

申請日期：~~88.3.2~~ 案號：88101832

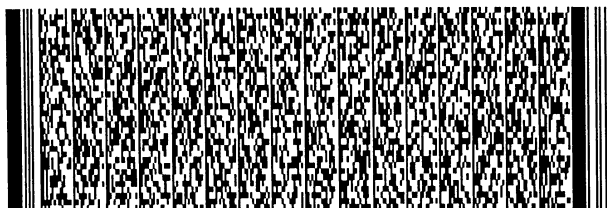
類別：C09D 133/00, 183/00 Int. Cl.

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

483927

一、 發明名稱	中文	矽反應性寡聚物及由其製得之塗料組合物
	英文	SILICON REACTIVE OLIGOMERS AND COATING COMPOSITIONS MADE THEREFROM
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 羅伯 J. 巴索提 2. 伊斯朵 海根 3. 約翰 大衛 諾德史東
	姓名 (英文)	1. ROBERT J. BARSOTTI 2. ISIDOR HAZAN 3. JOHN DAVID NORDSTROM
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州法蘭克林維爾市庫斯米爾路4167號 2. 美國密西根州索斯菲德市法蘭克林路第164區29900號 3. 美國密西根州哈提頓伍德市拉沙利大道10795號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商杜邦股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名 (中文)	1. 馬瑞安. 迪. 麥克奈海
	代表人 姓名 (英文)	1. MIRIAM D. MECONNAHEY



本案已向

國(地區)申請專利
美國 US

申請日期
1998/02/06

案號
60/073, 912

主張優先權
有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係有關低VOC(揮發性有機成分)可固化塗料組合物且尤其有關一種具有低塗佈黏度而特別適用於汽車磨光之高固體塗料組合物。

由於自溶劑性塗料組合物允許釋出至大氣中之VOC量持續降低，因此需要持續降低溶劑性塗料組合物之VOC量但不損及其性能特徵或損及該等組合物塗佈至基材上之難易性。已嘗試數種方法，一種係增加塗料組合物之固體含量但不損害所得塗料之性能特徵，尤其是抗磨損抗性及環境蝕刻抗性。

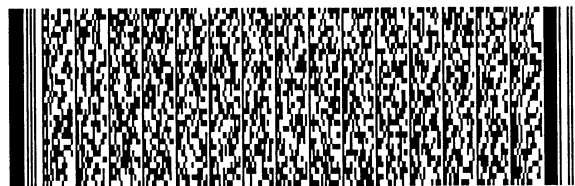
述於PCT公告號W0 97/44402之一種方式係有關一種具有含直鏈或分支環脂族部份之寡聚物之低VOC塗料組合物，其固化後，可形成具實質均勻鏈且在交聯間具可控制分子量之三維網路。此官能基化寡聚物之重量平均分子量不超過3,000且聚分散度不超過1.5。然而，仍然需要一種不僅可在周圍條件或在升溫下固化且易使用習知塗佈程序如噴霧塗佈法塗佈之低VOC、高性能塗料組合物。本發明可藉由在高固體量之下降低塗佈黏度但不對所得塗料性能特性具不良影響下而解決該問題。

發明概述

本發明係有關一種含黏合劑之可固化塗料組合物，包括：

矽/羥基成分及交聯成分，該矽/羥基成分包括：

(I)具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個官能基之矽/



五、發明說明 (2)

羥基反應性寡聚物，該官能基至少一個為矽烷或矽酸酯，其餘為羥基；

(II) 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個為矽烷、矽酸酯或其組合之官能基之矽反應性寡聚物，及羥基丙烯酸聚合物、羥基聚酯、具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個羥基或其組合之不含矽之反應性寡聚物；或

(III) 該(I)與(II)之組合；

其中該矽/羥基反應性寡聚物，該矽反應性寡聚物及該不含矽之反應性寡聚物之GPC重量平均分子量均不超過4,000及聚分散度均不超過1.7；及

該交聯成分包括封阻交聯劑或未封阻交聯劑，其中該封阻或未封阻交聯劑具有至少兩個異氰酸酯基且其中每當量羥基之異氰酸酯當量比例在0.3/1至2.0/1之範圍。

本發明塗料組合物優點之一為甚至在明顯高之固體含量下之明顯低之VOC含量。

本發明之塗料組合物有利地提供明顯低塗佈黏度之高度交聯系統。

本發明塗料組合物之另一優點為可產生具高性能特徵如高光澤度之磨損抗性及蝕刻抗性之塗層。

發明詳細說明

如本文所定義：

"兩包裝塗料組合物"意指包括貯存在個別容器中之兩種成分之熱固性塗料組合物。該等容器一般均予以密封以增加塗料組合物成分之貯存壽命。該成分在使用前予以混合



五、發明說明 (3)

以形成單槽混合物。該單槽混合物具有一般約數分鐘(15分至45分鐘)至數小時(4至6小時)之有限使用壽命。此單槽混合物在基材表面如單體表面上塗佈一層所需厚度層。塗佈後，該層在周圍條件固化或在高溫下固化烘烤而在基材表面上形成具有所需塗層性質之塗層，如高光澤度、抗磨損及抗環境蝕刻之性質。

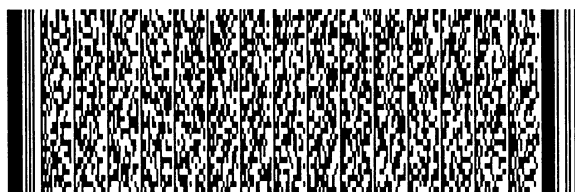
"單包裝塗料組合物"意指包括貯存在相同容器中之兩成分之熱固性塗料組合物。然而，交聯劑成分經封阻以避免過早交聯。在基材上塗佈單包裝塗料組合物後，該層曝露至高溫以露出封阻之交聯劑。隨後，該層在高溫下烘烤固化而在基材表面上形成具有所需塗層性質之塗層，如高光澤度、抗磨損性及抗環境蝕刻之性質。

"低VOC塗料組合物"意指每升組合物包含少於0.6公斤有機溶劑(每加侖少於5磅)之塗料組合物(以ASTM D3960之程序測得者)。

"高固體組合物"意指固體成分高於40%，較好在45至87%且更好在55至80%範圍內之塗料組合物，所有均為以組合物總重為準之重量百分比。

"GPC重量平均分子量"意指利用凝膠滲透層析儀(GPC)測得之重量平均分子量。使用由Hewlett-Packard, Palo Alto(加州)所提供之高性能液體層析儀(HPLC)。除非另有說明，否則所用之液相為四氫呋喃及標準為聚甲基丙烯酸甲酯。

"聚分散度"意指GPC重量平均分子量除以GPC數平均分子



五、發明說明 (4)

量。

"(甲基)丙烯酸酯"意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

"聚合物粒徑"意指使用布魯克黑文儀器公司 (Holtsville, 紐約) 提供之布魯克黑文型號BI-90粒徑儀所測量之聚合物粒子直徑。粒徑儀利用準彈性光散射技術測量聚合物粒子之大小。散射強度為粒徑之函數。使用以強度加權平均為準之直徑。此技術於Weiner等人於1987年版美國化學協會研討會中之第3章第48-61頁中, 標題為"光子校正分光儀於測粒徑方面之使用及誤用"。

"聚合物固體"及"黏合劑固體"意指呈乾燥態之聚合物或黏合劑。

"矽烷"意指具Si-C鍵之矽化合物。

"矽酸酯"意指具有Si-O-C鍵之矽化合物。

本發明係有關尤其適用於汽車再拋光及OEM(原設備製造商)製程之低VOC可固化塗料組合物。此組合物包含於有機溶劑中之黏合劑。所用有機溶劑量為產生每升組合物之有機溶劑少於0.6公斤(每加侖少於5磅)、較好在0.1公斤至0.53公斤(每加侖1至4.4磅)及更好在0.1公斤至0.4公斤(每加侖1至3磅)範圍之VOC之組合物。

黏合劑包含矽/羥基成分及交聯成分。矽/羥基成分包含自2至100重量%, 較好自10至90重量%, 更好自20至80重量%且最好自30至50重量%之下列成分:

I. 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個官能基之矽/羥基反應性寡聚物。該基至少一個為矽烷或矽酸酯及其餘



五、發明說明 (5)

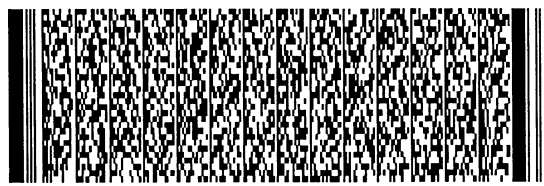
為羥基。

II. 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個為矽烷、矽酸酯或其組合之官能基之矽反應性寡聚物。此矽反應性寡聚物與羥基丙烯酸聚合物、羥基聚酯、具直鏈或分支環脂族部份及至少兩個羥基或其組合之不含矽之反應性寡聚物摻合。

III. 前述I及II之組合。

矽/羥基反應性寡聚物、矽反應性寡聚物及不含矽之反應性寡聚物之GPC重量平均分子量均不超過4000，較好自300至4000，更好自300至2500，及最好自500至2000之範圍。申請人發現若該等反應性寡聚物之分子量超過4000，則該等反應性寡聚物將太黏。結果，須要大量溶劑以產生可藉習知噴霧塗佈裝置噴霧之塗料組合物。然而，此種塗料組合物將不是低VOC塗料組合物。再者，所有該等反應性寡聚物之聚分散度不超過約1.7。較好，聚分散度在1.01至1.7之範圍，更好在1.01至1.5且最好在1.01至1.3之範圍。申請人發現若該等反應性寡聚物之聚分散度超過1.7，則包含此種反應性寡聚物之塗料組合物將產生對習知噴霧塗佈裝置而言太黏之塗料組合物。

申請人意外地發現在矽/羥基反應性寡聚物、矽反應性寡聚物及不含矽之反應性寡聚物中存在有直鏈或分支環脂族部份對該等反應性寡聚物於下述各種有機溶劑中之溶解度具有重要性。環脂族部份之存在亦改良塗料組合物之數種成分之相容性並有助於維持在正常使用下所得塗層之膜。



