

公 告 本

申請日期	90. 9. 20
案 號	90123131
類 別	C09D 175/04, C08G 18/08, 18/66

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 584657		
一、發明 名稱	中 文	低溫乾燥之水生成塗覆物
	英 文	Low temperature-drying waterborne coatings
二、發明 創作人	姓 名	1. 潘喬漢 Joachim PETZOLDT 2. 莫漢諾 Heino MULLER
	國 籍	1. - 2. 德國
	住、居所	1. 德國孟漢城海特塞街 2 號 Ilthisstrasse 2, 40789 Monheim, Germany 2. 德國利佛可生城歐莫爾街 3 號 Otto-Müller-Str. 3, 51377 Leverkusen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： , ☒ 有 ☐ 無主張優先權
西元 2000 年 9 月 25 日 10047289.3

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明係有關於水生成之單成份黏結劑組合物，可用於製備一種可砂磨同時可耐石片與耐天候之塗覆物，其乾燥溫度低於 100°C ，以使用於汽車之 OEM 整理為較佳，本發明亦有關於其製備與用途。

5 對於汽車之 OEM 整理，一般皆會施加一多層組合之表面塗層，而且日漸廣泛地使用水生成塗覆組合物，此種現代塗覆物必須同時顧及經濟要求，其目標為儘可能施加較少層塗覆物，而且各個步驟花費低廉。

10 汽車 OEM 整理之傳統塗覆組成中，首先於已藉陰極電浸漬法塗覆底漆之金屬表面施加耐碎石片層與底漆平整層或此二者之結合（耐碎石片底漆平整層），而後在這些層上施加底部塗層，再施加一透明層或代之以著色的表面塗層。

15 耐碎石片層與/或底漆平整層主要是使表面不平整處變平滑，並藉其高彈性與可變形性使具有良好的耐碎石片性。柔韌的聚酯或聚醚聚胺基甲酸酯與聚異氰酸酯或蜜胺交聯劑因此被用於此塗層。在施加底部塗層與透明層或表面塗層前，耐碎石片底漆平整層需先烘烤。為了改善表面塗層之狀況，以及在底漆平整層上施加諸塗覆層前需先進行部份砂磨，此烘烤步驟是必須的。在施加透明層或表面塗層後需要再一次的進行烘烤。此方法之缺點為需要進行兩次溫度高於 120°C 十分耗資的烘烤程序。低溫乾燥之塗覆物可由配方如：聚丙烯酸酯獲得者，因為其交聯形成易碎的薄膜，故不具有所需要的耐碎石片性。

20 本發明之目的為發展一種具儲存安定性之單成份塗覆

五、發明說明(2)

物配方，除了良好的耐碎石片性能外，並保證有良好的砂磨性與表面硬度。此外，塗覆物應具有耐光性，以製造一種耐天候的塗覆物，甚至可用作適當的板坯表層或底層塗覆物，或者用於完全沒有著色表層或底層塗覆物之處。此外另一重要條件為塗覆物對於不同基質需具有黏結性例如：
 5 對常用於汽車結構之塑膠(經前處理之聚丙烯或聚乙烯、經前處理之聚丙烯/EPDM 共混物、聚胺基甲酸酯-RIM、ABS、聚丁烯對苯二甲酸酯、聚碳酸酯、聚醯胺、SMC、BMC 與其他，以及前述塑膠之共混物)、及鐵與非鐵金屬、以及含有
 10 不同黏結劑基質之熟化塗覆層。由於一般用於汽車結構之熱塑性塑膠(見前述)抗熱性較低，故必須能夠在低於 100℃ 的溫度下熟化/交聯其塗覆物。

對於以水生黏結劑為基質之耐碎石片塗覆物與/或底漆平整劑，已有提供製備方法者如：敘述於 EP-A 0330139，
 15 其中聲稱可將一種聚丙烯酸酯加至含有 OH-與 COOH-官能基之聚酯，但未提供相關之實例，亦未敘述如何將聚丙烯酸酯接枝共聚合於聚酯之主鏈上。其所聲稱之酸官能基聚酯分散劑習知具有不良的儲存安定性，因為會由於酯鍵斷裂而導致快速的化學分解(如：Jones, T.E.; McCarthy, J.M., J. Coatings Technol., 76 (844), 第 57 頁(1995 年))。

