

發明專利說明書 200533721

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94102047

※申請日期：94年01月24日

※IPC分類：C09D 183/16

一、發明名稱：

(中) 供金屬和聚合物表面所用之全氫聚矽氮塗料

(英) Perhydropolysilazane coatings for metal and polymer surfaces

●、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 克萊瑞特國際股份有限公司

(英) CLARIANT INTERNATIONAL LTD.

代表人：(中) 1. 迪特 當沃德 2. 多利 崔文森

(英) 1. DUNNWALD, DIETER 2. TREVISAN, DORLI

地 址：(中) 瑞士木田茲羅梭斯街六十一號

(英) Rothausstrasse 61, 4132 Muttensz 1, Switzerland

國籍：(中英) 瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 史蒂芬 布蘭得

(英) BRAND, STEFAN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 安德魯 迪爾多夫

(英) DIERDORF, ANDREAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 修伯特 利比

(英) LIEBE, HUBERT

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 安卓斯 偉克

(英) WACKER, ANDREAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2004/03/04 ; 102004011212.6 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以全氫聚矽氮為基礎的塗料，其用以產製用於金屬或塑膠表面的易潔淨保護用塗層。此塗料作為輪框（特別是鋁製輪框）之保護用塗料時，具有特別良好的性質。

【先前技術】

近年來，汽車構造越來越常使用鋁輪框。一方面而言，相較於鋼框，較輕質的鋁製輪框有著重量方面的優點並因此能夠節省燃料，但主要觀點在於，因為鋁製輪框提供高質感和優雅外觀，所以，因為美觀因素而使用鋁製輪框。

鋁製輪框的缺點特別在於它們易被腐蝕及易被弄髒。此外，於鋁製輪框光澤表面上的刮痕比鋼框更容易被注意到。因此，製造操作之後所提供的鋁製輪框具有塗層，其通常由鋁的前處理（鍍鉻或無鉻）、底塗、以顏料為基礎的塗層和透明塗層構成。須要此複雜塗層以確保足夠的腐蝕保護性。雖有塗層存在，使用期間內，因為，如，冬天的鹽粒，腐蝕仍引發問題。最後，長時間淤積於鋁製輪框上的煞車塵粒會侵入塗層且無法被移除。此外，使用雪鏈時，鋁製輪框易被刮傷。另一造成刮痕的原因是以磨蝕工具（如：刷或海棉）清理鋁製輪框。也越來越廣泛的是經拋光或亮光機械處理的鋁製輪框，其表面由美觀訴求的光

(2)

澤純鋁表面構成，僅藉薄透明塗層保護，以保留鋁的自然光澤。此類型的框藉透明塗層（必須為肉眼見不到者）施以腐蝕保護，其述於 WO02/088269A1，其使用全氫聚矽氮溶液製造親水性防塵表面。其中的描述包括用於汽車部件（主體和輪胎網圈），建議使用重量分率為 0.3% 至 2% 的全氫聚矽氮溶液。其中的實例 1 使用具有全氫聚矽氮的重量分率僅 0.5% 之高度稀釋溶液，以其於鋼上得到非常薄的塗層，塗層厚度約 0.2 微米。

塗層這樣薄，無法避免塗料表面的刮傷且亦無法確保足夠的腐蝕保護或防止煞車塵粒侵入。此外，薄塗層不足以形成相當均勻的透明塗層及製得真正光滑、易清理的光澤表面。

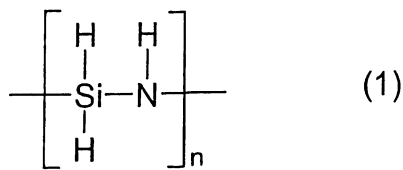
【發明內容】

本發明的目的是要發展出一種塗料，其能夠使得輪框具堅硬、耐刮、易清理塗層，且其保護鋁製輪框，使其不會腐蝕和被煞車塵粒侵入。

令人訝異地，現已發現到，使用全氫聚矽氮溶液，能夠製得夠厚的保護用塗層，其保護輪框，使其不會被腐蝕、刮傷和煞車塵粒侵入並容易清理輪框。

據此，本發明提出一種用於表面（尤其是金屬和聚合物表面）的塗料，包含至少一種式 I 所示全氫聚矽氮

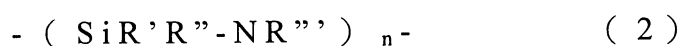
(3)



