

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
2000, 01, 31 特願2000-021707

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)

發明領域

本發明關於經胺基-聚醚改質之環氧化物及含有此環氧化物之陽離子電沈積塗料組合物。

發明背景

為了防止金屬材料免於腐蝕並在使用期間保持良好的外觀，使金屬材料之表面上具有塗層。特別地，當電沈積塗覆法可簡單且快速地在金屬材料的表面上形成均一的塗層，其係工業地及廣泛地使用於塗覆具有大型待塗覆表面的金屬材料，例如汽車車體。

在使用於汽車車體之電沈積塗層中，為了改良抗剝落性，特別希望能達到與基板、提供於基板上的中間塗覆或頂部塗覆塗層之黏附性的增進，以及撓性的增進。各種不同的化合物及樹脂已用於提供具有撓性的電沈積塗層。例如，日本早期公開專利申請案第59-117560及6-87947號描述一種陽離子電沈積塗料組合物，其含有聚環氧化物與聚氧化烯胺的反應產物。

然而，當反應產物係用於作為陽離子電沈積塗料組合物的一成分時，可提供撓性，但其負面地降低與基板、提供於基板上的中間塗覆或頂部塗覆塗層的黏附性。

近來，以全球環境的觀點來看，強烈地希望降低排放至大氣中的溶劑量，特別是防止空氣污染。

發明目的

本發明解決上述的問題且本發明之一目的為提供一種新穎的經胺基-聚醚改質之環氧化物及使用此環氧化物作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

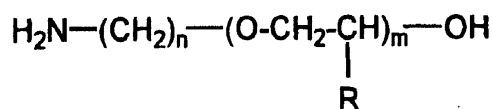
線

五、發明說明 (2)

為撓性的樹脂之陽離子電沈積塗料組合物，以致能使電沈積塗層具有撓性，同時保持與基板、中間塗覆或頂部塗覆之塗層的黏附性，以及與習知技術相較，可降低使用於電沈積塗料的溶劑量。

發明之詳細說明

本發明為一種新穎的經胺基-聚醚改質之環氧化物，其係藉由將如下述化學式表示之胺基聚醚與聚縮水甘油醚反應所獲得：



[其中m為整數2或以上，R為氫、甲基或乙基，以及n為2或3]

該聚縮水甘油醚之分子量為1,000至7,000及環氧當量為500至3,500，其中上述之胺基聚醚的一級胺基相對於上述之聚縮水甘油醚的環氧基的當量比例係控制在0.52至1.0的範圍內。

在上述胺基聚醚的化學式中，一實例為m為整數5至25，R為甲基，以及n為2。較佳為經胺基聚醚改質之環氧化物的分子量係在10,000至100,000的範圍內。

上述的聚縮水甘油醚可由分子量為500至1,000之聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚及多環酚化合物獲得。含有長鏈烷基之二羧酸可添加至上述二反應物內。上述之聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚可為聚氧丙二醇二縮水甘油醚以及上述多環酚化合物為雙酚A。上述的含有長鏈烷基的二羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

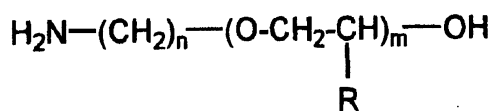
訂

線

五、發明說明 (3)

為二聚物酸。再者，本發明提供一種陽離子電沈積塗料組合物，包含撓性的樹脂，此樹脂包含上述的經胺基-聚醚改質的環氧化物及經封阻的聚異氰酸酯固化劑，例如含有嘓唑啉酮環之上述經胺基-聚醚改質之環氧化物樹脂。

本發明之經胺基-聚醚改質之環氧化物的特徵在於藉由將如下述化學式表示之胺基聚醚與聚縮水甘油醚反應所獲得：



[其中m為整數2或以上，R為氫、甲基或乙基，以及n為2或3]

該聚縮水甘油醚之分子量為1,000至7,000及環氧當量為500至3,500，其中上述之胺基聚醚的一級胺基相對於上述之聚縮水甘油醚的環氧基的當量比例係控制在0.52至1.0的範圍內。

上述之胺基聚醚可藉由添加烯化氧至單乙醇胺中來獲得。

如由上述化學式表示的上述胺基聚醚，具有聚亞甲基鏈，其一端具有一級胺基及在另一端具有以羥基封端的聚氧化烯鏈。

在此化學式中，m表示聚氧化烯鏈之重覆單元的數目，其較佳為整數5至25，更佳為整數10至25。聚氧化烯鏈中的R較佳為氫或甲基。再者，R一般為相同，但可為二種形式或以上。在上述化學式中，n代表結合至一級胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

基之聚亞基鏈之重覆單元的數目，且一般為2或3，但更適當為2。

使用於本發明之上述聚縮水甘油醚之分子量為1,000至7,000及環氧當量為500至3,500。

若聚縮水甘油醚之分子量低於1,000及／或環氧當量低於500，利用陽離子電沈積作用形成之含有藉由使用聚縮水甘油醚獲得的經胺基-聚醚改質之環氧化物的電沈積塗料不具有充分的撓性。另一方面，若聚縮水甘油醚之分子量為大於7,000及／或環氧當量大於3,500，電沈積塗料與中間塗覆塗層或塗覆於中間塗覆塗層之上的頂部塗覆塗層之間的黏附性降低。