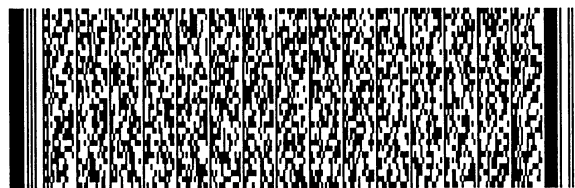
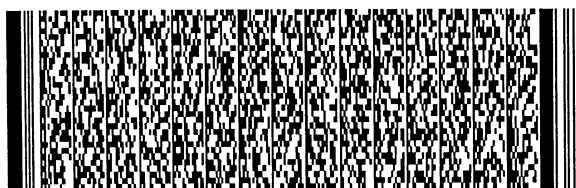
五、發明說明 (6)

硬度。所有該等反應性寡聚物具有至少一個，較好1至6個，且更好1至4個環脂族環。有些適宜之環狀部份含有4至10個碳原子。環己烷部份最佳。

矽/羥基成份之不含矽之反應性寡聚物平均含有2至10個，較好2至6個且更好2至4個羥基，其可為一級、二級或其組合。一級羥基為位於反應性寡聚物端部之羥基。反應性寡聚物上一級羥基數愈多，則反應性愈大且塗料組合物之固化溫度愈低。因此，含有具一或多個一級羥基之反應性寡聚物之塗料組合物可在周圍溫度固化。

本發明之不含矽之反應性寡聚物之製備可先使具直鏈或分支環脂族部份之多官能基醇如季戊四醇、己二醇、三羥甲基丙烷與脂環族單體酸酐例如六氫酞酸酐或甲基六氫酞酸酐反應而製得寡聚物酸。亦可使用前述酸酐之混合物。亦可於脂環族單體酸酐中添加非脂環族酸酐(直鏈或芳族)如琥珀酸酐或酞酸酐。具有至少一個羥基官能度之寡聚物酸亦適用。此種寡聚物酸可由多官能基醇與低於化學計量之單體酸酐反應而製備。

此寡聚物酸接著在反應錶壓小於14 kg/cm²(200 psig)，較好在反應錶壓自0 kg/cm²至2.1 kg/cm²(0至30 psig)範圍內與單官能基環氧化物反應，而製得反應性寡聚物。此寡聚合反應通常在自60℃至200℃範圍，較好自80℃至170℃之範圍且更好在90℃至150℃範圍之反應溫度內進行。一般反應時間自1小時至24小時，較好自1小時至4小時。



五、發明說明 (7)

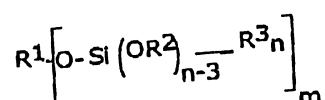
前述兩步驟製程確使羥基官能度均勻分佈在不含矽之反應性寡聚物之各寡聚合鏈上。

適用於本發明之單官能基環氧化物包含2至12個碳原子之環氧烷。較好為環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷，以環氧乙烷最佳。可使用其他環氧化物如德州休士頓艾克森化學公司提供之Cardura® E-10縮水甘油酯與前述單官能基環氧化物組合。

有數種方法可用以製造矽反應性寡聚物。

例如，不含矽之反應性寡聚物可與化學計量之異氰酸根矽烷化合物反應以使矽烷官能度置換不含矽之反應性寡聚物上之所有羥基。若使用少於化學計量之異氰酸根矽烷化合物，則所得反應性寡聚物將為具矽烷及羥基官能度之矽/羥基反應性寡聚物。若使用僅含2個羥基官能度之不含矽之反應性寡聚物，則至少一個羥基將被矽烷官能度置換。

前述方法產生下式之具矽烷官能度之不含矽之反應性寡聚物：



其中 R^1 為不含矽之反應性寡聚物剩餘部份， m 如前述在2至10範圍內變化， R^2 為甲基或乙基， R^3 為含1至10個碳原子之烷基或環烷基，及 n 為0、1或2。有些較佳矽烷化合物包含異氰酸根丙基三甲氧基矽烷。

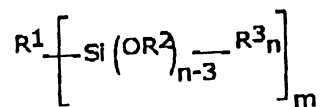


五、發明說明 (8)

製造具有矽烷官能度之矽反應性寡聚物之其他適宜方法包含使具有環脂族部份之寡聚物酸與化學計量之環氧矽烷如式 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷之由西維吉尼亞州富蘭迪利之WITCO公司提供之商品名A-186矽烷偶合劑反應。縮水甘油基丙基三甲氧基矽烷之A-187矽烷偶合劑亦適用。為了避免膠凝，所有酸基須經由縮水甘油基與縮水甘油基矽烷分子反應。

製造具有矽烷官能度之矽反應性寡聚物之又另一適宜方法包含使具環脂族部份之寡聚合環氧化物與胺基矽烷反應。有些適宜環氧化物包含由紐約州塔利城之Ciba專業化學公司提供之1,2-環己烷二羧酸之二縮水甘油酯之Araldite[®] CY 184環氧樹脂及由紐約州紐約市之聯合碳化提供之ERL-4221、ERL-4299及ERL-4206環脂族環氧化物。有些適宜之胺基矽烷包含由西維吉尼亞州富蘭迪利之WITCO公司提供之具有 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷結構之A-1100矽烷偶合劑。A-1110及A-1170矽烷偶合劑亦適用。

下列方法代表用以製造具矽酸酯官能度之矽反應性寡聚物之具羥基官能度之不含矽寡聚物與矽烷化合物間之反應：



其中 R^1 為不含矽之反應性寡聚物剩餘部份， m 如前述在2至10之範圍內變化， R^2 為甲基或乙基， R^3 為含1至10個碳原子



五、發明說明 (9)

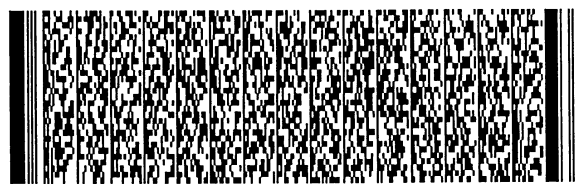
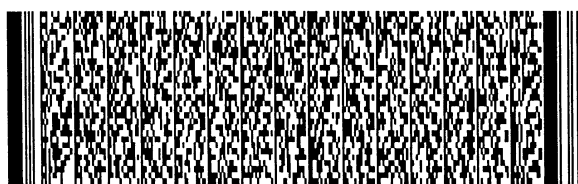
之烷基或環烷基，及 n 為0、1或2。有些較佳之矽烷化合物，包含四甲氧基矽烷及甲基三烷氧基矽烷，其中烷氧基含1至12個碳原子。以甲基三甲氧基矽烷更佳。

具有矽烷及矽酸酯官能度之矽反應性寡聚物可由多元醇與多官能基矽烷反應而製得。

適宜之多元醇包含簡單二醇、三醇及典型具有約30至1000，較好自50至500羥基當量重量之高級羥基醇。

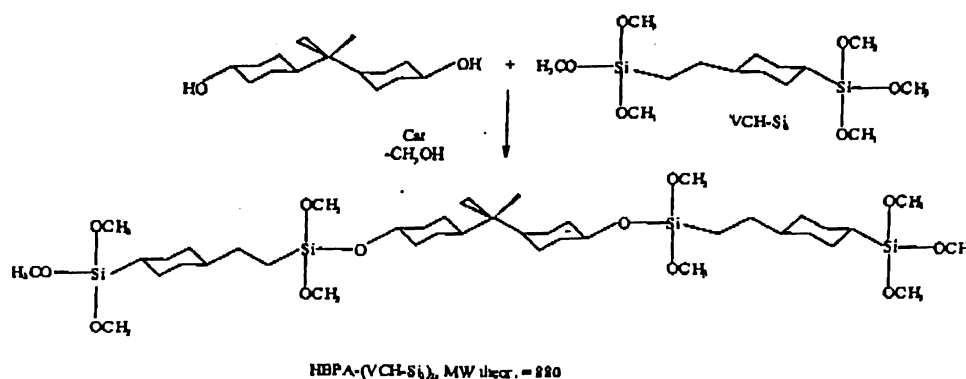
簡單二醇、三醇及高級羥基醇通常為已知，其實例包含2,3-二甲基-2,3-丁二醇(頻納醇)、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、4,4'-亞異丙基二環己醇、4,8-雙(羥乙基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3,5-三(羥乙基)氰尿酸(theic acid)、1,1,1-參(羥甲基)乙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇及蔗糖。

單官能基矽烷包含(但不限於)1,2-雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、1,8-雙(三甲氧基矽烷基)辛烷、1,4-雙(三甲氧基矽烷基乙基)苯、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)乙二胺、下列聚烯烴之雙(三甲氧基矽烷基)衍生物：萡烯及其他萡品，4-乙烯基-1-環己烯、5-乙烯基-2-原冰片烯、原冰片二烯、二環戊二烯、1,5,9-環十二烷三烯、高級聚烯烴之參(三甲氧基矽烷基)衍生物如1,2,4-三乙烯基環己



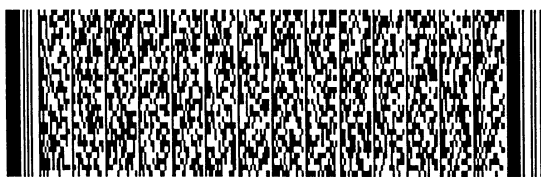
五、發明說明 (10)

烷。經取代單官能基矽烷實例包含(但不限於)對應酸之多不飽和聚酯之雙及參(三甲氧基矽烷)衍生物: 苯偏三酸、環己烷二羧酸、10-十一烷烯酸、乙烯基乙酸; 及對應多元醇之多不飽和聚醚之雙及參(三甲氧基矽烷)衍生物: 1,4-環己烷二甲醇及4,4'-亞異丙基二環己醇。以其中二醇與下列之雙三甲氧基矽氧化加成物反應之單官能基矽烷較佳。