其中 n 是整數並使得全氫聚矽氮的數均分子量由 150 至 150,000 克 / 莫耳，及溶劑和觸媒和，視情況而使用的，一或多種輔助黏合劑。本發明之塗料尤其適用以在輪框（尤其是鋁製輪框）上製造易清理的保護用塗層。

本發明亦提出前述塗料之用途，此塗料調合物中包含至少一種式 I 所示全氫聚矽氮，除了全氫聚矽氮之外，另包含溶劑和觸媒，包含輔助黏合劑作為額外組份，以進一步提高全氫聚矽氮的變通性，且不損失性質（如：高耐刮性、抗蝕效果和耐刮表面），以於輪框（特別是鋁製輪框）上製得易清理的塗層。經固化的塗層厚度以至少 1 微米為佳，2 至 20 微米較佳，3 至 10 微米更佳，並確保足夠的保護，防止腐蝕、刮傷和輪框上的煞車塵粒侵入，並使得輪框易清理。

此輔助黏合劑可以是式 2 所示有機聚矽氮



其中 R' 、 R'' 和 R''' 可相同或相異且分別是氫或有機基團，但 R' 、 R'' 和 R''' 必須不同時為氫， n 使得有機聚矽氮的數均分子量由 150 至 150,000 克 / 莫耳，

或者是另一極不同類型的黏合劑，如常用以製造塗料者，如：纖維素衍生物（如：纖維素乙醯丁酸酯）、聚酯或經修飾的聚酯、酚系或蜜胺樹脂、丙烯酸酯、環氧化物

(4)

或聚異氰酸酯。

適用於此全氫聚矽氮調合物的溶劑尤其是有機溶劑（其不含水和反應性基團，如：羥基或胺基）。這些溶劑如，脂族或芳族烴、鹵化烴、酯（如：乙酸乙酯或乙酸丁酯）、酮（如：丙酮或丁酮）、醚（如：四氫呋喃或二丁醚）和單-或多伸烷二醇二烷基醚（glyme）或這些溶劑的混合物。全氫聚矽氮調合物的另一可能構份可包含添加劑，其影響，如：調合物黏度、基質潤濕性、膜形成或閃點性質）或有機和無機UV吸收劑。

本發明之塗料含有1至40重量%至少一種式（I）所示全氫聚矽氮，特別是5%至30%，以10%至20重量%為佳，和0.001%至5%（以0.01%至2重量%為佳）觸媒。

適當觸媒是N-雜環狀化合物，如：1-甲基哌嗪、1-甲基哌啶、4,4'-伸丙基二哌啶、4,4'-伸丙基（1-甲基哌啶）、二氮雜二環（2.2.2）辛烷和順-2,6-二甲基哌嗪。

其他適用觸媒是一-、二-和三烷基胺，如：甲胺、二甲胺、三甲胺、苯胺、二苯基胺和三苯基胺、DBU（1,8-二氮雜二環（5.4.0）-7-十一烯）、DBN（1,5-二氮雜二環（4.5.0）-5-壬烯）、1,5,9-三氮雜環十二烷和1,4,7-三氮雜環壬烷。

其他適當觸媒是有機和無機酸，如：醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、順-丁烯二酸、硬脂酸、氫氯酸、硝酸、硫酸、磷酸、氯酸和次磷酸。

其他適當觸媒是飽和和不飽和、脂族或脂環狀C₁-C₂₂

(5)

羧酸和金屬離子（如：Ni、Ti、Pt、Rh、Co、Fe、Ru、Os、Pd、Ir和Al）之其式為 $(RCOO)_nM$ 的有機羧酸鹽；n是金屬離子的電荷數。

其他適當觸媒是金屬離子（如：Ni、Pt、Pd、Al和Rh）的乙醯基丙酮錯合物。

其他適當觸媒是顆粒尺寸由20至500奈米的金屬粉末（如：Au、Ag、Pd或Ni）。

其他適當觸媒是過氧化物（如：過氧化氫）、金屬氮化物和有機金屬化合物（如：二茂鐵和二茂鈳）。

全氫聚矽氮調合物之塗覆可藉表面塗佈中常用的方法進行。方法可為，如，噴霧、浸泡或流動塗佈。之後可以是熱處理，以加速塗層之固化。視所用全氫聚矽氮調合物和觸媒而定，甚至於室溫固化，但可藉加熱加速。施用塗料之前，可以先施用底塗，以便於，例如，改善黏著性。

