



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I617631 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103131441

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09D163/00 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09J5/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/10/04 美國

61/886,817

(71)申請人：塞特工業公司(美國) CYTEC INDUSTRIES INC. (US)

美國

(72)發明人：趙藝強 ZHAO, YIQIANG (CN)；柯里 達利夫 庫瑪 KOHLI, DALIP KUMAR

(US)；夏 高朗 庫納 SHAH, GAURANG KUNAL (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2007/146521A1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 23 頁

(54)名稱

用於增強薄膜形成之水性底塗組合物及其使用方法

AQUEOUS PRIMER COMPOSITION FOR ENHANCED FILM FORMATION AND METHOD OF USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於基於水之黏合底塗組合物及在黏著劑黏合之前將該組合物施加至金屬表面上之方法。該黏合底塗組合物係基於水之分散液，其含有水、一或多種環氧樹脂、一或多種固化劑、矽烷化合物、少量碳酸丙二酯(PC)及可選添加劑。該黏合底塗組合物可藉由噴霧形成實質上平滑之薄膜，且同時滿足環境法規並提供高黏合性能。

A water-based bonding primer composition and a method of applying the same onto a metallic surface prior to adhesive bonding. The bonding primer composition is a water-based dispersion containing water, one or more epoxy resins, one or more curing agents, a silane compound, a low amount of propylene carbonate (PC), and optional additives. The bonding primer composition can form substantially smooth films by spraying, and at the same time, meet environmental regulations and provide high bonding performance.

指定代表圖：

底塗調配物 1

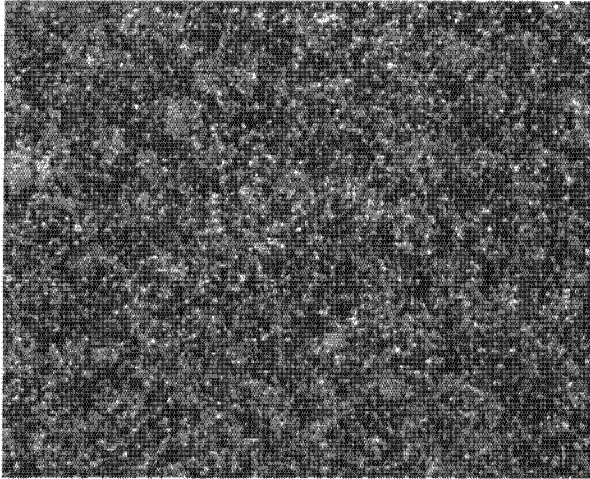


圖 1A

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於增強薄膜形成之水性底塗組合物及其使用方法

AQUEOUS PRIMER COMPOSITION FOR ENHANCED FILM
FORMATION AND METHOD OF USING THE SAME

在複合結構之製造中、尤其在航空及汽車工業中，通常利用結構黏著劑將所製造之金屬結構黏合至金屬或複合黏合體或將經樹脂浸漬之纖維狀強化物之一或多個預浸體鋪層層壓至所製造之金屬結構。黏合在結構連接後通常需要固化結構黏著劑。通常，為確保最大程度之黏著強度，在即將黏合之前小心地清潔掉金屬表面之污垢、土、油脂及金屬氧化產物。不幸的是，此程序通常無法多次使用，此乃因清潔與黏合操作通常經較長停工時間段分開。在該等時段期間，金屬表面可能水解，從而降低黏合物之黏著強度。克服此困難之解決方案係將底塗施加於經清潔之金屬表面上。

習用底塗通常係自將熱固性樹脂溶解於揮發性有機溶劑中來製備，該等有機溶劑係例如丙酮、異丙醇、四氫呋喃(THF)、甲基醚酮、乙二醇、二甲苯、甲苯、乙酸乙酯及諸如此類。該等基於溶劑之底塗在固化之前噴霧至金屬表面上時可形成平滑薄膜。然而，出於毒理學及環境原因二者，含有大量揮發性有機化合物(「VOC」)之底塗的使用受到日益嚴格之審查。因此，基於水之底塗變得愈發合意。然而，市售含有環氧樹脂之基於水之黏合底塗在其經由噴霧施加時往往形成粉狀(粉末狀)塗層，且所得空氣乾燥薄膜在固化之前具有較差的抗刮擦或抗摩擦性。若底塗在固化之前被刮掉，則此之結構黏合可成