上述之聚縮水甘油醚化合物可藉由使分子量為500至1,000的聚氧化烯二縮水甘油醚與多環酚化合物反應來獲得。聚縮水甘油醚化合物較佳為聚氧伸烷基二縮水甘油醚，其包含聚氧乙二醇二縮水甘油醚（聚乙二醇的環氧醚）、聚氧丙二醇二縮水甘油醚、聚氧異丙二醇二縮水甘油醚、聚氧丁二醇二縮水甘油醚及其類似物，較佳為聚氧異丙二醇二縮水甘油醚。

聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚較佳為具有分子量500至1,000。若分子量低於500，所得的電沈積塗層導致抗衝擊性降低，且若分子量大於1,000，與中間塗覆或頂部塗覆之塗覆的黏附性有缺陷。

使用於本說明書中的多環酚化合物可為用於作為經胺改質之環氧樹脂之合成中的一成分，此環氧樹脂為一般陽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

離子電沈積塗料中的黏合劑成分。特定言之，此多環酚化合物包含雙酚A、雙酚F、雙酚S、酚系酚醛清漆、甲苯酚醛清漆及其類似物。特別地，較佳為雙酚A。

上述之聚縮水甘油醚的分子量可藉由調整上述聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚及上述多環酚化合物之配製量來控制。

若有需要，分子量可藉由配製一適當量之含有長鏈烷基的二羧酸來控制。此二羧酸的例子包含1,10-十四烷二羧酸、己二酸及其類似物，特別地，較佳為二聚酸（市面上可取得者如Barsadime 216）。

當上述成分為聚氧異丙二醇二縮水甘油醚、雙酚A及二聚酸（市面上可取得者如Barsadime 216）時，配製比例以重量計可控制在60相對於90/5至30/0相對於30，以致能獲得具有目標分子量的聚縮水甘油醚。

本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物係藉由使上述之胺基聚醚與聚縮水甘油醚反應來獲得。當此二化合物反應時，要求上述胺基聚醚之一級胺基相對於上述聚縮水甘油醚之環氧基的當量比例係控制在0.52至1.0的範圍內。若當量比例小於0.52，所得的經胺基-聚醚改質的環氧化物在其分子末端保有一部分未反應的環氧基且進行聚合作用以致造成膠凝作用。另一方面，若當量比例大於1.0，所得的環氧化物具有低分子量且其中保留胺基聚醚以致於降低塗料的穩定性。

較佳地，本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物的分

（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)

子量為10,000至100,000。若經胺基-聚醚改質的環氧化物的分子量低於10,000，藉由使用其獲得的電沈積塗料具有不良的抗衝擊性，然而，若經胺基-聚醚改質的環氧化物的分子量大於100,000，電沈積塗層之外觀惡化且電沈積塗層與中間塗覆塗層或塗覆於中間塗覆塗層上的頂部塗覆塗層之間的黏附性降低。再者，高分子量導致高黏度，及無法充分地進行反應性稀釋劑的作用，其導致無法減少欲使用之溶劑量。

在下文中，將解釋合成本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物的方法。

聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚與多環酚之反應可藉由一般使用於合成環氧樹脂之已知技術方法來進行。例如，將預定量之聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚及酚系化合物倒入反應槽中並伴隨攪拌加熱，加入例如苯甲基二甲基胺、2-乙基-4-甲基咪唑及其類似物之催化劑以進行反應，或若有需要的話，添加含有長鏈烷基之二羧酸以供調整分子量，此二羧酸例如二聚酸及其類似物，並一起反應以致能獲得聚縮水甘油醚。接著添加預定量之胺基聚醚並再次加熱以與上述獲得之聚縮水甘油醚反應，因而獲得本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物。

接著，將特別解釋本發明之第二具體例的陽離子電沈積塗料。

本發明之陽離子電沈積塗料組合物包含撓性樹脂，其係由上述之經胺基-聚醚改質的環氧化物、經胺改質的環

(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)

氧樹脂及經封阻的聚異氰酸酯固化劑所組成。

經胺改質之環氧樹脂可為一已使用於陽離子電沈積塗料中者。此等樹脂中之一部分已解說於日本專利公開案第55-34238、56-34156及59-15929號中。較佳係使用上述之分子量為600至8,000及胺價為16至230及環氧當量為300至4,000的經胺改質的環氧樹脂。

此等經胺改質的環氧樹脂可藉由利用可引入陽離子基團之活性氫化合物，使雙酚型環氧樹脂之所有環氧環開環來產生，或著藉由利用另一活性氫使一部分環氧環開環，餘留的環氧環係與可引入陽離子基團之活性氫化合物反應。

