

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96112563

※申請日期： 96.4.10

※IPC 分類：C08K 75/04, (2006.01)

75/14, (2006.01)

697 175/04, (2006.01)

11/06, (2006.01)

5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

黏著促進組合物及促進塗層與基板間之黏著性的方法

ADHESION-PROMOTING COMPOSITIONS AND METHODS OF
PROMOTING ADHESION BETWEEN A COATING AND A
SUBSTRATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商片片堅俄亥俄州工業公司
PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

代表人：(中文/英文)

莉塔 柏格斯卓
BERGSTROM, RITA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州克利夫蘭市西143大道街3800號
3800 WEST 143 STREET CLEVELAND STATE OF OHIO 44111, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱利帕 G 雷古納桑
RAGUNATHAN, KALIAPPA G.
2. 羅伯特 E 珍尼斯
JENNINGS, ROBERT E.
3. 布魯斯 A 康尼里
CONNELLY, BRUCE A.
4. 狄柏奇 E 海伊斯
HAYES, DEBORAH E.
5. 胡勝葵
HU, SHENGKUI
6. 魯曼 F. 威利特
WILT, TRUMAN F.
7. 羅諾德 R 安柏斯
AMBROSE, RONALD R.

國 籍：(中文/英文)

- | | |
|------------|--------|
| 1. 印度 | INDIA |
| 2. 美國 | U.S.A. |
| 3. 美國 | U.S.A. |
| 4. 美國 | U.S.A. |
| 5. 中華人民共和國 | P.R.C. |
| 6. 美國 | U.S.A. |
| 7. 美國 | U.S.A. |

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年04月10日；11/401,146

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含聚合物(包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺)與化合物(包含氯菌酸基)之反應產物的組合物，且係關於使用其改良塗層對基板之黏著性的方法。

【先前技術】

可難以配製可充分黏著至如金屬及塑膠之各種基板之塗層組合物，尤其當此等基板具有現存塗層時。在某些情況下可塗覆底塗劑至某些基板來提高塗層對該基板之黏著性，但在多種基板上單個底塗劑通常無效。

在汽車塗層領域中，可塗覆轉化塗層至基板來改良塗層組合物黏著至基板之能力。作為超薄塗層沈積且與基板反應之轉化塗層分成兩類。第一且最常見之類型為強無機酸之水溶液，其藉由以稱作"蝕刻"之過程與金屬基板發生化學反應來增強黏著性。第二類型轉化塗層為有機溶劑分散液。為達成最優效能，此類型轉化塗層通常含有諸如鉻酸鋁之重金屬顏料。

在其他領域中，可塗覆塗層至可撓性基板。往往存在與塗層對此類型基板之黏著性相關的問題，尤其對於彼等自熱塑性及熱固性聚合材料製成之基板。在塗覆後，該等塗層可由於時間、化學曝露、機械應力及其類似原因而剝落、破裂及/或否則自基板移除。

因此需要促進塗層組合物對基板之黏著性的組合物。

【發明內容】

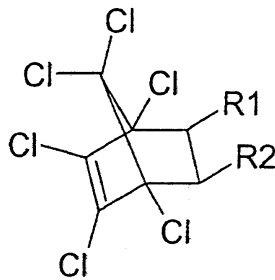
本發明係針對黏著促進組合物，其包含聚合物與化合物之反應產物，其中該聚合物包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺，該化合物包含氯菌酸基，且其中該多元醇包含環氧基多元醇、丙烯酸多元醇、聚胺酯多元醇、聚丁二烯多元醇及/或聚醚多醇。

此外，本發明係針對藉由將本發明之黏著促進組合物塗覆至基板來改良塗層與基板間之黏著性的方法。

【實施方式】

如本文所使用，除非特別指出，否則諸如彼等表示值、範圍、數量或百分比之所有數值可讀作如同其前置有字眼"約"，即便該術語未明確出現。所引用之任何數值範圍意欲包括其中所涵蓋之所有子範圍。複數包含單數，且反之亦然。舉例而言，當本文引用"一"氯菌酸基、"一"多元醇、"一"聚異氰酸酯及"一"聚胺時，本發明之實施中可使用一或多種此等組份。同時，如本文所使用，術語"聚合物"意指預聚物、寡聚物以及均聚物及共聚物兩者；前綴"聚(poly)"意指兩個或兩個以上。

本發明大體而言係針對可用於促進塗層與基板間及/或塗層間之黏著性的組合物。本發明之黏著促進組合物(本文中有时稱作"黏著促進劑"、"黏著促進組合物"及其類似術語)包含聚合物與化合物(包含氯菌酸基)之反應產物(本文中有时稱作"反應產物")。如本文所使用之術語"聚合物"係指包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺之化合物群。氯菌酸基意指具有下式之化合物：



其中R₁及/R₂在與多元醇反應時可形成酯鍵，及/或在與聚異氰酸酯及/或聚胺反應時可形成醯胺鍵。R₁及R₂一起可為環狀部分。具有氯菌酸基之合適化合物包括(舉例而言)氯菌酸及/或酐、氯化多環二羧酸及酐及其類似物。

用於本發明中之合適多元醇包括丙烯酸多元醇、聚胺酯多元醇、聚醚多醇、聚丁二烯多元醇及/或前述任意者之混合物。在一實施例中，多元醇為丙烯酸多元醇。在另一實施例中，丙烯酸多元醇所具有之羥基數可在6至1000之範圍內。在另一實施例中，羥基數可在10至280之範圍內。在又一實施例中，羥基數可在25至140之範圍內。如本文所使用，"羥基數"定義為相當於一公克固態樹脂中羥基含量之氫氧化鉀之毫克數(mg KOH/g)。

