約0.1至5重量百分比，諸如聚丙烯酸、聚丙烯酸烷酯、經聚醚修飾之二甲基聚矽氧烷共聚物及經聚酯修飾之聚二甲基矽氧烷。

使用習用溶劑及稀釋劑以分散及/或稀釋前述聚合物，以得到本發明組合物。

作為透明塗層時，期望於該塗覆組合物中使用具有與乾燥塗層相同之折射率的顏料。可使用之顏料通常具有約0.015至50微米之粒徑，顏料相對於黏合劑之重量比約1:100至10:100，且係為無機含矽顏料諸如具有約1.4至1.6之折射率的二氧化矽顏料。

施加塗覆組合物作為載具諸如汽車或貨車之透明塗層時，先施加底塗層--或為以溶劑為主之組合物或為水中之組合物，之後在通常藉習用噴霧施加透明塗層之前，乾燥至至少先移除溶劑或水。亦可使用靜電噴霧。透明塗層之乾燥

五、發明說明 (19)

薄膜厚度係約0.5至5密耳(mil)。透明塗層於環境溫度下乾燥至不膠黏且無塵狀態，通常少於5分鐘。亦可使用適當之較佳溫度，最高達約40℃。只要該透明塗層充分固化至無塵且不膠黏且無塵狀態，則可自操作區取出該載具，以再次精飾另一載具。

通常在施加後約3至6小時，透明塗層即充分固化至可磨光及拋光(若需要)，以移除不完善之處，且改善修整劑之光澤。該透明塗層持續固化，在7至10日之後達到耐久且耐候性汽車修整劑所需之相對高硬度。

本發明塗覆組合物亦可經著色且作為透明塗層/彩色塗層修整劑中之底塗層或作為單一塗層或甚至作為襯底塗層諸如底漆或密封劑。使用於該塗覆組合物中之典型顏料有金屬氧化物諸如二氧化鈦、各種顏色之氧化鐵、氧化鋅、碳黑、填料顏料諸如滑石、瓷土、重晶石、碳酸鹽、矽酸鹽及各式各樣有機彩色顏料諸如釷啞、銅乃花青、二萘嵌苯、偶氮基顏料、陰丹士酮(indanthrone)藍、吡啶諸如吡啶紫、異吲哚啉酮、異吲哚啉酮、硫靛紅、苯并咪唑啉酮及金屬薄片顏料諸如鋁薄片、鎳薄片或雲母及其類者。該顏料通常係藉由先形成研磨基質或藉習用技術諸如高速混合、砂磨、球磨、立式球磨或兩輥磨與聚合物分散劑形成顏料分散液。該研磨基質隨之與塗覆組合物中所使用之其他成份摻合。

本發明塗覆組合物對於各式各樣之金屬或非金屬基材諸如預先塗覆之基材、冷軋鋼、磷酸化鋼及藉電動沉積塗覆

五、發明說明(20)

有習用底漆之鋼具有優越之黏著性。此等塗覆組合物可用以塗覆塑料基材諸如經聚酯強化之纖維玻璃、反應注模胺基甲酸酯及部分結晶聚醯胺。

本發明塗覆組合物可藉習用技術施加，諸如噴霧、靜電噴霧、浸漬、刷塗、流塗及其類者。較佳技術係為噴霧及靜電噴霧。再次精飾應用中，該組合物係於室溫下乾燥且固化，但可於40至100℃之高溫下強制乾燥約5至30分鐘。就O.E.M.(原始設備製造)應用而言，該組合物一般係於100至150℃下烘烤約15至30分鐘，以形成約0.1至3.0密耳厚的塗層。當該組合物作為透明塗層時，其係施加於彩色塗層上，可乾燥至不膠黏狀態或固化或較佳係於施加透明塗層之前快速乾燥一段短時間。該彩色塗層/透明塗層修整劑隨之如前文所述般地烘烤，以提供乾燥且固化之修整劑。本發明亦可應用於非烘烤再修整系統，如熟習此技藝者可輕易得知。

傳統上係藉"濕加濕"應用而施加透明頂塗層於底塗層上，即頂塗層係施加於底塗層上，而不固化或完全乾燥該底塗層。經塗覆之基材隨之加熱一段預時間，以使底塗層及透明塗層同時固化。

本發明亦提供調配有本發明聚異氰酸酯之水中塗覆組合物。此等組合物尤其可用於調配供汽車及貨車之透明塗層/彩色塗層修整體使用的水中底塗層。該水中組合物通常包含薄膜形成性黏合劑及含水之載體介質，包含至少50百分比之水。該薄膜形成性黏合劑係含有聚異氰酸酯固化劑及