上述雙酚型環氧樹脂之典型例子為雙酚A型或雙酚F型環氧樹脂。雙酚A型環氧樹脂可由市面上取得，包含Epycoat 828（可購自Yuka Shell Epoxy Co.，環氧當量160至190）、Epycoat 1001（可購自Yuka Shell Epoxy Co.，環氧當量450至500）、Epycoat 1010（可購自Yuka Shell Epoxy Co.，環氧當量為3,000至4,000）及其類似物。雙酚F型環氧樹脂亦可由市面上取得，包含Epycoat 807（可購自殼牌環氧石油化學公司（Shell Epoxy Petrochemical Corporation），環氧當量為170）及其類似物。

可引入陽離子基團的活性氫化合物包含一級胺及二級胺。其例子包含丁胺、辛胺、二乙胺、二丁胺、甲丁妥、單乙醇胺、二乙醇胺及N-甲基乙醇胺及具有酮亞胺化一級胺的二級胺，例如胺乙基乙醇胺的酮亞胺或二伸乙基三

（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)

胺之二酮亞胺。此等胺類可組合使用。

其他可用於使環氧環開環的活性氫化合物包含一元酚類，例如苯酚、甲苯酚、壬基酚及硝基酚；一元醇，例如己醇、2-乙基己醇、十八烷醇或乙二醇或丙二醇的單丁基-或單己基醚；脂族單羧酸，例如硬脂酸或辛酸；脂族羧基羧酸，例如羧基新戊酸、乳酸及檸檬酸；以及巰基烷醇，例如巰基乙醇。

經胺改質之環氧樹脂較佳為如日本早期公開專利申請案第5-306327、6-329755及7-33848中所揭露之在樹脂的骨架中含有嘔唑啉酮環的環氧樹脂。上述含有嘔唑啉酮環的經胺改質之環氧樹脂的細節將在下文中解說。

已知雙官能環氧樹脂係與利用單元醇封阻之二異氰酸酯化合物反應，亦即雙胺基甲酸酯，以致能獲得含有嘔唑啉酮環的鏈延長環氧樹脂。鏈延長的環氧樹脂的環氧基係利用胺來開環以致能獲得經胺改質的環氧樹脂，其為含有嘔唑啉酮環之經胺基改質的環氧樹脂中之一者。再者，藉由上述日本早期公開專利申請案第7-33848號中所述之方法，二異氰酸酯化合物中之一異氰酸酯基係可逆地利用單元醇封阻且另一異氰酸酯基不可逆地利用含有羥基的化合物封阻，以致能獲得不對稱的雙胺基甲酸酯化合物，其與雙官能環氧樹脂反應以供獲得含有嘔唑啉酮環之經改質的環氧樹脂。利用可引入陽離子基團之活化氫化合物，例如胺，使所獲得之經改質環氧樹脂的環氧環開環，以致能獲得陽離子經改質的環氧樹脂。

(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)

在上述方法中，不可逆地封阻二異氰酸酯之一異氰酸酯基的羥基包含具有4或以上之碳原子的脂族單元醇，例如丁醇、2-乙基己醇及其類似物；長鏈酚類，例如壬基酚；二醇單醚，例如乙二醇或丙二醇之單-2-乙基己基醚。

本發明之陽離子電沈積塗料組合物中含有之經封阻的聚異氰酸酯固化劑係此技術領域中經常使用者，且一般可藉由封阻一聚異氰酸酯基來獲得。此類聚異氰酸酯的例子為甲伸苯基二異氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)及其類似物；脂族或環脂族二異氰酸酯化合物，例如六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)、異氟爾酮二異氰酸酯(IPDI)、2,5-或2,6-雙(異氰酸根合甲基)二環[2,2,1]庚烷(NBDI)及其類似物；二異氰酸酯之二聚物或三聚物或藉由添加三羥甲基丙烷至二異氰酸酯化合物所獲得者。

用於上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑的封阻劑為連接至一異氰酸酯基者，以致於在室溫下呈穩定，但當加熱至高於解離溫度時，可解離以供再產生游離的異氰酸酯基。

封阻劑之具體例為酚型封阻劑，例如苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、氯苯酚及乙基酚；內醯胺型封阻劑，例如 ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺及 β -丙內醯胺；活性亞甲基型封阻劑，例如乙醯乙酸乙酯及乙醯丙酮；醇型封阻劑，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、苯甲醇、二醇酸甲酯、二醇酸丁酯、雙丙酮醇、乳酸甲酯及乳酸乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

酯；肟型封阻劑，例如甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟、二乙醯基單肟及環己肟；硫醇型封阻劑，例如丁硫醇、己硫醇、t-丁硫醇、硫酚、甲基硫酚及乙基硫酚；酸醯胺型封阻劑，例如乙醯醯胺及苯甲醯胺；醯亞胺型封阻劑，例如丁二酸醯亞胺及順丁烯二酸醯亞胺；咪唑型封阻劑，例如咪唑及2-乙基咪唑；及其類似物。當要求在160°C或更低之低溫下固化時，較佳係使用內酯型及肟型封阻劑。