用於本發明中之一合適丙烯酸多元醇可自(甲基)丙烯酸之羥基烷基酯及一或多種其他可聚合烯系不飽和單體(諸如(甲基)丙烯酸之烷基酯，包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸丁酯及丙烯酸2-乙基己酯)及乙烯基芳族化合物(諸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯)製備。如本文所使用，"(甲基)丙烯酸酯"及其類似術語意欲包括丙烯酸酯及甲基

丙烯酸酯兩者。

在本發明之一實施例中，多元醇可衍生自烯系不飽和單體。舉例而言，此等單體可包括羥基官能性乙烯基或丙烯酸單體。羥基官能性乙烯基單體之一實例係乙烯醇。羥基官能性丙烯酸單體之合適實例包括(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、羥基己內酯(甲基)丙烯酸酯單體(如可購自Dow Chemical之TONE M100及TONE M201)及羥基聚烷氧基單體(可購自Cognis公司並以名稱BISOMER出售)。其他羥基官能性丙烯酸單體可包含(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與單羧酸之反應產物(單羧酸之實例包括柯赫酸)及(甲基)丙烯酸與單環氧化合物之反應產物，單環氧化合物諸如支鏈羧酸之單縮水甘油酯，其以名稱CARDURA E10出售且可購自Shell Chemical。

在多項專利及公開案中可發現以上所示合適多元醇之實例。舉例而言，在美國專利第6,316,119號第二行第51至61列揭示有合適羥基官能性(甲基)丙烯酸多元醇。在美國專利第4,913,972號第17行第38至61列揭示有衍生自環氧基多元醇之合適羥基官能性多元醇。美國專利第4,913,972號第17行第62列至第18行第4列中揭示有合適聚胺酯多元醇。以上所引用之部分以引用之方式併入本文中。合適的聚丁二烯多元醇為由Sartomer Company出售之市售poly BD，及可購自Mitsubishi Chemical Corporation之POLYTAIL H樹脂。

舉例而言，用於本發明中之合適聚異氰酸酯之實例包括

芳族二異氰酸酯，諸如4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及甲苯二異氰酸酯。舉例而言，合適脂族二異氰酸酯包括直鏈脂族二異氰酸酯，諸如1,6-伸己基二異氰酸酯。此外，可採用環脂族二異氰酸酯，且(例如)包括異佛爾酮二異氰酸酯及4,4'-亞甲基-雙-(環己基異氰酸酯)。舉例而言，適用於本發明之其他聚異氰酸酯包括1,2,4-苯三異氰酸酯及聚亞甲基聚苯基異氰酸酯。由過量異氰酸酯與多元醇反應製備之異氰酸酯官能性聚胺酯及/或由過量異氰酸酯與聚胺或其混合物反應製備之聚脲亦可用於本發明中。

用於本發明中之合適聚胺之實例包括自(甲基)丙烯酸之胺基烷基酯(諸如甲基丙烯酸第三丁胺基乙酯及/或間異丙烯基- α,α -二甲基苄胺)及一或多個其他可聚合烯系不飽和單體(諸如(甲基)丙烯酸烷基酯，包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及丙烯酸2-乙基己酯)及乙烯基芳族化合物(諸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯)製備的丙烯酸聚胺聚合物。亦可採用聚氧烷基胺。合適聚氧烷基胺之實例可以商標名稱JEFFAMINE購自Huntsman Corporation。

在一實施例中，本發明之黏著促進劑可包含丙烯酸多元醇與包含氯菌酸基之化合物的反應產物。在此實施例中，藉由首先使包含氯菌酸基之單體(舉例而言，諸如氯菌酸酐及/或氯菌酸)與乙烯基單體及/或丙烯酸羥基單體(舉例而言，諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯)反應以產生包含氯菌酸基之乙烯基單體及/或丙烯酸羥基單體，且接著以包含氯菌

酸基之乙烯基單體及/或丙烯酸羥基單體形成丙烯酸聚合物來合成反應產物。

亦涵蓋在本發明之某些實施例中黏著促進劑可包括包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺多元醇之各種混合物及包含氯菌酸基之化合物之各種混合物的反應產物。

應瞭解，本發明之反應產物不同於為用於UV固化應用而形成之反應產物。

以反應產物總重量計，本發明之反應產物可具有之5%至47%之理論氯含量。在某些實施例中，以反應產物總重量計，氯含量範圍可為8%至35%。在又其他實施例中，以反應產物總重量計，氯含量範圍可為10%至25%。

根據本發明之反應產物可具有0至135之酸值。在某些實施例中，酸值範圍可為0至100。在又其他實施例中，酸值範圍可為0至65。如本文所使用，術語"酸值"定義為中和一公克固態樹脂中之酸基所需氫氧化鉀之毫克數(mg KOH/g)。

在一實施例中，氯菌酸基與羥基反應完成後，可能殘留過量羥基。在另一實施例中，氯菌酸基與羥基反應完成後，可能殘留過量酸基。在又一實施例中，氯菌酸基與羥基反應完成後，既無過量羥基亦無過量酸基殘留。在殘留過量游離酸基之實施例中，此等酸基可部分或完全與另一反應基反應。舉例而言，合適的反應基包括環氧樹脂化合物、胺及含羥基化合物。