或者, 矽反應性寡聚物及矽/羥基反應性寡聚物可藉由使前述矽烷化合物或其組合與前述含環脂族部份之寡聚合醇反應而製備。此種寡聚合醇包含環己烷二甲醇。本發明黏合劑之矽/羥基成分若需要可與非脂族(直鏈或芳族)寡聚物摻合。此種非脂環族寡聚物可由前述方法使用非脂環族酸酐如琥珀酸酐或酞酸酐或其混合物製得。亦可使用 USP 5,286,782 中所述之己內酯寡聚物。

羥基丙烯酸聚合物、羥基聚酯、不含矽之反應性寡聚物或其組合, 係以佔矽/羥基成分總重之自0.1%至95%, 較好自10%至90%, 更好自20%至80%且最好自50%至70%之範圍量



五、發明說明 (11)

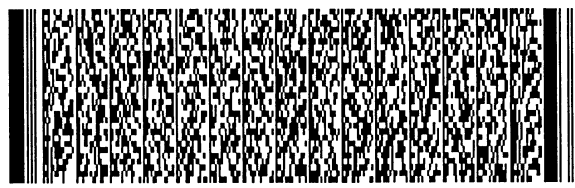
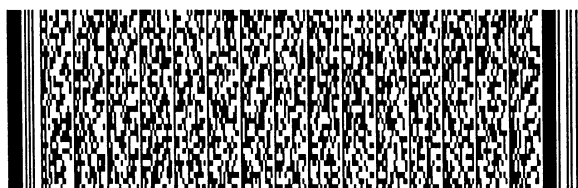
與本發明黏合劑之矽/羥基成分之矽反應性寡聚物摻合。以羥基丙烯酸聚合物及不含矽之反應性寡聚物較佳且以羥基丙烯酸聚合物最佳。申請人發現於矽/羥基成分中添加一或多種前述成分，由其製得之塗料組合物可提供具改良外觀、沈降抗性及流動及勻化性質之塗料。

若需要，前述段落所述之成分亦可以前述段落相同比例與矽/羥基反應性寡聚物摻合。

羥基丙烯酸聚合物之GPC重量平均分子量超過3,000，較好在3000至20,000之範圍，更好為6000至20,000之範圍，且最好為8000至12,000之範圍。羥基丙烯酸聚合物之T_g在0℃至100℃範圍內變化，較好自30℃至80℃。羥基丙烯酸聚合物平均含有自2至10，較好自2至6且更好自2至4個範圍之官能基。該等官能基中，平均至少一個，較好1至4個且更好2至4個須為羥基，其餘基為矽烷、矽酸酯或其組合。前述平均範圍可藉摻合具各種數目官能基之羥基丙烯酸聚合物而達成。

適用於本發明之羥基丙烯酸聚合物可為任何習知溶劑可溶之由一般單體聚合而得之羥基丙烯酸聚合物，單體如烷基含1至18個，較好1至12個碳原子之(甲基)丙烯酸烷酯、苯乙烯及羥基官能基單體如(甲基)丙烯酸羥乙酯。

羥基丙烯酸聚合物可與少於化學計量之矽烷化合物(先前所述者)或其組合反應，以提供具羥基、矽烷或矽酸酯官能度之羥基丙烯酸聚合物。或者，羥基丙烯酸聚合物可藉包含單體混合物，矽烷官能基單體而聚合其包含丙烯酸

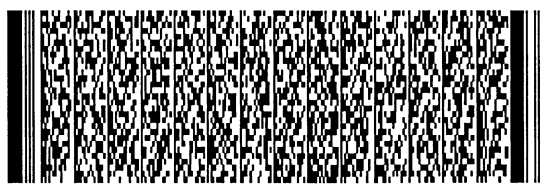
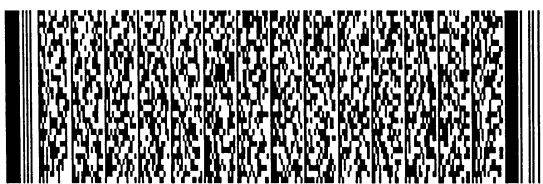


五、發明說明 (12)

酯烷，如 γ -丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷；甲基丙烯醯基烷氧基矽烷，如 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯，及 γ -三甲氧基矽烷基丙基丙烯酸酯，及 γ -甲基丙烯氧基丙基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷；乙烯基烷氧基矽烷如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷；乙烯醯乙醯氧基矽烷如乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、丙烯醯基丙基三乙醯氧基矽烷，及甲基丙烯醯基丙基三乙醯氧基矽烷；及其組合。以 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷較佳。

適用本發明之羥基聚酯可為具GPC重量平均分子量超過1500，較好自1500至100,000之範圍，更好自2000至50,000範圍，又更好自2000至8000之範圍且最好自2000至5000之範圍之習知羥基聚酯。羥基聚酯之Tg在 -50°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 間變化，較好自 -20°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ 。

羥基聚酯係由適宜多酸(包含環脂族聚羧酸)及適宜多元醇(包含多元醇)聚合者。適宜環脂族聚羧酸之實例為四氫酞酸、六氫酞酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、4-甲基六氫酞酸、橋伸甲基四氫酞酸、三環癸烷二羧酸、橋伸乙基六氫酞酸、樟腦酸、環己烷四羧酸及環丁烷四羧酸。環脂族聚羧酸不僅可以其順式使用亦可呈反式態及其混合物。若需要可與環脂族聚羧酸一起使用之適宜聚羧酸之實例為芳族及脂族聚羧酸，例如酞酸、間酞酸、對酞酸；鹵酞酸如四氯或四溴酞酸；己



五、發明說明 (13)

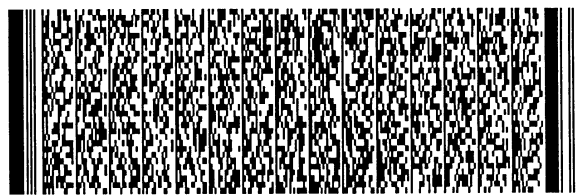
二酸；戊二酸；壬二酸；癸二酸；富馬酸；馬來酸；苯偏三酸；及苯勻四酸。

適宜多元醇包含乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二乙二醇、環己二醇、環己烷二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、二(三羥甲基)丙烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、參(羥乙基)異氰酸酯、聚乙二醇及聚丙二醇。若需要，亦可包含單元醇如丁醇、辛醇、月桂醇、乙氧化或丙氧化酚與多元醇一起使用。適用於本發明之羥基聚酯細節進一步見於USP 5,326,820，其併於本文供參考。特佳之市售聚酯之一為由俄亥俄州查林村之Etna 產物工業提供之SCD[®]-1040 聚酯。

羥基聚酯可與小於化學計量之矽烷化合物(先前所述)或其組合反應，以提供具羥基、矽烷或矽酸酯官能度之羥基聚酯。

除了前述成分以外，本發明黏合劑之矽/羥基成分又可含有達40%，較好自5%至35%，更好自20%至30%範圍(以黏合劑總重為準)之分散丙烯酸聚合物，其為分散於有機介質中之聚合物粒子，該聚合物粒子為由悉知之立體安定化作用安定之乳液。較好，聚合物粒子含有具附接於核芯之巨單體鏈或臂之核芯。此核芯之較佳平均粒徑自0.1微米至0.5微米間，較好自0.15至0.4微米，更好自0.15至0.35微米。

分散之丙烯酸聚合物包含佔分散聚合物重量之自約10%



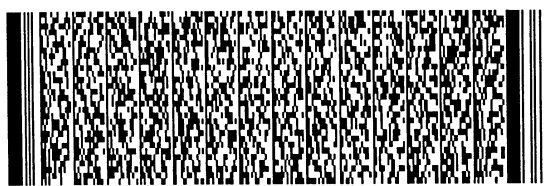
五、發明說明 (14)

至90%，較好自50%至80%之核芯，該核芯由具重量平均分子量自50,000至500,000，較好自50,000至200,000，更好自50,000至150,000範圍之高分子量聚合物所形成。臂構成分散聚合物重量之10%至90%，較好10%至59%重量。臂係由具重量平均分子量自1,000至30,000，較好自3000至20,000，更好自3000至15,000範圍之低分子量聚合物所構成。

分散丙烯酸聚合物之核芯包含視情況與乙烯系不飽和單體共聚合之經聚合丙烯酸單體。適宜單體包含苯乙烯、烷基碳原子自1至18，較好自1至12之(甲基)丙烯酸烷酯；乙烯系不飽和單羧酸如(甲基)丙烯酸及含矽烷之單體。其他視情況之單體包含(甲基)丙烯酸羥烷酯或丙烯酸睛。視情況，該核芯可經由使用二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸烯丙酯或經由羥基部份與多官能基異氰酸酯後反應而交聯。

附接於該核芯之巨單體臂可由如含1至12個碳原子之(甲基)丙烯酸烷酯之單體聚合而得。典型之含羥基單體為前述之(甲基)丙烯酸羥烷酯。

黏合劑之交聯成分包含封阻交聯劑及未封阻交聯劑。含有未封阻交聯劑之交聯成分在施用前與矽/羥基成分分別貯存，亦即兩包裝可固化塗料組合物。該等成分接著在使用前混合。相反地，含有封阻交聯劑之交聯成分係與矽/羥基成分貯存在相同容器，亦即單包裝可固化塗料組合物。



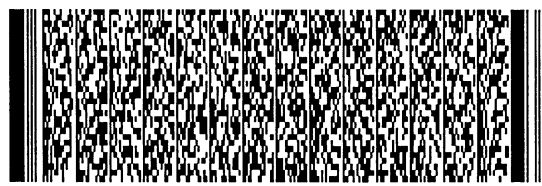
五、發明說明 (15)

未封阻或封阻交聯劑為寡聚合交聯劑或其摻合物。未封阻或封阻交聯劑含有至少兩個異氰酸酯基，使得矽/羥基成分之每當量羥基之未封阻或封阻寡聚合交聯劑之異氰酸酯當量比例自0.3/1至3.0/1，較好自0.7/1至2/1，更好自0.8/1至1.3/1之範圍。