問題。抗刮擦或抗磨擦性與在處置其上具有底塗薄膜之金屬部件期間底塗薄膜在經空氣乾燥後抵抗刮掉或磨掉(即藉由摩擦移除)之能力相關。

使用底塗之另一重要考慮因素係在金屬表面與黏合至金屬表面之材料之間形成的接頭之耐久性及抗腐蝕性。此在結構應用(例如飛機結構)中尤其重要，此乃因該等接頭暴露於寬範圍之具有極端溫度、高濕度之環境條件及高腐蝕性之海洋環境下。為避免接頭失效並滿足嚴格的商業客機及貨機標準，結構組件之經黏著劑黏合之接頭必須耐受苛刻的環境條件，且具體而言抗腐蝕及在潮濕、含鹽環境中之解散，尤其彼等源自海洋飛沫或除冰材料者。該等接頭之失效通常開始於水擴散通過黏著劑，然後腐蝕下伏金屬結構。

業內仍需要使用底塗調配物黏合金屬結構之方法，該等底塗調配物可藉由噴霧形成實質上平滑之薄膜，且同時滿足環境法規，提供高黏合性能及腐蝕保護。

【發明內容】

本文揭示將單部分基於水之黏合底塗組合物施加至第一基板之金屬表面上、然後經由可固化黏著劑將該金屬表面黏合至第二基板之方法。黏合底塗組合物係含有水、一或多種環氧樹脂、一或多種固化劑、矽烷化合物、少量碳酸丙二酯(PC)及可選添加劑之基於水之分散液。

【圖式簡單說明】

圖1A係顯示根據一實施例自含有碳酸丙二酯之調配物形成之底塗薄膜之表面的照相影像。

圖1B係顯示自不含溶劑之對照調配物形成之底塗薄膜之表面的照相影像。

圖2係顯示根據另一實施例自含有碳酸丙二酯之調配物形成之底

塗薄膜之表面的照相影像。

【實施方式】

本發明之黏合底塗組合物提供金屬材料、尤其用於航空工業中之鋁及鋁合金之腐蝕保護及增強的黏合能力。已發現碳酸丙二酯之存在藉由使得能夠形成在固化前抗刮擦並抗摩擦且在固化後抗溶劑擦拭之平滑底塗薄膜來增強底塗組合物之薄膜形成。另外，碳酸丙二酯可藉由與底塗組合物中之某些水溶性固化劑/觸媒反應起緩衝劑作用以穩定並提供中性pH (約 7 ± 0.5)。一些水溶性固化劑及觸媒(例如咪唑)往往溶解於基於水之底塗組合物中以形成具有高鹼性pH之溶液，由此對底塗薄膜至金屬表面之黏著造成消極影響。因此，碳酸丙二酯係底塗組合物中之多功能組份。

本發明之一態樣係關於將基於水之黏合底塗組合物施加至第一基板之金屬表面上、然後將該金屬表面黏合至第二基板之方法。黏合底塗組合物係固體含量為10%至25%且含有以下物質之基於水之(或水性)分散液：水、一或多種熱固性樹脂、固化劑/觸媒、矽烷化合物及少量碳酸丙二酯(PC)。PC之量以基於組合物總重量之重量百分比計小於15 wt.% (重量%)，較佳介於1 wt.%至10 wt.%範圍內。在一些實施例中，PC之量可為約10-15 g/L基於水之底塗組合物。可藉由噴霧將黏合底塗組合物施加至金屬表面上以形成平滑、連續之底塗薄膜。術語「平滑」在此背景下係指具有實質上不含可感知之凸起、團塊或凹痕且外觀不呈粉末狀之平整表面之薄膜。另外，噴霧底塗薄膜能夠在環境溫度下(21°C -26°C)空氣乾燥30分鐘或更短時間，例如15-30分鐘。由於PC之負載量較低，故底塗組合物容易符合當前OSHA (職業健康與安全管理局(Occupational Safety and Health Administration))及REACH (關於化學品註冊、評估、許可及限制法案(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals))的要求。當前

在美國，碳酸丙二酯視為非VOC化學化合物。

對於金屬基板至另一基板(金屬或複合基板)之黏著劑黏合，可藉由噴霧或刷塗將本發明基於水之底塗組合物施加至金屬表面上以形成可固化底塗薄膜。在環境溫度下空氣乾燥小於30分鐘後，可固化底塗薄膜抗刮掉及磨掉。較佳在施加底塗組合物之前預處理金屬表面，以增強金屬表面至隨後施加之底塗薄膜之黏著且提供金屬表面之抗腐蝕性。在爐中在升高溫度下(例如在250°F或350°F下保持1小時)固化底塗薄膜，然後黏合總成。然後藉由在底塗表面與第二基板之間提供可固化、聚合物黏著薄膜將金屬基板之底塗表面黏著至第二基板。第二基板可係另一金屬基板或由包埋於基質樹脂中或經其浸漬之強化纖維構成之複合基板。可將黏著劑施加至第二基板之表面上，或另一選擇為，可將黏著劑施加至第一基板之底塗表面上。然後使所得總成在升高溫度下經歷固化以固化黏著劑，且因此產生黏合結構。固化可藉由將熱及壓力施加至總成來實施。底塗組合物經調配以使其可與可在介於250°F至350°F (121°C至177°C)範圍內之溫度下固化之習用可固化、聚合物黏著劑(尤其基於環氧化物之黏著劑)相容。