五、發明說明 (21)

一或多種水可分散之黏合劑聚合物或寡聚物，此聚合物或寡聚物係含有可與異氰酸酯反應之官能基，諸如已經無機鹼或胺中和之羥基-酸丙烯酸系聚合物。該含水載體一般亦含有少量水可溶混溶劑，以促進該黏合劑成份溶解於該含水載體介質中。該塗層亦含有一般其他添加劑，諸如前述者。聚合物或寡聚物及其他可使用於該種水中組合物之添加劑的實例係描述於2000年8月22日頒予Antonelli等人之美國專利第6,107,392號及Brunnemann等人之美國專利第5,876,802號中，其揭示係以提及方式併入本文中。亦可使用經交聯聚合物微粒製得水中膠乳塗層，諸如1983年9月6日頒予Backhouse之美國專利第4,403,003號中所描述勢，以提及方式併入本文中。

濕氣固化型塗覆組合物亦可與本發明含縮二脲基之聚異氰酸酯調配。該組合物一般僅包含聚異氰酸酯及習用濕氣固化觸媒。濕氣固化組合物之細節可參考1980年7月8日頒予Brizzolara之美國專利第4,211,804號。

陰極電動塗覆組合物亦可與含有縮二脲基之聚異氰酸酯調配。一般陰極電動沉積方法之電動塗覆浴中所使用之樹脂組合物亦為技藝界已知。此等樹脂一般係自經鏈延伸之聚環氧樹脂製得，隨之形成樹脂中包括胺基之加成物。胺基一般係經由樹脂與胺化合物進行反應而導入。此等樹脂係與交聯劑--通常係為經保護之聚異氰酸酯--摻合，隨之使用酸中和形成水乳液，其通常稱為主要乳液。所形成之主要乳液隨之與顏料、聚結溶劑、水及其他添加劑結合，以

五、發明說明(22)

形成電動塗覆浴。底漆於汽車基材上之電動沉積係廣泛使用於汽車工業中。陰極電動塗覆組合物、樹脂組合物、塗覆浴及陰極電動沉積方法係揭示於美國專利第5,667,894號及第6,020,069號中，以提及方式併入本文中。

本發明亦提供含有本發明聚異氰酸酯之低VOC、實質無溶劑、可交聯之粉末塗覆組合物。此等粉末塗層特別可使用於汽車底漆或透明塗層應用中。該粉末塗層通常包含本發明新穎聚異氰酸酯固化劑與具有可與聚異氰酸酯固化劑反應之官能基的高Tg(玻璃態化溫度)聚合物與一般其他添加劑的微粒混合物。丙烯酸系多元醇及聚酯多元醇通常以Tg高於室溫為佳。該聚合物及其他適用於本發明粉末塗層中之添加劑的細節係描述於WO 00/12579、DE 1954424、WO 95/28450、美國專利第4,957,814號中，其揭示係以提及方式併入本文中。

藉以下實施例進一步描述本發明。所有份數及百分比皆以重量計，除非另有陳述。本發明所揭示之所有分子量係藉GPC(凝膠滲透層析)使用聚苯乙烯標準物決定。

實施例

以下實施例(實施例1至3)出示於處理期間使用三官能性異氰酸酯及水之本發明含縮二脲聚異氰酸酯製備。

實施例1

藉以下方法製備每分子具有5個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

在裝置有冷水冷凝器、熱偶、加熱罩、機械攪拌器及氮

五、發明說明 (23)

入口之3公升之三頸燒瓶中添加1000克伸己基二異氰酸酯(HDI)三聚物(Bayer AG, Pittsburgh PA之Desmodur® N-3390)及428.6克乙酸正丁酯(nBA)。該混合物於室溫下於氮毯覆下攪拌。隨之添加0.5克磷酸二丁酯於該燒瓶中，反應混合物加熱至120°C。一旦該反應混合物達到120°C，使用1小時期間添加6.0克蒸餾水。水添加完全之後，反應混合物於120°C下持續攪拌另外1/2小時。之後，溫度增加至140°C，反應混合物於140°C下保持4至5小時。之後，反應混合物冷卻至室溫。冷卻之後，形成之產物具有12.3百分比之NCO含量，且於nBA中70重量百分比固體下的黏度為347 cps(25°C)。