在一實施例中，根據本發明之黏著促進組合物可進一步

包含氯化聚烯烴。用於本發明中之氯化聚烯烴包括彼等經酐(諸如順丁烯二酸酐)改質者。在一實施例中，藉由首先將如本文所使用之聚合物附著至氯化聚烯烴(藉由在氯化聚烯烴存在下使單體聚合，以產生聚合物/氯化聚烯烴產物)，且接著使包含氯菌酸基之化合物與聚合物/氯化聚烯烴產物反應，可將反應產物附著至氯化聚烯烴。在另一實施例中，丙烯酸多元醇與氯化聚烯烴反應產生丙烯酸多元醇/氯化聚烯烴產物，該產物接著與包含氯菌酸基之化合物(諸如氯菌酸及/或氯菌酸酐)反應。在一些實施例中，以包含反應產物及氯化聚烯烴之分子之總重量計，氯化聚烯烴以範圍自5%至百60%之量存在。在其他實施例中，以包含反應產物及氯化聚烯烴之分子之總重量計，氯化聚烯烴以範圍自15%至40%之量存在。

在本發明之另一實施例中，藉由將氯化聚烯烴與反應產物摻合或混合，可將氯化聚烯烴併入黏著促進組合物中。在一些實施例中，以黏著促進組合物之總重量計，黏著促進組合物中氯化聚烯烴以範圍自5%至95%之量存在。在某些實施例中，以黏著促進組合物之總重量計，組合物中氯化聚烯烴以40%至60%存在。在其他實施例中，以黏著促進組合物之總重量計，組合物中氯化聚烯烴以40%至50%存在。

以組合物之總重量計，可使得本發明之黏著促進組合物具有1%至75%之固體含量。在一些實施例中，可製備具有"低固體"含量之根據本發明之黏著促進劑。在該實施例

中，以黏著促進組合物之總重量計，黏著促進組合物可具有範圍自1%至20%之固體含量。在另一實施例中，以組合物之總重量計，固體含量為1%至10%，且在其他實施例中，以組合物之總重量計，固體含量為3%至7%。

本發明之黏著促進組合物可進一步包含溶劑。用於本組合物中之合適溶劑包括水及/或有機溶劑，諸如芳族石油餾出物，如甲苯、二甲苯及芳族摻合物；脂族溶劑，如環己烷及石腦油；酮類，如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及甲基戊基酮；醇類，如乙醇、丙醇及雙丙酮醇；乙二醇及二乙二醇之單烷基醚及二烷基醚，如乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙醚醋酸酯、二乙二醇單丁醚及二乙二醇二乙醚；乙酸酯，諸如乙酸正丁酯及1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯；甲基苯；2-丁酮；及其混合物。

本發明之黏著促進組合物亦可包括著色劑。如本文所使用，術語"著色劑"意謂向組合物賦予色彩及/或其他不透明度及/或其他視覺效應之任何物質。著色劑可以任何形式(諸如離散顆粒、分散液、溶液及/或薄片)添加至黏著促進組合物中。在本發明之黏著促進組合物中可使用單個著色劑或兩種或兩種以上著色劑之混合物。

實例著色劑包括顏料、染料及色劑，諸如用於染色工業中及/或Dry Color Manufacturers Association (DCMA)中所列出之彼等著色劑以及特殊效應組合物。舉例而言，著色劑可包括細粉狀固體粉末，其不可溶但在使用條件下可潤濕。著色劑可為有機或無機的，且可為聚結或非聚結的。

經由使用諸如丙烯酸研磨媒劑(其用途為熟習此項技術者所熟知)之研磨媒劑可將著色劑併入至黏著促進組合物中。

實例顏料/顏料組合物包括但不限於吡啶二噁嗪粗製顏料、偶氮、單偶氮、雙偶氮、萘酚AS、鹽類型(色澱)、苯并咪唑酮、羥基化合物(condensation)、金屬錯合物、異吲哚啉酮、異吲哚啉及多環酞菁、喹吖啶酮、茈、吡瑞酮、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、蔥醌、靛蔥醌、蔥噻啶、黃蔥酮、皮蔥酮、蔥嵌蔥醌、二噁嗪、三芳基碳、喹啉酮顏料、二酮基吡咯并吡咯紅("DPPBO紅")、二氧化鈦、碳黑及其混合物。術語"顏料"及"有色填充劑"可交互使用。

實例染料包括但不限於基於溶劑及/或水之染料，諸如酞綠或藍、氧化鐵、鈇酸鈹、蔥醌、茈、鋁及喹吖啶酮。

實例色劑包括但不限於分散於基於水或水易混合載劑中之顏料，諸如可購自Degussa, Inc.之AQUA-CHEM 896、可購自Eastman Chemical, Inc.之Accurate Dispersions部門市售之CHARISMA COLORANTS及MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

如上所說明，著色劑可為分散液之形式，分散液包括但不限於奈米粒子分散液。奈米粒子分散液可包括一或多種產生所需可見色彩及/或不透明度及/或視覺效應之高度分散奈米粒子著色劑及/或著色劑粒子。奈米粒子分散液可包括諸如粒度小於150 nm(諸如小於70 nm或小於30 nm)之顏料或染料的著色劑。可藉由碾磨儲備有機或無機顏料與