如本文所使用之術語「基板」包含任何形狀及組態之層及結構。

如本文所使用之術語「固化(cure及curing)」係指藉由化學添加劑、紫外輻射或熱達成之聚合物鏈交聯來硬化聚合物材料。「可固化」材料係能夠固化、即變得硬化之彼等。

當第二基板係由強化纖維及基質樹脂構成之複合基板時，基質樹脂可經部分或完全固化或未經固化。當基質樹脂在黏著劑連接兩個基板之前未經固化或僅經部分固化時，在黏合階段期間同時進行基質樹脂之完全固化與黏著劑之固化。

可將底塗組合物以若干層施加(例如藉由噴霧)至金屬表面直至達



成期望薄膜厚度。例如，所施加底塗組合物之量應使固化底塗薄膜可具有約0.0001英吋至約0.0003英吋(或0.1密耳至0.3密耳)之厚度。

本文所揭示之基於水之底塗組合物較佳包含無機或有機腐蝕抑制劑以進一步改良長期抗腐蝕性能。

為增強金屬表面至隨後施加之聚合物底塗薄膜之黏著，可在向其上施加底塗組合物之前預處理金屬表面。適宜表面處理包含彼等熟習此項技術者已知之濕式蝕刻、陽極化(例如磷酸陽極化(PAA)及磷酸/硫酸陽極化(PSA))及溶膠-凝膠製程。適宜表面處理之更特定實例係ASTM D2651，其包含使用肥皂溶液清潔，隨後進行濕式蝕刻且然後用酸進行陽極處理。本文所揭示之基於水之底塗組合物經調配以與該多種表面處理相容。

PAA通常涉及使用磷酸(例如ASTM D3933)來形成金屬氧化物表面，且PSA通常涉及使用磷酸-硫酸來形成金屬氧化物表面。陽極處理產生底塗組合物可滲透至其中之多孔、粗糙表面。黏著主要源自粗糙表面與底塗薄膜之間之機械聯鎖。

溶膠-凝膠製程通常涉及金屬-氧基聚合物經由有機官能基矽烷之水溶液與鋁烷氧化物前體之水解及縮合反應生長，以在金屬表面上形成無機聚合物網絡。溶膠-凝膠塗層可經由共價化學黏合提供金屬表面與隨後施加之底塗薄膜之間的良好黏著。

熱固性樹脂

較佳熱固性樹脂係環氧樹脂。適宜環氧樹脂包含具有至少約1.8個官能基或至少約2個官能基之多官能基環氧樹脂。環氧樹脂係酚(例如間苯二酚及雙酚(例如雙酚A、雙酚F及諸如此類))之視情況經鏈延伸之固體縮水甘油醚。亦適宜者係芳香族胺及胺基酚之固體縮水甘油基衍生物，例如N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷。另外，環氧樹脂可具有約145-5000之環氧基當量(EEW)，且約300-750之

當量較佳，且325之當量最佳。

環氧樹脂可呈固體形式或係固體環氧化物之分散液。呈分散相之環氧樹脂可係一種以上環氧樹脂之呈不同粒子混合物形式之分散液，或可僅由一種類型之每個粒子中含有一種以上環氧樹脂之粒子組成。因此，可摻和撓性環氧化物(例如較高分子量之雙酚A或雙酚F環氧化物)與耐高溫之環氧化物(例如四縮水甘油基亞甲基雙苯胺(TGMDA))，然後將混合物冷卻、研磨或以其他方式分散成所需大小之固體粒子。該等相同環氧樹脂可有利地在未經摻和的情況下單獨分散。