本發明之陽離子電沈積組合物係藉由將如上述之含有經胺基-聚醚改質之環氧化物、經胺改質的環氧樹脂及經封阻的聚異氰酸酯的撓性樹脂，分散於含有中和劑之水性介質中來獲得。當上述之經胺基-聚醚改質的環氧化物用於作為撓性樹脂時，該樹脂為陽離子電沈積組合物之一成分，必須將中和劑及經離子交換的水添加至經胺基-聚醚改質的環氧化物中並充分攪拌以致能獲得乳化液的形式。

中和劑並未限制，只要其已為一般使用於陽離子電沈積塗料之生產，但包含無機酸或有機酸，例如鹽酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸及乳酸。中和劑之使用量係用以部分中和在上述經胺基-聚醚改質的環氧化物中的胺基以致能形成水性分散液。

為了使上述獲得之經胺基-聚醚改質的環氧化物的乳化液保持穩定，經胺基-聚醚改質的環氧化物的胺價較佳係控制在每100克固形物含量32 meq或更高。若經胺基-聚醚改質的環氧化物之胺價低於32 meq，其水分散力降低。

本發明之陽離子電沈積塗料組合物除了上述之撓性樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

脂、經胺改質之環氧樹脂、經封阻之聚異氰酸酯固化劑及中和劑之外，通常含有經色料分散的漿料。經色料分散之漿料係藉由將色料與色料分散樹脂一起分散於水性介質中來製備。

上述色素若為一般使用者，則未特別限制，且包含顏料，例如鈦白、碳黑及紫紅漆；填充劑色料，例如高嶺土、滑石、矽酸鋁、碳酸鈣、雲母、粘土及氧化矽；抗腐蝕色料，例如磷酸鋅、磷酸鐵、磷酸鋁、磷酸鈣、亞磷酸鋅、氰化鋅、氧化鋅、三聚磷酸鋁、鉬酸鋅、鉬酸鋁、鉬酸鈣及磷鉬酸鋁。

作為上述之色料分散樹脂，一般係使用具有低分子量之陽離子或非離子性界面活性劑，或具有四級銨基及／或三級磷基之經改質的環氧樹脂。

於上述用於分散色料之定量樹脂及色料混合之後，色料係利用例如球磨機或碾磨機等一般的分散裝置分散於樹脂中，直至混合物中的色料具有均勻且一定的顆粒尺寸，以致能獲得一色料分散的漿料。

更明確地，上述經胺改質之環氧樹脂及經封阻的聚異氰酸酯固化劑係均勻混合，且混合物係分散於含有中和劑之水性介質中，以致於獲得一上述經胺改質之環氧樹脂及經封阻之聚異氰酸酯固化劑的乳化液（在下文中稱為“主要乳化液”）。另一方面，上述撓性樹脂係藉由類似的方法製成一乳化液（在下文中稱為“提供撓性乳化液”）。

上述之主要乳化液，提供撓性乳化液，上述之色料分散漿

（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)

料及經離子交換的水係以適當量混合，以致能獲得本發明之陽離子電沈積塗料。

然而，用於形成上述撓性樹脂、上述經胺改質環氧樹脂及上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑的乳化液的方法並未限制於上述方法。例如另一例子，上述三種成分可各別地乳化或三種成分全部可一起混合並接著乳化。

上述本發明之撓性樹脂的較佳添加量範圍為1至30重量%，以陽離子電沈積塗料組合物中總固態樹脂量為基準。若量低於1重量%，電沈積塗層所具有的撓性不足且溶劑量無法有效地減少。另一方面，若量超過30重量%，電沈積塗層的抗腐蝕性將惡化。

上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑的量可足以與具有活性氫之官能基反應，例如在上述經胺改質環氧樹脂中的胺基及羥基，以致於當固化時，能提供絕佳的固化塗層。因此，一般而言，上述經胺改質之環氧樹脂的固體含量相對於上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑的固體含量的重量比例係在90/10至50/50之範圍內，較佳為50/20至65/35。

上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑亦與上述撓性樹脂中的羥基反應，但上述量可足以與羥基反應。

上述經色料分散的漿料之配製量係使上述色料相對於陽離子電沈積塗料中總固體含量的重量比例落於1至35%範圍內。

本發明之陽離子電沈積塗料可含有錫化合物，例如二

(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)

月桂酸二丁基錫及二丁基錫氧化合或一般的胺基甲酸酯裂解催化劑。以上述經封阻之聚異氰酸酯固化劑為基準，其使用量較佳係落於0.1至5.0重量%範圍內。

本發明之陽離子電沈積塗料可含有用於塗料的習用添加物，例如可與水混溶的有機溶劑、界面活性劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑及其類似物。

實施例

本發明將參考下述實施例進一步說明，但本發明不受限於下述實施例。在此等實施例中，除非另外說明，“重量份”及“%”係以重量為基準。“環氧當量”及“胺當量”表現值係以固體含量為基準。