有些適宜之未封阻寡聚合交聯劑包含芳族、脂族或環脂族異氰酸酯、三官能基異氰酸酯及多元醇之異氰酸酯官能基加成物及二官能基異氰酸酯。有些特別之異氰酸酯包含二異氰酸酯，如二異氰酸1,6-己二酯、二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸4,4'-聯苯二酯、二異氰酸甲苯酯、二異氰酸雙環己酯、二異氰酸四亞甲基二甲苯酯、二異氰酸乙基乙二酯、二異氰酸1-甲基丙二酯、二異氰酸1,3-伸苯酯、二異氰酸1,5-萘酯、雙(4-異氰酸根環己基)甲烷及4,4'-二異氰酸根二苯醚。

有些適宜之三官能基異氰酸酯包含三異氰酸三苯基甲酯、三異氰酸1,3,5-苯酯及三異氰酸2,4,6-甲苯酯。二異氰酸酯之三聚物如由賓州匹茲堡拜耳公司以商品名 Desmodur[®] N-3390 銷售之二異氰酸己二酯之三聚物及二異氰酸異佛爾酮酯之三聚物亦適用。再者，三醇及二異氰酸酯之三官能基加成物亦適宜。二異氰酸酯之三聚物較佳，二異氰酸酯異佛爾酮酯及己二醇之三聚物更佳。

封阻之反聯劑具有異氰酸酯部份及封阻劑部份。封阻之反聯劑之異氰酸酯部份為本技藝悉知者，且包含二異氰酸甲苯酯、二異氰酸甲苯酯之異氰尿酸酯、4,4'-二異氰酸



五、發明說明 (16)

二苯基甲烷酯、4, 4'-二異氰酸酯之異氰尿酸酯、伸甲基-4, 4'-異氰酸根環己烷、二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸異佛爾酮酯之異氰尿酸酯、二異氰酸1, 6-己二酯、二異氰酸1, 6-己二酯之異氰尿酸酯、二異氰酸1, 4-環己酯、異氰對-伸苯酯、4, 4', 4"-三異氰酸三苯基甲烷酯、二異氰酸四甲基二甲苯酯、二異氰酸間二甲苯酯及聚異氰酸酯。適合作為封阻交聯劑之封阻劑部份之基亦為本技藝悉知者，且包含醇、內醯胺、肟、丙二酸酯、烷基乙醯基乙酸酯、三唑、吡唑(如二甲基吡唑)、酚及胺。其中，以肟(如丙酮肟、甲基乙基酮肟、甲基戊基酮肟)較佳。最好，封阻之異氰酸酯為二異氰酸1, 6-己二酯之異氰尿酸酯，其中封阻劑部份為肟(如丙酮肟、甲基乙基酮肟、甲基戊基酮肟)或吡唑(如二甲基吡唑)。封阻異氰酸酯之有些市售實例包含BL 3175, MEKO封阻HDI異氰尿酸酯三聚物及BL 4165, MEKO封阻IPDI異氰尿酸酯三聚物，兩者均由賓州匹茲堡拜耳公司提供。另一種適宜之市售封阻異氰酸酯為由英國蘭卡休之Baxenden化學公司提供之BI 7982, 3, 5-二甲基吡唑封阻之HDI異氰尿酸酯三聚物。

交聯成分可視情況包含佔黏合劑固體總重之自0.1%至30%，較好自5%至25%，更好自10%至20%重量範圍之下列一或多種額外交聯劑：

醛亞胺寡聚物，其為烷基醛(如異丁醛)與二胺(如異佛爾酮二胺)之反應產物。酮亞胺寡聚物，其為烷基酮(如甲基異丁基酮)與二胺(如2-甲基戊二胺)之反應產物。聚門

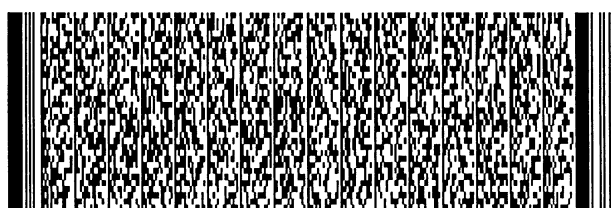
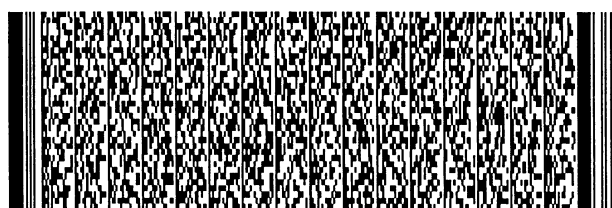


五、發明說明 (17)

冬胺酸酯，其為二胺(如異佛爾酮二胺)與馬來酸二烷酯(如馬來酸二乙酯)之反應產物。所有前述之額外多聯劑為眾所悉知者，包含由賓州匹茲堡拜耳公司以商品名 Desmophen[®] 胺其反應物所提供者。蜜胺-甲醛樹脂如由紐澤西州帕得森 Cytec 工業公司提供之 CYMEL[®] 300、303、350、1156、1168 及 325 樹脂亦適用。環氧化物如由紐約塔利城 Ciba 專業化學公司提供之 Araldite[®] CIY 184 環氧樹脂及由德州 Dixie 化學公司提供之 DCE 358 環氧樹脂。

黏合劑之交聯成分較好包含催化量之觸媒供加速固化製程。催化量依黏合劑之矽/羥基成分中存在之反應性寡聚物之羥基反應性而定。通常使用佔黏合劑固體總重之自 0.01% 至 2%，更好自 0.02% 至 1% 之觸媒。可使用廣泛種類之觸媒，如錫化合物包含二月桂酸二丁基錫；三級胺如三乙二胺。該等觸媒可單獨使用或與揮發性羧酸如乙酸一起使用。亦可使用其他酸觸媒如十二烷基苯磺酸及苯酸磷酸酯作為觸媒，以加速以矽烷化合物之固化。十二烷基苯磺酸亦可視情況以胺如胺甲基丙醇封阻。以賓州費城 Elf-Atochem 北美工業以商品名 Fastcat 4202 二月桂酸二丁基錫銷售之觸媒特別適宜。

調配成高固體塗料系統之本發明塗料組合物又含有至少一種有機溶劑，其一般係選自芳族烴類如石油腦或二甲苯；酮類如甲基戊基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮或丙酮；酯類如乙酸丁酯或乙酸己酯；及二醇醚酯如丙二醇單甲醚乙酸酯。有機溶劑之添加量視所需固體量及組合物中所



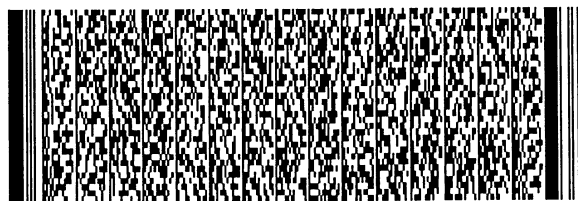
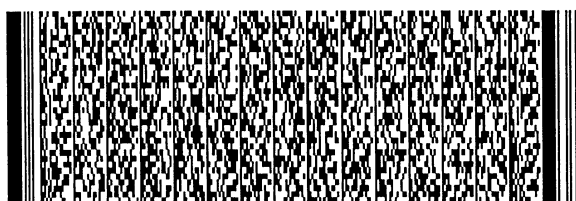
五、發明說明 (18)

需VOC量而定。有機溶劑可添加至黏合劑之一或兩成分中。

本發明塗料組合物亦可含有習知添加劑，如顏料、安定劑、流體控制劑、流動劑、韌化劑及填料。當然此種額外添加劑視塗料組合物所欲用途而定。若組合物意欲作為透明塗料，則將不包含對固化塗層透明度有不利影響之填料、顏料及其他添加劑。前述添加劑可添加至矽/羥基或交聯成分之一或兩者中，視塗料組合物所欲用途而定。該等添加劑較好添加至矽/羥基成分。

矽/羥基及交聯成分調配為OEM應用之兩包裝塗料組合物時，係在使用前於串聯混合機中混合。或者，諸成分在使用前混合約5至30分鐘形成單槽混合物，其具有有限之使用壽命。一般藉習知技術如噴霧、靜電噴霧、輥輪塗佈-浸漬或刷塗法於基材上塗佈一層單槽混合物。視矽/羥基成分中包含之羥基官能度種類(一級對二級)而定，塗料組合物層接著在周圍條件下(矽/羥基成分包含至少一種一級羥基官能度)固化30分鐘至24小時，較好30分鐘至3小時，形成在基材上具有所需塗層性質之塗層。須了解確實固化時間視塗佈塗層厚度而定及視額外機械助力而定如可提供連續空氣流經塗佈基材上以加速固化速率之風扇或吹風機。若需要，固化速率可再藉於自60℃至150℃之溫度烘烤塗佈基材15分鐘至90分鐘而加速。

若矽/羥基成分包含所有二級羥基官能度，則上述之單槽混合物層在自100℃至150℃之烘烤溫度烘烤固化90分鐘。



五、發明說明 (19)

至15分鐘。前述烘烤步驟尤其可用於OEM條件下。

一般藉習知技術如噴霧、靜電噴霧、輥輪塗佈、浸漬或刷塗方式於基材上塗佈該單包裝塗料組合物層。單包裝塗料組合物層係在自100℃至150℃之烘烤溫度烘烤固化90分鐘至15分鐘。前述烘烤步驟尤其可用於OEM條件下。

本發明之塗料組合物尤其可作為戶外物件如汽車及其他交通工具車體零件之透明塗料。基材在塗佈本發明塗料之前先施以底塗或有色塗裝或其他表面處理。

實例

測試步驟

使用下列測試方法：

在ASTM測試D1545下測量嘉德納-厚德(Gardner-Holdt)黏度。

使用Zahn 2杯測量Zahn 2黏度，以秒計。此黏度亦可使用由佛羅里達州福勞德代市之嘉德納儀器公司提供之#4 Ford杯測量。

在ASTM D5895下以BK3表面乾燥時間測量組合物之塗佈層乾燥時間。

場蝕刻抗性之劑量係使塗佈之測試飾板在夏季中曝露至佛羅里達傑克森村之測試工廠中14週。與標準蜜胺塗佈之飾板進行比較。使用1至12之目視等級測定蝕刻抗性，12為最差(蜜胺塗層一般等級在10至12間)及I為最佳。

