

212197

申請日期	80年11月22日
案 號	80109190
類 別	6987/12

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明
新型專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	塗料用之含氟黏合劑
	英 文	Fluorine-containing binder for paints
二、發明 人	姓 名	1. 麥克·史利夫 Schlipf Michael 2. 赫曼·布拉岱 Bladel Hermann
	籍 貫 (國籍)	1. 德國 2. 同1.
	住、居所	1. 德國伯克欽D-8269普茲勒路22號 Putzenlehnerstraße 22, D-8269 Burgkirchen, Germany 2. 德國伯克欽D-8269坎納爾路3號 Kanalstraße 3, D-8269 Burgkirchen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	籍 貫 (國籍)	西德
	住、居所 (事務所)	西德緬因河畔法蘭克福80D6230 D-6230 Frankfurt am Main 80, Federal Republic of Germany
	代表人 姓 名	1. 亞伯特·英吉哈德 Engelhardt Albrecht 2. 烏里奇·特格 Tergau Ulrich

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於塗料用之含氟黏合劑。

基於含氟之共聚物之塗料系統，它含有可交聯之OH基團的部份者係熟知。為了保證大的遮蓋能力給自它所產生之塗層，例如：一個外壁塗層，此等塗料系統，通常配置以高比例的顏料。然而，經埋入之顏料粒子充作雜質體及破裂位置在塗料的構造中達某一程度，它可影響極細通道的開孔，水份可滲透通過它，在極端情況，直接通過塗層而至基質。此現象導致侵蝕，尤其在金屬基質上，舉例而言，它可能造成黃銹粒子的外觀在表面上面因此表面褪色。因此時常須要施加具有低或無色素澱積之最後塗膜在塗層本體上。然而，此方式代表另外之昂貴操作。

出人意料以外，余等發現：如果將所謂之碳氟化合物蜡加至塗料系統中時，此等缺點不會發生。因此，本發明建議一種含氟之塗料黏合劑，它包括：

- a) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計 5 至 80 % 的自式： $CF_2 = CFX$ 的含氟烯烴所衍生出之經精細分割之低分子量聚氟烯烴，此式中，X 是 F 或 Cl ，具有自 10^1 至 10^6 Pa 之熔體黏度，
- b) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計，95 至 20 % 的一種含氟之共聚物，它係由式： $CF_2 = CFY$ 之氟烯烴的共聚之單位所組成，此式中，Y 是 F，具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基原子團或 Cl ；或由具有 9 至 11 個碳原子之醯基原子團之強支鏈羧酸的乙烯基酯與的共聚之單位所組成；及由含有 OH 基團之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

212197

82年7月9日
修正
補充

民國 82 年 3 月修正

五、發明說明 (2)

乙烯基共聚物的共聚單位所組成，及

c) 基於以重量計 100 份的 a) 加 b) 總和，以重量計，20 至 300 份之一種傳統式塗料溶劑。

組份 a) 是三氟氯乙烯或宜為四氟乙烯的低分子量均聚物。此等所謂之碳氟石蜡——有時亦指微粉末具有較傳統式高分子量聚氟乙烯 (PTFE) 或聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 為低之分子量；此係以較低之熔融黏度表示之；它是自 10^1 至 10^6 Pa s，以 10^1 至 10^5 Pa s 為佳。

為了使用於如本發明之塗料黏合劑中，應將此等碳氟石蜡精細分割。具有主要粒子平均大小為 0.1 至 $15\mu\text{m}$ 之粉末，宜為 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 較適合。

此等低分子量之碳氟石蜡 (PTFE 和 PCTFE) 可以以兩種不同方式予以製備，即：在一方面，經由降解高分子量之 PTFE 或 PCTFE 成為具有較短鏈長之單位，來自高分子物料之廢物，特別為此目的而利用者，而在另一方面，經由合成相當短之鏈，即經由於有適當調聚劑存在時，調聚 TFE 或 CTFE。

降解高分子量 PTFE 可以在大都在高於 400°C 溫度，在減壓下，並於有惰性氣體和催化劑（如適當的話）存在時，以熱解方式產生。此型之方法及自它所產生之產物係熟知者，舉例而言，有下列美國專利案：No.

2,496,978、3,223,739 及

4,076,760。相似型式的 PCTFE 之熱解降解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (3)

，舉例而言，記述於下列各美國專利案中：No.