因此，本發明另提出於輪框上製備保護性塗層之方法，藉適當方法（如：噴霧或浸泡），含或不含輔助黏合劑的聚矽氮溶液被施用在輪上，之後固化。

經固化塗層厚度至少1微米，以2至20微米為佳，3至10微米更佳，並確保表面之防止腐蝕或刮傷的卓越保護性。經此方式塗覆的輪框可防止煞車塵粒侵入且較容易清理。

本發明之塗料亦可施用於已經塗覆的表面（如：已施以透明塗料的輪框），以提供輪框防止刮傷、腐蝕或煞車塵粒侵入的額外保護。此外，施用塗料之後，相較於透明

(6)

塗層，光澤更為提高。

另一可能性是無透明塗層及將塗料直接施用於顏料底塗上，此省略了一個塗覆步驟。

以未經預塗的材料（如：經拋光或機械亮光處理的鋁製輪框）為例，全氫聚矽氮溶液可以作為單一保護用塗料，代替一般使用的透明塗料。

因此，可以較少的材料消耗和較低的溶劑散逸，製得保護用塗層（其厚度比慣用塗層低得多），其性質優於慣用塗層。

因為全氫聚矽氮的高反應性，此塗層基本上於室溫或甚至低於室溫固化，但可藉提高溫度而加速固化。此塗層的固化溫度以10至200℃為佳，尤其是25至160℃，80至150℃更佳。最高可能固化溫度基本上視施以塗料的底質而定。以金屬（如：鋁）為例，可能使用相當高溫，180至200℃或以上。若塗料施用於已存在的塗層（底塗或透明塗料）上，建議於較低溫度操作，使得位於下方的塗層不會軟化，以於25至160℃為佳，80至150℃較佳。

塗層之固化亦可藉環境濕氣進行。相當高濕度時，固化更為迅速，此可能為較有利者；反之，於低濕度環境（如：乾燥箱）中，固化較緩慢且均勻。因此，本發明之塗層之固化可於0至100%進行。

以全氫聚矽氮調合物塗覆之後，可施以後處理，此後處理適應塗層的表面能量。以此方式，能夠製得親水或疏水表面，此將影響變髒的趨勢。

【實施方式】**實例**

所用全氫聚矽氮是 Clariant Japan K.K. 的產品。全氫聚矽氮的平均分子量約 2000 克 / 莫耳。NP110-20 是全氫聚矽氮於二甲苯中之 20% 溶液，其含有 4,4'-伸丙基雙（1-甲基哌啶）作為觸媒。NL120A-20 是全氫聚矽氮於二丁基醚中之 20% 溶液，其含有丙酸鈹作為觸媒。下文的實例中，份數和 % 係以重量計。鋁製輪框是標準市售鋁製輪框（如：可於汽車雜貨市場購得者）或者是自完整輪框切割所得的這些輪框組件或者是包括適當材料的金屬試驗板。塗覆係藉由使用標準噴槍而噴霧或藉浸於標準市售浸泡設備中而浸泡而實施。

實例 1（藉噴霧而塗覆鋁製輪框）

標準市售鋁製輪框（如：可於汽車雜貨市場購得者）以包括 97 份 20% 全氫聚矽氮溶液 NP110-20（Clariant Japan）、2.4 份 Tego Protect 5001（Tego Chemie）、0.5 份 Byk 411 和 0.1 份 Byk 333（Byk-Chemie）的溶液噴霧而塗覆。之後使輪框於空氣中靜置約 10 分鐘以蒸發，及之後於 80℃ 乾燥 60 分鐘。結果在表面上得到清澈、透明和無裂紋的塗層。相較於未經塗覆的輪框，經塗覆的輪框的光澤提高 5 個光澤單位。

(8)