實施例2

藉以下方法製備每分子具有6個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

在如同實施例1裝置之3公升之三頸燒瓶中添加1000克HDI三聚物(Bayer AG, Pittsburgh PA之Desmodur® N-3390)及428.6克乙酸正丁酯(nBA)。該混合物於室溫下於氮毯覆下攪拌。隨之添加0.5克磷酸二丁酯於該燒瓶中，反應混合物加熱至120°C。一旦該反應混合物達到120°C，使用1小時期間添加7.2克蒸餾水。水添加完全之後，反應混合物於120°C下持續攪拌另外1/2小時。之後，溫度增加至140°C，反應混合物於140°C下保持6小時。之後，反應混合物冷卻至室溫。冷卻之後，形成之產物具有11.8百分比之NCO含量，且於nBA中70重量百分比固體下的黏度為713 cps(25°C)。

五、發明說明 (24)

實施例 3

藉以下方法製備每分子具有 7 個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

在如同實施例 1 裝置之 3 公升之三頸燒瓶中添加 1000 克 HDI 三聚物 (Bayer AG, Pittsburgh PA 之 Desmodur® N-3390) 及 428.6 克乙酸正丁酯 (nBA)。該混合物於室溫下於氮毯覆下攪拌。隨之添加 0.5 克磷酸二丁酯於該燒瓶中，反應混合物加熱至 120°C。一旦該反應混合物達到 120°C，使用 1 小時期間添加 8.25 克蒸餾水。水添加完全之後，反應混合物於 120°C 下持續攪拌另外 1/2 小時。之後，溫度增加至 140°C，反應混合物於 140°C 下保持 7 至 8 小時。之後，反應混合物冷卻至室溫。冷卻之後，形成之產物具有 11.3 百分比之 NCO 含量，且於 nBA 中 70 重量百分比固體下的黏度為 1,948 cps (25°C)。

以下實施例 (實施例 4 及對照例 5 至 7) 係證明本發明所製之聚異氰酸酯具有較先前技藝方法使用第三丁醇作為縮二脲化劑製備之聚異氰酸酯改善之性質。

實施例 4

藉以下方法製備每分子具有 5 個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

200 克 N-3300 (0.34 莫耳)、51 克乙酸丁酯、1.14 克水 (0.06 莫耳) 及 0.1 克磷酸二丁酯 (0.0005 莫耳) 置入裝置有冷水冷凝器、熱偶、加熱罩、及機械攪拌器之 500 毫升 3 頸燒瓶中。該混合物於室溫下於氮下攪拌，隨之使用 2 小時加熱至 140

五、發明說明 (25)

℃，於該溫度下反應9.75小時，直至得到14.25百分比之理論NCO含量。冷卻至室溫之後，形成之產物具有14.15百分比之NCO含量，1,277 cps之黏度(25℃，100剪切速率)，於乙酸正丁酯中80百分比固體下具有45 APHA之顏色。

實施例5-對照例

藉以下方法製備每分子具有5個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

200克 N-3300(0.34 莫耳)、56克 乙酸丁酯、4.69克 t-BuOH(0.06 莫耳)及0.5克磷酸二丁酯(0.0024 莫耳)置入裝置有冷水冷凝器、熱偶、加熱罩、及機械攪拌器之500毫升3頸燒瓶中。該混合物於室溫下於氮下攪拌，隨之使用2小時加熱至140℃，於介於150及155℃之下反應10小時，直至得到14.25百分比之理論NCO含量。冷卻至室溫之後，形成之產物具有14.22百分比之NCO含量，1,188 cps之黏度(25℃，100剪切速率)，於nBA中80百分比固體下具有245 APHA之顏色。

實施例6-對照例

藉以下方法製備每分子具有5個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

200克 N-3300(0.34 莫耳)、54克 乙酸丁酯、2.35克 t-BuOH(0.03 莫耳)--混合有0.57克水(0.03 莫耳)--及0.3克磷酸二丁酯(0.0014 莫耳)置入裝置有冷水冷凝器、熱偶、加熱罩、及機械攪拌器之500毫升3頸燒瓶中。該混合物於室溫下於氮下攪拌，隨之使用3小時加熱至150℃，於介於140及

五、發明說明 (26)

150°C 之下反應 6.25 小時，直至得到 14.25 百分比之理論 NCO 含量。冷卻至室溫之後，形成之產物具有 14.04 百分比之 NCO 含量，1,301 cps 之黏度 (25°C，100 剪切速率)，於 nBA 中 80 百分比固體下具有 81 APHA 之顏色。

