

申請日期	91 7 2
案 號	91114627
類 別	C09D 175/04, 133/00, 151/06, C08G 18/63, 18/08

A4

C4

(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	含有異氰酸酯-官能性非水性分散聚合物之塗覆組合物
	英 文	COATING COMPOSITIONS CONTAINING ISOCYANATE-FUNCTIONAL NON-AQUEOUS DISPERSED POLYMERS
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 羅伯 J. 巴梭提 ROBERT J. BARSOTTI 3. 克里斯多佛 史柯帕西 CHRISTOPHER SCOPAZZI
	國 籍	均美國 U.S.A.
	住、居所	1. 美國紐澤西州法蘭克林鎮柯爾坊路4167號 4167 COLES MILL ROAD, FRANKLINVILLE, NEW JERSEY, 08322, U.S.A. 2. 美國德來懷州綠鎮市堤塞爾路105號 105 THISSELL LANE, GREENVILLE, DELAWARE 19807, U.S.A. 3. 美國德來懷州威明頓市沃拉斯頓路2號 2 WOLLASTON ROAD, WILMINGTON, DELAWARE 19810, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	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.
	代 表 人 姓 名	羅傑·鮑曼 ROGER A. BOWMAN

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

I P C 分類：

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07月09日 .09/901,394 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期：，寄存號碼：

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種高固態溶劑為主之塗覆組合物，其含有低VOC(揮發性有機成份)，且特別為一種澄清之塗覆組合物，對於整修運輸工具表面之透明塗膜/有色塗膜非常有用，例如汽車或卡車。

發明背景

用於汽車和卡車之透明塗膜/有色塗膜的表面塗飾劑在最近幾年被使用且非常普遍。Kurauchi等在1988年3月1日所發表之美國專利第4,728,543號，以及Benefiel等於1972年2月1日所發表之美國專利第3,639,347號，顯示了透明塗膜至有色塗膜之應用，或應用在"濕塗再濕塗"中的底塗，即使用透明塗膜時是在有色塗膜完全硬化前。

對於透明塗膜組合物有一需要，即可以用來修補這些透明塗膜/有色塗膜表面之表面塗飾劑其用來整修運輸工具時須具有低VOC以符合污染法規，其須在周圍的溫度下快速硬化為不黏之塗膜，且可以在相對較短的時間內擦亮以得到高光澤表面。此種性質的組合無法由先前技藝的塗料所提供，如實例由Lamb等於1994年2月15日所發表之美國專利第5,286,782號，以及由Barsotti等於1998年6月9日所發表之美國專利第5,763,582號。

本發明之新穎的塗覆組合物具有前述所需之特性。

發明摘述

一種塗覆組合物，含有約40-90重量%之成膜黏合劑，以及10-60重量%之有機液態載體；

五、發明說明(2)

其中黏合劑含有約

(a)10-70重量%之分散膠化的丙烯酸系聚合物，以黏合劑重量計算，其具有

(i)膠化的聚合乙烯系不飽和單體之核心，其不溶解於有機液態載體，且具有化學鍵接枝於其上

(ii)實質上為直鏈安定劑之聚合成份，其可溶解於有機液態載體，並含有聚合的乙烯系不飽和單體，且以GPC(膠體滲透層析法)測量，使用聚苯乙烯作為標準樣時，具有重量平均分子量為約500-20,000；

其中核心、安定劑聚合成份、或兩者均含有至少3重量%之聚合的乙烯系不飽和單體，其含有異氰酸酯基連接於其上，能夠與成份(b)反應；

(b)30-90重量%之寡聚物或聚合物或兩者，以黏合劑之重量計算，其均含有能夠與成份(a)之異氰酸酯基反應之官能基；以及

(c)0-60重量%之有機聚異氰酸酯交聯劑，以黏合劑之重量計算。

前述組合物之分散膠化的丙烯酸系聚合物亦為本發明之一部份。

發明細說

在汽車或卡車之透明塗膜/有色塗膜的表面塗飾之修補中，一般使用有色塗料後乾燥時間短且未硬化，然後再使用透明塗料後再將兩塗覆一起硬化。若有所需，將硬化的透明塗膜擦亮，以改善其外觀並去除較小的瑕疵。本發明

五、發明說明 (3)

之塗覆組合物具有較短的乾燥時間，並藉此改善車輛通過典型的修護設備時之加工速率。特別地，本新穎組合物可具有較短的黏著和無塵時間，當用於透明塗飾時，可使車輛移出工作區域，以供另一車輛塗裝。本新穎組合物，當用為透明塗飾時在使用後可在短時間內擦亮，且立即乾燥並在數天內仍可擦亮，且在其硬化為硬的耐久塗飾後較佳可至一週。對於可擦亮的塗飾其必須為硬的但不堅韌。

較佳地，當本發明之塗覆組合物用為透明塗料時，需要在約使用後兩小時為不黏狀態，且在使用後約三小時可以擦亮。

本新穎塗覆組合物是以溶劑為主，且含有約10-60重量%之有機液態載體，其對應約90-40重量%之成膜黏合劑，且較佳為每加侖塗覆組合物具有VOC為約3.5-4.5磅之溶劑。此黏合劑含有(a)約10-70重量%，較佳為20-60%，最佳為30-50%之分散膠化丙烯酸系聚合物，而其含有異氰酸酯，(b)約30-90%重量%，較佳為40-80重量%，最佳為50-70重量%之寡聚物或聚合物或其組合，而其具有官能性成份可與分散膠化的丙烯酸系聚合物上之異氰酸酯基反應，以及(c)約0-60重量%，較佳為0-50重量%，最佳為0-30重量%之聚異氰酸酯交聯劑，其能與寡聚物或聚合物上之官能基成份反應。在此，黏合劑成份(a)加(b)加(c)等於100重量%，且其它成份是以相對於(a)加(b)加(c)為100(重量)比計算。

一般，此新穎的塗覆組合物是用為透明塗料，但可以傳

五、發明說明(4)

統的顏料調色做為單一塗覆或底塗用。

用來調製本發明的塗覆組合物之分散膠化丙烯酸系聚合物(在此參考為非水性分散液或NAD聚合物)是由巨型單體所製，其形成直鏈的安定劑聚合成份，且以化學鍵接於核心上。

較佳地，此聚合物含有約30-70重量%之核心，以及70-30重量%之取代的直鏈安定劑聚合成份。這些安定劑成份是溶解於有機液態載體中，用來形成塗覆組合物，且當核心不溶於此液體中時，可維持丙烯酸系聚合物分散於液體中。這些形成聚合物的安定劑聚合成份之巨型單體包括聚合的 α - β 乙烯系不飽和單體，且較佳但非必要地具有一個乙烯系不飽和部份於其終端上，並具有重量平均分子量(Mw)為500至20,000，較佳為1,000至10,000。相反地，核心係形成自具有重量平均分子量(Mw)為50,000至500,000，較佳為50,000至200,000之高分子量聚合物。約25-75(重量)%，較佳地40-60%之巨型單體是與75-25(重量)%，較佳為60-40%形成丙烯酸系聚合物的核心之其它 α - β 乙烯系不飽和單體之混合物共聚合。

在本發明中，核心、安定劑成份、或此兩者均含有異氰酸基，其能夠與存在於塗覆組合物中的其它黏合劑成份反應。更特別地，在核心、安定劑成份或兩者之中，至少3重量%，較佳為3-30重量%之聚合單體具有異氰酸基連接於其上。此異氰酸基可藉由核心、巨型單體、或兩者中之異氰酸的反應性官能基，與聚異氰酸酯如實例二異氰酸酯

五、發明說明（ 5 ）

和三異氰酸酯之後反應而連接於其上。此異氰酸酯基亦可藉由異氰酸酯的官能性單體與核心、巨型單體、或其兩者之共聚合反應而連接於分散的丙烯系膠化聚合物。

在本發明中，當安定劑成份和核心兩者均含有異氰酸酯基時，一般其較佳為僅有或基本上僅有或實質上僅有在安定劑成份上含有此成份。須知有關含有異氰酸酯官能基之核心或巨型單體可為核心聚合物或巨型單體的混合物之一部份，而此巨型單體並不含有任何官能基或官能基的變型。亦須知道在製備任何核心或巨型單體時，官能基為常態分布。