例如：EP-A 0024727 敘述一種烘烤塗覆物係組合環氧樹脂-磷酸酯、一種水稀釋性聚酯與水溶性蜜胺樹脂作為基質。DE-A 4000748 於實例中敘述：以水稀釋性含有氫氧基-

五、發明說明(3)

官能基之聚酯-聚胺基甲酸酯樹脂為基質之水生成汽車底漆平整劑，可任意使用其他的黏結劑與水溶性胺樹脂。

5 汽車工業對底漆平整劑塗覆物特別訂定之嚴格規範至今尚未被這些塗覆物完全達成。藉更精練的聚異氰酸酯交聯之底漆平整劑塗覆物可以得到一些改善(M. Bock, H. Casselmann, H. Blum, "汽車工業所用水生成 PUR 底漆之發展情況", Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coatings Symp., 1994 年於 New Orleans), 然而前述所有的系統皆有一缺點即:倘若所使用的水稀釋性聚酯或聚酯-聚胺基甲酸酯樹脂與反應性的氨基與/或聚異氰酸酯樹脂交聯而能適用於低溫烘烤者，則僅具有有限的儲存安定性。

10 EP-A 0980880 敘述同時使用聚丙烯酸酯分散劑與聚胺基甲酸酯分散劑以製造可耐碎石片並可用物理方式乾燥的塗覆物，但此塗覆物沒有足夠的砂磨性。

15 WO PCT/00/01205 敘述使用聚丙烯酸酯分散劑製造可耐碎片並可用物理方式乾燥的塗覆物，但此塗覆物在溫度低於 0°C 時顯示其耐碎石片性不佳。

20 因此本發明之目的在於提供具儲存安定性、水生成之單成份耐光性塗覆物系統，具低共溶劑含量並且在烘烤溫度低於 100°C 時有改善的砂磨性與良好的耐碎石片性。此外，塗覆物系統對於用於汽車結構的各種基質需具黏結性。

令人驚訝的是此目的可藉使用一種特殊之硬質、高彈性、而且不含游離 OH 基團的水生成聚胺基甲酸酯分散劑，以及反應性甚高之水稀釋性蜜胺樹脂即可達成。由物理方

五、發明說明(4)

式乾燥得到之膜，藉其擺錘硬度可區分硬質的與柔韌的分散劑。硬質的 PU 分散劑 A 之特徵在於其 König 擺錘硬度(依照 DIN 53157)大於 90 s，而柔韌的 PU 分散劑 B 之特徵在於其擺錘硬度小於 90 s。

5 在漆配方中包含顏料與通常用作汽車充填劑的添加劑，其黏結劑組份係依下述方法相互結合：

使用 20-90 重量%分散劑 A，以 40-70 重量%為較佳，加入 10-80 重量%分散劑 B，以 30-60 重量%為較佳。此外，為了促使交聯乃加入具反應性的蜜胺樹脂，其量為 0-30 重量%，而以 5-20 重量%為較佳。三種樹脂組份之百分率加總為 100%之黏結劑組份。

10 依照 PCT/00/01205 製得之聚胺基甲酸酯分散劑特別適合用作此配方之高彈性組份，而依照 EP-A 0269972 得到之聚胺基甲酸酯分散劑則可用作硬質組份。所引用的專利文獻敘述使用所謂的丙酮法製造聚胺基甲酸酯分散劑，若以所謂的熔融分散法製得之具類似組份的分散劑亦能適用。分散劑宜以第三胺如：三乙基胺、二異丙基乙基胺與嗎啉予以中和。這些黏結劑可任意與具水稀釋性且其反應性適合烘烤溫度的氨基樹脂相結合(烘烤設備如：Cymel[®] 327， 328-Cytec Industries B.V.， Rotterdam， the Netherlands， Maprenal[®] VMF 3921 W-Vianova Resins GmbH und Co. KG， Frankfurt， Germany)。

五、發明說明(5)