實驗室蝕刻抗性之測量係以透明塗料組合物塗佈黑色基礎塗佈之飾板，接著使塗佈飾板在梯度烘箱中接受梯度溫



五、發明說明 (20)

度，使得塗佈飾板上之表面溫度在45℃至85℃間。接著飾板隨該溫度梯度以pH1之酸溶液弄污(200微升)。曝露30分鐘後，污點以去離子水洗除。注意在飾板表面上發生蝕刻之最低溫度(℃)。

自塗料組合物之塗料固化程度之測量係使其接受甲基乙基酮(MEK)(為強溶劑)，不良固化(交聯)塗層易對MEK敏感且以MEK摩擦嚴重脫落(移除)。使用下列程序進行MEK摩擦測試。

1. 以MEK使裏布飽和。

2. 以浸有MEK之布使用適度數值壓力前後摩擦塗佈之測試飾板共100個循環。

3. 100次循環後，評估塗層外觀等級。飾板等級10表示在塗層上未見到損傷，及飾板等級1表示塗層完全自底下之基材剝離。若塗層在100次循環前完全剝離，則記錄移除塗層時之循環數。

4. 以循環數乘以飾板等級作為固化等級。因此，最佳固化等級為1000。可接受之最小固化等級為700。

固化塗層之20°光澤度係在由康乃狄格州瓦德澤之亨特實驗室所提供之Hunter Lab Progloss Unit，型號#PG-3上測量。讀數70及以上視為可接受。

固化塗層之影像清晰度係在康乃狄格州瓦德澤之亨特實驗室所提供之Hunter Lab-型號Dorigon II上測量。讀數70及以上視為可接受。

固化塗層之硬度係使用由維吉尼亞州雷斯頓之Fischer



五、發明說明 (21)

技術工業所提供之Fischerstope[®] 硬度測試機型號#HM 100V測量每平方毫米之牛頓數。讀數60及以上視為可接受。

固化塗層之Tukon硬度係使用馬沙奇賽肯頓之Instron公司提供Wilson Tukon測試機，依ASTM方法E384測量。等級7及以上視為可接受。

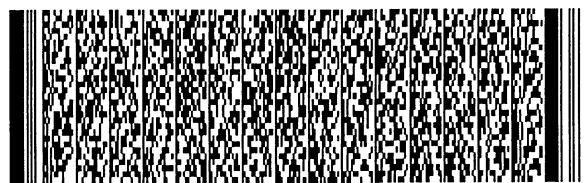
塗層之膨潤比係使塗層之游離測試膜在二氯甲烷中膨潤而測定。游離膜置於兩層鋁箔之間並使用LADD衝孔機，自膜中打出約3.5毫米直徑之圓盤。自游離膜之一側移除鋁箔使用約大10倍及絲狀透鏡之顯微鏡，測量膜之未膨潤直徑(D_o)。接著於膜上滴加4滴二氯甲烷，使膜膨潤數秒接著在膜上放置載玻片。再測量直徑(D_s)。如下式計算膨潤比例：

$$\text{膨潤比} = (D_s)^2 / (D_o)^2$$

膨潤比例表示固化塗層所達之交聯程度。膨潤比2.1及以下視為可接受。

塗層之溼磨損抗性之測量係以浸於含3%氧化鋁漿料之水之毛氈墊摩擦塗層。使用Daiei[®] 摩擦測試機完成摩擦。測試以500克砝碼進行10次循環。藉影像分析所測量之等級為保持未磨損之表面百分比。讀數60及以上視為可接受。

塗層之乾磨損抗性之測量係以塗佈有Bon Ami[®] 清潔劑之毛氈墊摩擦塗層。測試以700克砝碼進行15次循環。以影像分析測得之等級為保持未磨損之表面百分比。讀數60



五、發明說明 (22)

及以上視為可接受。

塗層之耐摩擦牢度測定器(Crockmeter)溼磨損抗性之測量係使用AATCC耐摩擦牢度測定器型號CMI(Atlas電子裝置公司)。塗佈之飾板平置於耐摩擦牢度測定器基板上。

Crockmeter指端以毛氈墊(Atlas #14-9956-00)覆蓋。在飾板上大量塗佈磨料，接著在邊緣輕拍除過量材料。毛氈墊在飾板前後移動10次。磨料為直接置於毛氈墊覆蓋指間下方之飾板上之氧化鋁漿料。漿料包含85%DI水，6% ASE-60增稠劑(賓州費城羅門哈斯公司提供)、7%2-胺基-2-甲基-1-丙醇及2%氧化鋁#120。

耐摩擦牢度測定器乾磨損抗性之測量係如前述相同程序進行，但漿料以由Faultless Starch/Bon Ami公司提供之稱為Bon-Ami[®]清潔劑之磨料替代。藉測量測試前後蝕板毀損區之20°光澤度以百分比表示掉色溼及乾磨損抗性。

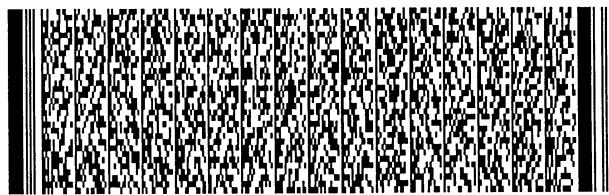
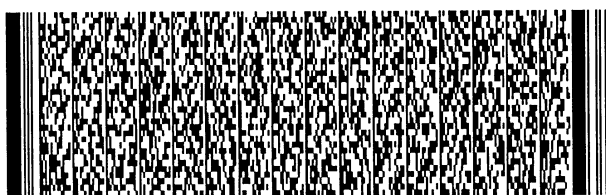
程序1

四羥基官能基之不含矽反應性寡聚物

寡聚合酸之製備-程序1A

於配置有攪動機、冷凝器、加熱包、氮氣入口、熱偶及添加口之12升瓶中，添加2447.2克丙二醇單甲醚乙酸酯、792.4克季戊四醇及1.36克三乙胺。反應混合物在氮氣吹拂下攪動加熱至140℃。接著以6小時時間添加375克甲基六氫酞酸酐。反應混合物在140℃維持至以紅外線分光儀追縱不再見到酸酐帶為止。

四羥基官能基不含矽之反應性寡聚物之製備-程序1B



五、發明說明 (23)

於配製有攪動機、冷凝器、加熱包、氮氣入口、熱偶及添加口之5升瓶中，添加2798.4克上述程序-1A製備之寡聚合酸及2.76克三乙胺。混合物在氮氣中攪動加熱至60℃。接著以120分鐘內添加696.9克1,2-環氧丁烷。接著反應溫度升至105℃且在該溫度維持至酸值降至約10或以下為止。所得四羥基官能基不含矽之反應性寡聚物之固體百分比為71.5，嘉德納黏度為V，數平均分子量為895及重量平均分子量為1022，兩者均以GPC測量(以聚苯乙烯為標準)。

程序2

季戊四醇為主之羥基不含矽之反應性寡聚物

均以重量份計之下列成分饋入高壓容器中並加熱至140℃。

丙二醇單甲醚乙酸酯	565
季戊四醇	136
三乙胺	0.23

接著以1小時時間於該反應器中添加下列成分並在140℃維持6小時。

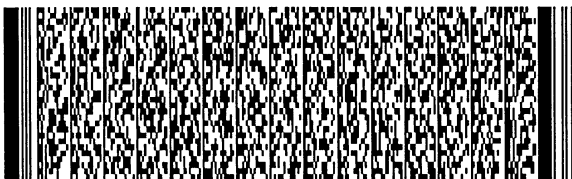
甲基六氫酞酸酐	645.12
---------	--------

(密利根化學公司提供之Milldride[®] MHHPA)

該批次冷卻至25℃，添加下列成分後密封該容器且該批次加熱至110℃並在110℃維持6小時。

環氧乙烷	260.4
------	-------

將氮氣吹入該批次內移除過量環氧乙烷。測試固體上酸



五、發明說明 (24)

值小於10毫克KOH/克。此批次經冷卻並濾出。所得反應性寡聚物之固體百分比為64.8。嘉德納-厚德黏度為H+1/4。

程序3

二羥基官能基不含矽之反應性寡聚物

寡聚合酸之製備-程序-3A

於配置攪動機、冷凝器、加熱包、氮氣入口、熱偶及添加口之12升瓶中，添加2434.5克丙二醇單甲醚乙酸酯、1222.5克己二醇及1.37克三乙胺。反應混合物在氮氣吹拂下攪動加熱至140℃再以6小時內添加3341.6克甲基六氫酞酸酐。反應混合物在140℃維持至以紅外線分光儀追蹤不再見到酸酐帶為止。

寡聚合二醇之製備-程序-3B

於配置攪動機、冷凝器、加熱包、氮氣入口、熱偶及添加口之5升瓶中，添加2020.4克上述程序-3A製備之寡聚合酸及2.45克三乙胺。混合物在氮氣下攪動加熱至60℃。接著，以2小時內添加478.3克1,2-環氧丁烷。隨後，溫度升至105℃且在該溫度維持至酸值降至約10或以下為止。所得寡聚合二醇之固體百分比為69.5，嘉德納黏度A，數平均分子量679及重量平均分子量770，係以GPC測量(聚苯乙烯標準)。

程序4

矽反應性寡聚物(矽烷化4-乙烯基-1-環己烯)

100毫升2頸圓底瓶配置磁攪拌棒、加熱包、固體添加漏斗及冷凝器。冷凝器襯以克勞森(Claissen)接合器並經由



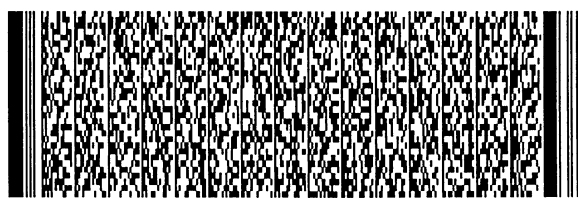
五、發明說明 (25)