此分散的膠化丙烯系聚合物可以，且較佳為將巨型單體中含有不可溶核心之乙烯系不飽和單體聚合，此巨型單體中較佳為每個均含有至少一個乙烯不飽和成份於終端成份中，但非必須。此丙烯系聚合物可視為核心之組成，而其含有多個巨型單體安定劑成份連接於其上。

巨型單體可由傳統的技術製備，如 Barsotti 等於 1998 年 6 月 9 日所發表美國專利第 5,763,528 號中所示（見實例 2），其使用傳統催化劑。

製備較佳的巨型單體之方法中，催化劑鏈移轉劑用來確保所得的巨型單體僅具有一個終端的乙烯系不飽和基，其會與核心單體形成丙烯酸系聚合物。典型地，在製備巨型單體方法中的第一步驟為，將單體與有機溶劑以及鈷鏈移轉劑混合，且通常加熱至反應混合物的回流溫度。下個步驟中將另外的單體和傳統的聚合反應催化劑以及選用另外

五、發明說明 (6)

的鈷鏈移轉劑加入，並進行聚合反應直至所需要分子量的巨型單體形成。此鈷的研究亦敘述於Barsotti等於1998年6月9日所發表的美國專利第5,763,528號中(見實例1)。

較佳的鈷鏈移轉劑或催化劑敘述於Janowicz等於1987年7月14日所發表之美國專利第4,680,352號以及Janowicz於1988年2月2日所發表的美國專利第4,722,984號。最佳為五氟基鈷酸鹽(II)、二水合雙(二氟二甲基乙二胺硼)鈷酸鹽(II)和二水合雙(二氟二苯基乙二胺硼)鈷酸鹽(II)。這些催化劑的鈷(III)亦較佳。典型地這些鏈移轉劑的使用濃度以所用單體計算為約百萬分之5-1000。

巨型單體較佳為於溶劑中或溶劑的混合物中形成，使用自由基起始劑以及鈷(II)或(III)鈷合鏈移轉劑。此類溶劑的實例為芳香族、酮類、二醇醚類、醋酸酯類、醇類，如實例甲乙酮、異丙醇、正-丁基乙二醇醚、正-丁基二乙二醇醚、丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇甲基醚、和正丁醇。

自由基起始劑例如過氧和偶氮起始劑(單體重之0.5-5%)為典型巨型單體合成所用，其含量為百萬分之2-5,000(單體總量計算)或鈷(II)鈷合劑在溫度範圍為70-160°C，更佳為偶氮類起始劑，如實例2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊烷脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁烷脒)、1,1'-偶氮(環己烷羰基脒)和4,4'-偶氮雙(4-氟基戊酸)。

在如上所述之巨型單體形成後，將選用的溶劑除去，並將含有核心聚合物之單體與另外的溶劑和聚合反應催化劑一起加入巨型單體中。當其它適當地催化劑如過氧化物和

五、發明說明 (7)

氮氧化物使用時，任何前述的偶氮類催化劑均可使用。典型的此類催化劑為二特芳丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、特芳香戊基過氧化物、氮過氧化枯烯。二(正丙基)過氧基二碳酸酯、過酯類例如戊基過氧醋酸酯和其相似物。市場上可得的過氧類起始劑包括如實例，特丁基過氧化物、或AKZO之Triganox® B、特丁基過醋酸酯或AKZO之Triganox® FC 50、特丁基過苯甲酸酯或AKZO之Triganox® C、以及特丁基新戊過氧酸酯或AKZO之Triganox® 25 C-75。

在反應混合物的回流溫度或以下繼續聚合反應，直到所需分子量之丙烯酸系聚合物形成。在聚合反應中或之後，將用於核心的非溶劑加入，形成低黏度可噴塗之分散液，而非聚合物溶液，其具有相對較高的黏度需要再進一步以溶劑稀釋，藉由增加組合物的VOC而用來噴塗。在聚合反應時一般用於核心較佳為含有非溶劑。

用於核心的非溶劑之典型溶劑為脂肪族類，例如庚烷、辛烷、正己烷、或汽油溶劑及其相似物。

可用來形成核心或巨型單體之典型單體如實例(但非限定)為1至20個碳原子的直鏈或支鏈單元醇之丙烯酸和甲基丙烯酸酯類。較佳的酯類為丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，其具有1-12個碳原子於烷基中，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基

五、發明說明 (8)

丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸月桂酯和其相似物。環脂族丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類亦可使用，例如丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸特丁基環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯、及其相似物。芳香族的丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類例如丙烯酸苯甲酯和甲基丙烯酸苯甲酯亦可使用。

其它適當的乙烯系不飽和輔助單體，可以用來形成核心或巨型單體者包括：丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺以及其衍生物如烷氧基甲基(甲基)烯醯胺單體，例如甲基丙烯醯胺、丙烯醯胺正異丁氧基甲基甲酯、和甲基丙烯醯胺正甲氧基酯；馬來酸、以康酸和富馬酸酐以及其半酯和雙酯；乙烯基芳香族類例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯；以及聚乙二醇單丙烯酸酯類和單甲基丙烯酸酯類。

其它單體例如以康酸或馬來酸酐、其半酯、丙烯腈、甲基丙烯酸烯丙基酯、乙醯基乙醯氧乙基甲基丙烯酸酯、三烷氧基矽基乙基甲基丙烯酸酯、單環氧基酯類或單環氧基醚類與 α - β 不飽和酸之反應產物、以及縮甘油基(甲基)丙烯酸酯與高至22個碳原子之單元酸之反應產物均可使用。

乙烯系不飽和環氧官能基單體亦可使用，如實例縮甘油基丙烯酸酯和縮甘油基甲基丙烯酸酯。可聚合的酸官能基單體亦可使用例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、以康酸和其相似物。以甲基丙烯酸和丙烯酸為較佳。其它可使用的酸類為乙烯系不飽和磺酸、亞磺酸、磷酸或膦酸以及其

五、發明說明(9)

酯類；典型地苯乙烯磺酸、丙烯醯胺基甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸或磷酸及其酯類和其相似物亦可使用。

其它可以用來形成核心或巨型單體之官能基單體包括乙烯系不飽和羥基官能基單體。乙烯系不飽和單體之實例含有羥基，包括羥烷基丙烯酸酯和羥烷基甲基丙烯酸酯，其中含有1至4個碳原子之烷基可以使用。適當的單體包括羥乙基丙烯酸酯、羥丙基丙烯酸酯、羥異丙基丙烯酸酯、羥丁基丙烯酸酯、羥乙基甲基丙烯酸酯、羥丙基甲基丙烯酸酯、羥異丙基甲基丙烯酸酯、羥丁基甲基丙烯酸酯、及其相似物和其混合物。羥基官能基亦可由單體的前驅物所含有，如實例在聚合物中，縮甘油基甲基丙烯酸酯或縮甘油基丙烯酸酯單元之環氧基。在與水或少量酸的後聚合反應，此種環氧基可被轉換為羥基。

可聚合的胺官能基單體亦可使用。可以使用的二級胺官能基單體之實例包括，烷基胺基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其具有1-8個碳原子於烷基中。適當的單體包括特丁基胺基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。可聚合的三級胺官能基單體亦可使用，例如二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

在丙烯酸系聚合物的合成中，少量的二官能性 α - β 不飽和化合物亦可使用，如實例烯丙基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯或二丙烯酸己二醇酯。

丙烯酸系聚合物的核心在其聚合反應時，由於使用任何前述之二官能基單體，特別為烯丙基甲基丙烯酸酯，其為

五、發明說明 (10)

膠化或交聯的。選擇性地，此膠化的聚合物可以藉由將核心中含有縮甘油基的環氧基之聚合物，與酸官能基單體進行後反應時(反之亦然)，或是藉由多元胺例如乙二胺的加入，或是藉由將核心含有羥基之聚合物，與寡聚的二或三異氰酸酯例如1,6-己二異氰酸酯進行後反應而產生。

如上所指，在一些研究中可使用異氰酸酯基來導入巨型單體或核心或兩者之中。異氰酸酯基可以藉由將丙烯酸系聚合物(核心和/或巨型單體)中之異氰酸酯反應性官能基，與聚異氰酸酯化合物進行後反應而導入。聚合物中異氰酸酯反應性官能基之實例為羥基和二級胺基。此類反應基可以在其聚合反應時，藉由使用適當的羥基或二級胺官能性乙烯系不飽和輔助單體，將其植入核心、巨型單體、或兩者之中。任何前述的羥基或二級胺官能基單體，均可用來在丙烯酸系聚合物上形成這些異氰酸酯反應基。