實例

實例 1

具水稀釋性、含有 OH 基團、經脂肪酸改質之聚酯-聚
5 胺基甲酸酯分散劑結合反應性的蜜胺樹脂(Bayhydrol[®] FT
145(Bayer AG 公司, Leverkusen, Germany)/Cymel[®] 328
(Cytec Industries B.V., Rotterdam, Netherlands))。

將 35.8 公克如下示之顏料糊與 50.8 公克之一種 45%
經脂肪酸改質的聚酯-聚胺基甲酸酯分散劑(Bayhydrol[®]
10 FT 145)以及 3.0 公克之一種 85%水生成蜜胺樹脂商品
(Cymel[®] 328)共同攪拌混合,並用 10.4 公克蒸餾水加以稀
釋至其噴霧黏度約為 17 秒 ISO 5 毫米杯。

實例 2

具水稀釋性、低 OH 基團含量之硬質聚胺基甲酸酯分散
15 劑(Bayhydrol[®] PR 135, Bayer AG 公司, Leverkusen,
Germany)結合依照 EP-A 0330139 之彈性的聚胺基甲酸酯
分散劑。

本彈性聚胺基甲酸酯分散劑係包括:272 公克之一種
脂肪族聚碳酸酯二醇(Desmophen 2020[®], Bayer AG 公司,
20 Leverkusen, Germany, 分子量 2000)、272 公克以己二酸、
己二醇、新戊基乙二醇(分子量 1700)為基質之一種聚酯二
醇與 26.8 公克二甲醇基丙酸,此組份係於氮氣下稱重,而
後加熱至 65°C。隨後加入 11.3 公克三甲醇基丙烷、250
公克丙酮、106.6 公克異佛爾酮二異氰酸酯、75.9 公克伸

五、發明說明(6)

己基二異氰酸酯與 0.025%二月桂酸二丁錫，並且加熱維持迴流溫度直至達到 NCO 之理論值或者微低於此值。冷卻至 45°C 後，再添加 17.2 公克三乙基胺(中和程度為 85%)與 1150 公克蒸餾水，將混合物於溫度 40°C 至 50°C 下攪拌到無法再測出 NCO 基團，而後藉蒸餾移除丙酮。製得之細粒彈性聚胺基甲酸酯分散劑，其固體含量約為 40%、pH 值約為 7.7 以及黏度約為 7800 mPa.s/23°C。

將 34.5 公克用於實例 1 之顏料糊與 34.9 公克之一種 35%聚胺基甲酸酯分散劑(Bayhydrol[®] PR 135)以及 30.6 公克之如前述依照 EP-A 0330139 製得的 40%彈性聚胺基甲酸酯分散劑藉攪拌器予以混合。

實例 3

具水稀釋性、低 OH 基團含量之硬質聚胺基甲酸酯分散劑結合反應性的蜜胺樹脂(Bayhydrol[®] PR 135/Cymel[®] 328)。

將 34.4 公克用於實例 1 之顏料糊與 62.7 公克之一種 35%聚胺基甲酸酯分散劑(Bayhydrol[®] PR 135)以及 2.9 公克 85%水生成蜜胺樹脂商品(Cymel[®] 328)共同攪拌混合。

實例 4

具水稀釋性、低 OH 基團含量、依照 EP-A 0330139 製得之彈性聚胺基甲酸酯分散劑結合反應性的蜜胺樹脂(Cymel[®] 328)。

五、發明說明(7)

將 37.3 公克前述之顏料糊與 59.5 公克依照 EP-A 0330139(參見前述之例 2)製得的 40%聚胺基甲酸酯分散劑以及 3.1 公克之一種 85%水生成蜜胺樹脂商品(Cymel[®] 328)共同攪拌混合。

5

實例 5

具水稀釋性、低 OH 基團含量之硬質分散劑(Bayhydrol[®] PR 135)與依照 EP-A 0330139 之彈性聚胺基甲酸酯分散劑之 1:1 混合物結合反應性的蜜胺樹脂(Cymel[®] 328)。

10

將 35.8 公克用於實例 1 之顏料糊與 32.6 公克之一種 35%聚胺基甲酸酯分散劑(Bayhydrol[®] PR 135)、28.6 公克之依照 EP-A 0330139(參見前述之例 2)製得的 40%彈性聚胺基甲酸酯分散劑以及 3.0 公克 85%水生成蜜胺樹脂商品(Cymel[®] 328)藉攪拌器予以完全地混合。