〔生產實施例 1 (經胺改質之環氧樹脂) 的生產〕

在配備有攪拌器、冷凝管、氮氣引入管、溫度計及滴液漏斗的燒瓶中，倒入92重量份之2,4- / 2,6-甲伸苯基二異氰酸酯 (重量比例=8 / 2)，95重量份之甲基異丁基酮 (在下文中描述為MIBK) 及0.5重量份之二月桂酸二丁基錫。隨著攪拌混合物，添加21重量份之甲醇。反應在室溫下開始並放熱至溫度60°C。於保持反應進行30分鐘後，藉由滴液漏斗逐滴添加57重量份之乙二醇單-2-乙基己基醚。接著，添加42重量分之雙酚A-5莫耳環氧丙烷的加成物 (可購自Sanyo Kasei Co.，商品名為Newpole BP-5P)。在60°C至65°C之間的溫度下持續反應，直至在IR光譜學之測量中，以異氰酸酯基為主的吸收消失。

接著，將365重量份之具有環氧當量188的雙酚A型環

(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)

氧樹脂 (商品名, DER331J, 可購自 Dow Chemicals Co.) 添加至上述反應混合物中並加熱至125°C。於此內容物中 添加1.0重量份之苯甲基二甲胺, 並在130°C下反應直至環 氧當量為410。

接著, 添加87重量份之雙酚A並在120°C下反應以致 於環氧當量為1190。於冷卻上述反應混合物後, 添加11重 量份之二乙醇胺、24重量份之N-乙基乙醇胺及25重量份 之胺乙基乙醇胺之酮亞胺化產物的79%MIBK溶液, 並在 110°C下反應2小時。混合物係接著利用MIBK稀釋直至其 具有80%非揮發性物質含量, 以供形成經胺改質之環氧樹 脂, 其具有80%樹脂-固體含量。

[生產實施例2 (經封阻之聚異氰酸酯固化劑的合成)]

在與生產實施例1相同的燒瓶中, 倒入723重量份之 2,5-及2,6-雙(異氰酸根合甲基)雙環[2.2.1]庚烷 (具有異氰 酸酯當量103, 可購自 Mitsui Toatsu Co.)、333重量份之 MIBK及0.01重量份之二月桂酸二丁基錫。將所獲得之反 應混合物加熱至70°C以便均勻溶解, 並接著在2小時內逐 滴加入610重量份之甲基乙基酮肟。於完成滴入後, 利用 保持反應溫度為70°C來持續反應, 直至在IR光譜學之測量 中, 以異氰酸酯基為主的吸收消失, 以供獲得具有樹脂固 體含量為80%的經甲基乙基酮肟封阻的聚異氰酸酯固化 劑。

[生產實施例3 (用於分散色料之樹脂的生產)]

在配備有攪拌器、冷凝管、氮氣引入管及溫度計的反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

應槽中，倒入222.0重量份之異氰爾酮二異氰酸酯（在下文中描述為IPDI）並利用39.1重量份之MIBK稀釋，並接著添加0.2重量份之二月桂酸二丁酸錫。於加熱至50°C後，在乾氮氣環境下，在2小時內，逐滴添加131.5重量份之2-乙基己醇。反應物係適當地冷卻以供維持反應溫度為50°C。結果，獲得經2-乙基己醇-半-封阻IPDI。

接著，於配備有攪拌器、冷凝管、氮氣引入管及溫度計的反應槽中，倒入376.0重量份之Epycoat 828（雙酚A型環氧樹脂，具有環氧當量182至194，可購自Yuka Shell Epoxy Co.）、114.0重量份之雙酚A及28.8重量份之辛酸。在氮氣環境下，將反應混合物加熱至130°C，並添加0.15重量份之三甲基苯甲胺，並在170°C下放熱地反應1小時，以供獲得環氧當量為649之雙酚A型環氧樹脂。於冷卻至140°C後，添加396.8重量份之上述的經2-乙基己醇-半-封阻IPDI並保持在140°C下反應1小時。接著，添加323.2重量份之乙二醇單丁基醚以供稀釋並將反應混合物冷卻至100°C。接著，添加188.8重量份之胺乙基乙醇胺與甲基異丁基酮之酮亞胺化產物的78.3%MIBK溶液。接著將混合物在110°C下保溫1小時並接著冷卻至90°C，添加360.0重量份之經離子交換的水。再持續攪拌30分鐘以將環氧樹脂中的酮亞胺部分轉換成一級胺基。在減壓下自混合物中去除過量的水及MIBK後，利用575.8重量份之乙二醇單丁基醚稀釋以供獲得具有一級胺基及樹脂固體含量50%的色料分散樹脂。

（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)

[生產實施例4 (色料分散漿料的生產)]

於砂磨機中，倒入並分散120重量份之生產實施例3中獲得的色料分散樹脂、2.0重量份之碳黑、100.0重量份之高嶺土、80.0重量份之二氧化鈦、18.0重量份之磷鉬酸鋁及200重量份之經離子交換的水，直至顆粒尺寸為 $10\mu\text{m}$ 或更低，以供獲得經色料分散的漿料。

[實施例1 (經胺基-聚醚改質的環氧化物A (撓性樹脂A) 的合成)]