可使用不同環氧樹脂之混合物。在一實施例中，環氧樹脂之混合物包含酚醛環氧樹脂及雙酚A之二縮水甘油醚(「DGEBA」)樹脂。實例包含酚醛環氧樹脂(例如自Huntsman購得之Epirez 5003)及雙酚A環氧樹脂(例如自Huntsman購得之XU-3903及自Dow Chemical公司購得之D.E.R. 669)。在另一實施例中，樹脂混合物含有官能基為約4或更小之環氧樹脂及官能基為約5或更大之環氧樹脂。使用最小量(例如基於組合物中所有環氧樹脂重量之和小於40 wt.%)之較高官能基環氧樹脂(即官能基為5或更大之環氧樹脂)較為適宜。已發現在實質上不減弱黏著劑特性的情況下，使用該等最小量之該等較高官能基之環氧樹脂會增加固化底塗組合物之溶劑抗性。

在一實施例中，底塗組合物包含以下環氧樹脂之混合物：

- 1) 30 wt.%至70 wt.%之官能基為約1.8至約4且環氧基當量為約400至約800之環氧樹脂；
- 2) 5 wt.%至20 wt.%之官能基為約1.8至約4且環氧基當量為約2000至約8000之環氧樹脂；及
- 3) 10 wt.%至40 wt.%之官能基為約5或更大且環氧基當量為約100至約400之環氧樹脂，



其中重量百分比基於環氧化物混合物之總重量總計為100%。

環氧樹脂之總量可為基於底塗組合物之總重量約20-60重量%。

固化劑及觸媒

基於水之底塗組合物含有一或多種可具水溶性或水不溶性之固化劑及/或觸媒。適宜固化劑包含水溶性經胺基取代之三嗪，例如2-β-(2'-甲基咪唑基-1'-乙基-4,5-二胺基-s-三嗪(其以CUREZOL 2 MZ-Azine®在市面上有售)；經修飾聚胺，例如Ancamine 2014®；二氰基二醯胺(DICY)或水不溶性固化劑，例如基於雙脲之固化劑(例如來自CVC Chemicals之Omicure 24)或甲苯-2,4-雙(N,N'-二甲基脲)(例如來自CVC Chemicals之Omicure U-24)；胺-環氧化物加合物及/或芳香族胺，例如雙(3-胺基丙基)-六氫吡嗪(BAPP)(自BASF購得)。

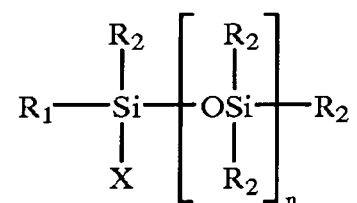
觸媒可以可選組份來添加以加速熱固性樹脂之固化/交聯或使得能夠在較低溫度下固化。可在具體固化劑在底塗組合物之加熱溫度下不具足夠活性時添加固體水可分散觸媒以實現底塗組合物之固化。例如，當固化劑在350°F下有活性時，添加觸媒以使得能夠在約250°F下固化。觸媒可具水溶性或水不溶性，且可呈粒子大小應使基本上100%之粒子具有小於約30 μm之平均直徑的微粒形式。粒子之平均直徑可藉由雷射光繞射方法使用儀器(例如Malvern Mastersizer 2000及Horiba LA-910)來量測。可採用之典型觸媒包含(但不限於)：雙脲、經封阻咪唑、經取代咪唑或其他經封阻胺(例如胺/環氧化物加合物、胍等)。

單獨或與一或多種觸媒組合之固化劑可以總共約2份至30份/100份環氧樹脂(即環氧化物之總量)之量存在。

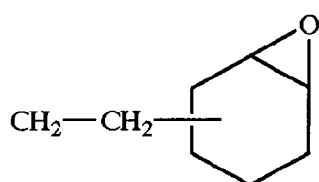
矽烷化合物

基於水之底塗組合物中之矽烷化合物具有可反應或鍵結至欲黏合至金屬表面之材料的矽烷官能基。適宜矽烷化合物包含有機矽烷。⁵

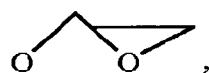
具有可水解基團之有機矽烷較佳。在某些實施例中，有機矽烷具有以下通式：



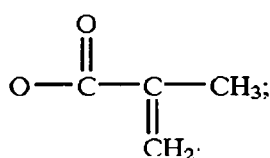
其中n大於或等於0；其中每一X係OH、OCH₃及OCH₂H₅；其中R₁係CH=CH₂、



或CH₂-CH₂-CH₂-Y，其中Y係NH₂、SH、OH、NCO、NH-CO-NH₂、NH-(CH₂)₃NH₂、NH-芳基、



或



且其中每一R₂係烷基、烷氧基、芳基、經取代芳基或R₁。

適宜市售有機矽烷化合物之實例係自OSi Specialties公司，Danbury, Conn購得之彼等，包含(但不限於) A-186、β-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷；A-187、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷；A-189、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷；A-1100、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷；A-1106、胺基烷基聚矽氧溶液；A-1170、雙-(γ-三甲氧基-矽