2, 543, 530、2, 664, 449及

2, 854, 490。

然而，此型的碳氟降解石蜡亦可經由使用富含能量之電離性輻射，尤其是伽嗎射線、X射線或中子射線，降解高分子量PTFE或PCTFE予以獲得。此等方法及自它所產生之PTFE和PCTFE等石蜡，舉例而言，記述於下列各專利案中：英國768, 554；美國No. 3, 766, 031；3, 838, 030；4, 029, 870；4, 036, 718和4, 052, 278，以及歐洲專利案17, 349；和德國專利案No. 2, 456, 869及2, 456, 870。

最後，亦可利用經由在適當之調聚物中，調聚TFE或CTFE，或經由低聚可獲得之所謂PTFE或PCTFE合成石蜡於根據本發明之塗料黏合劑中。該調聚作用可在調聚物本身中予以進行，或在其與係液相之另種有機溶劑之混合物中進行，或在有調聚物和一種界面活化劑存在時之水相中進行。第一實例產生固體、粒狀而結晶之石蜡，第二實例產生膠態含水分散體，自它，在有適當試劑協助下，將石蜡凝固，并分離出，引起具有主要粒子構造之葡萄狀粒子的凝聚。經由調聚作用所產生之此等PTFE和PCTFE石蜡記述於下列美國專利案中：No. 2, 694, 721；2, 700, 661；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

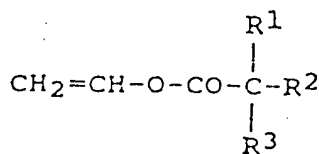
裝訂線

五、發明說明 ()

3, 067, 262; 3, 102, 862;
3, 103, 490; 3, 105, 824 及
3, 956, 000。

為了本發明之目的，將商業上亦可供應之此型的碳氟石蜡，若必要的話，必須加以更進一步精細研磨。此等粒子應具有 0.1 至 15 μm 的平均粒子大小（在附聚情況下，對初始粒子之大小而言），以 0.1 至 10 μm 為佳。氟碳石蜡之熔融黏度是 10^1 至 10^6 Pa s，而宜為 10^1 至 10^5 Pa s。

根據本發明，含氟之塗料黏合劑之組份 b) 的含氟共聚物是含有通式 $\text{CF}_2 = \text{CFY}$ 之氟烯烴的共聚單位者，此式中，Y 是 F，具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基原或 $\text{C}\varnothing$ 。此等含氟化合物的實例是：全氟丁烯-1、全氟辛烯-1、全氟己烯-1 及全氟異丁烯，而宜為一氟三氟乙烯、六氟丙烯，尤其是四氟乙烯。另外，彼等含有耐皂化之強支鏈羧酸的乙烯基酯的共聚單位。此等乙烯酯具有下式：



其中， R^1 、 R^2 或 R^3 是支鏈或直鏈烷基原子團而總酯基原子團具有 9 至 11 個碳原子。 R^1 、 R^2 與 R^3 此等原子團不超過一個可能是 H。具有上式之支鏈酯基原子團，其中，含有 9 個碳原子，且另外除去一個季碳原子以外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (6)

脂族酮類，例如：甲基·異丁基甲酮或環己酮，以及各種烷基芳族化合物，舉例而言，甲苯或二甲苯，或亦上文所述及之各種溶劑的混合物以及上述溶劑與乙醇之混合物。

目的在製備上文中所界定之組份 b) 的共聚物之共聚，亦可以一種所熟知之方式，在水相中予以進行，即：經由有緩衝劑存在時，適當的形成原子團之引發劑，及如屬適當、少量之乳化劑等存在時的懸浮聚合方法，或形成含水之膠態分散體，即：經由有適當之界面活化劑存在時（尤其含有氟者）作為乳化劑，進行乳液聚合方法。鏈轉移劑亦可存在於含水及非水之共聚兩者中。

基於所選擇之方法的型式，將共聚物製成透明，低黏度溶液的形式，顆粒形式，或含水之膠態分散體。最後所述及之方法，首先經由加入適當之凝固劑或經由施加高切變力予以沉澱，並將所形成之凝結物法條并乾燥。

然後使所產生之共聚物—假定它含有短鏈羧酸的乙烯基酯單位作為供應 O H 基團之組份—歷經一種後處理來皂化此乙烯基酯之單位，術語“皂化”意欲包括：經由水解及／或醇解之酯開裂。為了此項目的，首先可將粉末形式之共聚物溶入具有 1 至 4 個碳原子之一種烷醇中，然後用水沉澱。該皂化亦可使用稀鹼液或氫氧化季銨予以實施。