當將聚異氰酸酯與此異氰酸酯反應基進行前反應時，反應的條件應選擇使前述異氰酸酯反應性官能基，100%均與聚異氰酸酯反應，或使其盡量接近100%。一般較佳為使用過量的異氰酸酯來驅動反應完全。這會使某些異氰酸酯分子未連接到分散膠化的丙烯酸系聚合物上。此例中的成份(a)後來會成為未反應異氰酸酯和異氰酸酯官能性的NAD之混合物。在合成時NCO對OH/NH之當量比較佳的範圍為5:1至50:1。典型地，如果比例低於5:1時，NAD的安定性會受損。如果比例大於50:1時，導入最後塗覆中NAD粒子的量不足以改善塗覆不黏的乾燥時間。

五、發明說明 (11)

任何常見的芳香族、脂肪族、環脂族的多官能性異氰酸酯，每個分子至少含有兩個異氰酸酯基，包括二官能基的異氰酸酯、三官能基的異氰酸酯以及多元醇和二異氰酸酯的異氰酸酯官能性加成物均可用來改善前述的異氰酸酯反應性官能性，並將異氰酸酯基導入聚合物中。

典型有用的二異氰酸酯為1,6-己二異氰酸酯、異弗爾酮二異氰酸酯、4,4'-二苯烯基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、雙環己基二異氰酸酯、四亞甲基二甲苯二異氰酸酯、乙基乙烯二異氰酸酯、2,3-二甲基乙烯二異氰酸酯、1-甲基三亞甲基二異氰酸酯、1,3-環戊烯二異氰酸酯、1,4-環己烯二異氰酸酯、1,3-苯烯二異氰酸酯、1,5-萘烯二異氰酸酯、雙-(4-異氰酸基環己基)-甲烷、二異氰基二苯基醚和其相似物。

典型可用的三官能基異氰酸酯為三苯基甲烷三異氰酸酯、1,3,5-苯三異氰酸酯、2,4,6-甲苯三異氰酸酯和其相似物。二異氰酸酯的三元體亦可使用例如1,6-己二異氰酸酯之三元體，其以商品名Desmodur® N-3390出售，異弗爾酮二異氰酸酯的三元體以Desmodur® Z-4470的商品名出售，以及其相似物。

異氰酸酯官能性加成物亦可使用，其由有機聚異氰酸酯和多元醇形成。任何前述的聚異氰酸酯可以用來與多元醇形成加成物。多元醇例如三甲基醇烷類，如三甲基醇丙烷或乙烷均可使用。一種有用的加成物為四甲基二甲苯烯二異氰酸酯與三甲基醇丙烷之反應產物，其銷售的商品名為

五、發明說明 (12)

Cythane® 3160。

在另外的研究中，異氰酸酯基可以導入丙烯酸系聚合物(核心和/或巨型單體)中，藉由在巨型單體、核心、或兩者的聚合反應中將乙烯系不飽和異氰酸酯官能基單體加入。可以在聚合反應時，用來導入異氰酸酯基於丙烯酸系聚合物的異氰酸酯官能基單體之實例包括，甲基丙烯酸異氰酸基乙酯、異氰酸基乙基丙烯酸酯、間-四甲基二甲苯異氰酸酯及其相似物。當進行此研究時，與異氰酸酯基反應之官能基單體不能存在於核心和巨型單體中。這些官能基單體包括前述任何一項含有羥基、胺基、或酸基單體。

其它用來將異氰酸酯基導入丙烯酸系聚合物(核心和/或巨型單體)之可能方法，對熟於此藝者是很清楚的。

在本發明中，較佳的平均核心粒徑是在0.1至1微米的範圍，較佳的範圍為0.2至0.5微米。

丙烯酸系聚合物的核心為膠化的結構。特別有用的丙烯酸系聚合物包括下列各項：

一種含有可聚合單體的核心之丙烯酸系聚合物，其單體為苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、縮甘油基甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸烯丙酯，以及巨型單體的安定化聚合成份為，甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸特丁基胺基乙酯，且具有膠化的聚合物與二或三異氰酸酯後反應，將異氰酸酯基連接於其上。

五、發明說明 (13)

一種含有可聚合單體的核心之丙烯酸系聚合物，其單體為如上所述，而巨型單體的安定化聚合成份為，丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、和甲基丙烯酸，且具有膠化的聚合物與二或三異氰酸酯後反應，將異氰酸酯基連接於其上。

一種含有可聚合單體的核心之丙烯酸系聚合物，其單體為苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、和甲基丙烯酸縮甘油基酯，而巨型單體的安定化聚合成份為，苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異氰酸基乙酯和丙烯酸羥基乙酯。

以上述丙烯酸系聚合物分散物所形成之本發明塗覆組合物，亦含有寡聚物或聚合物或另外分散的膠化聚合物或其組合，其所具有之官能性成份，可與在分散膠化的丙烯酸系聚合物上之異氰酸酯基反應。

有用的寡聚物含有重量平均分子量為約200-2,000，且多分散性低於1.7，並具有官能性成份，可與分散膠化的丙烯酸系聚合物上之異氰酸酯基反應。

典型有用的寡聚物之實例包括羥基官能性的己內酯寡聚物，其可藉由將己內酯與環狀多元醇反應而製得。特別有用的己內酯寡聚物敘述於1994年2月15日由Lamb等所發表之美國專利第5,286,782號中之第4卷第3行至第5卷第2行。其它有用的寡聚物為聚酯寡聚物，例如烯基二醇寡聚物如丙二醇、烷基二醇如己烷二醇、以及酸酐如反應至低酸

五、發明說明 (14)

價的甲基六氫苯二甲酸酐。另外有用的寡聚物為酸官能基寡聚物，例如多元醇寡聚物如新戊四醇(pentaerythritol)，與酸酐如甲基六氫苯二甲酸酐反應，而成酸價為約30-300，較佳為150-250者。其它有用的寡聚物為羥基官能性者，其藉由將1,2-環氧基丁烷與上述酸官能基寡聚物反應，利用三乙胺做為反應催化劑，而得到非常低酸價(低於20)之寡聚物。特別有用的羥基官能基寡聚物為2001年4月24日由Barsotti等所發表之美國專利第6,221,494號中所述者。

另外的反應性寡聚物包括醛亞胺寡聚物，其為烷基醛類例如異丁醛，與二元胺類例如異弗爾酮二胺之反應產物。酮亞胺寡聚物，其為烷基酮類例如甲基異丁基酮，與二元胺類例如2-甲基戊伸甲基二胺之反應產物。聚天冬氨酸酯類，其為二元胺類例如異弗爾酮二胺，與二烷基馬來酸酯類例如二乙基馬來酸酯之反應產物。所有前述另外的分子均為技藝中所熟知。

丙烯酸系聚合物或聚酯類含有官能基成份，可以與異氰酸酯基反應者亦可使用。一般較佳為使用此類聚合物與前述任一項的寡聚物之組合，用來改善膜的完整性。典型有用的丙烯酸系聚合物包括羥官能基的丙烯酸系聚合物，含有重量平均分子量在2,000至50,000的範圍之間，較佳為3,000至20,000之間，且Tg較佳為0°C至80°C的範圍，其為典型的單體所製成，例如烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯和其相似物，以及官能基單體例如丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、或 γ 甲基丙烯酸丙基三甲氧基矽烷和

五、發明說明 (15)

其相似物。

典型有用的聚酯類具有重量平均分子量是在2,000至50,000的範圍之間，較佳為2,000至5000之間，且Tg較佳為-20℃至100℃的範圍之間。適合用於本發明之聚酯類為傳統上由適當的多元酸，包括環脂肪族的多元羧酸，以及適當的多元醇類，包括多羥基醇類所聚合。適合用於本發明的聚酯類明細在1994年7月5日Hoffmann等所發表之美國專利第5,326,820號中可以提供。將其併於此供參考。一種市上可得的聚酯，特別較佳者為SCD®-1040聚酯，其為俄亥俄州Chagrin Falls之Etna Product Inc.所供應。