於配備有攪拌器、溫度計、迴流冷凝管及氮氣引入管之反應槽中，添加677.6重量份之Chemiol EP-400P (聚丙二醇二縮水甘油醚，環氧當量約294，可購自Sanyo Kasei Industrial Co.)及664重量份之雙酚A，並隨著攪拌加熱至 140°C 。於內容物中，添加0.6重量份之苯甲基二甲基胺並在 175°C 下保溫4小時，以供獲得環氧當量為432之聚環氧化物。接著，添加251.5重量份之Barsadime 216 (二聚酸，酸價為192，可購自Henkel Hokusui Co.)及0.1重量份之苯甲基二甲基胺，並在 160°C 下反應直至酸價為0.5或更低，以供獲得分子量為2312及環氧當量為1156之聚縮水甘油醚。於化合物中，添加494.5重量份之胺價為32.3的胺基聚醚 (單乙醇胺及環氧乙烷的加成物，可購自Sanyo Kasei Industrial Co.)並在 80°C 下保溫4小時，以供獲得經胺基-聚醚改質的環氧化物A (在下文中稱為“撓性樹脂A”)，其胺當量為323及分子量為29,700。

[實施例2及3 (經胺基-聚醚改質的環氧化物B及C (撓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

性樹脂B及C)的合成)]

經胺基-聚醚改質之環氧化物B及C(在下文中稱為“撓性樹脂B及C”)係由表1所示之配方,利用大致上如同實施例1所述方法來獲得。

[實施例4(陽離子電沈積塗料組合物之生產)]

於實施例1所生產之撓性撓性樹脂中,添加128.6重量份之在生產實施例2中獲得之經封阻的聚異氰酸酯固化劑,並在80°C下保溫30分鐘。樹脂混合物係添加至20重量份之50%乳酸及345.5重量份之經離子交換的水的混合物中,並接著充分攪拌,進一步緩慢地添加218.3重量份之經離子交換的水,以供獲得撓性樹脂及經封阻之聚異氰酸酯固化劑之混合物的乳化液。

另一方面,分別將生產實施例1中獲得之經胺改質的環氧樹脂及生產實施例2中獲得之經封阻的聚異氰酸酯固化劑以混合比例70:30(以固體含量為基準)均勻混合。於混合物中添加冰乙酸以供中和至中和百分比為43%。攪拌混合物,並接著添加經離子交換的水並緩慢地稀釋至獲得乳化液。接著在減壓下去除MIBK,以致於乳化液具有固體含量36.0%。所獲得之乳化液係作為主要乳化液。

接著,將1,527.3重量份之主要乳化液、343.8重量份之於生產實施例4中獲得的色料分散漿料、169.7重量份之上述製備的撓性樹脂及經封阻的聚異氰酸酯固化劑之混合物的乳化液、1952.7重量份之經離子交換的水及6.5重量份之二丁基錫氧化物混合,以供獲得具有固體含量20.0重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

量份的陽離子電沈積塗料組合物。電沈積塗料中色料含量相對於總樹脂含量的固體含量重量比例為1/4.5。塗料中的溶劑量為1.0%。

對上述獲得之陽離子電沈積塗料組合物進行抗衝擊性以及與頂部塗層之黏附性的評估，以及結果係顯示於表2中。抗衝擊性以及與頂部塗層之黏附性的評估係依下述方法進行：

(A) 抗衝擊性以及與頂部塗層

將陽離子電沈積塗料電沈積在利用磷酸鋅處理的鋼板上，其係在一電壓下進行以致於固化膜具有 $20\mu\text{m}$ 之厚度且在 160°C 下固化15分鐘。對所獲得之經電沈積的鋼板，在 20°C 之條件下進行杜邦衝擊試驗 (Dupont Impact Test (1/2吋, 500g))，以顯示未發生例如塗層剝落、裂痕及其類似狀況之缺陷處的高度。

(B) 與頂部塗層的黏附性

在藉由與抗衝擊性之例子中相同方式獲得的電沈積鋼板上，以乾燥厚度為 $30\mu\text{m}$ 的方式噴霧塗覆醇酸型頂部塗層塗料 (Orgaselectsilver, 可購自Nippon Paint Co.)，並在 140°C 下固化20分鐘。於冷卻後，藉由刀子形成100個尺寸為 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的橫割物，在該等橫割物上黏附一膠帶。快速地剝除膠帶並評估保持在經塗覆表面上之橫割物的數目。

[實施例5及6 (陽離子電沈積塗料組合物之生產)]

陽離子電沈積塗料大致上係如同實施例4所述般製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

備，除了利用實施例 2 或 3 之撓性樹脂取代實施例 1 之撓性樹脂之外，且評估抗衝擊性及與頂部塗層的黏附性。在實施例 5 中的溶劑量為 1.0% 及在實施例 6 中的溶劑量為 1.1%。結果如表 2 所示。

[比較例 1]