為了在溶液中，操作共聚物，便利採用一種方法，其中：

a) 將整體的溶劑，首先經由在常壓下之蒸餾而移去

(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)

b) 然後，將其餘之單體，經由真空蒸餾而移去（附以強制轉移高黏度共聚物，

c) 將此高黏度共聚物溶入具有 1 至 4 個碳原子之一種烷醇與一種溶劑之混合物中，此混合物能溶解經皂化之產物，同樣成為均勻溶液，及

d) 隨著加入一種鹼性劑而進行皂化，若須要，將來自 c) 之溶劑經由蒸餾而移去，並將其餘之高黏度共聚物溶入塗料溶劑中，及

e) 過濾所產生之共聚物溶液。

使用上述方法，可能轉化上述乙烯酯單位成為 OH 基團，其數量為自 50 至 100%，宜為自 50 至 80%。

以此種方式所獲得之根據本發明之共聚物可迅速溶入許多有機溶劑中，尤其溶入塗料工業中傳統式所使用之溶劑和溶劑混合物中。此等溶劑代表根據本發明之塗料黏合劑的組份 c)，其數量為：基於以重量計 100 份的組份 a) + b) 總和，以重量計自 20 至 300 份，宜為以重量計 50 至 250 份。

尤其是，此等溶劑係選自下列各組：具有 1 至 8 個碳原子之脂肪族醇，特別是具有 4 至 8 個碳原子者；各種聚二醇，例如：乙二醇、乙三醇、丙二醇、丙三醇；此等二醇的單醚和二醚，舉例而言，乙二醇單乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇二過基醚、丙二醇單甲基醚；乙二醇酯或乙二醇醚酯，舉例而言，乙二醇乙酸酯或乙二醇乙酸酯乙基醚、丙二醇乙酸酯乙基醚及丙二醇乙

(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)

酸酯甲醚；另外，各種烷基化及二烷基化之芳族化合物，舉例而言：二甲苯和二乙苯以及烷基化之芳族化合物的異構混合物，例如：代號為 Solvesso® 或 Shellsol® 下所分佈者；各種酮類，舉例而言，甲基異丁基甲酮、環己酮和異佛爾酮；各種羧酸酯，尤其是：乙酸和丙酸與具有 1 至 6 個碳原子之醇的酯類；最後，所有此溶劑之混合物，假定彼等可相互混溶而產生均勻之混合物。

含氟之塗料黏合劑的組份 a)、b) 與 c) 的混合可以以各種方式予以實施。如果含氟之共聚物 b) 係以粉狀固體存在，則便利的在附以攪拌下，首先溶解此共聚物入組份 c) 的溶劑中，然後使用一種混合裝置，摻合低分子量多鹵素烴（碳氟石蜡）。然而，亦可能在適合於混合固體粒子之一具混合裝置中，將粉狀形式之共聚物 b) 與固體粒子之碳氟石蜡 a) 相預混，然後將混合物引入溶劑 c) 中，并使用一具適當混合器來均化該混合物。由於操作之結果，如果含氟之共聚物 b) 是在組份 c) 溶劑中之溶液，則將碳氟石蜡 a)，使用傳統式混合裝置予以摻合，舉例而言，珠和球磨機、塗料攪動裝置、砂磨機、噴射磨機、三棍磨機、捏和機和溶解器等，并予以均化，如上述。優先使用珠磨機。顏料和其他附加劑的摻合，以相同方式進行。

經包含在根據本發明之塗料黏合劑中之共聚物含有 OH 基團，它容許塗料，在施加後，以化學方式固化。基於交聯歷程之選擇，固化可在 10° 與 300 °C 間之溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

下予以實施，宜在 15℃ 與 250℃ 間。

如果採用根據本發明之塗料黏合劑來製備一種熱可固化之塗料組成物，則可以摻合各種固化劑，舉例而言，胺基塑料例如：三聚氰胺樹脂和脲樹脂，或多元酸和酸酐，以及嵌段之聚異氰酸酯，此等混合物代表一組份塗料系統。

彼等產生之塗層具有優良之流出性，和尤其是撓性，充分黏著、抗侵蝕性及抗風化性，尤其是防水底漆、頂塗層和一次蓋覆塗料。為了固化呈現為一組份塗料系統之此等改良塗料，必須至少 80℃ 之焙烘溫度。交聯之反應可以經由添加一種酸性催化劑，例如：對一甲苯磺酸或其塩予以加速。