實例 2 (具底塗和透明塗層之經塗覆的金屬板藉浸泡而塗覆)

已有標準市售顏料底塗和透明塗層之經塗覆的鋁板浸於內有 97 份 20% 全氫聚矽氮溶液 NL100-20 (Clariant Japan) 、 2.4 份 Tego Protect 5001 (Tego Chemie) 、 0.5 份 Byk 411 和 0.1 份 Byk 333 (Byk-Chemie) 的浸泡設備中並以 120 公分 / 分鐘速率移出。之後，此板置於空氣中約 10 分鐘以蒸發，之後於 80℃ 乾燥箱中 60 分鐘。此得到清澈、透明且無裂紋的塗層。

實例 3 (經拋光的鋁板藉噴霧而塗覆)

經拋光的鋁板以 20% 全氫聚矽氮溶液 NL110A-20 (Clariant Japan) 噴霧而塗覆。之後，此板置於空氣中約 10 分鐘以蒸發，之後於 130℃ 乾燥箱中 60 分鐘。此得到清澈、透明且無裂紋的塗層。

實例 4 (經拋光的鋁板藉浸泡而塗覆)

經拋光的鋁板藉噴霧而塗覆浸於內有 20% 全氫聚矽氮溶液 NL110A-20 (Clariant Japan) 的浸泡設備中並以 120 公分 / 分鐘速率移出。之後，此板置於空氣中約 10 分鐘以蒸發，之後於 180℃ 乾燥箱中 60 分鐘。此得到清澈、透明且無裂紋的塗層。

實例 5 (經拋光的鋁板藉噴霧而塗覆)

(9)

經拋光的鋁板以包括100份20%全氫聚矽氮溶液NP110A-20 (Clariant Japan) 和3.5份聚甲基聚矽氮的溶液噴霧而塗覆。之後，此板置於空氣中約10分鐘以蒸發，之後於130℃乾燥箱中60分鐘。此得到清澈、透明且無裂紋的塗層。

實例6 (腐蝕試驗)

未經處理的AlMgSi 0.5合金鋁板經20%全氫聚矽氮溶液NP110A-20 (Clariant Japan) 噴霧而塗覆。之後，此板置於空氣中約10分鐘以蒸發，之後於130℃乾燥箱中60分鐘。此得到清澈、透明且無裂紋的塗層。此以方式得到的數個金屬板進行鹽噴霧試驗 (根據ISO7253) 和凝結水試驗 (根據ISO6270)。

經過1000小時之後，鹽噴霧試驗和凝結水試驗皆未造成任何腐蝕，未經塗覆的對照組被嚴重腐蝕。

實例7 (塵粒排斥效果)

實例1之經塗覆的鋁製輪框置於標準市售汽車的輪軸上。於另外一側，相同類型的輪框上未施以本發明之塗料。之後，汽車於日常情況下駕駛數百公里。此期間內，於固定間隔時間檢視輪框的弄髒趨勢。此檢視期間內，發現經塗覆的輪框比未經塗覆的輪框來得乾淨。試圖潔淨輪框時，以紙布或以水注便可簡單地清除經塗覆輪框上的髒污，但此不適用於未經塗覆的輪框。煞車塵粒未侵入經塗

(10)

覆的輪框，而在未經塗覆的輪框上，觀察到黑色斑點，即使不是無法藉潔淨而去除，也很難被去除。

實例 8（耐刮性之測定）

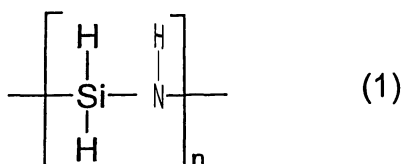
藉由使用 00-級鋼絨以 3N 力量多重載重（五次往復摩擦）而測定耐刮性。根據下列標準，以肉眼評估耐刮性：極佳（無刮痕）、良好（極少刮痕）、滿意（明顯刮痕）、足夠（嚴重刮痕）和不足（非常嚴重刮痕）。