羥官能基分散的膠化丙烯酸系聚合物亦可用於塗覆組合物中。此類聚合物的實例包括丙烯酸系聚合物，其具有之核心是由下列單體所聚合而形成的，包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯，以及定定化的聚合成份，由下列巨型單體所形成，包括苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸異冰片酯、和甲基丙烯酸縮甘油基酯。此核心由高分子量的聚合物所形成，其具有重量平均分子量為50,000至500,000之範圍，較佳為50,000至200,000的範圍。臂狀部份構成約聚合物的10至90%，且由低分子量的巨型單體所形成，其具有重量平均分子量為約500至20,000的範圍，較佳為3,000至20,000的範圍。這些可用於本發明中之羥官能基分散的聚合物之明細於Barsotti等之美國專利第5,763,528號中可提供(見實例1及實例2)，將其

五、發明說明 (16)

併於此供參考。

任何前述的寡聚物或聚合物之相容性混合物均可使用。

選擇性地，前述異氰酸酯官能基分散的膠化丙烯酸系聚合物，可與有機的聚異氰酸酯交聯劑組合，來增加塗覆組合物的成膜能力。當含有分散膠化的丙烯酸系聚合物時，這些化合物會與上述之寡聚物或聚合物反應。任何傳統上的芳香族、脂肪族、環脂族之二異氰酸酯、三異氰酸酯和異氰酸酯官能基，以及如前所述多元醇和二異氰酸酯之異氰酸酯官能基的加成物均可使用。典型的封端劑為醇類、酮亞胺類、肟及其相似物。

在本發明塗覆組合物中，前述的異氰酸酯成份在此亦參照為活化劑，其在使用前，典型地是與其它黏合劑成份分開儲存。

要改善透明組合物的耐候性，以黏合劑重量計算，可以加入約0.1-10重量%之紫外線安定劑、遮蔽劑、抑制劑和抗氧化劑。典型的紫外線遮蔽劑和安定劑包括：

二苯酮類，例如羥基十二烷基氧基二苯酮、2,4-二羥基二苯酮、含硫酸基的羥基二苯酮及其相似物。

苯甲酸類，例如二羥苯基丙烷之二苯甲酸酯、二羥苯基丙烷之特丁酯，及其相似物。

三嗪類，例如三嗪之3,5-二烷基-4-羥苯基衍生物、二烷基-4-羥苯基三嗪的含硫衍生物、羥苯基-1,3,5-三嗪及其相似物。

三唑類，例如2-苯基-4-(2,2'-二羥苯甲醯基)-三唑、取

五、發明說明 (17)

代的苯并三唑，例如羥苯基三唑，及其相似物。

受阻胺類，例如雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸)、二[4(2,2,6,6-四甲基哌啶基癸二酸)]和其相似物，以及上述任一項之任何混合物。

本塗覆組合物含有足量的催化劑或催化劑混合物，能在周圍的溫度下將組合物硬化。一般以黏合劑重量計算催化劑的用量為約0.01-2重量%。典型有用的催化劑為三乙二胺和烷基錫月桂酸酯，例如二丁基錫二月桂酸酯、二丁基錫二醋酸酯、三級胺以及其相似物。

一般在組合物中會使用流動控制劑，以黏合劑重量計算，其用量為約0.1-5重量%，例如聚丙烯酸、聚烷基丙烯酸酯、聚醚改質的二甲基聚矽氧烷共聚物，和聚醚改質的聚二甲基矽氧烷。

當用為透明塗料時，其可能需要使用顏料於塗覆組合物中，其與乾燥的塗膜具有相同的反射指數。典型有用的顏料具有之粒徑為約0.015-50微米，且用量為顏料對黏合劑重量比為約1：100至10：100，且為無機含矽的顏料，例如矽石顏料、其具有反射指數為約1.4-1.6。

在塗覆組合物做為車輛如汽車、卡車的透明塗膜之應用中，底塗可為溶劑型組合物或為水性的組合物，其先塗佈後，在通常用傳統的噴塗之透明塗料使用前，將其乾燥到至少除去溶劑或水。靜電塗裝亦可以使用。透明塗料的乾膜厚度為約0.5-5千分之一英吋。透明塗料在周圍的溫度下乾燥一般少於5分鐘，至不黏且不黏附灰塵的狀態。適度

五、發明說明 (18)

較高溫度高至約40℃亦可使用。一旦透明塗膜充分硬化而不黏附灰塵且不黏時，車輛就可以從工作區移開讓其它車輛整修。

一般，在使用後約3小時，透明塗膜即充分硬化，而可以用來擦拭並擦亮，若需要時可以除去不完美處，並改善最後的光澤。此透明塗膜繼續硬化且在7-10天後達到相對較高的硬度和強度，其符合耐久和耐候的汽車塗裝。

本發明的塗覆組合物亦可以調色，及用於透明塗料/有色塗料之底塗或做單獨塗覆。用於此類塗覆組合物之代表顏料為金屬氧化物，例如二氧化鈦、各式顏色的氧化鐵、氧化鋅、碳黑，填充劑型顏料例如滑石、瓷土、重晶石、碳酸鹽、矽酸鹽，以及各式各樣有機顏料例如喹吖啶酮、銅酞菁、茈、偶氮顏料、陰丹酮藍、吡啶例如吡啶紫、異二氫吡啶酮、異吡啶酮、硫靛紅、苯并咪唑啉酮，和金屬薄片顏料例如鋁粉、鎳粉和其相似物。

本發明塗覆組合物對各種金屬或非金屬基材具有優越的接著性，例如先塗裝後的基材，冷軋鋼、磷化的鋼、和以電沉積的傳統底塗塗裝的鋼材。這些塗覆組合物可以用來塗覆塑膠基材，例如聚酯強化的玻璃纖維、反應注模的胺基甲酸酯、和部份的晶狀聚醯胺。

本發明塗覆組合物亦可以傳統技術使用，例如噴塗、靜電塗裝、浸漬、刷塗、流塗和相似的方法。較佳的技術為噴塗和靜電塗裝。在修護的應用中，將組合物烘乾並在周圍的溫度下硬化，但可以在40-100℃升溫下約5-10分鐘

五、發明說明 (29)

塗料實例

下面的實例(實例 7-8)顯示以上述異氰酸酯官能性非水性分散聚合物所製備的各式透明塗料組合物之製備，以及比較實例，其顯示以羥官能性非水性分散聚合物所製備的透明塗料組合物，和不用非水性分散聚合物所製備之透明塗料組合物。透明塗料組合物再對汽車修護的透明塗料使用做測試。使用下列的測試方法：

測試步驟膜硬度

使用 Fischerscope 硬度試驗機(型號 HM 100V)測試塗覆的微硬度。試驗機設定最大力量為 100 毫牛頓 50 系列斜面，1 秒步驟。硬度記錄為牛頓/毫米²。

膜硬度表示塗膜可以擦亮的時候。

膨潤率

未固定膜(由 TPO 移開)的膨潤率是在二氯甲烷中膨潤測定。將未固定膜置於兩層的鋁箔間，並使用 LADD 衝擊打孔，由薄膜衝擊出直徑約 3.5 毫米之小圓片。由未固定膜兩側除去鋁箔。使用放大 10 倍的顯微鏡以及絲透鏡測量膜的未膨潤直徑(D₀)。將四滴二氯甲烷加入膜中，讓膜膨潤數秒然後將玻璃載玻片置於其上。計算膨潤率：

$$\text{膨潤率} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

膨潤率的測量為膜的交聯密度和早期硬化性質。

乾燥時間

組合物塗層的乾燥時間使用 BK 乾燥時間測定機測量

五、發明說明 (30)

BK3表面乾燥時間和BK4完全乾燥時間。

表面乾燥時間為物理乾燥或觸摸乾燥(其允許最少的灰塵拾起以及快速應用隨後的塗層)的測量，而完全乾燥的時間為完全乾燥或化學乾燥(允許車輛早期擦亮並將車輛由噴塗室移至外面存放)的測量。在汽車修護時，含早期物理乾燥和化學乾燥兩者之塗覆，才具有大大改善修護店生產率之能力。要得到這些性質而且亦符合今天低VOC的要求(<4.4磅/加侖VOC)才是真正顯著的成就。

膠餾分

未固定膜(由TPO移除)的膠餾分是在煮沸的丙酮中測量。將大約0.5克的膜(仔細秤重)置於金屬線的篩網過濾器中。將過濾器中的膜於丙酮中煮沸6小時，讓其冷卻。過濾器由丙酮中移開，隔夜乾燥再秤重。讀數記錄如下：