實施例 7-對照例

藉以下方法製備每分子具有 5 個異氰酸酯基之官能性的含縮二脲聚異氰酸酯：

200 克 N-3300 (0.34 莫耳)、52 克乙酸丁酯、0.94 克 t-BuOH (0.01 莫耳)--混合有 0.91 克水 (0.05 莫耳)--及 0.3 克磷酸二丁酯 (0.0014 莫耳) 置入裝置有冷水冷凝器、熱偶、加熱罩、及機械攪拌器之 500 毫升 3 頸燒瓶中。該混合物於室溫下於氮下攪拌，隨之使用 3 小時加熱至 150°C，於該溫度下反應 9.25 小時，直至得到 14.25 百分比之理論 NCO 含量。冷卻至室溫之後，形成之產物具有 14.18 百分比之 NCO 含量，1,594 cps 之黏度 (25°C，100 剪切速率)，於 nBA 中 80 百分比固體下具有 93 APHA 之顏色。

實施例 4 及對照例 5 至 7 證明本發明使用水作為縮二脲化劑製備之含縮二脲基的聚異氰酸酯具有較使用第三丁醇或第三丁醇與水之混合物作為縮二脲化劑-如加拿大申請案 2,211,025 所描述-製備之對照含縮二脲基聚異氰酸酯改良之顏色，即黃色較低。

以下實施例 (實施例 8 至 9) 出示使用於下述塗覆組合物中之羥基官能性黏合劑樹脂及前述含縮二脲基之聚異氰酸酯固化劑的製備。

五、發明說明(27)

實施例8

丙烯酸系多元醇黏合劑樹脂係藉以下方法製備：

在裝置有攪拌器、冷水冷凝器、熱偶、氮入口、加熱罩、及添加泵及添加門之2公升燒瓶中添加305.3克二甲苯，其係攪拌且加熱至回流(137至142℃)。包含106.1克苯乙烯、141.4克甲基丙烯酸甲酯、318.3克甲基丙烯酸異丁酯、141.4克甲基丙烯酸羥基乙酯及10.4克二甲苯之單體混合物經由添加泵及添加門與包含17.0克過乙酸第三丁酯及85.2克二甲苯之起始劑混合物同時添加至燒瓶中。該單體混合物係以180分鐘之周期添加，而起始劑混合物之添加時間亦為180分鐘。該批物質於整個聚合過程中皆保持回流(137至142℃)。隨之立即使用60分鐘時間添加包含4.3克過乙酸第三丁酯及57.8克甲基·乙基酮之起始劑混合物於該反應混合物中，該批物質隨之保持回流歷經60分鐘。該批物質冷卻至低於90℃，添加13.0克甲基·乙基酮。形成之聚合物溶液具有60重量百分比之固體，及Z6之加納爾-賀特(Gardner Holdt)黏度。該丙烯酸系聚合物之數量平均分子量係為5,000，重量平均分子量係為11,000，以凝膠滲透層析測定(聚苯乙烯標準物)。

實施例9

藉以下方法製備四羥基官能性寡聚物：

在裝置有攪拌器、冷凝器、加熱罩、氮入口、熱偶及添加門之12公升燒瓶中添加2447.2克丙二醇單甲基醚乙酸酯、792.4克異戊四醇及1.36克三乙胺。該反應混合物於氮毯

五、發明說明 (28)

覆下攪拌且加熱至140℃，此時以6小時添加3759克甲基六氫苯二甲酸酐。反應混合物保持於140℃，直至紅外光光譜上未發現任何酸酐譜帶。形成酸寡聚物。

在裝置有攪拌器、冷凝器、加熱罩、氮入口、熱偶及添加門之5公升燒瓶中添加2798.4克前文製備之酸寡聚物及2.76克三乙胺。混合物於氮下攪拌且加熱至60℃。之後使用120分鐘添加696.9克1,2-環氧基丁烷，之後溫度升高至105℃，於該溫度下保持至酸數降低至約10或更低。組合物之固體重量百分比係為71.5，加納爾黏度V，寡聚物數量平均分子量895且重量平均分子量1022。

塗料實施例

以下實施例(實施例10至12)係出示使用前述含縮二脲聚異氰酸酯製備之透明塗覆組合物的製備，對照例係比較該縮二脲試樣與標準市售HDI三聚物。測試該透明塗覆組合物之汽車再精飾透明塗層應用。使用以下試驗方法：

薄膜硬度

塗層之微量硬度係使用Fischerscope硬度測試器(HM100V型)測量。該測試器係設定最大力為100毫牛頓，以50,1秒階段連續傾斜。硬度係以牛頓/毫米²記錄。

薄膜硬度係為塗膜可磨光之指標。

潤脹比例

自由薄膜(自TPO取下)之潤脹比例係藉著於二氯甲烷中潤脹而測定。自由薄膜係放置於兩層鋁箔之間，使用LADD沖壓機，自薄膜沖出直徑約3.5毫米之圓盤。自自由薄膜之任