胺基塑料之典型實例是攜帶胺基基團之化合物的確合產物，舉例而言，三聚氰胺、脲、乙醯胍胺或苯並胍胺，和各種醛，舉例而言，甲醛、多聚甲醛、乙醛或乙二醛、以及經由用醇類醚化此等縮合產物所獲得之產物。為了此項目的，宜使用含 1 至 4 個碳原子之醇。此等化合物之實例是：經六甲基醚化之羥甲基三聚氰胺，經六丁基醚化之羥甲基三聚氰胺、甲基丁基醚化之羥甲基三聚氰胺，經甲基醚化之羥甲基三聚氰胺，經丁基醚化之羥甲基三聚氰胺及經異丁基醚化之羥甲基三聚氰胺。關於與根據本發明之共聚物的可混用性，宜使用經甲基醚化之羥甲基三聚氰胺，而其中，尤其是經五至六甲基醚化之羥甲基三聚氰胺。

多元酸的典型實例是：每分子具有至少兩個羧基基團

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

之丙烯酸系樹脂，每分子具有至少兩個羧基基團之聚酯樹脂及芳族多元酸，舉例而言，苯偏三酸和苯均四酸。

多元酸酸酐的典型實例是：琥珀酸酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐和具有羧酸之酐基團之乙烯基聚合物。

當自聚胺基甲酸酯化學所熟知之聚異氰酸酯用傳統式封端劑予以保護時，即獲得嵌段聚異氰酸酯之典型實例；此等封端劑，舉例而言是各種醇，具有酚式OH基團之化合物，肪類、內醯胺、乙醯乙酸乙酯及N-單基取代之羧酸醯胺。亦可能經由二聚化異氰酸酯功能成為脲二酮而以熱可轉化之方式保護異氰酸酯。

在另一方面，如果使用含氟之塗料黏合劑來製備在室溫下，已可固化之塗料組成物，則使用一種非嵌段之聚異氰酸酯作為交聯劑。在此項應用方面，在使用以前，將固化劑分開摻合，而所產生塗層系統是一種雙組份系統。

聚異氰酸酯的典型實例是脂族二異氰酸酯，例如：二異腈酸己二酯、二異腈酸三甲基己二酯及四甲撐二異腈酸酯；各種脂環族二異氰酸酯，例如：二甲苯二異氰酸酯、甲基環己烷2, 4或2, 6-二異氰酸酯、異爾氟酮二異氰酸酯及4, 4'-次甲基-雙-環己基異氰酸酯；經由上述聚異氰酸酯與水起反應所獲得之具有雙縮脲支鏈之聚異氰酸酯；及具有異氰尿酸酯環之聚異氰酸酯，它係由聚合上述之二異氰酸酯所獲得。

異氰酸酯加成反應，經由甚多之催化劑予以加速，此等催化劑之最重要者是具有電子給予體特性者（Lewis 碱

（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)

) 或具有電子接受體特性者 (Lewis 酸)。叔胺，例如：三乙胺、二乙基乙醇胺、二甲基乙醇胺、1, 4-二氮雜二環-(2, 2, 2)-辛烷和環己基二甲胺是作為 Lewis 碱有效之催化劑。甚至 4-二甲胺基吡啶，稱為醯化催化劑者，能催化異氰酸酯反應。在催化性有效之 Lewis 酸中，以錫化合物為最重要。因此，各種錫 (IV) 化合物，例如：二月桂酸和二乙酸二丁基錫，或各種錫 (II) 化合物，例如：二辛酸錫可使用作為有效之催化劑。

最後，交聯，使用環氧樹脂亦原可能，它亦係在昇高之溫度下及於有催化劑存在時予以實施，尤其是鋰鹽及季銨鹽。

可將傳統上使用於塗料工業中之任何顏料及增充劑，尤其是二氧化鈦、鐵之氧化物以及硫化鎘、硫化鋅、鉛白、硫酸鋇、熱解之矽酸、皂土和白堊以及各種酞花青染料加至根據本發明之塗料組成物中。為了不損害及根據本發明之塗料系統的優點，基於組份 a) + b)，著色之程度應係在以重量計，自 1 : 0 至 1 : 1 之範圍內。

另外，此等塗料調配物可含有各種傳統式附加劑，舉例而言，流動控制劑、分散劑、溼潤劑、UV 吸收劑或改良光澤或黏附之輔助劑。然而，若必須，亦可加入消光劑。

使用上述各交聯劑予以調配之塗料組成物，供應塗料，可將它施加至各種的基質上，並基於交聯之組份，將它在室溫下予以固化或在高溫下烘焙。適當之基質是，尤其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