粒度小於0.5 mm之研磨媒體而產生奈米粒子。實例奈米粒子分散液及其製造方法可見於美國專利第6,875,800 B2號中，其以引用之方式併入本文中。亦可經由結晶、沉澱、氣相縮合及化學損耗(亦即部分溶解)產生奈米粒子分散液。為將黏著促進組合物內奈米粒子之再聚結降至最低，可使用經樹脂塗佈之奈米粒子分散液。如本文所使用，"經樹脂塗佈之奈米粒子分散液"係指分散有離散"複合微粒"的連續相，該等微粒包含奈米粒子及奈米粒子上之樹脂塗層。實例經樹脂塗佈之奈米粒子分散液及其製造方法可見於申請於2004年6月24日之美國申請案第10/876,315號(其以引用之方式併入本文中)及申請於2004年6月24日之美國申請案第10/876,031號(其亦以引用之方式併入本文中)中。

可用於本發明之黏著促進組合物中之實例特殊效應組合物包括顏料及/或產生一種或多種諸如反射、珠光、金屬光澤、磷光、螢光、光致變色、光敏、熱色、測角色及/或色變之外觀效應的組合物。額外之特殊效應組合物可提供其他可感知性質，諸如不透明度或紋理。在一非限制性實施例中，特殊效應組合物可產生色移，使得當在不同角度觀視塗層時塗層色彩改變。實例色彩效應組合物可見於美國專利第6,894,086 B2號中，其以引用之方式併入本文中。額外之色彩效應組合物可包括經透明塗佈之雲母及/或合成雲母、經塗佈之二氧化矽、經塗佈之氧化鋁、透明液晶顏料、液晶塗層及/或任何其中干涉起因於材料內之

折射率不同而非因為材料表面與空氣之間折射率不同的組合物。

在某些非限制性實施例中，當曝露至一或多個光源時可逆地改變其色彩之光敏組合物及/或光致變色組合物可用於本發明之組合物中。可經由曝露至指定波長來激活光致變色及/或光敏組合物。當組合物處於激發態時，分子機構改變且經改變之結構展示不同於該組合物之原始色彩之新色彩。當停止曝露至輻射時，光致變色及/或光敏組合物可返回至休眠狀態，其中組合物返回至原始色彩。在一非限制性實施例中，光致變色及/或光敏組合物可為在非激發態中為無色的且在激發態中顯示色彩。完全色彩改變可在數毫秒至若干分鐘內出現，諸如自20秒至60秒。實例光致變色及/或光敏組合物包括光致變色染料。

在一非限制性實施例中，光敏組合物及/或光致變色組合物可(諸如經由共價鍵結)與聚合物及/或可聚合組份之聚合材料相連及/或至少部分鍵結。與光敏組合物可遷移出塗層並結晶入基板中之某些塗層組合物相比，根據本發明之一非限制性實施例與聚合物及/或可聚合組份相連及/或至少部分鍵結的光敏組合物及/或光致變色組合物具有向塗層外之最小遷移。實例光敏組合物及/或光致變色組合物及其製造方法可見於申請於2004年7月16日之美國申請案第10/892,919號中，且其以引用之方式併入本文中。

大體而言，著色劑可以足以賦予所需視覺及/或色彩效應之任何量存在於塗層組合物中。若使用，則著色劑可佔

本組合物之1重量%至65重量%，諸如自3重量%至40重量%或5重量%至35重量%，其中重量百分比係以組合物之總重量計。

視情況，本發明之黏著促進組合物可包括其他塗層添加劑，諸如流變劑、填充劑、反應性稀釋劑、交聯劑、其他薄膜形成樹脂、增塑劑及其類似物。在一些實施例中，本發明之黏著促進組合物大體或完全不含含矽烷化合物。如本文所使用，術語"大體不含"意謂即使所述材料存在於組合物中，其作為伴隨雜質存在。換言之，該材料不影響組合物之性質。如本文所使用，術語"完全不含"意謂組合物中完全不存在該材料。

本發明亦係針對用於改良基板與塗層間之黏著性的方法，其包含塗覆上述黏著促進組合物中之任一者至基板。塗層可為隨後添加之任何塗層，用作裝飾、保護及/或功能目的，諸如彼等以下所述者。本發明之方法對於促進以下各物上之黏著性尤其有效：EVA(乙基乙烯基乙酸酯)發泡體；聚胺酯；玻璃纖維強化塑膠；包括熟習此項技術者所熟知之熱塑性及/或熱固性材料之塑膠(且如下所述)；及/或金屬。應瞭解此等基板中之多者為可撓性基板。如本文所使用，"可撓性基板"及其類似術語係指可經受機械應力(諸如彎曲或拉伸及其類似應力)而無明顯不可逆之變化的基板。在某些實施例中，可撓性基板為可壓縮基板。"可壓縮基板"及其類似術語係指能夠經受壓縮變形且在壓縮變形停止後返回至大體相同之形狀的基板。術語"壓縮