基丙基)胺；Y-9669、N-苯基- γ -胺基丙基-三甲氧基矽烷；Y-11777、胺基烷基聚矽氧/水溶液；及Y-11870、環氧官能基矽烷溶液。其他適宜市售有機矽烷包含(但不限於) Z-6040、來自Dow Corning, Midland, Mich.之 γ -縮水甘油氧基丙基-三甲氧基矽烷、HS2759、水性環氧官能基矽烷；HS2775、胺基矽烷水溶液；及HS2781、具有胺基及乙烯基之寡聚物矽烷水溶液，其皆係由Huls America公司，N.J出售。另一實例係以商標Z-6040出售之3-縮水甘油氧基丙基甲氧基矽烷。

通常，有機矽烷係以介於約0.01份至15份/100份水、較佳約0.1份至10份/100份水範圍內之量存在於基於水之底塗組合物中。

有機矽烷可呈可添加直接至基於水之底塗組合物中之液體或粉末形式。

腐蝕抑制劑

鉻酸鹽或非鉻酸鹽腐蝕抑制劑可用於本文所揭示之基於水之底塗組合物中，然而，為符合環境、健康及安全法規，非鉻酸鹽化合物較佳。適宜鉻酸鹽腐蝕抑制劑之實例包含鉻酸鋇、鉻酸鋇、鉻酸鋅及鉻酸鈣。非鉻酸鹽腐蝕抑制劑包含含有一或多種選自由以下組成之群之離子之無機化合物： NaVO_3 、 VO_4 、 V_2O_7 、磷酸鹽、膦酸鹽、鉬酸鹽、銻及硼酸鹽。無機、非鉻酸鹽腐蝕抑制劑之實例包含(但不限於)偏鉬酸鹽陰離子，例如偏鉬酸鈉、鉬酸鹽與偏鉬酸鹽之組合或鉬酸鹽、偏鉬酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、銻及硼酸鹽之任一組合。亦適宜者係有機腐蝕抑制劑，包含以化學方式錨定至粒子表面或經囊封且可在腐蝕環境下釋放之彼等。該等可釋放有機腐蝕抑制劑之實例闡述於於2010年9月30日公開之美國專利申請公開案2010/0247922中。可使用不同腐蝕抑制劑之組合。

腐蝕抑制劑之總量可介於基於底塗組合物之總重量1-7 wt.%範圍內。

可選添加劑

基於水之底塗組合物可視情況含有習用染料、顏料、及無機填充劑。該等可選添加劑之總量小於3 wt.%，例如0.1 wt.%至2 wt.%。含有染料或顏料之組合物之益處在於可更容易地藉由視覺方法來評價表面覆蓋。添加呈微粒形式之無機填充劑以控制施加過程之流變及穩定性。適宜無機填充劑包含發煙二氧化矽、黏土粒子及諸如此類。

根據一實施例，基於水之底塗組合物為pH 6-8且含有以下物質之可噴霧分散液：

- (i) 20-60 wt.%之一或多種環氧樹脂；
- (ii) 單獨或與觸媒組合之總共2-30份固化劑/100份環氧樹脂；
- (iii) 有機矽烷，其量為0.1份至10份/100份水；
- (iv) 1-10 wt.%之碳酸丙二酯；
- (v) 1-7 wt.%之至少一種鉻酸鹽或非鉻酸鹽腐蝕抑制劑；
- (vi) 視情況，0.1-2 wt.%呈微粒形式之無機填充劑及/或顏料/染料；
- (vii) 水，以提供10%-25%固體，

其中「wt%」表示基於組合物之總重量之重量百分比。

實例

以下實例顯示與不含碳酸丙二酯之其他底塗調配物相比，使用含有少量碳酸丙二酯之基於水之黏合底塗調配物獲得之性能結果。

實例1

底塗調配物係根據表1中所揭示之調配物來製備。



表1

	調配物1	調配物2
組份	量	量
雙酚A環氧化物(含有55%固體之分散液)	83 gms	83 gms
固體環氧基酚醛樹脂	11 gms	11 gms
基於雙酚A之固體環氧化物(粉末)	14 gm	14 gm
2,2-雙-4-(4-胺基苯氧基)苯基丙烷(BAPP)	10 gms	10 gms
甲苯-2,4-雙(N,N'-二甲基脲)	3 gms	3 gms
葩麗特黃(Palitol Yellow) (顏料)	0.3 gms	0.3 gms
鉻酸鋇(腐蝕抑制劑)	15 gms	15 gms
發煙二氧化矽	2 gms	2 gms
有機矽烷(γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)	總水量之1 wt%	總水量之1 wt%
Mergal K10N (殺生物劑)	組合物之0.1 wt%	組合物之0.1 wt%
碳酸丙二酯	25 gms	
丙二醇		25 gms
去離子(DI)水	以提供20 wt%固體	以提供20 wt%固體