是金屬，例如 Fe、鋼、Al、Cu、青銅和黃銅，但亦可是其他硬表面，例如：玻璃、陶瓷、混凝土或甚至木質或塑膠表面。若適當，應將基質機械式預處理。在具有不良黏附之基質物料的情況時，使用一種打底劑之預先塗覆可能有用。

施加可以經由任何傳統式方法予以實施，例如：噴射、刀片塗佈、刷塗、輥軋、浸漬、流動塗佈、輥塗或用刷施加。以根據本發明之塗料黏合劑為基礎所調配之塗料組成物，特別適合於冷固化塗佈暴露於風蝕中之物體。而且，此等塗料組成物適合於作為工業上之烘焙塗料，尤其是作為所謂之卷繞蓋覆方法。

與不含碳氟石蜡之塗料黏合劑相比較，含有此類碳氟石蜡之根據本發明之含氟塗料黏合劑授予增加之抗風化和侵蝕性與塗料組成物。另外，碳氟石蜡授予塗料表面，以改良之光滑和不黏著等特性，尤其對抗冰和霉。彼等減少了沾污及增加暴露於氣候中之塗層的自行清潔效果。另外，彼等授予一種滿意之消光效果在白色，著色和甚至無色之塗料表面上。

本發明經由下列實施例予以更詳細闡述。

在下列各實施例中，使用下列試驗方法及試驗。

粉末乾燥狀態相當於根據 DIN (德國工業標準)

53 150, “塗層的乾燥階段之測定”中，乾燥 1 的程度。

不黏著之狀態相當於根據 DIN 53 150, 乾

(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)

燥 2 的程度。

König 擺錘硬度： D I N 5 3 1 5 7

Erichsen 壓陷度： I S O (國際標準化組織)
1 5 2 0

衝擊： E C C A (歐洲旋管塗佈器協會)
T 5，相當於 A S T M (美國材料
試驗學會) 2 7 9 4 - 6 9 和
I S O R 2 9 1 之參考標準

鉛筆硬度： E C C A T 4

彎曲試驗 (T - 彎曲)：

將塗料施加至一片鋁 (Bonder 鉛 7 2 2) 板上。溼膜
厚度 1 0 0 μ m 相當於 2 0 至 2 2 μ m 乾厚度。將此鋁板
1 c m 寬的條片裂化，使薄膜在外部，并彎曲約 1 8 0°。
使用相同條片，重複此程度 (附以增加彎曲之半徑)，
直至薄膜不再撕裂 (T 0 表示：在第一次彎曲時，不撕裂
， T 1 表示：在第二次彎曲等時不撕裂)。

實施例 1

珠光研磨混合料：

- 自 3 7 m o l % 共聚之 T F E 單位， 3 1 m o l % 的
具有 9 個碳原子之醯基原子團之強支鏈羧酸乙烯基酯
的共聚單位 (以醯基原子團而存在之異構體混合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (14)

含有 28 m o l % 具有兩個季碳原子之碳鏈； 68 m o l % 的具有一個季和兩個第三碳原子之碳鏈； 4 m o l % 的其有一個季和一個第三碳原子之碳鏈) 以及 32 m o l % 的乙酸乙烯酯的共聚單位；在皂化後，OH 值為 115 (在乙酸丁酯中，以重量計 50 % 溶液) 200.0 g

— T F E 合成石蜡 (熔體黏度： 1.8×10^3

P a s , 粒子的平均大小 d_{50} 是 $0.4 \mu m$)

40.0 g

240.0 g

塗料調配方：

— 如上之，珠光研磨混合料 240.0 g

— 六甲撐二異氰酸酯三聚物，
以重量計，75 % 之重量比
為 1 : 1 的二甲苯和乙酸甲
氧基丙酯溶液 (® Desmodur N 75)

52.2 g

— 二月桂酸二丁基錫

(二甲苯中，以重量計，1 % 溶液) 200.0 m g

塗料之固化係在 $20^{\circ}C$ 下予以進行。

使用一種施加裝置，將混合物施加至一片玻璃板上。
使塗層歷經各種試驗。滲透率之測定係對自由薄膜而進行。
為了此等測量，首先將薄膜與玻璃板相分離。結果列入表 1 中。

五、發明說明 (15)

表 1

試驗	結果
至粉末乾燥狀態之時間	35 分
至不黏著之狀態之時間	60 分
擺錘硬度 7 d	138 s
滲透率 (薄膜厚度 100 μ m)	
H ₂ O [g/m ² · d]	4.5
O ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	322
N ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	88
CO ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	1455