變形"意謂在至少一方向上至少暫時減小基板之體積的機械應力。"EVA發泡體"可包含開放氣室式發泡體及/或封閉氣室式發泡體。"開放氣室式發泡體"意謂發泡體包含複數個互連空氣腔室；"封閉氣室式發泡體"意謂發泡體包含離散封閉氣孔。EVA發泡體可包括平坦薄片或平板或模製EVA發泡體，諸如鞋底夾層。不同類型EVA發泡體可具有不同類型表面孔隙率。模製EVA可包含一緻密表面或"皮膚"，而平坦薄片或平板可展現多孔表面。根據本發明之聚胺酯基板包括基於芳族、脂族及混合型(混合型實例為聚矽氧聚醚或聚酯胺基甲酸酯及聚矽氧碳酸酯胺基甲酸酯)聚酯或聚醚之熱塑性胺基甲酸酯。"塑膠"意謂常用熱塑性或熱固性合成材料中之任一者，包括熱塑性烯烴("TPO")(諸如聚乙烯及聚丙烯及其摻合物)，熱塑性胺基甲酸酯、聚碳酸酯、薄片成形化合物、反應射出成形化合物、基於丙烯腈之材料、耐綸及其類似物。一特定塑膠為包含聚丙烯及EPDM(乙烯丙烯二烯單體)的TPO。"金屬"包括所有諸如鋼、鍍鋅鋼、冷軋鋼、Mg、Al、Ti及其類似物的金屬。

使用黏著促進組合物可塗佈基板之全部或部分，可經由此項技術中已知之任何方式進行塗覆。合適塗覆技術之實例包括但不限於刷塗、擦塗、噴塗、浸漬或淋塗。可以任何量使用黏著促進劑來在基板與所塗覆之任何額外塗層間產生改良黏著性。

視使用者需求及所涉及特定基板而定，在塗覆黏著促進

組合物之前，基板可經預處理。舉例而言，該預處理可包括電漿處理、火焰處理、砂磨、UV輻射及/或諸如溶劑清洗之化學清洗。

黏著促進塗層組合物可塗覆至本文所述基板，且可塗覆至一至少部分塗佈有預存在塗層之基板或可塗覆於多層塗層系統之連續層之間。

在塗覆黏著促進組合物之後，其可經固化，諸如藉由於室溫下閃蒸且然後視情況烘焙。舉例而言，在某些實施例中，烘焙操作可在範圍自100°F至120°F之溫度下執行，持續5至25分鐘。在其他實施例中，固化溫度可顯著更高。實施此項技術者完全能夠確定合適固化條件，尤其考慮黏著促進劑所塗覆之基板。黏著促進劑之乾燥薄膜厚度範圍可自0.01密耳至1.0密耳，且通常自0.1密耳至0.4密耳。在一些應用中，黏著促進劑可經塗覆使得乾燥薄膜厚度為0.05密耳至0.20密耳。在一實施例中，黏著促進劑經塗覆使得厚度為0.05密耳至0.1密耳。

通常，隨後可在本文所述黏著促進劑之頂部上塗覆不同於黏著促進組合物之底塗劑及/或底塗層組合物。底塗劑及/或底塗層各自可經染色或未經染色。視情況可將澄清塗層組合物塗覆至底塗層。烘焙黏著促進組合物薄膜之後，可塗覆底塗劑及/或底塗層及/或清漆，或在烘焙操作前以"濕對濕"配製進行塗覆；亦即在塗覆後續塗層之前，黏著促進劑可經固化或不經固化。可基於使用者需求及特定基板及基板之特定用途使用任何合適底塗劑、底塗層及/

或清漆。較之未使用本文所述黏著促進劑塗層之基板，隨後塗層(亦即底塗劑、底塗層及/或清漆)之黏著性將得到強化。在一些實施例中，本文所述黏著促進組合物係作為獨立層而塗覆。在其他實施例中，本文所述黏著促進劑可作為添加劑添加至另一塗層中以改良該塗層之黏著促進性質。舉例而言，可將本發明之黏著促進組合物添加至底塗劑中以改良該底塗劑對基板之黏著性及/或改良該底塗劑上所塗覆塗層之黏著性。在其他實施例中，可將黏著促進組合物添加至作為直接上釉頂層塗覆之塗層中。舉例而言，可將黏著促進劑添加至作為直接上釉頂層的兩組份聚胺酯(直接塗覆至基板或具底塗劑之基板)中。本發明之黏著促進組合物可作為添加劑以範圍自1%至30%之量(以固體樹脂之重量計)添加至另一塗層中。在另一實施例中，黏著促進劑可以範圍自2%至10%之量(以固體樹脂之重量計)或以範圍自5%至10%之量(以固體樹脂之重量計)添加。

實例

以下實例說明本發明，其不被視為將本發明限制於其詳情。除非另有說明，否則實例以及全部說明書中之所有份數及百分比係以重量計。

實例1至實例7說明根據本發明之包含氯菌酸基之聚合物的製備。實例2、實例3、實例5、實例6及實例8進一步包含氯化聚烯烴。實例7說明以聚異丁烯與順丁烯二酸酐之反應產物替換氯菌酸酐之部分。最後，實例8展示氯菌酸酐已經完全替換之組合物。

實例 1：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。進入反應燒瓶之進料如下表 1 中所示。然後添加進料 A，且在氮氣氛下、加熱至 135°C 至 142°C 之回流溫度的條件下進行攪拌。經兩小時之階段將進料 B 及進料 C 同時添加至回流進料 A 中。反應混合物保持於回流條件下一小時，然後將其冷卻至 90°C。然後添加進料 D，且在 90°C 下保持反應混合物 205 分鐘，且隨後將其冷卻至 30°C。

實例 2：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。進入反應燒瓶之進料如下表 1 中所示。然後添加進料 A，且在氮氣氛下、加熱至 110°C 之溫度的條件下進行攪拌。進料 B 及進料 C 之添加同時開始，分別經兩小時或三小時完成。完成進料 C 之添加後，反應混合物於 110°C 下保持一小時，然後將其冷卻至 90°C。然後添加進料 D 且將其加熱至 100°C。反應混合物於 100°C 下保持 208 分鐘，且隨後將其冷卻至 30°C。