於配備有攪拌器、溫度計、迴流冷凝管及氮氣引入管之反應槽中，添加 730.1 重量份之 Chemiol EP-400P (環氧當量為 294 之丙二醇二縮水甘油醚，可購自 Sanyo Kasei industrial Co.) 及 55.0 重量份之雙酚 A 並隨著攪拌加熱至 140°C。接著於內容物中，添加 0.6 重量份之苯甲基二甲基胺。於 175°C 下保溫 4 小時後，獲得環氧當量為 393 及分子量為 785 之聚縮水甘油醚。於此化合物中添加 1131.9 重量份之胺價為 54.5 之胺基聚醚 (藉由添加單乙醇胺至環氧乙烯中形成的加成物，可購自 Sanyo Kasei Co.) 並在 80°C 下保溫 4 小時，以供獲得胺當量為 57.4 及分子量為 19,300 的經胺基-聚醚改質的環氧化物 (撓性樹脂 D)。

接著，大致如同實施例 4 所述般製備陽離子電沈積塗料，除了使用上述獲得之撓性樹脂 D 取代撓性樹脂 A 以作為撓性樹脂，以及同樣地評估抗衝擊性及與頂部塗層的黏附性。結果顯示於表 2 中。

[比較例 2]

接著，將 1697.0 重量份之實施例 4 中所獲得的主要乳化液、343.8 重量份之在生產實施例 4 中獲得的經色素分散的漿料、1952.7 重量份之經離子交換的水及 6.5 重量份

五、發明說明 (20)

之二丁基錫氧化物混合以供獲得固體含量為20.0重量份的陽離子電沈積塗料。在電沈積塗料中色料含量相對於總樹脂含量之重量比例為1/4.5 (以固體含量為基準)。

對上述獲得之陽離子電沈積塗料進行抗衝擊性及與頂部塗層的黏附性之評估。結果顯示於表2中。在此所獲得之陽離子電沈積塗料中的溶劑量為15%。

[比較例 3]

撓性樹脂E係由表1所示之配方，藉由大致描述於比較例1之方法獲得。陽離子電沈積塗料係藉由大致描述於實施例4之方法製備，除了使用撓性樹脂E之外，並同樣地評估抗衝擊性及與頂部塗層之黏附性。結果顯示於表2中。

實施例及比較例之電沈積塗層具有絕佳的外觀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 3
撓性樹脂	A	B	C	D	E
EP-400* ¹ (重量份)	677.6	823.2	823.2	730.1	592.7
雙酚 A (重量份)	66.4	159.6	159.6	55	205.2
Barsadime 216* ² (重量份)	251.5	0	0	0	0
聚縮水甘油 醚之分子量	2,312	1,404	1,404	785	7,388
聚縮水甘油醚 之環氧當量	1,156	702	702	393	3,694
AEP-22* ³ (重量份)	494.5	823.2	746	1,131.9	214
撓性樹脂的 分子量	29,800	18,100	69,200	19,300	10,100
撓性樹脂的 胺當量	32.3	44.3	41.9	57.4	20.6

*¹: 聚丙二醇二縮水甘油醚，環氧當量為 294，可購自 Sanyo Kasei Co.。

*²: 二聚物酸，酸價為 192，可購自 Henkel Hokusui Co.。

*³: 藉由添加單乙醇胺至環氧化物中形成的加成物，可購自 Sanyo Kasei Co.；胺基聚醚。

(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)

表 2

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
撓性樹脂	A	B	C	D	E	F
抗衝擊性* ¹	50/50	50/50	50/50	40/20	10/30	50/50
與頂部塗層的黏附性* ²	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	50/100

*¹：顯示前側／背側，最大值 50 cm，最小值 0 cm。

*²：保持在經塗覆表面上之橫割物數目／100 橫割物。

根據上述實施例及比較例的結果，可認知到在陽離子電沈積塗料中，藉由與本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物混合的樹脂，可在未降低與頂部塗層之黏附性下，改良抗衝擊性。再者，根據實施例 4 及比較例 2，使用本發明之經胺基-聚醚改質的環氧化物使得在未減損電沈積塗層之外觀下減少溶劑量變為可能。

[電沈積塗層之厚度比較]

在實施例 1 及比較例 2 中製備的陽離子電沈積塗料係電沈積在利用磷酸鋅處理的鋼板上，在電壓 250V 下進行 2 分鐘並在 170°C 下固化 20 分鐘。塗層之測得厚度分別為 24 μm 及 12.5 μm 。因此，可認知到當在相同條件下進行電沈積作用時，於陽離子電沈積塗料中添加經胺基-聚醚改質的環氧化物使電沈積塗層的厚度增厚。

本發明之技術功效

五、發明說明 (23)

由含有本發明之新穎化合物之經胺基-聚醚改質之環氧化物的陽離子沈積塗料組合物獲得之電沈積塗層，具有增進的撓性，同時維持與基材及中間塗層或頂部塗層的黏附性。因此，本發明之陽離子電沈積塗料具有絕佳的抗粉碎性及適用於作為汽車之外部面板的塗料。再者，上述之經胺基-聚醚改質之環氧化物係與陽離子電沈積塗料混合，藉此所使用之溶劑量可減少以及所獲得之電沈積塗層的厚度可增厚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