實施例 2

塗層之製備係如實施例 1 中所述予以進行，但是為了變更塗層之硬度，加入不同數量的六甲撐二異氰酸酯三聚物。所使用之固化劑的數量與所有產生之塗層硬度間之關係顯示於表 2 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 (16)
表 2

固化劑之 數量	擺錘硬度 7 d
65.3 g	148 s
78.3 g	156 s
91.4 g	158 s
104.4 g	162 s

實施例 3 (比較性實例，不含碳氟石蜡)

塗料組成物：

— 來自實例 1 之共聚物

(在乙酸丁酯中，以重量計

50% 溶液)

200.0 g

— 六甲撐二異氰酸酯三聚物，

以重量計，75% 之重量比

為 1 : 1 的二甲苯和乙酸甲

氧基丙酯溶液 (® Desmodur N 75)

52.2 g

— 二月桂酸二丁基錫

(二甲苯中，以重量計，1% 溶液) 200.0 mg

塗料的固化係在 20℃ 下予以進行。

五、發明說明 (17)

塗層之製備及試驗程序，如實例 1 所述方式予以進行。
結果列入表 3 中。

表 3

試驗	結果
至粉末乾燥狀態之時間	30 分鐘
至不黏著之狀態之時間	60 分鐘
擺錘硬度 7 d	164 s
滲透率 (薄膜厚度 100 μ m)	
H ₂ O [g/m ² · d]	6.6
O ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	412
N ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	84
CO ₂ [cm ³ /m ² · d · bar]	1786

實施例 4

珠光研磨混合料：

— 來自實例 1 之共聚物

(在乙酸丁酯中，以重量計，

50 % 溶液)

100.0 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

線

五、發明說明 (18)

— 乙酸丁酯 43.0 g

— T F E 降解石蜡 (自熱解降解

P T F E 所獲得，熔體黏度：

1.2 × 10² ；平均粒子大小，

d₅₀ = 9 μm)

20.0 g

163.0 g

塗料調配物：

— 如上述之珠光研磨混合料 163.0 g

— 六甲撐二異氰酸酯三聚物，
以重量計，75%之重量比
為1：1的二甲苯和乙酸甲
氧基丙酯溶液

(® Desmodur N 75)

26.1 g

— 二月桂酸二丁基錫

(二甲苯中，以重量計，1%溶液) 100.0 mg

將黏度，經由添加另外之乙酸丁酯予以調節至20秒

— (流動杯 D I N 53 211) 及將塗料經由一支噴
射槍而予施加。使塗層歷經各種試驗。結果列入表4中。

五、發明說明 (19)
表 4

試 驗	結 果
至粉末乾燥狀態之時間	10 分鐘
至不黏著狀態之時間	40 分鐘
擺錘硬度 7 d	158 s

實施例 5

珠光研磨混合料：

— 來自實例 1 之共聚物

(乙酸丁酯中，以重量計，

50% 溶液)

200.0 g

— T F E 合成石蜡 (如實例 1)

40.0 g

— 嵌段之脂族異氰酸酯

(乙酸甲氧基丙酯中，以重量

計 25% 溶液；® Additol VXL

9946)

241.0 g

所施加之薄膜：

珠光研磨石蜡，如上述

將混合物施加至一片鋁 (Bonder 鋁 722) 板上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

刀片塗層， $100\mu\text{m}$ 溼，大約 20 至 $22\mu\text{m}$ 乾。

PMT (峰值金屬溫度： 224 至 232°C)。

使該塗層歷經各種試驗。結果列入表 5 中。

表 5

試驗	結果
丙酮試驗	>100
衝擊	70 ip
T-彎曲	T 2
在 T-彎曲後，黏附	0
鉛筆硬度	F

實施例 6

珠光研磨混合料：

— 來自實例 1 之共聚物

(乙酸丁酯中，以重量計

50% 溶液)

200.0 g

— TFE 降解石蜡 (如實例 4)

40.0 g

— 五甲基醚化之羥甲基三聚氰胺

(® Maprenal MF 900)

25.0 g

五、發明說明 (21)

— 對一甲苯磺酸

120.0mg

所施加之薄膜：

珠光研磨混合料，如上述

將混合物施加至一片鋁（Bonder鋁722）板上。

刀片塗層，100 μ m溼，大約20至22 μ m乾。

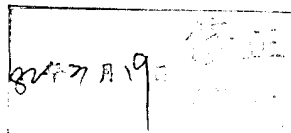
將塗層經由兩種不同方法予以烘焙，然後使它歷經各種試驗。結果列入表6中。

表 6

試 驗	烘 焙 狀 況 190℃ / 15分	烘 焙 狀 況 330° / 45s
丙 酮 試 驗	336	>100
衝 擊	80 ip	75 ip
T-彎 曲	T 3	T 3
在 T-彎 曲 後 之 黏 附	0	0
鉛 筆 硬 度	H 4	F