該克勞森接合器及冷凝器插入鍍聚四氯乙烯之熱偶達瓶子之液體層。克勞森接合器之另一臂連接至配置有Dewar 冷凝器之50毫升液體添加漏斗。反應前整個裝置中充入氮氣且在反應期間維持氮氣正壓。

該圓底瓶中饋入4-乙烯基-1-環己烯(22克, 0.20 莫耳)。固體添加漏斗饋入3克Vazo[®] 64 起始劑(由達拉威, 威明頓杜邦公司提供)。液體添加漏斗饋入三氯矽烷(57克, 0.42 莫耳)。瓶上之冷凝器及固體添加漏斗上之凝器冷卻至-10℃。瓶內容物加熱攪拌至90℃。添加足量三氯矽烷使瓶溫度降至約85℃, 間歇性小量添加由達拉威威明頓杜邦公司提供之Vazo[®] 64。藉添加三氯矽烷及若需要添加少量起始劑而使反應溫度維持在85-95℃間。

藉由通入氮氣至反應混合物中並再濃縮三氯矽烷於液體添加漏斗中而蒸發反應混合物中過量之三氯矽烷。此時, 使反應溫度升至125℃並維持1小時。總反應時間為15小時。接著反應混合物冷卻至周圍溫度並以標準惰性氣體技術單離出產物。單離後, GC分析顯示乙烯基環己烯消耗而產生單取代產物(4-(2-三氯矽烷基乙基)環己-1-烯)及其異構物及二取代產物(4-(2-三氯矽烷基乙基)-1-三氯矽烷基環己烷)及其異構物。以習知甲氧化反應使反應混合物甲氧化得雙(三甲氧基矽烷化)產物(4-VCHSi₂)並以真空蒸餾單離。

具有矽烷及矽酸酯官能度之4-VCH-Si₂/HBPA矽反應性寡聚物



五、發明說明 (26)

於配置有磁攪拌機、維格羅分餾管且在氮氣吹拂下之5升瓶中添加氫化雙酚A HBPA(700克, 2.91莫耳)、4-VCH-Si₂(2400克, 6.82莫耳)、Nafion NR-50(100克)及三氟乙酸(TFAA, 5克)並加熱至100-120℃。於約6小時內, 容器溫度自105℃升至119℃並收集約240毫升MeOH。所得粗產物黏度為12泊, 色彩a=-1.3, b=+6.4。粗產物以約500毫升己烷烯釋, 經由下列所構成之多層系統過濾: Whatman 50濾紙; 矽膠乾燥劑等級12; 矽膠60; 及脫色碳Norit[®] 211。在75℃抽真空(20托耳)下在旋轉蒸發器上移除揮發物1小時。所得寡聚物重2700克, 其黏度為15泊, Mn=1750, 聚分散度1.45(以MALDI MS), 色彩a=-0.79, b=+3.8。

程序5

矽/羥基反應性寡聚物(含矽烷官能度)

下列成分克數予以混合並在60℃加熱48小時。

二-羥基官能基寡聚物(得自程序3)	250
異氰酸根丙基三甲氧基矽烷	60.9
1%二月桂酸二丁基錫之甲基乙基酮	0.25

程序6

矽/羥基反應性寡聚物(含矽烷官能度)

環己烷二甲醇於實驗室烘箱中熔融並將294.7克熔融之環己烷二甲醇與0.11克二月桂酸二丁基錫一起置於在約35℃之瓶中。於75分鐘內, 於反應混合物中添加419.5克異氰酸根丙基三甲氧基矽烷。接著反應混合物維持2小時並



五、發明說明 (27)

冷 却 。

程 序 7

羥基丙烯酸聚合物

以重量份將下列成分(I)置入已充滿氮氣之反應器中並在氮氣中加熱回流至150-155℃。

(I)

芳族烴溶劑	233.810
丙二醇單甲醚乙酸酯	53.640
二甲苯	56.670

以重量份將下列成分(II)依序添加至單體進料槽中並回流10分鐘。成分(II)經由浸泡層以約300分鐘內與下列成分(III)同時饋入反應器中。反應器以最小加熱維持回流。

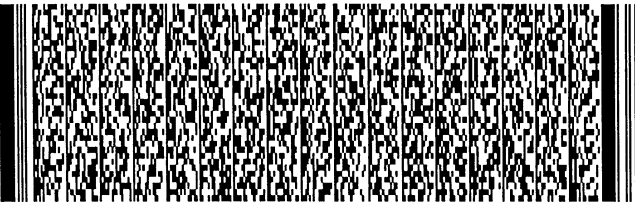
(II)

苯乙烯(Sty)	136.540
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	234.850
丙烯酸羥乙酯(HEA)	174.770

完成下述成分(III)進料前，浸泡管以4.940重量份芳族烴溶劑清洗。

依序以重量份添加下列成分(III)至起始劑進料槽中並混合10分鐘。成分(III)經由浸漬管以約330分鐘內與上述成分(II)一起進料至反應器中，接著反應溫度維持回流30分鐘。

(III)



五、發明說明 (28)

75% 過 氧 乙 酸 第 三 丁 酯 之 礦 油 精	24.180
芳 族 烴	20.760
二 甲 苯	15.940
丙 二 醇 單 甲 醚 乙 酸 酯	14.170

浸漬管以1.970重量份丙二醇單甲醚乙酸酯清洗，接著反應混合物維持在加熱下以蒸除117.24重量份反應混合物。接著反應混合物冷卻至低於80℃，所得收量為855重量份之在66%固體下具STY/BMA/HEA(25/43/32)組成之羥基丙烯酸聚合物。聚合物黏度於嘉德納-厚德管中測量在X-Z。

程序8

具矽烷官能度之羥基丙烯酸聚合物

羥基丙烯酸聚合物溶液之製備係使108份單體/起始劑混合物(20份苯乙烯、30份甲基丙烯酸羥乙酯、10份γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、28份甲基丙烯酸異丁酯、12份丙烯酸乙基己酯及8重量份由達拉威威明頓杜邦公司提供之Vazo[®] 67起始劑)於60份2/1之芳族100/正丁醇溶劑回流混合物中共聚合。所得樹脂溶液具66%固體成分，嘉德納-厚德黏度為X+及以GPC測定之Mw為5100。

程序9

聚丙烯酸丁酯

聚丙烯酸丁酯之製備係以2小時內將100份丙烯酸正丁酯及1.4份過苯甲酸第三丁酯均勻地添加至67份回流二甲苯中。



五、發明說明 (29)

程序10

羥基丙烯酸聚合物

羥基丙烯酸聚合物溶液之製備係使104份單體/起始劑之混合物(25份二甲苯、32份丙烯酸羥乙酯、43份甲基丙烯酸正丁酯、4份由達拉威威明頓杜邦公司提供之Vazo[®] 67起始劑)於60份9/1之芳族100/乙酸正丁酯溶劑回流混合物中共聚合。所得聚合物具66%固體成分，嘉德納厚德黏度為Y-，及以GPC測得之Mw為5300。

使用前述製得下列可固化塗料組合物：

實例1

使用下列成分(以克計)製備兩包裝透明塗料組合物：

矽/羥基成分

四羥基寡聚物(得自程序1)	243.51
矽/羥基寡聚物(得自程序5)	175.89
Tinuvin [®] 384(得自汽巴嘉基之UV防晒劑)	9.74
Tinuvin [®] 292(得自汽巴嘉基之受阻胺光安定劑)	6.97
10%BYK [®] 301(得自BYK Chemie之流動添加劑， 於丙二醇單甲醚乙酸酯中)	3.29
10%二月桂酸二丁基錫之乙酸丁酯	1.04
乙酸丁酯	26.31
丙二醇單甲醚乙酸酯	26.31

交聯成分

Tolonate HDT [®]	157.21
(得自紐澤西州肯布利之Rhodia工業之二異氰酸己二酯	



五、發明說明 (30)

之異氰尿酸酯三聚物)

混合兩種成分形成單槽混合物，於已接受82℃(180°F)之溫空氣流動5分鐘之黑色水性基底塗層上噴霧而澆鑄一層。該層在146℃(295°F)固化30分鐘，形成厚51微米(2密耳)之乾膜塗層。

實例2

使用下列成分(以克計)製備兩包裝透明塗料組合物:

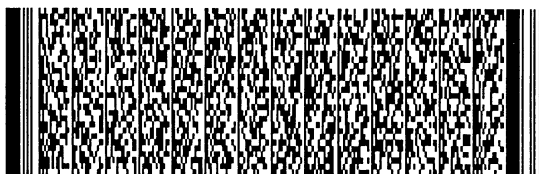
矽/羥基成分

四羥基寡聚物(得自程序1)	156.25
二羥基官能基寡聚物(得自程序3)	158.27
矽/羥基反應性寡聚物(得自程序6)	42.28
Tinuvin [®] 384(得自汽巴嘉基之UV防晒劑)	8.46
Tinuvin [®] 292(得自汽巴嘉基之受阻胺光安定劑)	6.25
10%BYK [®] 301(得自BYK Chemie之流動添加劑， 於丙二醇單甲醚乙酸酯中)	4.23
1%二月桂酸二丁基錫之乙酸丁酯	16.54
乙酸丁酯	27.58
丙二醇單甲醚乙酸酯	27.57

交聯成分

Tolonate HDT [®]	152.57
(得自紐澤西州肯布利之Rhodia工業之二異氰酸己二酯 之異氰尿酸酯三聚物)	

混合兩種成分形成單槽混合物，於已接受82℃(180°F)



五、發明說明 (31)

之溫空氣流動5分鐘之黑色水性基底塗層上噴霧而澆鑄一層。該層在140℃(285°F)固化30分鐘，形成厚51微米(2密耳)之乾膜塗層。

實例3

使用下列成分(以克計)製備兩包裝透明塗料組合物:

矽/羥基成分

季戊四醇為主之羥基寡聚物(得自程序2)	24.5
乙酸丁酯	13.0
10%BYK [®] 301(得自BYK Chemie之流動添加劑， 於丙二醇單甲醚乙酸酯中)	0.36
1%二月桂酸二丁基錫之甲基乙基酮	1.8
75%苯酸磷酸酯之丁醇	0.60
矽反應性寡聚物(得自程序4)	4.52