15

製備塗覆物用之顏料糊:實例 1-5

將一預先分散之泥狀物包括:10.8 公克 70%水稀釋性聚胺基甲酸酯樹脂(Bayhydrol[®] D 270)、21.1 公克蒸餾水、1.5 公克 10%二甲基乙醇胺水溶液與 2.8 公克商用潤濕劑、27.7 公克二氧化鈦(Tronox[®] R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH and Co. KG, Krefeld, 德國)、0.3 公克黑氧化鐵(Bayferrox[®] 303 T Bayer AG, Laverkusen, 德國)、27.9 公克硫酸鋇(Blanc fixe Micro, Sachtleben

20

五、發明說明(8)

Chemie GmbH, Duisburg, 德國)、6.8 公克滑石(Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, 德國)與 1.0 公克防沉劑(Aerosil® R 972), Degussa-Huls AG, Frankfurt, 德國)於一商用珠磨機中在冷卻下研磨 30 分鐘使成糊狀物。

依此得到之塗覆物系統具有黏結劑-顏料/填劑比例約 1:1 與如下之黏結劑組合物物, 其固體含量以重量等份計(重量等份), 以及在製得後或於 40°C 儲存 7 日後, 其於 ISO 之 5 毫米杯中的流動時間。

塗覆物實例	1	2	3	4	5
黏結劑- 固體樹脂(重量等份)					
OH 聚酯	90.0	-	-	-	-
PUD, 硬質, 低 OH 含量	-	50.0	90.0	-	45.0
PUD, 彈性, 低 OH 含量	-	50.0	-	90.0	45.0
蜜胺	10.0	-	10.0	10.0	10.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固體含量	50.9%	49.1%	48.9%	53.1%	50.9%
流動時間 ISO 5 毫米	17s	12s	15s	13s	12s
於 40°C 儲存 7 日後流動時間	24s	12s	13s	13s	12s

這些塗覆物施加至下列基質得到厚度為 25-35 微米之乾膜, 施加方法係使用流體杯噴灑槍, 其噴嘴直徑為 1.5 毫米與噴霧壓力為 5 巴。將這些濕塗覆膜於 23°C 驟餾 5 分鐘, 而後於一空氣循環之烘箱中烘烤。這些基質使用玻璃

五、發明說明(9)

板進行擺錘硬度與光澤測試，使用去除油污的鋼板進行黏結力/橫切、Erichsen 壓痕與砂磨性測試，以及使用以陰極電浸漬法塗覆之製造汽車用的鋼板進行耐碎石片測試。

得到下列之測試結果：

5

塗覆物實例	1	2	3	4	5
底漆平整劑之烘烤條件：室溫 10 分鐘與 90°C 30 分鐘					
擺錘硬度	21s	54s	108s	30s	65s
光澤 60°	93%	51%	51%	56%	53%
Erichsen 壓痕	10mm	10mm	10mm	10mm	10mm
橫切測定(0-5)	0	1	0	0	0
濕砂磨性 (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

耐碎石片測試

組合：以陰極電浸漬法塗覆之鋼板、底漆平整層(室溫 10 分鐘與 90°C 30 分鐘)、“黑金屬的”水生成底部塗層(15 毫米，80°C 10 分鐘)、兩層丙烯酸酯之透明塗覆層(40 毫米，90°C 30 分鐘)。

15

A) VDA[德國汽車工業協會]測試發射：2x500 公克，1.5 巴。

五、發明說明(10)

5	中間黏結力 陰極電浸漬法塗覆/ 底漆平整層(1-3)	2	2-3	2	1	1
	中間黏結力 底漆平整層/表面塗層 (1-3)	1	1	1	1	1
	耐碎石片測試結果 (1-10)	1	2	2-3	1	1