膠餾百分率=(煮沸後膜重/煮沸前膜重)×100。

因此膠餾分百分率的讀數為100表示完全交聯，即無測試膜溶解於丙酮中，而讀數為0者表示沒有交聯產生，即所有的測試膜均溶於丙酮中。

水斑點

水斑點率的測量為膜在硬化時早期交聯有多好的程度。如果水斑點的傷害在膜上形成時，表示硬化不完全需要進一步硬化，之後膜才可用濕沙磨或擦亮或由噴塗室移至外面存放。水斑點率是以下列方法測量。

剛塗佈、噴塗或畫完後將塗板置於平面上塗完表面。在1小時的間隔以滴管使用去離子水。將一滴約1/2英吋直徑

五、發明說明 (31)

滴於塗板上任其揮發。水滴的位置表示等下評估的結果。在揮發後，檢查塗板斑點區域的變形和褪色。使用經去離子水濕潤的一小塊紗布輕輕擦拭塗板。變形和褪色的程度以視覺上1至10等級評估，10代表最佳，即無斑點或變形或褪色現象，9表示勉強可以觀察到，8為輕微環狀，7為非常輕微褪色或輕微變形，6為稍微失去光澤或輕微褪色，5為明確失去光澤或褪色，4為輕微蝕刻或明確變形，3為輕微剝離、嚴重蝕刻或褪色，2為明顯剝離，而1為最差，即膜被溶解。

實例 7

此實例比較異氰酸酯NAD，到羥基官能性NAD，對沒有NAD之透明塗料系統。透明塗料組合物以下列組成製備：

<u>第I部份</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
羥官能性的丙烯酸系聚合物(如下製備)	87.85	78.92	78.85
羥官能性的NAD(比較實例中製備)			8.91
25%的Tinuvin® 384 (Ciba-Geigy之紫外線遮蔽劑)於甲苯/丁酮中	3.98	3.98	3.98
Tinuvin® 292 (Giba-Geigy之光安定劑)	1.02	1.02	1.02
醋酸丁酯	23.13	20.56	23.16
2%的二丁基錫二月桂酸酯於醋酸乙酯中	1.37	1.37	1.37
50%的BYK® Chemie之矽酮流動控制添加劑)於二甲苯中	1.75	1.75	1.75
醋酸	.27	.27	.27

五、發明說明 (32)

二甲苯	23.13	20.56	23.16
總計第I部份	142.5	128.43	142.48

第II部份	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
58%的Desmodur® 3300 (Bayer AG之HDI 三聚物)於溶劑中	27.5		27.52
異氰酸酯官能性NAD(如實例1中所製)		41.57	

第I和II部份的組成一起平衡形成透明塗料組合物，其為42.5%固成份具有NCO/OH為1.03。使用千分之10的塗覆於玻璃片上，TPO(熱的聚烯烴)和Uniprime (ED 5000)得到膜為千分之1.5-2.5。膜在室溫下乾燥。在285°F下30分鐘，然後在140°F下30分鐘然後在室溫下乾燥。

塗料的結果

下列為組合物的重要性質之比較：

性質	A	B	C
BK3乾燥時間	61	57	57
水斑1小時	8	8	8
水斑2小時	9	9	9
水斑4小時	10	10	10
膨潤率3小時	失敗	2.28	失敗
膨潤率1天	1.89	1.71	1.74
膨潤率7天	1.63	1.59	1.55

五、發明說明 (34)

整批在聚合反應過程完全維持在回流狀態(137至142℃)。然後將起始劑混合物包括4.3克過醋酸特丁酯和57.8克丁酮以超過60分鐘的時間立即加入反應混合物中，並將此批繼續維持回流60分鐘。再將整批冷卻至90℃以下，並加入13.0克丁酮。所得的聚合物溶液含有固體重量%為60，且Gardner Holdt黏度為Z1。丙烯酸系聚合物的數目平均分子量為5,000，重量平均分子量為11,000，以膠體滲透層析法測量(聚苯乙烯為標準品)。

實例 8

此實例比較以ICEMA單體所製之異氰酸酯NAD的透明塗料系統，與沒有NAD者。透明塗料組合物由下列組成製備：

<u>第1部份</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
羥基官能性寡聚物(以Barsotti等於2001年4月24日所發表之美國專利第6,221,494號中之步驟3製備)	63.22	55.92
25% Tinuvin® 384(如上所述)於甲苯/丁酮中	5.51	5.51
Tinuvin® 292(如上所述)	1.41	1.41
醋酸丁酯	51.46	44.55
2%二丁基錫二月桂酸酯於醋酸乙酯中	1.39	1.39
50% BYK® 306(如上所述)於二甲苯中	1.90	1.90
醋酸	.38	.38
總計第I部份	126.30	112.09

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

<u>第II部份</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
58% Desmodur® 3300於溶劑中	43.70	36.29
異氰酸酯官能性NAD(實例5中所製備)		21.62

第I和II部份的組成一起平衡形成透明塗料組合物，其為60%固成份具有NCO/OH為1.03。使用千分之10的塗覆於玻璃片上，TPO(熱的聚烯烴)和Uniprime(ED 5000)得到膜為千分之2-3。膜在室溫下乾燥。在285°F下30分鐘，然後在140°F下30分鐘然後在室溫下乾燥。

塗料的結果

下列為組合物的重要性質之比較：

<u>性質</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
BK4乾燥時間	165	158
水斑1小時	4	6
水斑2小時	8	8
膨潤率4小時	2.04	1.73
膨潤率1天	1.74	1.77
膨潤率7天	1.61	1.65
膨潤285°F	1.64	1.74
膨潤率140°F冷卻	2.12	2.12
膨潤率140°F7天	1.67	1.61
Fischer硬度1天	9	9

五、發明說明 (36)

Fischer硬度7天	36	38
Fischer硬度1天14烘烤	30	42
Fischer硬度7天14烘烤	108	118
膠餉分30天	90	91

上面的結果顯示添加異氰酸酯NAD改善塗料之早期硬化。這可由改善的水斑評比和較低的早期膨潤率看出。

在上面實例1-6中製備的保留異氰酸酯官能性NAD，亦在汽車透明塗料系統中測試，並在早期硬化上顯示相似的改良效果，而其它基本性質(例如外觀，及光澤和明顯的映像上)維持所需的程度。總之，異氰酸酯官能性NAD的使用對汽車應用上得到優越的物理乾燥(觸摸乾燥)和化學乾燥(完全乾燥)結果，並因而增加汽車修護店的生產力，同時亦符合今天的低VOC需求。

各種改質、變化、添加或取代本發明組合物之成份對熟於此技藝者均是清楚的，而不脫離本發明的精神和領域。本發明不限定於前面所設之說明的具體實例，但不超過本發明由下列申請專利範圍所定義者。

四、中文發明摘要(發明之名稱：含有異氰酸酯-官能性非水性分散聚合物之塗覆組合物)

一種塗覆組合物，含有約40-90重量%之成膜黏合劑，以及10-60重量%之有機液態載體，其中黏合劑含有約

(a)10-70重量%之分散膠化的丙烯酸系聚合物，以黏合劑重量計算，其具有

(i)膠化的聚合乙烯系不飽和單體之核心，其不溶解於有機液態載體，且具有化學鏈接枝於其上

(ii)實質上為直鏈安定劑之聚合成份，其可溶解於有機液態載體，並含有聚合的乙烯系不飽和單體，且使用聚苯乙烯做標準以GPC(膠體滲透層析法)測量，具有重量平均分子量為約500-20,000；

英文發明摘要(發明之名稱：COATING COMPOSITIONS CONTAINING ISOCYANATE-FUNCTIONAL NON-AQUEOUS DISPERSED POLYMERS)

A coating composition containing about 40-90% by weight of film forming binder and 10-60% by weight of an organic liquid carrier; wherein the binder contains about

(a) 10-70% by weight, based on the weight of the binder, of a dispersed gelled acrylic polymer having

(i) a core of gelled polymerized ethylenically unsaturated monomers which is not soluble in the organic liquid carrier and having chemically grafted thereto

(ii) substantially linear stabilizer polymeric components that are soluble in the organic liquid carrier and comprise polymerized ethylenically unsaturated monomers and have a weight average molecular weight of about 500-20,000 determined by GPC (gel permeation chromatography) using polystyrene as the standard;

wherein the core, the stabilizer polymeric component, or both

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

其中核心、安定劑聚合成份、或兩者均含有至少3重量%之聚合的乙烯系不飽和單體，其含有異氰酸酯基連接於其上，能夠與成份(b)反應；

(b)30-90重量%之寡聚物或聚合物或兩者，以黏合劑之重量計算，其均含有能夠與成份(a)之異氰酸酯基反應之官能基；以及

(c)0-60重量%之有機聚異氰酸酯交聯劑，以黏合劑之重量計算。

英文發明摘要(發明之名稱：)

contain at least 3% by weight of polymerized ethylenically unsaturated monomers having isocyanate groups attached thereto that are capable of reacting with component (b);

(b) 30-90% by weight, based on the weight of the binder, of an oligomer or polymer or both having functional groups capable of reacting with the isocyanate groups of component (a); and

(c) 0-60% by weight, based on the weight of the binder, of an organic polyisocyanate crosslinking agent.