實例 3：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。進入反應燒瓶之進料如下表 1 中所示。然後添加進料 A，且在氮氣氛下、加熱至 135°C 至 142°C 之回流溫度的條件下進行攪拌。經兩小時將進料 B 及進料 C 同時添加至回流進料 A。然後反應混合物於回流狀態下保持一小時，然後將其冷卻至 90°C。然後添加進料 D，且反應混合物於 90°C 下保持 385

分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

實例 4：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。添加進料A至燒瓶，且在氮氣氛下、加熱至135℃至142℃之溫度的條件下進行攪拌。允許進料回流。經三小時之時段將進料B及進料C同時添加至燒瓶。反應混合物於回流狀態下保持一小時，隨後將其冷卻至80℃。然後添加進料D。然後反應混合物於90℃下維持150分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

實例 5：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。添加進料A至燒瓶，且在氮氣氛下、加熱至135℃至142℃之回流溫度的條件下進行攪拌。經兩小時之時段將進料B及進料C同時添加至燒瓶。反應混合物於回流狀態下保持一小時，隨後將其冷卻至90℃。然後添加進料D。然後反應混合物於100℃下維持300分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

實例 6：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。添加進料A至燒瓶，且在氮氣氛下、加熱至135℃至142℃之回流溫度的條件下進行攪拌。經兩小時時段將進料B及進料C同時添加至燒瓶。反應混合物於回流狀態下保持一小時，隨後將其冷卻至90℃。然後添加進料D。然後反應混合物於90℃下維持195分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

實例 7：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。添加進料A至燒瓶，且在氮氣氛下、加熱至135℃之溫度的條件下進行攪拌。允許進料回流。在三小時時段將進料B及進料C同時添加至燒瓶。反應混合物於回流狀態下保持兩小時，隨後將其冷卻至90℃。然後經十分鐘添加進料D。然後反應混合物於136℃下維持240分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

實例8：

將反應燒瓶裝上攪拌器、熱電偶、氮入口及冷凝器。添加進料A至燒瓶，且在氮氣氛下、加熱至135℃之溫度的條件下進行攪拌。允許進料回流。經三小時將進料B及進料C同時添加至燒瓶。反應混合物於回流狀態下保持一小時，隨後將其冷卻至80℃。然後添加進料D。然後反應混合物於100℃下維持155分鐘，且隨後將其冷卻至30℃。

表 1*

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8
進料A								
二甲苯	295	1427.6	295.0	336.6	295.0	295	875.2	250.4
CP343-1 ¹	--	392.7	64.4	--	160.7	144.9	--	68.9
進料B								
二甲苯	86.3	540.0	86.3	--	86.3	86.3	--	94.7
丙烯酸2-乙基己酯	115.4	439.0	44.2	200.0	70.2	20.1	520.3	77.0
丙烯酸異冰片酯	115.4	--	44.2	200.0	--	20.1	520.2	--
甲基丙烯酸羥丙酯	24.5	151.9	69.4	--	24.3	37.2	--	26.6
甲基丙烯酸羥乙酯	--	--	--	139.5	--	--	362.6	--
進料C								
過氧化乙酸第三丁酯	--	--	--	35.0	--	--	91.0	--
LUPEROX 26 ²	3.1	19.6	3.1	--	3.1	3.1	--	3.4
二甲苯	101.4	634.5	101.4	220.0	101.4	101.4	572.0	111.3

進料D	63.6	397.7	96.6	404.5	63.6	96.6	1051.6	--
氯菌酸酐 GLISSOPAL SA ³	--	--	--	--	--	--	--	200
分析結果								
固體%	36.9	32.1	35.5	64.8	36.8	36.9	64.6	45.6
酸值- mg KOH/gm ⁴	12.6	16.0	21.8	42.8	13.8	12.6	45.4	11.9

*-所有重量以公克計

¹-CP343-1為氯化聚烯烴(100%固體)，可購自Eastman chemicals

²-LUPEROX 26為過氧基2-乙基己酸第三丁酯，可購自Arkema Inc.

³-聚異丁烯與順丁烯二酸酐之反應產物，可以GLISSOPAL SA名稱購自BASF。

⁴-二甲苯中之聚合物溶液

以下為作為樣本10-26列出之黏著促進組合物，其說明黏著促進組合物。

表2中組合物包括樣本10-15。如所示，樣本10-13利用實例1-3之產物。樣本15為對照組合物，且為市售經二甲苯還原之氯化聚烯烴。該氯化聚烯烴名稱為CP343-1(100%固體)，由Eastman Chemicals出售。樣本14亦為對照組合物且為由PPG Industries以名稱ONE CHOICE市售之黏著促進劑，其併入經丙烯酸改質之氯化聚烯烴，其中丙烯酸不包括氯菌酸基。

表 2*

	樣本10	樣本11	樣本12	樣本13	樣本14	樣本15
CP343-1	--	3.7	--	--	--	10
實例1產物	10	10	--	--	--	--
實例2產物	--	--	15	--	--	--
實例3產物	--	--	--	15	--	--
ONE CHOICE	--	--	--	--	25	--
二甲苯	36.9	60	33.2	38.2	35	90