五、發明說明 (29)

一側面聚下鋁箔。使用10倍放大倍率之顯微鏡及射透鏡(filar lens)測量薄膜之未潤脹直徑(D_0)。添加四滴二氯甲烷於該薄膜，使薄膜潤脹數秒鐘，之後於薄膜上放置蓋玻片。潤脹比如下計算：

$$\text{潤脹比} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

該潤脹比係為薄膜交聯密度及早期固化性質之量度。

乾燥時間

組合物塗層之乾燥時間係使用BK乾燥時間測試機以BK3表面乾燥時間及BK4完全乾燥時間測量。

表面乾燥時間係為物理性乾燥或觸感乾燥之量度(可使污物吸收減至最少且迅速施加後續塗層)，而完全乾燥時間係為完全乾燥或化學乾燥之量度(可進行載具之早期磨光且自噴霧槽將載具移至外界儲存)。汽車再精飾時，兼具有早期物理性乾燥及化學乾燥之塗層具有大幅改善再精飾點之產能的能力。得到此等性質且同時符合目前低VOC要求(<4.4 lbs/gal VOC)確實是卓越成就。

凝膠分率

自由薄膜(自TPO取下)之凝膠分率係於沸騰丙酮中測量。將約0.5克薄膜(小心稱重)放置於篩網中。該篩網中之薄膜係於丙酮中沸騰6小時，使之冷卻。自丙酮取出篩網，乾燥隔夜，之後再稱重。讀數記錄為：

$$\text{凝膠分率百分比} = (\text{沸騰後之薄膜重量} / \text{沸騰前之薄膜重量}) \times 100$$

因此，凝膠分率百分比讀數為100係表示完全交聯，即試

五、發明說明 (30)

驗薄膜皆不溶解於丙酮中，而讀數0表示未發生交聯，即所有試驗薄膜皆溶解於丙酮中。

水斑

水斑評估係為薄膜於固化早期交聯程度之量度。若薄膜上形成水斑損害，則表示固化不完全，且在薄膜可進行濕式砂磨或磨光自噴霧槽移至外界儲存之前需要進一步固化。該水斑評等係依以下方式決定。

剛經塗覆、噴霧或延拉之板條橫置於一平面上，經塗覆之表面朝上。於1小時時隔下使用吸量管施加去離子水。將直徑約1/2英吋之水滴放置於板條上，使之蒸發。標示水滴位置以於稍後評估結果。蒸發之後，檢測板條之滴水區的變形及變色情況。使用一片以去離子水潤濕之薄棉布(cheesecloth)輕輕擦拭板條，之後使用一片乾燥薄棉布輕拭該板條。以1至10之目測評級評估變形及變色程度，以10為最佳，即未發生斑點或扭變或變色，9係幾乎無法偵測，8係輕微環狀，7係極輕度變色或稍有扭變，6係稍微喪失光澤或稍有變色，5係明顯喪失光澤或變色，4係輕度浸蝕或明顯扭變，3係稍有隆起、嚴重浸蝕或變色，2係明顯隆起，而1係最差，即薄膜溶解。

實施例10

此實施例係比較透明塗層系統之三種縮二脲試樣與標準市售HDI三聚物。

自以下成份製備透明塗覆組合物：

五、發明說明 (31)

	A	B	C	D
第I部分				
羥基官能性寡聚物 (實施例9所製備)	63.21	46.39	45.25	44.06
Tinuvin® 292 (Ciba-Geigy之光安定劑)	1.41	1.41	1.41	1.41
於甲苯/甲基·乙基 酮中之25% Tinuvin ®328(Ciba-Geigy之 UV濾劑)	5.51	5.51	5.51	5.51
乙酸丁酯	16.37	17.41	21.42	16.45
於乙酸乙酯中2%之 二月桂酸二丁基錫	1.90	1.90	1.90	1.90
於二甲苯中50%之 BKY®306(BYK Chemie之矽流動控制 添加劑)	2.42	2.42	2.42	2.42
乙酸	0.38	0.38	0.38	0.38
二甲苯	16.37	12.62	8.45	13.95
第I部分總量	107.57	88.04	86.74	86.07

第II部分

五、發明說明 (32)

Desmodur® N 3300 43.7

(Bayer AG之HDI三
聚物)

5官能性縮二脲 81.96

(實施例1所製備)

6官能性縮二脲 83.26

(實施例2所製備)

7官能性縮二脲 83.93

(實施例3所製備)