表1中底塗調配物之pH為約6.5。

使用HVLP (高速低壓)槍將每一底塗調配物噴霧至經表面處理之A1-2024合金上，以形成具有0.2密耳厚度之薄膜。表面處理係根據ASTM D 2651來實施，其包含清潔、FPL蝕刻及PAA陽極化。在環境溫度下藉由空氣乾燥所得未經固化之薄膜。為進行比較，藉由相同方法使用不含溶劑之調配物(不含PC之調配物1)形成對照底塗薄膜。

評估底塗薄膜且結果顯示於表2中。

表2

	對照(不含溶劑)	調配物1	調配物2
乾燥薄膜外觀	粉狀	平滑且有黏性	平滑且有黏性
薄膜乾燥時間	通過	通過	未通過
固化前之抗刮擦性	未通過	通過	通過

對於薄膜乾燥時間，「通過」意指薄膜係在環境溫度下在噴霧後小於30分鐘內藉由空氣乾燥，且「未通過」意指其在噴霧後需要太長時間或大於30分鐘來乾燥。

抗刮擦性測試涉及用手摩擦經空氣乾燥、未經固化之薄膜或使用乾燥白布摩擦薄膜表面，以觀察任一薄膜材料是否在摩擦若干次後附接至布。

發現自調配物1形成之經空氣乾燥、未經固化之底塗薄膜之表面平滑並抗刮擦，且顯示於圖1A（底塗表面之照相影像）中。相比之下，經空氣乾燥、未經固化之對照薄膜具有如顯示圖1B中所顯示之粉狀外觀，且未通過抗刮擦性測試。自調配物2形成之未經固化之底塗薄膜在環境溫度下在噴霧後需要太長時間、大於30分鐘來乾燥，且未通過抗刮擦性測試。

實例2

底塗調配物係根據表3、4及5中所揭示之調配物來製備。

表3

	調配物3	調配物4
組份	量	量
雙酚A環氧化物(含有55%固體之於水中之分散液)	133 gms	133 gms
環氧基酚醛樹脂(含有54%固體之分散液)	72 gms	72 gms
基於雙酚A之固體環氧化物(粉末)	9 gms	9 gms



經調配基於胺之固化劑	11 gms	11 gms
2-β-(2'-甲基咪唑基-1'-乙基-4,5-二胺基-s-三吡	4 gms	4 gms
發煙二氧化矽	0.3 gms	0.3 gms
二氰基二醯胺(DICY)	3 gms	3 gms
葩麗特黃(顏料)	1.8 gms	1.8 gms
基於磷酸鋅之腐蝕抑制劑	24 gms	24 gms
有機矽烷(γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)	總水量之1 wt%	總水量之1 wt%
Mergal K10N (殺生物劑)	組合物之0.1 wt%	組合物之0.1 wt%
碳酸丙二酯	20 gms	
丙二醇		20 gms
DI水	以提供25 wt%固體	以提供25 wt%固體

表4

	調配物5	調配物6
組份	量	量
雙酚A環氧化物(含有55%固體之於水中之分散液)	133 gms	133 gms
環氧基酚醛樹脂(含有54%固體之於水中之分散液)	72 gms	72 gms
基於雙酚A之固體環氧化物(粉末)	9 gms	9 gms
經調配基於胺之固化劑	11 gms	11 gms
2-β-(2'-甲基咪唑基-1'-乙基-4,5-二胺基-s-三吡	4 gms	4 gms
發煙二氧化矽	0.3 gms	0.3 gms
二氰基二醯胺(DICY)	3 gms	3 gms
葩麗特黃(顏料)	1.8 gms	1.8 gms
基於磷酸鋅之腐蝕抑制劑	24 gms	24 gms
有機矽烷(γ-縮水甘油氧基丙基三	總水量之1 wt%	總水量之1 wt%

甲氧基矽烷)		
Mergal K10N (殺生物劑)	組合物之0.1 wt%	組合物之0.1 wt%
丙酮	28 gms	
2-丙氧基乙醇		28 gms
DI水	以提供25 wt%固體	以提供25 wt%固體