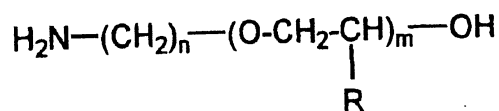
裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 經胺基-聚醚改質之環氧化物及含有此)
環氧化物之陽離子電沈積塗料組合物

本發明揭露一種用於電沈積塗料之新穎的經胺基-聚醚改質之環氧化物。此經胺基-聚醚改質之環氧化合物可藉由將如下述化學式表示之胺基聚醚與聚縮水甘油醚反應所獲得：

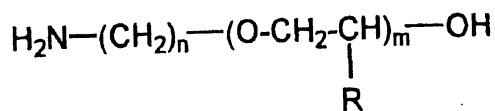


[其中m為整數2或以上，R為氫、甲基或乙基，以及n為2或3]

該聚縮水甘油醚之分子量為1,000至7,000及環氧當量為500至3,500，其中胺基聚醚的一級胺基相對於聚縮水甘油醚的環氧基的當量比例係控制在0.52至1.0的範圍內。

英文發明摘要(發明之名稱： AMINO-POLYETHER-MODIFIED EPOXY AND)
CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT
COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Disclosed is a novel amino-polyether-modified epoxy for an electrodeposition paint. The amino-polyether-modified epoxy compound is obtained by reacting amino polyether represented by a formula as follow:



wherein m is an integer of 5 or more, R is hydrogen, methyl group or ethyl group, and n is 2 or 3, with polyglycidyl ether having a molecular weight of 1,000 to 7,000 and an epoxy equivalent of 500 to 3,500, wherein an equivalent ratio of a primary amino group of the amino polyether to an epoxy group of the polyglycidyl ether is controlled within the range of 0.52 to 1.0.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

申請日期	90.01.30
案 號	90101800
類 別	C08K 3/20

A4
C4

593477

(以上各欄由本局填註)

第 90101800 號 專利申請案		發 明 專 利 說 明 書	修正頁 93.05.07
一、發明 名稱	中 文	經胺基-聚醚改質之環氧化物及含有此環氧化物之陽離子電沈積塗料組合物	
	英 文	AMINO-POLYETHER-MODIFIED EPOXY AND CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION CONTAINING THE SAME	
二、發明 人	姓 名	(1)白川信介 SHIRAKAWA, SHINSUKA (2)山田光夫 YAMADA, MITSUO	
	國 籍	日 本 JAPAN	
住、居所	住、居所	(1)日本國大阪府大阪市阿倍野區昭和町2-15-16 (2)日本國大阪府吹田市堅切山19-13	
	住、居所	(1) 2-15-16, Showa-cho, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan (2) 19-13, Kashikiriyama, Suita-shi, Osaka-fu, Japan	
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・日本塗料股份有限公司 NIPPON PAINT CO., LTD.	
	國 籍	日 本 JAPAN	
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區大淀北2丁目1番2號 1-2, Oyodokita 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan	
	代 表 人 姓 名	藤井浩 FUJII, HIROSHI	

裝

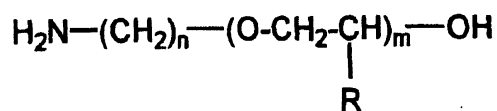
訂

線

六、申請專利範圍

第 90101800 號專利申請案 申請專利範圍修正本 93.05.07

1. 一種經胺基-聚醚改質的環氧化物，其係由藉由將如下述化學式表示之胺基聚醚與聚縮水甘油醚反應所獲得：



[其中 m 為整數 2 或以上，R 為氫、甲基或乙基，以及 n 為 2 或 3]

該聚縮水甘油醚之分子量為 1,000 至 7,000 及環氧當量為 500 至 3,500，其中該胺基聚醚的一級胺基相對於該聚縮水甘油醚的環氧基的當量比例係控制在 0.52 至 1.0 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中在該胺基聚醚的化學式中，m 為整數 5 至 25，R 為甲基，以及 n 為 2。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中該經胺基-聚醚改質的環氧化物的分子量係在 10,000 至 100,000 的範圍內。
4. 如申請專利範圍第 1 項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中該聚縮水甘油醚可由分子量為 500 至 1,000 之聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚及多環酚化合物獲得。
5. 如申請專利範圍第 4 項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中該聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚為聚氧

(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

- 丙二醇二縮水甘油醚及該多環酚化合物為雙酚 A。
6. 如申請專利範圍第4項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中該聚縮水甘油醚係由聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚及多環酚化合物與含有長鏈烷基之二羧酸獲得。
 7. 如申請專利範圍第6項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，其中該聚氧伸烷基二醇二縮水甘油醚為聚氧丙二醇二縮水甘油醚，該多環酚化合物為雙酚 A，以及該含有長鏈烷基之二羧酸為二聚物酸。
 8. 一種陽離子電沈積塗料組合物，其包含撓性樹脂，該樹脂包含如申請專利範圍第1項之經胺基-聚醚改質的環氧化物，一經胺改質的環氧樹脂，及一經封阻的聚異氰酸酯固化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線