乙酸丁酯 18.73

第II部分總量 62.43 81.96 83.26 83.93

第I及II部分之成份係摻合成透明塗覆組合物，其係為60百分比固體，NCO/OH為1.47。該塗覆係使用10密耳拉延葉於玻璃、TPO(熱聚烯烴及Uniprime (ED5000)上產生2.5至3密耳薄膜。該薄膜係於室溫下乾燥，其他薄膜係於140F下乾燥30分鐘，之後儲存於室溫下。

與使用標準HDI異氰尿酸酯三聚物(Desmodur N 3300)之對照例比較之下，該實驗試樣具有較快速之乾燥時間、較快速之水斑消失時間、且較快地形成較硬薄膜。細節出示於下文。

塗料結果

以下係該組合物之重要性質的對照：

性質	A	B	C	D
BK3乾燥時間	125	47	52	47

五、發明說明 (33)

H ₂ O斑，1小時	7	9	9	9
H ₂ O斑，2小時	9	10	10	10
H ₂ O斑，3小時	10	10	10	10
潤脹比，1日	1.69	1.59	1.65	1.56
潤脹比，7日	1.60	1.59	1.49	1.60
微量硬度，1日	10	10	11	10
微量硬度，7日	24	48	53	54
冷卻時之潤脹比，	2.1	2.02	1.96	1.53
140F				
潤脹比140F，1日	1.77	1.70	1.67	1.50
微量硬度140F，1日	20	22	19	23
微量硬度140F，7日	57	98	85	95
微量硬度285fx30分 鐘	146	142	142	144

實施例11

三個實驗縮二脲試樣與標準市售HDI三聚物透明塗層系統比較。

自以下成份製備透明塗覆組合物：

	A	B	C	D
第I部分				
羥基官能性丙烯酸 系(實施例8所製備)	88.86	75.07	74.02	72.86
Tinuvin® 292 (前述者)	1.03	1.03	1.03	1.03

五、發明說明(34)

於甲苯/甲基·乙基 酮中之25% Tinuvin® 328 (前述 者)	4.03	4.03	4.03	4.03
於乙酸乙酯中之2% 二月桂酸二丁基錫	1.39	1.39	1.39	1.39
乙酸丁酯	24.8	29.62	36.36	28.59
於二甲苯中50%之 BYK® 306(前述者)	1.77	1.77	1.77	1.77
乙酸	.28	.28	.28	.28
二甲苯	24.8	21.99	15.36	23.59
第I部分總量	146.95	135.17	134.23	133.54
第II部分				
Desmodur® N 3300 (前述者)	16.14			
5官能性縮二脲 (前述者)		34.83		
6官能性縮二脲 (前述者)			35.77	
7官能性縮二脲 (前述者)				36.46
乙酸丁酯	6.92			
第II部分總量	23.06	34.83	35.77	36.46

五、發明說明 (35)

第I及II部分之成份摻合成透明塗覆組合物，其有43百分比固體，NCO/OH係為1.47。該塗覆係使用10密耳拉延葉於玻璃、TPO(熱聚烯烴及Uniprime (ED5000)上產生2至2.5密耳薄膜。該薄膜係於室溫下乾燥，其他薄膜係於140F下乾燥30分鐘，之後儲存於室溫下。

與使用標準HDI異氰尿酸酯三聚物(Desmodur N 3300)之對照例比較之下，該實驗試樣具有較快速之水斑消失時間及較低之潤脹比。所有其他性質皆約略相同。細節出示於下文。

塗料結果

以下係該組合物之重要性質的對照：

性質	A	B	C	D
BK3乾燥時間	64	66	66	57
H ₂ O斑，1小時	8	8	8	8
H ₂ O斑，2小時	9	10	10	10
H ₂ O斑，3小時	10	10	10	10
潤脹比，1日	1.84	1.64	1.66	1.74
潤脹比，7日	1.68	1.56	1.56	1.61
微量硬度，1日	42	46	43	40
微量硬度，7日	94	104	99	88
冷卻時之潤脹比， 140F	2.04	2.02	1.98	2.00
潤脹比140F，1日	1.86	1.74	1.79	1.78
微量硬度140F，1日	65	59	55	50

五、發明說明 (36)