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·



五、發明說明 (22) 實施例 7

珠光研磨混合料：

- 由下列各組份所組成之共聚物：47 m o l % 經共聚之 T F E 單位，30 m o l % 的強支鏈之乙烯基酯〔其醯基原子團是主要自一種醯基組份，其中， $R^1 = CH_3$ ， $R^2 = C_2H_5$ ， $R^3 = CH_3 (CH_2)_4$ 者和一種另外醯基組份，其中 $R^1 = CH_3$ ， $R^2 = CH_3$ ， $R^3 = CH_3 (CH_2)_5$ 一者之混合物〕的共聚單位與 23 m o l % 的 ω -羥基-正丁基·乙烯基醚的共聚單位（乙酸丁酯中，以重量計 50 % 溶液）
200.0 g
- T F E 合成石蜡（如實例 1 中者）
40.0 g
- 二氧化鈦（C L 3 1 0 型）
50.0 g
- 乙酸丁酯
86.0 g
- 376.0 g

塗料調配方：

- 珠光研磨混合料，如上述，
376.0 g
- 六甲撐二異氰酸酯三聚物，
以重量計，75 % 之重量比
為 1 : 1 的二甲苯和乙酸甲
氧基丙酯溶液
(® Desmodur N 75)
44.0 g
- 二月桂酸二丁基錫
(二甲苯中，以重量計 1 % 溶液)
200.0 m g

五、發明說明 (23)

使用一種施加裝置，將塗料施加至一片玻璃板上。溼膜厚度是 $100\ \mu\text{m}$ 。使該塗層歷經各種試驗。結果綜合於表 7 中。

表 7

試驗	結果
至粉末乾燥狀態之時間	> 5 h
至不黏著狀態之時間	< 24 h
擺錘硬度 7 d	73 s
月光試驗 *) 0 h	69 %
250 h	67 %
500 h	66 %
750 h	66 %
1000 h	64 %

*) 表面光澤，係根據 DIN 67 530 經由鏡子在 $60\ ^\circ\text{C}$ 反射噴測定（基於 100% 輻射光強度，反射光強度 %）

（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：

塗料之含氟黏合劑

本發明記述含氟之塗料黏合劑，它包括：

- a) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計 5 至 80 % 的自式： $CF_2 = CFX$ 的含氟烯烴所衍生出之經精細分割之，低分子量聚氟烯烴，此式中，X 是 F 或 Cl，具有自 101 至 106 Pa 之熔體黏度，
- b) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計，95 至 20 % 的一種含氟之共聚物，它係由式： $CF_2 = CFY$ 之氟烯烴的共聚之單位，此式中，Y 是 F，具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基原子團或 Cl 之由具有 9 至 11 個碳原子之醯基原子團之強支鏈羧酸的乙烯基酯與的共聚物之單位，及由含有 OH 基團之乙烯基共聚物(單體)的共聚單位所組成，及
- c) 基於以重量計 100 份的 a) 加 b) 總和，以重量計，20 至 300 份之一種傳統式塗料溶劑。

英文發明摘要(發明之名稱： Fluorine-containing binder for paints

A fluorine-containing paint binder is described which comprises

- a) 5 to 80 % by weight, based on the sum of the components a) + b), of a finely divided, low-molecular polyfluoro-olefin, derived from fluoro-olefins of the formula $CF_2=CFX$, in which X is F or Cl, having a melt viscosity from 10^1 to 10^6 Pa s,
- b) 95 to 20 % by weight, based on the sum of the components a) + b) of a fluorine-containing copolymer, which is composed of copolymerized units of a fluoro-olefin of the formula $CF_2=CFY$, in which Y is F, a perfluoroalkyl radical having 1 to 8 carbon atoms or Cl, of copolymerized units of a vinyl ester of a strongly branched carboxylic acid having an acyl radical of 9 to 11 carbon atoms and of copolymerized units of a vinyl copolymer containing OH groups, and
- c) 20 to 300 parts by weight, based on 100 parts by weight of the sum a) + b), of a conventional paint solvent.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利·申請日期：