實例	耐刮性
1	極佳
2	良好
3	極佳
4	極佳
5	極佳
對照（未經塗覆的輪框）	足夠

五、中文發明摘要

發明之名稱：供金屬和聚合物表面所用之全氫聚矽氮塗料

一種用於表面之塗料，包含至少一種式1所示全氫聚矽氮



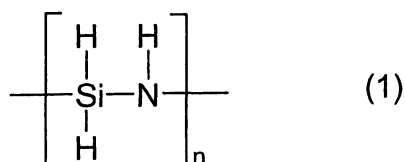
其中 n 是整數並使得全氫聚矽氮的數均分子量由 150 至 150,000 克/莫耳，及溶劑和觸媒和，視情況而使用的，一種或多種輔助黏合劑。經固化的塗層厚度至少 1 微米，以 2 至 20 微米為佳。其特別適合作為輪框（尤其是鋁製輪框）的保護性塗料。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Perhydropolysilazane coatings for metal and polymer surfaces

A coating for surfaces, comprising at least one perhydropolysilazane of the formula 1



where n is an integer and is such that the perhydropolysilazane has a number-average molecular weight of from 150 to 150 000 g/mol, a solvent and a catalyst and, if desired, one or more cobinders.

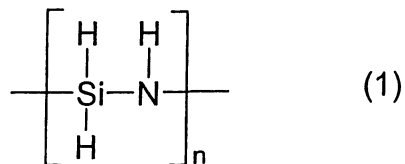
The cured coating has a thickness of at least 1 micrometer, more preferably 2 to 20 micrometers.

It is particularly suitable as a protective coating for wheel rims, particularly for aluminum rims.

(1)

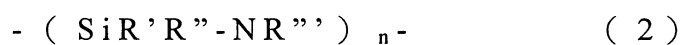
十、申請專利範圍

1. 一種用於表面之塗料，包含至少一種式1所示全氫聚矽氮



其中 n 是整數並使得全氫聚矽氮的數均分子量為 150 至 150,000 克 / 莫耳，溶劑和觸媒，以及視情況而使用的一或多種輔助黏合劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塗料，其中至少一種輔助黏合劑是式 2 所示有機聚矽氮



其中 R'、R'' 和 R''' 可相同或相異且分別是氫或未經取代或經取代的有機基團，但 R'、R'' 和 R''' 必須不能同時為氫，且其中 n 使得有機聚矽氮的數均分子量為 150 至 150,000 克 / 莫耳，但以全氫聚矽氮計，有機聚矽氮的質量分率至少為 1% 且不超過 100%，以 10% 至 70% 為佳，15% 至 50% 更佳。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗料，其中該塗料包含輔助黏合劑（如：慣用以製造塗料者），但以全氫聚矽氮計，輔助黏合劑的質量分率至少為 1% 且不超過 100%。以 10% 至 70% 為佳，20% 至 50% 更佳。

4. 如申請專利範圍第 3 項之塗料，其中輔助黏合劑是纖維素衍生物、聚酯或經修飾的聚酯、酚系或蜜胺樹脂、

(2)

丙烯酸酯、環氧化物或聚異氰酸酯。

5. 如申請專利範圍第1或2項之塗料，其中該塗料含有1至40重量%之式(1)所示全氫聚矽氮，以5至30重量%為佳，10至20重量%更佳。

6. 如申請專利範圍第1或2項之塗料，其中該塗料含有0.001至5重量%的觸媒。

7. 如申請專利範圍第6項之塗料，其中觸媒是N-雜環狀化合物、一-、二-或三烷基胺、有機或無機酸、過氧化物、金屬羧酸鹽、乙醯基丙酮酸錯合物或金屬粉末或有機金屬化合物。

8. 一種申請專利範圍第1至7項中至少一項塗料之用途，其係作為供表面所用之保護性塗層。

9. 如申請專利範圍第8項之用途，其中該表面是金屬或聚合物表面。

10. 如申請專利範圍第8或9項之用途，其中經固化的塗層厚度至少1微米，以2至20微米為佳，3至10微米更佳。

11. 如申請專利範圍第8或9項之用途，其中該保護性塗層係於輪框（尤其是鋁製輪框）上。

12. 一種於金屬或塑膠表面上，經過塗覆之後，製造保護性塗層之方法，包含將申請專利範圍第1至7項中至少一項之塗料施加於該表面上，以及之後於溫度10至200℃（以25至160℃為佳，80至150℃更佳）使其固化。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第()圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