微量硬度 140F, 7日	104	109	105	97
微量硬度 285fx30分鐘	156	145	137	132

實施例 12

兩個縮二脲試樣與標準市售HDI三聚物透明塗層系統比較。

自以下成份製備透明塗覆組合物：

	A	B	C
第I部分			
羥基官能性丙烯酸系(前述者)	70.73	66.15	65.31
羥基官能性寡聚物(前述者)	9.41	8.80	8.69
Tinuvin® 292(前述者)	1.03	1.03	1.03
於甲苯/甲基·乙基酮中之25% Tinuvin® 328(前述者)	4.03	4.03	4.03
乙酸丁酯	62.01	56.41	58.32
於乙酸乙酯中之2%二月桂酸二丁基錫	1.39	1.39	1.39
於二甲苯中50%之BYK® 306(前述者)	1.77	1.77	1.77
乙酸	0.28	0.28	0.28
第I部分總量	150.64	139.86	140.81

五、發明說明(37)

第II部分

Desmodur® N 3300 19.36

(前述者)

5官能性縮二脲 30.14

(前述者)

6官能性縮二脲 29.19

(前述者)

第I及II部分之成份摻合成透明塗覆組合物，其有40百分比固體，NCO/OH係為1.03。該塗覆係使用10密耳拉延葉於玻璃、TPO(熱聚烯烴及Uniprime (ED5000)上產生2至2.5密耳薄膜。該薄膜係於室溫下乾燥，其他薄膜係於140F下乾燥30分鐘，之後儲存於室溫下。

與使用標準HDI異氰尿酸酯三聚物(Desmodur N 3300)之對照例比較之下，該實驗試樣具有較快速之水斑消失時間、較低之潤脹比且較快形成較硬薄膜。細節出示於下文。

塗料結果

以下係該組合物之重要性質的對照：

性質	A	B	C
BK3乾燥時間	71	57	61
H ₂ O斑，1小時	8	8	8
H ₂ O斑，2小時	9	9	9
H ₂ O斑，3小時	10	10	10
潤脹比，6小時	2.10	1.83	1.87
潤脹比，1日	1.73	1.68	1.71

五、發明說明 (38)

潤脹比，7日	1.60	1.58	1.60
微量硬度，1日	32	32	25
微量硬度，7日	84	78	77
冷卻時之潤脹比，	2.0	1.97	1.92
140F			
潤脹比140F，1日	1.79	1.72	1.69
微量硬度140F，1日	17	20	20
微量硬度140F，7日	100	108	110
微量硬度285fx30分鐘	158	156	155

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：含縮二脲之聚異氰酸酯之製備及其用於塗層)
作為交聯劑之用途

本發明製造一種含有縮二脲基之聚異氰酸酯，具有至少4個異氰酸酯官能性，係藉由具有至少2.8之官能性的聚異氰酸酯與作為縮二脲化劑的水進行反應而製備。使用水作為單一之縮二脲化劑最佳。該配製劑可用於可交聯塗覆組合物中作為固化劑。該塗覆組合物可作為位於習用顏料底塗層上層的汽車透明塗層，或作為底塗層或單一塗層，或甚至在摻入適量之顏料時作為底漆或密封劑。

英文發明摘要(發明之名稱：PREPARATION AND USE OF BIURET-CONTAINING POLYISOCYANATES AS CROSS-LINKING AGENTS FOR COATINGS)

Biuret group-containing polyisocyanates are produced having an isocyanate functionality of at least 4 are prepared by reacting polyisocyanates having a functionality of at least 2.8 with water as the biuretizing agent. Most preferably water is used as the sole biuretizing agent. The preparation is useful as a curing agent in crosslinkable coating compositions. The coating composition can be used as an automotive clearcoat over a conventional pigmented basecoat, or as a basecoat or monocoat or even as a primer or sealer when a suitable amount of pigment is incorporated therein.

93. 2. -2

六、申請專利範圍

1. 一種製備具有至少4之官能性及介於500及3,000範圍內之數量平均分子量的含縮二脲基聚異氰酸酯之方法，該聚異氰酸酯包括聚異氰酸酯加成物，其
 - a)係自脂族、環脂族或芳族二異氰酸酯製備；
 - b)具有至少2.8之平均異氰酸酯官能性；且
 - c)含有異氰尿酸酯或亞胺嘧二吡二酮基，其限制條件為以該聚異氰酸酯加成物中所含之異氰酸酯加成物基團總莫耳數計，含有總數至少50莫耳百分比之異氰尿酸酯及亞胺嘧二吡二酮基，

該方法包括將該聚異氰酸酯加成物於50至180℃之溫度下，與該聚異氰酸酯加成物中之每當量異氰酸酯基為0.01至0.15莫耳之水進行反應，以將縮二脲基併入該聚異氰酸酯加成物內。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中a)係為脂族二異氰酸酯。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中a)係為1,6-伸己二異氰酸酯。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中a)係為異佛爾酮二異氰酸酯。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中a)係為1,6-伸己二異氰酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯之混合物。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中亞胺嘧二吡二酮基與異氰尿酸酯基摻合之含量以亞胺嘧二吡二酮基與異氰尿酸酯基總莫耳數計至少係為10莫耳百分比。