案號：

德國

1990.12.15

P 40 40 128.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件一：

第80109190號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國82年3月修正

1. 一種含氟之塗料黏合劑，它包括：
 - a) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計 5 至 80 % 的自式： $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ 含氟烯烴所衍生出並經精細分割之低分子量聚氟烯烴，此式中，X 是 F 或 $\text{C}\ell$ ，具有自 10^1 至 10^6 Pa s 之熔融黏度，
 - b) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計，95 至 20 % 的一種含氟之共聚物，它係由式： $\text{CF}_2 = \text{CFY}$ 之氟烯烴的共聚單位，此式中，Y 是 F，具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基或 $\text{C}\ell$ ；由具有 9 至 11 個碳原子之醯基之強支鏈羧酸的乙烯基酯的共聚單位；及由含有 OH 基之乙烯系單體的共聚單位所組成，及
 - c) 基於以重量計，100 份的 a) 加 b) 總和，以重量計，20 至 300 份之一種傳統式塗料溶劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之含氟之塗料黏合劑，其中，組份 a) 是一種低分子之 PTFE。
3. 一種塗料組成物，含有一種含氟之塗料黏合劑及傳統式交聯劑，其中，含氟之塗料黏合劑包括：
 - a) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計 5 至 80 % 的自式： $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ 含氟烯烴所衍生出並經精細分割之低分子量聚氟烯烴，此式中，X 是 F 或 $\text{C}\ell$ ，具

(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

有自 10^1 至 10^6 Pa s 之熔融黏度，

- b) 基於組份 a) + b) 之總和，以重量計，95 至 20 % 的一種含氟之共聚物，它係由式： $CF_2 = CFY$ 之氟烯烴的共聚單位，此式中，Y 是 F，具有 1 至 8 個碳原子之全氟烷基或 Cl ；由具有 9 至 11 個碳原子之醯基之強支鏈羧酸的乙烯基酯的共聚單位；及由含有 OH 基之乙烯系單體之共聚單位所組成，及
- c) 基於以重量計，100 份的 a) 加 b) 總和，以重量計，20 至 300 份之一種傳統式塗料溶劑，
- 及其中，將傳統之顏料，以基於以重量計 1 份之組份 a) + b) 總和，以重量計自 0 至 1 份之數量加入。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

1 附件 1 A :

第 8 0 1 0 9 1 9 0 號專利申請案中文補充實施例

民國 8 2 年 7 月 呈

實施例 8

5 珠光研磨混合料：

- 如實施例 1 中含 T F E 單位之共聚物 (5 0 重量%之溶液溶於乙酸丁酯中) 2 0 0 . 0 g
- 如實施例 1 中之 T F E 合成石蜡 4 0 . 0 g
- 聚酸酐 (交鏈劑, 商品名為Beckopox-Spezialharter EH694) 4 0 . 0 g
- 2 8 0 . 0 g

此珠光研磨混合料之塗覆和劑測試方法與實施例 6 中所述者相同, 其測試結果列於下面之表 8 中：

表 8

測 試 方 法	烘烤狀況 190℃/15分鐘	烘烤狀況 330℃/45秒
丙酮試驗	2 8 0	> 1 0 0
衝擊試驗	8 1 i p	7 0 i p
T - 彎曲試驗	T 3	T 3
在 T - 彎曲後, 黏附試驗	O	O
鉛筆硬度試驗	H 4	H 2

實施例 9 a - 9 d

將實施例 1 中之共聚物與下列之溶劑分別配製成 50 重量%之溶液：

實施例	溶劑
9 a	甲基乙基甲酮
9 b	甲基異丁基甲酮
9 c	單甲基丙二醇醚
9 d	1 - 甲氧基 - 2 - 乙酸基丙烷

珠光研磨混合料：

- 200 g 克上項所得 50 重量%之溶液與 40.0 克實施例 1 中之 T F E 合成石腊相混合所得之混合物

240.0 g

- 六甲撐二異氰酸酯三聚物（用 1 : 1 之 1 - 甲氧基 - 2 - 乙酸基丙烷和二甲苯混合溶劑，將其配製為 50 重量%之溶液。

52.2 g

- 二月桂酸二丁基錫（於二甲苯中配製成 1 重量%之溶液。）

0.2 g

此所得塗層進行如實施例 1 中之測試方法，其結果列於下面之表 9 中。

212197

82年1月8日

表 9

測試方法	實 施 例			
	9a	9b	9c	9d
至粉末乾燥狀態之時間 (分)	17	25	31	53
至不黏著狀態之時間 (分)	32	40	58	81
擺錘硬度 7 d (秒)	132	143	140	138