B) BMW 碎裂物於室溫與-30°C

10	金屬板之碎屑	0/1 毫米	0/0	0/2 毫米	0/0	0/0
	室溫/-30°C					

擺錘硬度: Konig 振盪測試依 DIN 53157

光澤測定 60° 依 DIN EN ISO 2813

Erichsen 壓痕依 DIN EN ISO 1520

15 橫切測定依 DIN EN ISO 2409

研磨性係依 VW 規格, 以手將標準顆粒尺寸為 320-400 之砂紙潤濕, 指數 1-4(1=藉噴水槍將砂塵自砂紙完全移除; 4=無法砂磨)。

20 VDA 碎石片測試依照 VW 規格, 使用 2x500 公克鋼彈於空氣壓力 1.5 巴發射。指數 1-10(1=未穿透, 10=自板剝落甚大及許多碎片)。

中間黏結力, 指數 1-3(1=佳, 3=無黏結力)。

耐碎石片測試係依照 BMW 規格, 使用 Byk 公司之 ESP 10 單次撞擊測試設備, 於 3 巴之測試壓力。測定鋼板間之平

五、發明說明(//)

面間隙以毫米計。

5 結果如預期顯示：實例 1 未保證有良好的儲存安定性，乃因為有含 OH-基團之聚酯分散劑與高反應性的蜜胺樹脂。實例 3-5 使用含低量 OH 基團之聚胺基甲酸酯分散劑，故雖使用蜜胺樹脂，其安定性較佳。漆膜所需之硬度可藉調整配方中含低量 OH 基團之硬質與柔韌分散劑的比例而得到。實例 5 之結果顯示有良好的安定性、磨光性與撞擊強度。無蜜胺樹脂時這些混合物仍然安定且可使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 低溫乾燥之水生成塗覆物）

本發明係有關於水生成之單成份黏結劑組合物，可用於製備一種可砂磨同時能耐石頭碎片與耐天候之塗覆物，其乾燥溫度低於 100℃。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

英文發明摘要（發明之名稱： Low temperature-drying waterborn coatings）

The invention relates to waterborne one-component binder combinations for the preparation of a sandable and at the same time stone chip resistant and weather resistant coating which dries at temperatures below 100℃.

六、申請專利範圍

專利申請案第 90123131 號
ROC Patent Appln. No. 90123131
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 92 年 4 月 23 日送呈)
(Submitted on April 23, 2003)

5

10

15

20

25

1. 一種具儲存安定性、水生成、單成份、耐碎石片與可砂磨之塗覆組合物，並可於溫度低於 100℃ 熟化者包括：習用之顏料與汽車 OEM 底漆平整劑所用之添加劑，以及包括聚胺基甲酸酯分散劑 A 與 B 之黏結劑及一種高反應性之蜜胺樹脂商品，其特徵在於 PUR 分散劑 A 以物理方式乾燥後，具依 DIN 53157 之擺錘硬度 90 至 240 s，且分散劑 B 以物理方式乾燥後，具擺錘硬度(DIN 53157) 0 至 90 s。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之塗覆組合物，其特徵在於聚胺基甲酸酯分散劑其氫氧基團含量為 0-1.0 重量%，以固體樹脂作為基準。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之塗覆組合物，其特徵在於塗覆組合物之黏結劑-固體樹脂比例包括：
PUR 分散劑 A
20-90 重量%固體含量，
PUR 分散劑 B
10-80 重量%固體含量，與具反應性之胺基樹脂交聯劑 0-30 重量%，
漆配方中三種組份之百分率加總為 100 重量%。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之塗覆組合物，其用做汽車金屬與塑膠零件之可磨砂、耐碎石片之塗覆物。

六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第 4 項之塗覆組合物，用於汽車工業經前處理之習用基質。
6. 根據申請專利範圍第 4 項之塗覆組合物，得到的塗覆物係於 60°C-100°C 熟化 20-40 分鐘。
- 5 7. 根據申請專利範圍第 1 項之塗覆組合物，其特徵在於聚胺基甲酸酯分散劑其氫氧基團含量為 0-0.5 重量%，以固體樹脂作為標準。
8. 根據申請專利範圍第 3 項之塗覆組合物，其特徵在於塗覆組合物之黏結劑-固體樹脂比例包括：
- 10 PUR 分散劑 A
40-70 重量%固體含量，
- PUR 分散劑 B
30-60 重量%固體含量與具反應性之胺基樹脂交聯劑 5-20 重量%，
- 15 漆配方中三種組份之百分率加總為 100 重量%。