交聯成分

Tolonate HDT [®] (得自紐澤西州肯布利之Rhodia 工業之二異氰酸己二酯之異氰尿酸酯三聚物)	15.71
---	-------

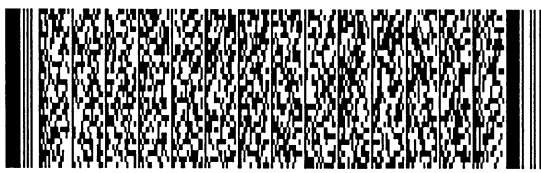
混合該兩成分形成單槽混合物，其使用拉伸棒在玻璃及經底塗之飾板上澆鑄。該層在140℃(285°F)固化30分鐘形成51微米(2密耳)厚之乾膜塗層。

實例4

使用下列成分(以克計)製備兩包裝透明塗料組合物:

矽/羥基成分

四羥基寡聚物(得自程序1)	8.4
---------------	-----



五、發明說明 (32)

二 羥 基 官 能 基 寡 聚 物 (得 自 程 序 3)	8.6
羥 基 丙 烯 酸 聚 合 物 (得 自 程 序 7)	4.5
矽 / 羥 基 反 應 性 寡 聚 物 (得 自 程 序 6)	2.9
10%BYK [®] 301 (得 自 BYK Chemie 之 流 動 添 加 劑 , 於 丙 二 醇 單 甲 醚 乙 酸 酯 中)	0.25
1% 二 月 桂 酸 二 丁 基 錫 之 甲 基 乙 基 酮 乙 酸 丁 酯	0.75 5.0

交 聯 成 分

Tolonate HDT [®] (得 自 紐 澤 西 州 肯 布 利 之 Rhodia 工 業 之 二 異 氰 酸 己 二 酯 之 異 氰 尿 酸 酯 三 聚 物)	9.7
---	-----

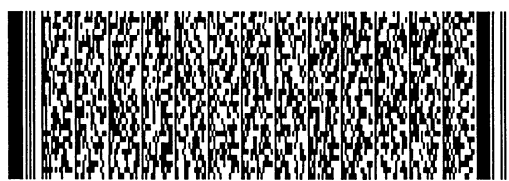
混 合 該 兩 成 分 形 成 單 槽 混 合 物 , 其 使 用 拉 伸 棒 在 玻 璃 及
經 底 塗 之 飾 板 上 澆 鑄 。 該 層 在 140 °C (285 °F) 固 化 30 分 鐘 形
成 51 微 米 (2 密 耳) 厚 之 乾 膜 塗 層 。

實 例 5

使 用 下 列 成 分 (以 克 計) 製 備 兩 包 裝 透 明 塗 料 組 合 物 :

矽 / 羥 基 成 分

不 含 矽 之 反 應 性 寡 聚 物 (得 自 程 序 2)	20.38
矽 反 應 性 寡 聚 物 (得 自 程 序 5)	17.06
10%BYK [®] 301 (得 自 BYK Chemie 之 流 動 添 加 劑 , 於 丙 二 醇 單 甲 醚 乙 酸 酯 中)	0.40
1% 二 月 桂 酸 二 丁 基 錫 之 甲 基 乙 基 酮 乙 酸 丁 酯	2.0 6.61



五、發明說明 (33)

交聯成分

Tolonate HDT[®] (得自紐澤西州肯布利之Rhodia 13.55 工業之二異氰酸己二酯之異氰尿酸酯三聚物)

混合該兩成分形成單槽混合物，其使用拉伸棒在玻璃及經底塗之飾板上澆鑄。一組該層(第1組)在140 °C (285 °F) 固化30 分鐘形成51 微米(2 密耳)厚之乾膜塗層。另一組該層(第2組)在周圍溫度固化形成51 微米(2 密耳)厚之乾膜塗層。

測試前述實例所得塗層之硬度、外觀(光澤度及影像清晰度)、磨損抗性(溼及乾)、蝕刻抗性及固化品質。結果示於下表1:

表 1

測 試	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5 第 1 組	實例 5 第 2 組
外觀			#			
20° 光澤度	98				85	
影像清晰度	98	98				
費休硬度	120	93	140	111	136	25*** 132**
磨損抗性						
乾	98.5	99*				
溼	86	94*				
蝕刻抗性	6	8				
MEK 固化			850	900		
膨潤比例					1.78	1.76**
BK3 乾燥時間(分鐘)						354



五、發明說明 (34)

* 磨損之飾板在70 °C 加熱1 小時後之讀數

未見到霧濁

***24 小時後測量(在25 °C 及50% 相對溼度下固化之塗覆飾板) 。

**30 天後測量(在25 °C 及50% 相對溼度下固化之塗覆飾板) 。

由表1 可看出實例1 至5 證明本發明之透明塗料組合物呈現優異之磨損及蝕刻抗性、外觀及高度交聯。

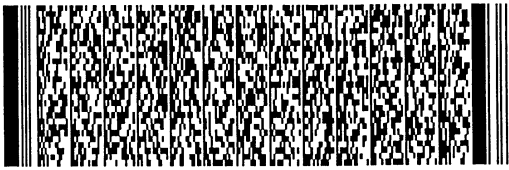
申請人意外地發現於可固化塗料組合物中使用矽/ 羥基成分，可實質降低在低VOC 含量之塗佈黏度(罐中黏度) 同時仍能增加塗料組合物之固體量。申請人亦意外地發現在塗料組合物之矽/ 羥基成分反應性寡聚物中存在有含矽官能度，可增加添加至反應性寡聚物中官能度數目，因而增加塗料組合物之交聯能力，但不增加其黏度，即使在高固體量時。該等結果示於下表2:

表 2

反應性寡聚物	官能度	黏度*	每官能度黏度*
寡聚物#1(羥基)	4	4030	1007.5
寡聚物#2(羥基)	2	852	426
寡聚物#1(矽烷)	6	250	41.67
寡聚物#2(矽烷)	10	100	10

* 使用布魯克菲爾德黏度計在100 rpm 測量，以CPS 計。

寡聚物#1(羥基): 季戊四醇(PE) 為主之羥基寡聚物(得自程序2) 。



五、發明說明 (35)

最終組合物為PE/MHHPA/EO-1/4/4(以莫耳為準)，在甲基戊基酮中之固體含量為80 wt%。

寡聚物#2(羥基):環己基二甲醇(CHDM)為主之羥基寡聚物(類似於程序#2，但以CHDM替代PE)。最終組合物為CHDM/MHHPA/EO-1/2/2(以莫耳為主)，在甲基戊基酮中固體含量為80 wt%。

寡聚物#1(矽烷):述於程序6之CHDM/矽烷寡聚物，在甲基戊基酮中固體成分為80 wt%。

寡聚物#2(矽烷):程序#4之矽烷/矽酸酯寡聚物，在甲基戊基酮中之固體成分為80 wt%。

由表2可看出即使在降低塗佈黏度及VOC含量，與含羥基寡聚物者相較，能提供高度交聯系統。

實例6及7

使用下列成分(以重量份計)製備兩包裝透明塗料組合物:

矽/羥基成分

	實例6	實例7
羥基丙烯酸聚合物(由程序8製備)	78.5	78.5
反應性寡聚物I	25.3	
反應性寡聚物II		25.3
UVA/HALS 溶液1*	10.0	10.0
聚丙烯酸丁酯聚合物(由程序9製備)	0.8	0.8
十二烷基苯磺酸溶液**	3.0	3.0
芳族100 溶劑	17.0	10.0



五、發明說明 (36)

3-羥基丙酸乙酯	17.0	10.0
----------	------	------

*UVA/HALS 溶液1為70%芳族100, 20% Tinuvin[®] 928及10% Tinuvin[®] 152(由Ciba專業化學公司提供)。

**於丁醇中以2-胺基甲基丙醇中和之十二烷基苯磺酸(33%)溶液。

反應性寡聚物I為兩莫耳異氰酸根丙基三甲氧基矽烷與1莫耳環己烷二甲醇之反應產物(如程序6)。

反應性寡聚II為1,2,4-三乙烯基環己烷與3莫耳三甲氧基矽烷之加成物。

交聯成分

Tolonate HDT [®] 之83%溶液	27.6	27.6
----------------------------------	------	------

(得自紐澤西州肯布利之Rhodia

工業之二異氰酸己二酯之異氰尿酸酯三聚物)

芳族100溶劑	2.8	2.8
---------	-----	-----

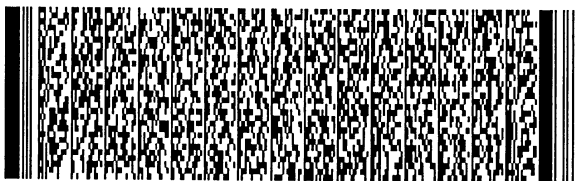
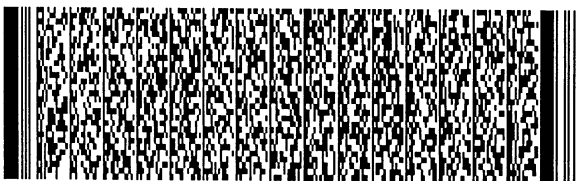
混合兩種成分形成單槽混合物，於已在82.2℃(180°F)之預烘烤10分鐘之黑色水性基底塗層上噴霧而澆鑄一層。該層在140℃(285°F)固化30分鐘，形成厚51微米(2密耳)之乾膜塗層。

實例8

使用下列成分(以重量份計)製備兩包裝透明塗料組合物：

矽/羥基成分

羥基丙烯酸聚合物(由程序10製備)	70.9
反應性寡聚物I	20.3



五、發明說明 (37)

Cymel [®] 303 蜜胺樹脂	9.3
UVA/HALS 溶液1*	10.0
聚丙烯酸丁酯聚合物(由程序9製備)	0.8
十二烷基苯磺酸溶液**	3.0
芳族100 溶劑	18.5
3-羥基丙酸乙酯	18.5