表5

	調配物7	調配物8
組份	量	量
雙酚A環氧化物(含有55%固體之於水中之分散液)	133 gms	133 gms
環氧基酚醛樹脂(含有54%固體之於水中之分散液)	72 gms	72 gms
基於雙酚A之固體環氧化物(粉末)	9 gms	9 gms
經調配基於胺之固化劑	11 gms	11 gms
2-β-(2'-甲基咪唑基-1'-乙基-4,5-二胺基-s-三吡	4 gms	4 gms
發煙二氧化矽	0.3 gms	0.3 gms
DICY	3 gms	3 gms
葩麗特黃(顏料)	1.8 gms	1.8 gms
基於磷酸鋅之腐蝕抑制劑	24 gms	24 gms
有機矽烷(γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)	總水量之1 wt%	總水量之1 wt%
Mergal K10N (殺生物劑)	組合物之0.1 wt%	組合物之0.1 wt%
丙酮	14 gms	7 gms
2-丙氧基乙醇	14 gms	17 gms
2-丙醇		17 gms
DI水	以提供25 wt%固體	以提供25 wt%固體

使用HVLP槍將每一底塗調配物噴霧至經表面處理之Al-2024合金上以形成具有0.2密耳厚度之薄膜，如實例1中所論述。為進行比較，



藉由噴霧不含任何溶劑之底塗調配物(不含碳酸丙二酯之調配物3)形成對照底塗薄膜。

評估經空氣乾燥、未經固化之底塗薄膜且結果顯示於表6中。底塗調配物之pH亦顯示於表6中。另外，實施單面拉伸剪切測試(ASTM D1002)及浮動滾筒剝離(ASTM D3167)測試來測定底塗薄膜之黏合性能。該等測試係在使用基於環氧化物之可固化黏著劑(來自 Cytec Industries公司之FM 73M)將底塗表面黏合至另一鋁合金(Al 2024T3)板、然後固化後來實施。表6顯示機械測試之結果。

表6

	乾燥薄膜外觀	薄膜乾燥時間	固化前之抗刮擦性	pH	固化後抗溶劑擦拭性	機械測試之不合格模式
對照 (不含溶劑)	粉狀	通過	未通過	9.2	未通過	有時觀察到底塗不合格
調配物3	平滑且有黏性	通過	通過	7.0	通過	內聚失效
調配物4	平滑且有黏性	未通過	通過	9.0	通過	--
調配物5	平滑且有黏性	通過	通過	9.0	未通過	底塗不合格
調配物6	平滑且有黏性	通過	通過	9.0	未通過	底塗不合格
調配物7	平滑且有黏性	通過	通過	9.0	未通過	底塗不合格
調配物8	平滑且有黏性	通過	通過	9.0	未通過	底塗不合格

自調配物3形成之經空氣乾燥、未經固化之底塗薄膜均勻且平

滑，並展現良好的抗刮擦性。圖2顯示自調配物3形成之底塗薄膜之表面。相比之下，未經固化之對照薄膜之外觀呈粉狀且具有較差抗刮擦性。另外，對照調配物(不含碳酸丙二酯)之pH值為約9.2，此歸因於存在水溶性觸媒2-β-(2'-甲基咪唑基-1'-乙基-4,5-二胺基-s-三吡。藉由添加碳酸丙二酯，調配物3之pH可有效地降低至約7，恰好處在期望中性水準上。在此處，碳酸丙二酯不僅起薄膜促進劑作用，且亦起藉由與水溶性觸媒反應使底塗組合物之pH自鹼性達到約7之緩衝劑作用。

儘管調配物4-8能夠藉由噴霧形成平滑薄膜，但該等薄膜無法提供期望黏合性能，此部分歸因於高pH。另外，調配物4需要太長時間來乾燥。已發現，基於水之底塗之中性pH可藉助矽烷偶合劑來優化表面黏著，且通常為基於水之底塗之總體平衡性能所必需。

【符號說明】

無



發明摘要

※ 申請案號： 103131441

※ 申請日： 103/09/11

※IPC 分類： C09D 163/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01)

【發明名稱】

用於增強薄膜形成之水性底塗組合物及其使用方法

AQUEOUS PRIMER COMPOSITION FOR ENHANCED FILM
FORMATION AND METHOD OF USING THE SAME

【中文】

本發明係關於基於水之黏合底塗組合物及在黏著劑黏合之前將該組合物施加至金屬表面上之方法。該黏合底塗組合物係基於水之分散液，其含有水、一或多種環氧樹脂、一或多種固化劑、矽烷化合物、少量碳酸丙二酯(PC)及可選添加劑。該黏合底塗組合物可藉由噴霧形成實質上平滑之薄膜，且同時滿足環境法規並提供高黏合性能。

【英文】

A water-based bonding primer composition and a method of applying the same onto a metallic surface prior to adhesive bonding. The bonding primer composition is a water-based dispersion containing water, one or more epoxy resins, one or more curing agents, a silane compound, a low amount of propylene carbonate (PC), and optional additives. The bonding primer composition can form substantially smooth films by spraying, and at the same time, meet environmental regulations and provide high bonding performance.