*所有重量以公克計。

下述表3說明樣本10-15之測試性質。如所示，基板經由3M之SCOTCHBRITE研磨墊拖磨以展示經拖磨(塗覆黏著促進劑之前)與未經拖磨之基板的黏著性對比。使用噴塗槍塗覆一黏著促進組合物塗層，以達成乾燥薄膜厚度範圍為自0.05密耳至0.15密耳。允許組合物在環境溫度下"閃蒸"10分鐘。然後塗覆丙烯酸漆底塗層。所使用底塗層可購自PPG Industries, Inc.，且以名稱D9700出售。在塗覆可購自PPG Industries Inc.之丙烯酸胺基甲酸酯清漆D893時，允許底塗層閃蒸十分鐘。測試之前使該等塗層在環境溫度下固化一週。根據ASTM 0427在60°下量測光澤。根據ASTM 0743使用C-Box量測影像清晰度(DOI)。根據ASTM 0625，"黏著性"包含斷面斜線及拉帶。黏著性測試結果以黏著百分比(%)報告。"濕度"表示根據ASTM 0880在曝露於100°F/100%相對濕度下之箱中10天之後的黏著性。濕度測試結果以黏著百分比(%)報告。較之對照樣本14-15，利用實例1-3之產物之樣本10-13展現良好且在某些情況下更佳之黏著性，如表3中所示。

表 3

組合物	基板	拖磨	光澤	DOI	黏著性	濕度
樣本10	聚丙烯	是	88	70	70	50
樣本10	聚丙烯	否	88	70	50	0
樣本10	TPO ⁴	是	88	65	100	60
樣本10	TPO	否	88	60	100	0
樣本11	聚丙烯	是	88	60	100	100
樣本11	聚丙烯	否	88	60	100	50
樣本11	TPO	是	88	65	100	100

樣本11	TPO	否	89	60	100	100
樣本12	聚丙烯	是	88	60	100	100
樣本12	聚丙烯	否	88	60	100	100
樣本12	TPO	是	88	65	100	100
樣本12	TPO	否	87	65	100	100
樣本13	聚丙烯	是	87	65	100	100
樣本13	聚丙烯	否	88	60	100	95
樣本13	TPO	是	88	60	100	100
樣本13	TPO	否	89	60	100	100
樣本14	聚丙烯	是	88	65	100	100
樣本14	聚丙烯	否	88	60	85	70
樣本14	TPO	是	88	60	100	100
樣本14	TPO	否	89	60	100	100
樣本15	聚丙烯	是	88	60	50	20
樣本15	聚丙烯	否	88	60	10	0
樣本15	TPO	是	89	65	100	100
樣本15	TPO	否	89	60	100	50

⁴ 聚烯烴/EPDM 摻合物

樣本 16-18 利用所示實例 4 及實例 5 之產物。樣本 19 係市售氯化聚烯烴 CP 343-1 且用作比較目的。將黏著促進劑塗覆至基板且隨後以塗層組合物進行塗佈，如下所示。表 4 提供所測試樣本之組合物構成。

表 4 *

組份：	樣本16	樣本17	樣本18	樣本19
實例4產物	15.44	9.28	--	--
實例5產物	--	--	27.16	--
CP 343-1	--	4.00	--	10.00
二甲苯	--	86.72	72.84	76.52
DT870 ⁵	84.56	--	--	--
甲基戊基酮	--	--	--	13.48
總共：	100.00	100.00	100.00	100.00

* 所有重量以公克計

⁵ DT870 為溶劑摻合物，可購自 PPG Industries, Inc。

樣本 16-19 經噴射塗覆於經預塗佈之金屬基板上，金屬基板具有以下未經砂磨、OE(原始設備)修飾面層中之一者，其所有均可購自 PPG Industries, Inc.：

塗層 1：具有三聚氰胺膠著劑之丙烯酸胺基甲酸酯及/或聚酯胺基甲酸酯。塗層以名稱 DCT8000 出售。

塗層 2：丙烯酸多元醇及三聚氰胺膠著劑。塗層以名稱 DCT1002B 出售。

塗層 3：聚酯酸及環氧樹脂膠著劑。塗層以名稱 DCT5000 出售。

塗層 4：具有聚異氰酸酯膠著劑之多元醇。塗層以名稱 WTKR2000 出售。

塗層 5：聚脲，電積底塗劑塗層。塗層以名稱 ED6060 出售。

將樣本 16-19 塗覆至各基板且經空氣乾燥 30 分鐘，之後噴射塗覆黑色底塗層(可購自 PPG Industries, Inc. 且以名稱 GLOBAL D9700 出售)。底塗層經空氣乾燥 15 分鐘，且隨後經由噴射塗覆而塗佈兩組份胺基甲酸酯清漆，其可購自 PPG Industries, Inc. 且以名稱 CONCEPT DCU2042 出售。濕度測試之前，在環境溫度及濕度下乾燥/固化基板一週。各面板置於 100°F/100% 相對濕度之腔室中 10 天。曝露之後隨即根據 ASTM 0880 切割各測試面板以產生具 100 個方形格之測試區域。然後藉由按壓條帶將所切割區域黏附於塗層上。然後將該條帶(可購自 3M 且以名稱 SCOTCH 898 出售)強制剝離切割區域。下表 5 中說明測試結果。表 5 中之

值表示為黏著性測試之後各塗層之保持百分比(%)。樣本17及樣本18提供與對照樣本(樣本19)之黏著性大體匹配或超過對照樣本(樣本19)之黏著性的黏著性。

表 5

樣本	塗層1	塗層2	塗層3	塗層4	塗層5
16	0%	0%	N/D*	0%	N/D
17	100%	99%	100%	95%	87%
18	95%	75%	100%	100%	N/D
19	25%	0%	100%	100%	N/D