*UVA/HALS 溶液1為70%芳族100, 20% Tinuvin[®] 928 及10% Tinuvin[®] 152(由Ciba專業化學公司提供)。

**於丁醇中以2-胺基甲基丙醇中和之十二烷基苯磺酸(33%)溶液。

反應性寡聚物I為兩莫耳異氰酸根丙基三甲氧基矽烷與1莫耳環己烷二甲醇之反應產物(如程序6)。

交聯成分

Tolonate HDT [®] 之83% 溶液	28.4
(得自紐澤西州肯布利之Rhodia 工業之二異氰酸己二酯之異氰尿酸酯三聚物)	
芳族100 溶劑	3.4

混合兩種成分形成單槽混合物，於已在82.2℃(180°F)之預烘烤10分鐘之黑色水性基底塗層上噴霧而澆鑄一層。該層在140℃(285°F)固化30分鐘，形成厚51微米(2密耳)之乾膜塗層。

比較例

使用下列成分(以重量份計)製備兩包裝透明塗料組合物：



五、發明說明 (38)

矽/ 羥基成分

羥基丙烯酸聚合物(由程序8製備)	105.5
UVA/HALS 溶液1*	10.0
聚丙烯酸丁酯聚合物(由程序9製備)	0.8
十二烷基苯磺酸溶液**	3.0
芳族100 溶劑	17.0
3-羥基丙酸乙酯	17.0

*UVA/HALS 溶液1為70%芳族100, 20% Tinuvin[®] 928及10% Tinuvin[®] 152(由Ciba專業化學公司提供)。

**於丁醇中以2-胺基甲基丙醇中和之十二烷基苯磺酸(33%)溶液。

交聯成分

Tolonate HDT [®] 之83% 溶液	9.7
(得自紐澤西州肯布利之Rhodia 工業之二異氰酸己二酯之異氰尿酸酯三聚物)	
芳族100 溶劑	4.4

混合兩種成分形成單槽混合物，於已在82.2℃(180°F)之預烘烤10分鐘之黑色水性基底塗層上噴霧而澆鑄一層。該層在140℃(285°F)固化30分鐘，形成厚51微米(2密耳)之乾膜塗層。

對前述實例所得塗層測試其Tukon硬度、掉色摩擦抗性(溼及乾)、實驗室蝕刻抗性及固體百分比調整至使所有實例具相同黏度。結果示於下表3:



五、發明說明 (39)

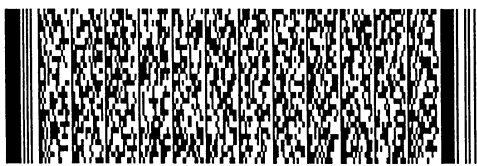
表 3

測試	比較例	實例 6	實例 7	實例 8
硬度(Tukon)	11.2	13.0	11.0	13.6
實驗室蝕刻抗性	65°	70°	75°	65°
乾磨損抗性*	67%	84%	86%	89%
溼磨損抗性*	50%	81%	91%	84%
%固體#	53.8	57.4	62.1	57.0

* 在耐摩擦牢度測試下

使用#4 福特杯在30 時產生相同黏度所需之固體

實例6、7 及8 證明含矽反應性寡聚物之透明塗料組合物，比不含矽反應性寡聚物之類似透明塗料組合物(比較例)具較高固體，較佳磨損抗性之及相當或更好之蝕刻抗性。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：矽反應性寡聚物及由其製得之塗料組合物)

本發明係有關一種低VOC可固化塗料組合物，其適用於各種抗磨損及抗蝕刻塗料，如用於汽車塗料。組合物之黏合劑包括矽/羥基及交聯成份。矽/羥基成分包含一或多種具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個官能基之反應性寡聚物，該兩個官能基至少一個為矽烷或矽酸酯基，其餘為羥基。申請人意外地發現在該等反應性寡聚物中導入矽烷或矽酸酯官能基，可在降低組合物黏度下明顯增加組合物之固體量。結果，此種高固體低VOC組合物可藉習用塗佈手段如噴霧所塗佈。

英文發明摘要 (發明之名稱：SILICON REACTIVE OLIGOMERS AND COATING COMPOSITIONS MADE THEREFROM)

The present invention is directed to low VOC curable coating compositions suitable for use in various mar and etch resistant coatings, such as in automotive coatings. The binder of the composition includes silicon/hydroxyl and crosslinking components. The silicon/hydroxyl component includes one or more reactive oligomers having a linear or branched cycloaliphatic moiety and at least two functional groups with at least one being a silane or a silicate group, the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：矽反應性寡聚物及由其製得之塗料組合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：SILICON REACTIVE OLIGOMERS AND COATING COMPOSITIONS MADE THEREFROM)

remaining being a hydroxyl group. Applicants have unexpectedly discovered that by including silane or silicate functionalities in these reactive oligomers, the solids level of the composition can be significantly increased at reduced composition viscosities. As a result, such high solids low VOC compositions can be readily applied by conventional application means, such as by spraying.



六、申請專利範圍

1. 一種含黏合劑之可固化塗料組合物，包括：

矽/羥基成分及交聯成分，該矽/羥基成分包括：

(I) 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個官能基之矽/羥基反應性寡聚物，該官能基至少一個為矽烷或矽酸酯，其餘為羥基；

(II) 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個為矽烷、矽酸酯或其組合之官能基之矽反應性寡聚物，及羥基丙烯酸聚合物、羥基聚酯、具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個羥基或其組合之不含矽之反應性寡聚物；或

(III) 該(I)與(II)之組合；

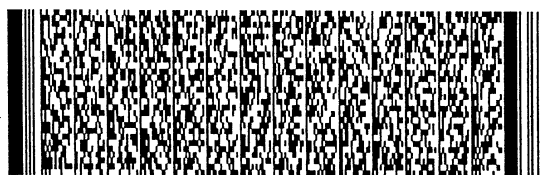
其中該矽/羥基反應性寡聚物，該矽反應性寡聚物及該不含矽之反應性寡聚物之GPC重量平均分子量均不超過4,000及聚分散度均不超過1.7；及

該交聯成分包括封阻交聯劑或未封阻交聯劑，其中該封阻或未封阻交聯劑具有至少兩個異氰酸酯基且其中每當量羥基之異氰酸酯當量比例在0.3/1至2.0/1之範圍。

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該矽/羥基反應性寡聚物進一步與該羥基丙烯酸聚合物、該羥基聚酯、該不含矽之反應性寡聚物或其組合物摻合。

3. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該羥基成分又包括達40重量%之分散丙烯酸聚合物，該百分比係以黏合劑總重為準。

4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該羥基丙烯酸聚合物之GPC重量平均分子量超過3000且含至少兩個官能基，該基至少一個為羥基，其餘為矽烷、矽酸酯或其組



六、申請專利範圍

合。

5. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該羥基聚酯之GPC重量平均分子量超過1500且具至少兩個官能基，該基至少一個為羥基，其餘為矽烷、矽酸酯或其組合。

6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯成分又包括選自醛亞胺、蜜胺-甲醛、酮亞胺、聚門冬氨酸酯及其組合之組群之非異氰酸酯交聯劑。

7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該不含矽之寡聚物係由寡聚合酸與單官能基環氧化物反應而寡聚合者。

8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該寡聚合酸為多官能基醇與單體酸酐之反應產物。

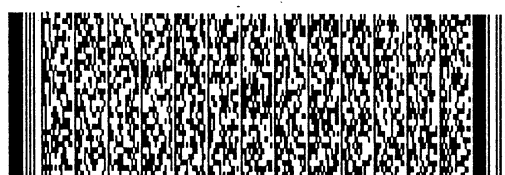
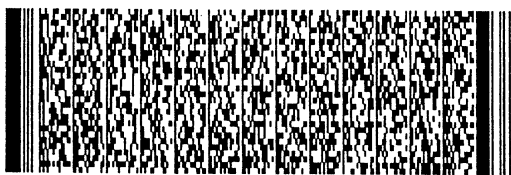
9. 根據申請專利範圍第8項之組合物，其中該寡聚合酸為多官能基醇與少於化學計量之單體酸酐之反應產物以提供該寡聚合酸具有至少一個羥基官能度。

10. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該矽反應性寡聚物係由該不含矽之反應性寡聚物與異氰酸根矽烷化合物反應而製得者。

11. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該矽反應性寡聚物係由具直鏈或分支環脂族部份之多官能基醇與異氰酸根矽烷化合物反應而寡聚合者。

12. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該單官能基環氧化物係選自環氧乙烷、環氧丁烷、環氧丙烷及其組合之組群者。

13. 根據申請專利範圍第1項之組合物，又包括選自錫化



六、申請專利範圍

合物、三級胺、乙酸、十二烷基苯磺酸、苯酸磷酸酯及其組合之組群。

14. 根據申請專利範圍第1項之組合物，又包括顏料。

15. 一種在基材表面上製造塗層之方法，該方法包括：

在該表面上塗佈一層可固化塗料組合物，其中該組合物中之黏合劑包括矽/羟基成分及交聯成分，該矽/羟基成分包括：

(I) 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個官能基之矽/羟基反應性寡聚物，該官能基至少一個為矽烷或矽酸酯，其餘為羟基；

(II) 具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個為矽烷、矽酸酯或其組合之官能基之矽反應性寡聚物，及羟基丙烯酸聚合物、羟基聚酯、具有直鏈或分支環脂族部份及至少兩個羟基或其組合之不含矽之反應性寡聚物；或

(III) 該(I)與(II)之組合；

其中該矽/羟基反應性寡聚物，該矽反應性寡聚物及該不含矽之反應性寡聚物之GPC重量平均分子量均不超過4,000及聚分散度均不超過1.7；及

該交聯成分包括封阻交聯劑或未封阻交聯劑，其中該封阻或未封阻交聯劑具有至少兩個異氰酸酯基且其中每當量羟基之異氰酸酯當量比例在0.3/1至2.0/1之範圍；及

使該層固化而在該基材該表面上形成該塗層。

16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該層係在周圍溫度下固化或在高溫烘烤固化。