五、發明說明(修正¹⁹)* 日
84.2.18 補充

加強乾燥。對原廠委託製造的應用下，組合物典型地是在 100-150℃ 下烘乾約 15-30 分鐘，而形成約千分之 0.1-3.0 英吋厚度的塗膜。當組合物用為透明塗料時，其是用於有色塗料之上，此有色塗料在透明塗料使用前可能乾燥至不黏的狀態，並硬化或較佳為迅速短暫地烘乾。此有色塗料/透明塗料之面漆再如上述般烘乾並硬化完成。本發明亦可應用於不烘烤的修護系統中，且馬上為熟於此藝者所知。

習慣上使用透明面塗於底塗上，為一種"濕對濕"的方法，即面塗用於不需硬化或完全乾燥的底塗上。再將塗覆後的基材加熱一段預期的時間，讓底塗和透明塗料同時硬化。

本發明更以下列實例參考進一步說明。所有的部份數和百分率均以重量計，除非另有指示。所有在此所揭示的分子量均用聚苯乙烯做標準以 GPC(膠體滲透層析法)所測得。

實例

下列的實例(實例 1-6)表示含異氰酸酯官能性非水性分散聚合物之製造。所有的製備均在氮氣覆蓋下進行。

實例 1

一種含異氰酸酯官能性非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

巨型單體安定劑成份之製備

在 2 升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、熱偶、氮氣入口、加熱罩、和另外的泵及接口，加入 166.3 克的醋酸乙酯、101.4 克的醋酸丁酯，並將 72 克如下所述之單體混合物在攪拌下加入，並加熱至回流(89 至 93℃)。於其中注入 16.5

五、發明說明(—20—)

修正
94.2.18

克如下所述之起始劑溶液，以及 15.0 克雙(二氟二苯基乙二肼硼)鈷酸鹽(II)之 10 重量%醋酸乙酯溶液。剩下的單體混合物為 70.4 克之甲基丙烯酸羥乙酯、211.2 克之甲基丙烯酸異辛酯、105.6 克之甲基丙烯酸異冰片酯、274.6 克之甲基丙烯酸丁酯、42.2 克之甲基丙烯酸特丁基胺基乙酯和 15.9 克之醋酸乙酯，將其藉由另外的泵與剩下的起始劑溶液，同時加入燒瓶中，剩下的起始劑溶液為 13.3 克來自德拉瓦州 Wilmington 的杜邦公司的 Vazo® 52(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊烷腈))，以及 154.9 克的醋酸乙酯。單體混合物的加入超過 180 分鐘，而起始劑混合物投入超過 330 分鐘。5.9 克的醋酸乙酯在起始劑完全投入後注入，而 16.6 克的醋酸丁酯在單體完全投入後注入。反應混合物在聚合反應過程完全維持在回流狀態(89 至 93°C)。在起始劑完全投入後，將反應混合物維持另外的 30 分鐘於回流狀態。然後將 0.3 克的過辛酸特丁酯和 16.6 克的醋酸乙酯之混合物注入，再將反應混合物維持於回流狀態另外 30 分鐘。接著將反應混合物冷卻至室溫。所得的聚合物溶液含有固體重量%為 58.2，且以 3 號針每分鐘 5 轉測量 Brookfield 黏度為 1220 泊。巨型單體的數目平均分子量為 5,702，重量平均分子量為 10,974，兩者均用聚苯乙烯做標準以 GPC(膠體滲透層析法)測量。

非水性分散聚合物之製備

在 2 升如上述裝置的燒瓶中，加入 436.1 克如上所製之巨型單體組合物、86.7 克的汽油溶劑、229.8 克之庚烷和 7.6

五、發明說明(21)

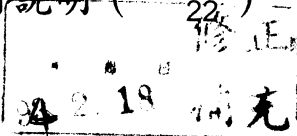
修正
94.2.18 補充

克之醋酸乙酯。將此混合物攪拌並加熱至回流(89至93℃)。將58.7克的苯乙烯、163.6克的甲基丙烯酸甲酯、73.9克的甲基丙烯酸縮甘油基酯、96.5克的丙烯酸羥基乙酯、2.3克的甲基丙烯酸、64.0克的丙烯酸甲酯和2.3克的甲基丙烯酸烯丙酯，選擇用於核心之單體混合物藉由泵和接口，同時與37.9克汽油溶劑、12.3克醋酸丁酯和6.9克過辛酸特丁酯之起始劑混合物加入燒瓶中。單體和起始劑兩者同時以超過210分鐘的時間加入。將此批次在聚合反應過程全部維持在回流狀態(89至93℃)。在兩者完全投入後，將19.5克醋酸丁酯注入並維持在回流狀態另外90分鐘。將0.2克來自德拉瓦州Wilmington的杜邦公司之Vazo® 67(2,2'-偶氮雙(甲基丁烷脒))、18克的醋酸乙酯和0.2克二甲基乙醇胺以超過5分鐘的時間加入。將反應混合物維持另外120分鐘回流。然後以蒸餾法將109.7克的溶劑除去，並讓反應混合物冷卻至室溫。所得的非水性聚合物分散組合物含有固體為61.5重量%，且以3號針每分鐘5轉測量Brookfield黏度為1260泊。

具異氰酸酯官能性NAD聚合物之製備

在2升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、和另外的泵及接口，加入726.3克1,6-己二異氰酸酯(HDI)三聚物的58重量%醋酸丁酯溶液、二甲苯和丙二醇單甲基醚醋酸酯以及4.85克二丁基錫二月桂酸酯的1重量%醋酸丁酯溶液。將混合物攪拌5分鐘，此時將上面所製236.5克非水性分散物和132.3克丙二醇單甲基醚醋酸酯之混合物，以超過60分鐘

五、發明說明()



的時間加入。將反應混合物再攪拌10分鐘。所得的組合物具有固體重量%為51.3，且Gardner-Holdt黏度為C。

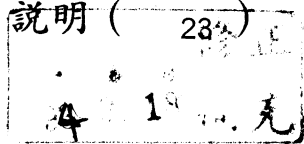
實例2

一種含異氰酸酯官能基之非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

巨型單體安定劑成份之製備

在12升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、熱偶、氮氣入口、加熱罩、和另外的泵及接口，加入2392.2克二甲苯攪拌並加熱至回流(134至139℃)。於其中注入單體混合物，其包括1141克苯乙烯、513.4克甲基丙烯酸羥丁酯、1654.5克丙烯酸丁酯、741.7克丙烯酸羥基乙酯、131.3克甲基丙烯酸和1426.3克甲基丙烯酸異冰片酯，將其藉由另外的泵與起始劑混合物同時加入燒瓶中，起始劑混合物包括272.3克過醋酸特丁酯和787.8克二甲苯。單體混合物的加入超過240分鐘，而起始劑混合物的加入時間超過270分鐘。將此批次在聚合反應過程完全維持在回流狀態(134至139℃)。在起始劑完全投入後，將113.4克二甲苯注入，並將整批次維持於回流狀態另外30分鐘。然後將下列物質依序加入反應混合物中：溶於2.38克異丙醇之β-兒茶酚0.23克、99.5克甲基丙烯酸縮甘油基酯、1.4克二甲基乙醇胺和22.7克異丙醇。然後將反應混合物維持於回流狀態另外120分鐘再冷卻至室溫。所得的巨型單體含有固體為62.9重量%，且以3號針每分鐘5轉測量Brookfield黏度為1020泊。所得巨型單體的數目平均分子量為3,623，重量平均分子量