* N/D-未進行

製備以下之樣本20-24且在可撓性基板上對其進行測試。基板為常用作運動鞋鞋底夾層的乙基乙烯基乙酸酯發泡體。樣本20-26之組合物係使用表6中所示樣本6-8之黏著促進劑而製成。使用溶劑摻合物清洗鞋底夾層且使其空氣乾燥。如表6中所示，藉由刷塗抑或擦塗將黏著促進劑塗覆至基板。將黏著促進劑空氣乾燥10分鐘抑或在100°F至120°F下強制乾燥一小時。然後塗覆具有多元醇與二異氰酸甲酯交聯劑之底塗層。該底塗層可購自PPG Industries Inc.且以名稱XPM61423S出售。24小時之後根據ASTM D3359檢查斷面斜線黏著性。顯然，本發明之黏著促進劑提供較未經本組合物處理之基板更佳之黏著性。

表 6

樣本	系統	塗覆	乾燥循環	鞋底夾層(鞋底夾層上位置)*上斷面斜線黏著性		
				後	中	前
20	5%之樣本7**	刷塗	空氣	5	5	ND***

21	2% CPO 343/2%-之 樣本7**	刷塗	空氣	5	5	ND
22	實例6產物	噴塗	1'在100°F至 120°F下	5	3	ND
23	實例8之產物	噴塗	1'	1	0	ND
			在100°F至 120°F下			
24	清潔基板：無黏著 促進劑	刷塗	空氣	2	1	ND

*-黏著率：5=無脫落，0=100%脫落。

** -添加溶劑摻合物製成100%溶液；溶劑摻合物=甲基環己烷/乙酸正丁酯之50/50摻合物。

*** N/D-未進行

五、中文發明摘要：

本發明揭示包含聚合物與化合物之反應產物的組合物，該聚合物包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺，該化合物包含氯菌酸基。亦揭示藉由將本發明之黏著促進組合物塗覆至基板來改良塗層組合物與基板間之黏著性的方法。

六、英文發明摘要：

Compositions comprising the reaction product of a polymer comprising a polyol, a polyisocyanate and/or a polyamine and a compound comprising a chlorendate group are disclosed. Also disclosed are methods of improving adhesion between a coating composition and a substrate by applying the adhesion promoting compositions of the present invention to the substrate.

十、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含：

a) 聚合物與包含氯菌酸基之化合物之反應產物，其中該聚合物包含多元醇、聚異氰酸酯及/或聚胺，且其中該多元醇包含環氧基多元醇、丙烯酸多元醇、聚胺酯多元醇、聚丁二烯多元醇及/或聚醚多元醇。

2. 如請求項1之組合物，其中該氯菌酸基係源自氯菌酸及/或氯菌酸酐。

3. 如請求項1之組合物，其中該多元醇包含丙烯酸多元醇。

4. 如請求項1之組合物，其中該聚合物包含聚異氰酸酯。

5. 如請求項1之組合物，其中該聚合物包含聚胺。

6. 如請求項1之組合物，其進一步包含氯化聚烯烴。

7. 如請求項6之組合物，其中該氯化聚烯烴係摻合入該黏著促進組合物中。

8. 如請求項6之組合物，其中該氯化聚烯烴係附著至該反應產物。

9. 如請求項1之組合物，其中該反應產物包含過量羥基或過量酸基。

10. 如請求項1之組合物，其中以該反應產物之總重量計，該反應產物包含範圍自5%至47%之氯百分比。

11. 如請求項1之組合物，其中該反應產物具有範圍自每公克固體樹脂0至135 mg KOH/gram的酸值。

12. 一種黏著促進組合物，其包含：

a)包含丙烯酸多元醇之聚合物與氯菌酸及/或氯菌酸酐之反應產物。

13. 如請求項12之組合物，其進一步包含氯化聚烯烴。
14. 如請求項13之組合物，其中該氯化聚烯烴係摻合入該黏著促進組合物中。
15. 如請求項13之組合物，其中該氯化聚烯烴係附著至該反應產物。
16. 如請求項12之組合物，其中該反應產物包含過量羥基或過量酸基。
17. 一種用於改良塗層組合物與一基板間之黏著性的方法，其包含：
將如請求項1之組合物塗覆至該基板之至少一部分。
18. 一種用於改良塗層組合物與一基板間之黏著性的方法，其包含：
將如請求項12之組合物塗覆至該基板之至少一部分。
19. 如請求項17之方法，其中該氯菌酸基係源自氯菌酸及/或氯菌酸酐。
20. 如請求項17之方法，其中該多元醇為丙烯酸多元醇。
21. 如請求項17之方法，其中該黏著促進組合物進一步包含氯化聚烯烴。
22. 如請求項17之方法，其中該基板之至少一部分包含一預存在塗層。
23. 如請求項17之方法，其中將該黏著促進塗層組合物塗覆至該基板以使其具有0.01密耳至1.0密耳之乾燥薄膜厚

度。

24. 如請求項17之方法，其中該基板包含金屬。

25. 如請求項17之方法，其中該基板包含塑膠。

26. 如請求項25之方法，其中該塑膠包含聚丙烯及視情況之EPDM。

27. 如請求項17之方法，其中該基板為可撓性。

28. 如請求項17之方法，其中該基板為EVA發泡體。

29. 如請求項17之方法，其中在塗覆至該基板之前，將該組合物添加至塗層組合物中。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)