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所製備之含縮二脲基的聚異氰酸酯係具有介於4至10範圍內之平均異氰酸酯官能性。
8. 一種具有至少4之官能性及介於500及3,000範圍內之數量平均分子量的含縮二脲基聚異氰酸酯，其係藉由以下方法製備，該方法包括使聚異氰酸酯加成物，其
 - a)係自脂族、環脂族或芳族二異氰酸酯製備；
 - b)具有至少2.8之平均異氰酸酯官能性；且
 - c)含有異氰尿酸酯或亞胺嘧二吡二酮基，其先決條件為以該聚異氰酸酯加成物中所含之異氰酸酯加成物基團總莫耳數計，含有總數至少50莫耳百分比之異氰尿酸酯及亞胺嘧二吡二酮基，於50至180℃之溫度下，與該聚異氰酸酯加成物中之每當量異氰酸酯基為0.01至0.15莫耳之水進行反應，以將縮二脲基併入該聚異氰酸酯加成物內。
9. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中a)係為脂族二異氰酸酯。
10. 如申請專利範圍第9項之組合物，其中a)係為1,6-伸己二異氰酸酯。
11. 如申請專利範圍第9項之組合物，其中a)係為異佛爾酮二異氰酸酯。
12. 如申請專利範圍第9項之組合物，其中a)係為1,6-伸己二異氰酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯之混合物。
13. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中亞胺嘧二吡二酮

六、申請專利範圍

基與異氰尿酸酯基摻合之含量以亞胺嘧二吡二酮基與異氰尿酸酯基總莫耳數計至少係為10莫耳百分比。

14. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中所製備之含縮二脲基的聚異氰酸酯係具有介於4至10範圍內之平均異氰酸酯官能性。

15. 一種可交聯之塗覆組合物，其含有自40至90重量%之薄膜形成性黏合劑，及自10至60重量%之液體載體，

其中該黏合劑含有

a)自10至90重量%之寡聚物或聚合物或分散膠凝化之聚合物，其具有可與位於成份(b)上之異氰酸酯基反應的官能基；及

b)自10至90重量%之經保護或未經保護之含縮二脲基聚異氰酸酯固化劑，其官能性至少4，且數量平均分子量自500至3,000，係藉由使聚異氰酸酯加成物，其

i)係自脂族、環脂族或芳族二異氰酸酯製備；

ii)具有至少2.8之平均異氰酸酯官能性；且

iii)含有異氰尿酸酯或亞胺嘧二吡二酮基，其先決條件為以該聚異氰酸酯加成物中所含之異氰酸酯加成物基團總莫耳數計，含有總數至少50莫耳百分比之異氰尿酸酯及亞胺嘧二吡二酮基，

於50至180°C之溫度下，與該聚異氰酸酯加成物中之每當量異氰酸酯基為0.01至0.15莫耳之水進行反應，以將縮二脲基併入該聚異氰酸酯加成物內而製備。

16. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中i)係為脂族

六、申請專利範圍

二異氰酸酯。

17. 如申請專利範圍第16項之塗覆組合物，其中i)係為1,6-伸己二異氰酸酯。
18. 如申請專利範圍第16項之塗覆組合物，其中i)係為異佛爾酮二異氰酸酯。
19. 如申請專利範圍第16項之塗覆組合物，其中a)係為1,6-伸己二異氰酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯之混合物。
20. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中亞胺嘧二吡二酮基與異氰尿酸酯基摻合之含量以亞胺嘧二吡二酮基與異氰尿酸酯基總莫耳數計至少係為10莫耳百分比。
21. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中所製備之含縮二脲基的聚異氰酸酯係具有介於4至10範圍內之平均異氰酸酯官能性。
22. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中該塗層係為液體溶劑中之塗層。
23. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中該塗層係為液體水中之塗層。
24. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中該塗層係為粉末塗層。
25. 如申請專利範圍第15項之塗覆組合物，其中該組合物係可用於製造供汽車及貨車之透明塗層/彩色塗層修整劑中的底塗層或透明塗層或襯底塗層。
26. 一種基材，其係塗覆如申請專利範圍第15項之塗覆組合物的乾燥固化層。

六、申請專利範圍

27. 一種塗覆有乾燥固化多層塗層之汽車基材，其中該乾燥固化塗層中之至少一層係為如申請專利範圍第15項之塗覆組合物。