五、發明說明 (23)



為 9,131, 兩者均用聚苯乙烯做標準以 GPC(膠體滲透層析法)測量。

非水性分散聚合物之製備

在如上述裝置 2 升的燒瓶中，加入 348.7 克如上所製之巨型單體組合物、55.8 克的汽油溶劑、149.9 克之庚烷和 24.4 克異丙醇和 8.7 克之醋酸乙酯。將此混合物攪拌並加熱至回流(92 至 95°C)。此時將 0.7 克過辛酸特丁酯和 5.2 克庚烷注入燒瓶中。將 59.8 克的苯乙烯、197.0 克的甲基丙烯酸甲酯、37.5 克的甲基丙烯酸縮甘油基酯、98.1 克的丙烯酸羥基乙酯、9.4 克的甲基丙烯酸、67.5 克的丙烯酸甲酯、14 克庚烷和 14 克醋酸乙酯之單體混合物藉由泵和接口，同時與 34.9 克汽油溶劑、27.9 克庚烷和 7.4 克過辛酸特丁酯之起始劑混合物加入燒瓶中。在此添加中，單體和起始劑兩者同時以超過 210 分鐘的時間加入。將此批次在聚合反應過程全部維持在回流狀態(92 至 95°C)。在起始劑和單體混合物完全投入後，將 10.0 克醋酸丁酯注入並維持回流另外 120 分鐘。將 2.4 克過辛酸特丁酯、和 20.9 克醋酸丁酯以超過 30 分鐘的時間加入。將反應混合物維持另外 60 分鐘的回流。然後以蒸餾法將 94.2 克的溶劑除去並讓反應混合物冷卻至室溫。所得的非水性聚合物分散組合物含有之固體為 64.2 重量%，且以 3 號針每分鐘 5 轉測量 Brookfield 黏度為 1060 泊。

具異氰酸酯官能性 NAD 聚合物之製備

在 2 升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、和另外的泵及接

五、發明說明(修正)

補充

口，加入 155.7 克上面所製非水性分散物、120.1 克異弗爾酮二異氰酸酯(IPDI)三聚物 70 重量%的醋酸丁酯溶液、77.8 克丙二醇單甲基醚醋酸酯和 2.78 克二丁基錫二月桂酸酯 2 重量%的醋酸丁酯溶液。在氮氣下將混合物攪拌並加熱至 70℃ 維持 30 分鐘。將 643.6 克 1,6-己二異氰酸酯(HDI)三聚物 58 重量%之醋酸丁酯溶液、二甲苯和丙二醇單甲基醚醋酸酯，以超過 10 分鐘的時間加入，並將反應混合物維持在 70℃ 120 分鐘再冷卻。其固體重量%為 55.6，且 Brookfield 黏度為 78 泊(3 號針每分鐘 50 轉)。

實例 3

一種含異氰酸酯官能基之非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

具異氰酸酯官能性 NAD 聚合物之製備

在玻璃瓶中加入 100.0 克實例 2 中所製之非水性分散物和 419.2 克 1,6-己二異氰酸酯(HDI)三聚物之 58 重量%的醋酸丁酯溶液、二甲苯和丙二醇單甲基醚醋酸酯，並將混合物攪拌 15 分鐘。所得的組合物具有重量%為 59.1，且 Brookfield 黏度為 44 泊(3 號針每分鐘 50 轉)。

實例 4

一種含異氰酸酯官能基之非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

具異氰酸酯官能性 NAD 聚合物之製備

在 2 升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝器、和另外的泵及接口，加入 172.6 克實例 2 所製之非水性分散物，並將混合物

五、發明說明(25)

修正

A 1 三克

在氮氣下攪拌且加熱至70℃並維持30分鐘。將825.2克1,6-己二異氰酸酯(HDI)三聚物之58重量%的醋酸丁酯溶液、二甲苯和丙二醇單甲基醚醋酸酯以超過30分鐘的時間加入，且反應混合物維持在70℃120分鐘並冷卻。

實例5

一種含異氰酸酯官能基之非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

巨型單體安定劑成份之製備

在2升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、熱偶、氮氣入口、加熱罩、和另外的泵及接口，加入280.2克二甲苯和34.7克甲苯，將混合物攪拌並加熱至回流(136至141℃)。於其中注入單體混合物，其包括120.3克苯乙烯、44.5克甲基丙烯酸異辛酯、232.4克丙烯酸丁酯、135.0克甲基丙烯酸異氰酸基乙酯(ICEMA)和187.7克甲基丙烯酸異冰片酯，將其藉由另外的泵與起始劑混合物同時加入燒瓶中，起始劑混合物包括35.8克過醋酸特丁酯和103.7克二甲苯。單體混合物的加入超過240分鐘，而起始劑混合物的加入時間超過270分鐘。將此批次在聚合反應過程完全維持在回流狀態(135至141℃)。在起始劑完全投入後，將14.9克二甲苯注入，並將整批次維持於回流狀態另外30分鐘。將3.43克丙烯酸羥基乙酯和10.9克二甲苯注入反應混合物中。並維持於回流狀態30分鐘然後冷卻至室溫。所得的聚合物溶液固體為62.8重量%，且以3號針每分鐘5轉測量Brookfield黏度為280泊。所得巨型單體的數目平均分子量為3,675，

五、發明說明 (26)

重量平均分子量為 8,508，兩者均用聚苯乙烯做標準以 GPC (膠體滲透層析法)測量。

具異氰酸酯官能性 NAD 聚合物之製備

在如上所裝置之 2 升燒瓶中加入 266.4 克上面所製之巨型單體安定劑、79.04 克的汽油溶劑、209.5 克庚烷、8.6 克苯乙烯和 6.9 克醋酸乙酯，在攪拌下加熱至回流(92至95℃)。將 4.1 克的苯乙烯、251.6 克的甲基丙烯酸甲酯、23.1 克的甲基丙烯酸縮甘油基酯、52.6 克甲基丙烯酸異氰酸基乙酯、2.3 克甲基丙烯酸烯丙酯、80.5 克丙烯酸甲酯和 131.2 克如上所製之聚合安定劑，藉由另外的泵和接口，同時與 34.5 克汽油溶劑、11.2 克醋酸丁酯和 6.3 克過辛酸特丁酯之起始劑混合物加入燒瓶中。在此添加中，單體和起始劑兩者同時以超過 210 分鐘的時間加入。將此批次在聚合反應過程全部維持在回流狀態(92至95℃)。在起始劑和單體混合物完全投入後，讓反應混合物再維持回流另外的 90 分鐘。將 0.17 克 Vazo® 67(如上所述)和 16.4 克醋酸丁酯以超過 5 分鐘的時間加入。將反應混合物再一次維持回流 30 分鐘，以蒸餾法除去 99 克溶劑，再將反應混合物冷卻至室溫。所得的非水性聚合物分散組合物具有固體重量%為 61.8，且以 3 號針每分鐘 5 轉測量 Brookfield 黏度為 280 泊。

實例 6

一種含異氰酸酯官能基之非水性分散聚合物，以下列步驟製備：

五、發明說明(27)

修正
94.2.18 充

巨型單體組合物之製備

在 2 升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、熱偶、氮氣入口、加熱罩、和另外的泵及接口，181.3 克醋酸乙酯和 83.2 克醋酸丁酯，以及如下所述之單體混合物，在攪拌下加入並加熱至回流(89 至 93℃)。將 16.5 克如下所述之起始劑溶液，以及 10.0 克雙(二氟二苯基乙二肼硼)鈷酸鹽(II)的 10% 醋酸乙酯溶液注入燒瓶中。剩下 704.2 克甲基丙烯酸丁酯的單體混合物，將其藉由另外的泵與剩下 9.9 克 Vazo® 52 (如上所述)起始劑溶液和 154.9 克醋酸乙酯同時加入燒瓶中。單體混合物的加入超過 180 分鐘，而起始劑混合物的加入時間超過 330 分鐘。在起始劑完全投入後，將 6.7 克醋酸乙酯注入並在單體投入後將 16.6 克醋酸丁酯注入。將反應混合物在聚合反應過程完全維持在回流狀態(89 至 93℃)。在起始劑完全投入後，再將反應混合物維持回流另外 20 分鐘。然後將 0.3 克過辛酸特丁酯和 33.3 克醋酸丁酯之混合物注入，且將反應混合物維持在回流另外 30 分鐘。接著將反應混合物冷卻至室溫。所得聚合物溶液含有 59.2 重量%，且以 3 號針每分鐘 5 轉測量 Brookfield 黏度為 2180 泊。巨型單體的數目平均分子量為 13,550，重量平均分子量為 30,940，兩者均用聚苯乙烯做標準以 GPC (膠體滲透層析法)測量。