申請專利範圍

1. 一種用於在黏著劑黏合之前處理金屬表面之表面處理，其包括：

將基於水之底塗組合物施加至金屬表面上以形成具有平滑、連續表面之可固化底塗薄膜，該基於水之底塗組合物包括：

一或多種環氧樹脂；

至少一種固化劑；

具有至少一個可水解基團之矽烷化合物；

碳酸丙二酯；及

水，

其中該基於水之底塗組合物具有10%至25%之固體含量，且碳酸丙二酯之量基於該底塗組合物之總重量係小於15重量%。

2. 如請求項1之表面處理，其中藉由噴霧施加該基於水之底塗組合物。
3. 如請求項1之表面處理，其中該底塗組合物之pH係介於6至8之範圍內。
4. 如請求項1之表面處理，其中該固化劑為水溶性的，且在不含碳酸丙二酯的情況下，該底塗組合物之pH將升高。
5. 如請求項1之表面處理，其中該底塗薄膜係在環境溫度(21℃至26℃)下空氣乾燥30分鐘或更短時間。
6. 如請求項1之表面處理，其中該基於水之底塗組合物進一步包括腐蝕抑制化合物。
7. 如請求項1之表面處理，其中該金屬表面係鋁或鋁合金基板之表面。
8. 如請求項1之表面處理，其中使該金屬表面經歷陽極化或溶膠-凝

S

膠製程，以在施加該基於水之底塗組合物之前形成金屬氧化物塗層。

9. 一種具有底塗薄膜之金屬表面，其係藉由如請求項1之表面處理來產生。

10. 一種黏合方法，其包括：

(a) 將基於水之底塗組合物施加至金屬基板之表面上以形成具有平滑、連續表面之可固化底塗薄膜，該基於水之底塗組合物包括：

一或多種環氧樹脂；

至少一種固化劑；

具有至少一個可水解基團之矽烷化合物；

碳酸丙二酯；及

水，

其中該基於水之底塗組合物具有10%至25%之固體含量，且碳酸丙二酯之量基於該底塗組合物之總重量係小於15重量%；

(b) 以黏著方式將該金屬基板連接至第二基板，由此使可固化、聚合物黏著劑位於該底塗薄膜與該第二基板之間；

(c) 固化該黏著劑以形成黏合結構。

11. 如請求項10之黏合方法，其中在步驟(a)中藉由噴霧施加該基於水之底塗組合物。

12. 如請求項10之黏合方法，其中該基於水之底塗組合物進一步包括腐蝕抑制化合物。

13. 如請求項10之黏合方法，其中該第二基板係另一金屬基板。

14. 如請求項10之黏合方法，其中該第二基板係由鋁或鋁合金形成。

15. 如請求項10之黏合方法，其中該第二基板係包括樹脂基質及強

化纖維之複合基板。

16. 如請求項15之黏合方法，其中該複合基板在步驟(b)中連接至該金屬基板時係未經固化。
17. 如請求項15之黏合方法，其中該複合基板在步驟(b)中連接至該金屬基板時係經部分或完全固化。
18. 一種基於水之底塗組合物，其具有介於6至8範圍內之pH且可經噴霧，該底塗組合物包括：
 - (i) 20 wt.%至60 wt.%之一或多種環氧樹脂；
 - (ii) 單獨或與一或多種觸媒組合之總共2份至30份固化劑/100份環氧樹脂；
 - (iii) 有機矽烷，其量為0.1份至10份/100份水；
 - (iv) 1 wt.%至10 wt.%之碳酸丙二酯；
 - (v) 1 wt.%至7 wt.%之至少一種鉻酸鹽或非鉻酸鹽腐蝕抑制劑；及
 - (vi) 水，以提供10%至25%固體。
19. 如請求項18之基於水之底塗組合物，其進一步包括0.1 wt.%至2 wt.%之選自以下之添加劑：呈微粒形式之無機填充劑、顏料、染料及其組合。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無