非水性分散聚合物之製備

在如上述裝置 2 升的燒瓶中，391.9 克如上所製之巨型單體、30.3 克的汽油溶劑、254.2 克之庚烷和 6.8 克之醋酸乙

五、發明說明(修正)

94.2.18 完成

酯，以及0.1克二甲基乙醇胺在攪拌下加入，並加熱至回流(84至89°C)。單體混合物為52.7克苯乙烯、174.1克甲基丙烯酸甲酯、33.2克的甲基丙烯酸縮甘油基酯、86.7克的丙烯酸羥基乙酯、8.3克的甲基丙烯酸、59.6克的丙烯酸甲酯之單體混合物藉由泵和接口，同時與34.0克汽油溶劑、10.9克醋酸丁酯和6.2克過辛酸特丁酯之起始劑混合物加入燒瓶中。在此添加中，單體和起始劑兩者同時以超過210分鐘的時間加入。將此批次在聚合反應過程全部維持在回流狀態(84至89°C)。在兩者完全投入後，將15.6克醋酸丁酯注入並維持回流另外120分鐘。將4.1克過辛酸特丁酯和20.6克醋酸丁酯以超過15分鐘的時間加入。將反應混合物維持另外60分鐘的回流。然後以蒸餾法將98.6克的溶劑除去並讓反應混合物冷卻至室溫。所得的聚合物分散組合物含有之固體為60.3重量%，且以3號針每分鐘5轉測量Brookfield黏度為540泊。

具異氰酸酯官能性NAD之製備

在半品脫的瓶中加入70克上面所製之非水性分散物和88克Luxate® HD-100異氰酸酯。將混合物攪拌60分鐘。

Luxate® HD-100為Lyondell之HDI二聚物。

比較實例

此比較實例說明羥官能基NAD聚合物之製備，如Barsotti等於美國專利第5,763,528號中所指示。

如實例1所製之非水性分散物不須與聚異氰酸酯後反應，使羥官能基能留在安定劑成份和核心中。

五、發明說明(修正)

94.2.18 補充

膨潤率30天	1.62	1.54	1.52
膨潤285°F	1.61	1.66	1.60
膨潤率140°F冷卻	2.41	2.11	失敗
膨潤率140°F 30天	1.62	1.63	1.55
Fischer硬度1天	52	52	55
Fischer硬度7天	110	111	110
Fischer硬度30天	128	132	124
膠餾分30天	89	90	89
膠餾分285°F烘烤	93	96	95

上面的結果顯示添加異氰酸酯官能性NAD改善透明塗料組合物之早期硬化性質。這可由較低的早期膨潤率看出。其它透明塗料基本的性質(例如外觀即光澤和明顯的映像)維持在所需的程度。

羥基官能性丙烯酸系聚合物之製備(上面所用)

在2升的燒瓶上裝置攪拌器、冷凝管、熱偶、氮氣入口、加熱罩、和另外的泵及接口，加入305.3克二甲苯攪拌並加熱至回流(137至142°C)。單體混合物包括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克甲基丙烯酸羥乙酯以及10.4克二甲苯，將其藉由另外的泵與起始劑溶液同時加入燒瓶中，起始劑混合物包括17.0克過醋酸特丁酯和85.2克的二甲苯。單體混合物的加入超過180分鐘，且起始劑混合物亦超過180分鐘。將

六、

申請專利範圍

修正

2.18補充

1. 一種塗覆組合物，其包括40-90重量%之成膜黏合劑，以及10-60重量%之有機液態載體；其中黏合劑含有

(a)10-70重量%之分散膠化的丙烯酸系聚合物，以黏合劑重量計算，此聚合物基本上由下列所組成

(i)含有聚合乙烯系不飽和單體之核心，其不溶解於有機液態載體，且具有化學鍵接枝於其上

(ii)實質上為直鏈安定劑之聚合成份，其可溶解於有機液態載體，包括聚合的乙烯系不飽和單體，且使用聚苯乙烯做標準樣以GPC(膠體滲透層析法)測量，具有重量平均分子量為500-20,000；

其中核心、安定劑聚合成份、或兩者均含有至少3重量%之聚合的乙烯系不飽和單體，其含有異氰酸酯基連接於其上，能夠與成份(b)反應；

(b)30-90重量%之寡聚物或聚合物或兩者，以黏合劑之重量計算，其均含有能夠與成份(a)之異氰酸酯基反應之官能基；以及

(c)0-60重量%之有機聚異氰酸酯交聯劑，以黏合劑之重量計算。

2. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中分散的丙烯酸系聚合物含有30-70%之核心和70-30%之直鏈安定劑聚合成份。
3. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中直鏈安定劑聚合成份由巨型單體所組成，其經由巨型單體的乙烯系不飽和部份之單一端點聚合於核心中，且形成巨型單體

六、申請專利範圍

之單體是在銻鏈移轉劑的存在下聚合，以提供乙烯系不飽和部份之單一端點。

4. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中異氰酸酯基團是經由其中的異氰酸酯反應基與聚異氰酸酯化合物之後反應而連接於核心、安定劑成份、或兩者之上。
5. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中異氰酸酯基團是在沒有異氰酸酯反應性單體的存在下，經由其中的異氰酸酯官能性單體之共聚合反應而連接於核心、安定劑成份、或兩者之上。
6. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中成份(b)的寡聚物和聚合物每個均具有羥基，其可與組合物的成份(a)反應。
7. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中成份(a)的異氰酸酯基基本上僅集中在安定劑成份上。
8. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中分散膠化的丙烯酸系聚合物之核心經由已聚合的單體組成，包括苯乙烯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烯丙酯和丙烯酸甲酯，而分散膠化的丙烯酸系聚合物之直鏈安定劑成份由可聚合的單體組成，包括甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸羥基乙酯和甲基丙烯酸特丁基胺基乙酯，以聚合物和聚異氰酸酯進行後反應而將異氰酸酯基連接於其上。
9. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中分散膠化的

六、申請專利範圍

丙烯酸系聚合物之核心由可聚合的單體組成，包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯，而分散的丙烯酸系聚合物之直鏈安定劑成份由可聚合的單體組成，包括苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸異冰片酯和甲基丙烯酸縮甘油酯，以聚合物和聚異氰酸酯進行後反應而將異氰酸酯基連接於其上。

10. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中分散膠化的丙烯酸系聚合物之核心由可聚合的單體組成，包括苯乙烯、甲基丙烯酸異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮甘油基酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸烯丙酯，而分散的丙烯酸系聚合物之直鏈安定劑成份由可聚合的單體組成，包括苯乙烯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異氰酸乙酯、和丙烯酸羥基乙酯。
11. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中該含有能夠與成份(a)反應之官能基之聚合物係羥基官能性丙烯酸系聚合物或聚酯，具有重量平均分子量大於2,000。
12. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中該含有能夠與成份(a)反應之官能基之寡聚物係羥基官能性寡聚物，具有重量平均分子量為200-2,000，以及多分散性低於1.7。
13. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中該含有能夠

六、申請專利範圍

與成份(a)反應之官能基之聚合物係羥基官能性之分散膠化的丙烯酸系聚合物。

14. 根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其不含成份(c)。

15. 一種基材，其乾燥硬化層係以根據申請專利範圍第1項之塗覆組合物所塗覆。

16. 一種異氰酸酯加成物，在溶劑型塗覆組合物中做為有用的異氰酸酯交聯劑，包括分散膠化的丙烯酸系聚合物，基本上由以下所組成

(i) 含有聚合乙烯系不飽和單體之核心，其不溶解於有機液態載體，且具有化學鍵接枝於其上

(ii) 實質上為直鏈安定劑之聚合成份，其可溶解於有機液態載體，包括聚合的乙烯系不飽和單體，且使用聚苯乙烯做標準以GPC(膠體滲透層析法)測量，具有重量平均分子量為約500-20,000；

其中核心、安定劑聚合成份、或兩者均含有可聚合的乙烯系不飽和單體，其具有異氰酸酯基連接於其上。