

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： 92121612

※ 申請日期： 92-08-09

※IPC 分類： C081 8³/₀₄

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於全張模制化合物車體板之單包底漿塗封物組合物

ONE-PACK PRIMER SEALER COMPOSITIONS FOR SMC
AUTOMOTIVE BODY PANELS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1.伊西朵 哈珊

ISIDOR HAZAN

2.唐諾 A. 帕齊 二世

DONALD A. PAQUET, JR.

3.黛寶拉 S. 史卓克蘭

DEBRA S. STRICKLAND

4.彼得 W. 烏利安努

PETER W. UHLIANUK

5.羅伯 R. 馬熙森

ROBERT R. MATHESON

住居所地址：(中文/英文)

1.美國密西根州南原市法蘭克林路 29900 號 164 棟

29900 FRANKLIN ROAD NO. 164, SOUTHFIELD, MICHIGAN
48034, U.S.A.

2.美國密西根州特洛伊市威拉路 2653 號

2653 WILLARD DRIVE, TROY, MICHIGAN 48085, U.S.A.

3.美國密西根州羅徹斯特市利桑得街 127 號

127 LYSANDER STREET, ROCHESTER, MICHIGAN 48307,
U.S.A.

4.美國密西根州羅密歐市伯曼路 6440 號

6440 BORDMAN ROAD, ROMEO, MICHIGAN 48065, U.S.A.

5.美國密西根州西布里明原市第 10 崗路 7050 號

7050 10 HILL DRIVE, WEST BLOOMFIELD, MICHIGAN 48322,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.美國 U.S.A.

2.美國 U.S.A.

3.美國 U.S.A.

4.美國 U.S.A.

5.美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002 年 08 月 07 日；60/401,823

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 08 月 07 日；60/401,823

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於塗封SMC(全張模制化合物(sheet molding compound))及其他模制熱固性塑膠零件之底漿塗封物組合物，及更特定言之，係關於用於SMC車體板之單包底漿塗封物組合物，其於塗封及汽車OEM塗飾操作中提供顯著降低的漆瑕疵(諸如漆爆點(paint pop)及龜裂瑕疵)。

【先前技術】

全張模制化合物(SMC)由於其可傳遞金屬的所有結構性質，同時具有其他優點諸如較低的車體重量、較低的加工成本及增加的交通工具零件造型自由度及其之固有的抗腐蝕性，而在汽車工業中被廣泛使用作為外部交通工具零件之模制化合物。現今SMC被廣泛使用於大型、硬質、外部車體板諸如車蓋、擋泥板、及格板之大量模制品。在此種應用中，SMC可傳遞塑膠的優點，同時由於其之剛硬的強度及其之似鋼的表面品質而可不令觀察者察覺板為塑膠形態。SMC由於其可運轉通過傳統的電沈積製程及承受在原始設備製造商(OEM)製程中所遭遇到之面塗料烘烤溫度，而亦可透過處理鋼的組裝線容易地加工。

SMC以及其他模制纖維強化熱固性塑膠的一項困難為其之表面孔隙度。當將由此等塑膠製成之零件塗布後續塗布之汽車塗料時，在漆中會產生稱為爆點的瑕疵。此等瑕疵係由在後續塗布塗層之烘箱固化循環中陷於多孔性基材中之氣體的排放所產生。此等瑕疵通常係於汽車底漿的第一

次塗布之後出現，且將導致零件之大範圍的再加工及重新上漆。已嘗試經由在將零件運送及於汽車組裝廠安裝至未上漆之交通工具框架之前，在模制廠將SMC塗封物塗布至零件，而消除問題。現今使用之大部分的液態SMC塗封物，例如，單包三聚氰胺及雙包異氰酸酯系統，皆非常脆，且雖然其可降低一些孔隙度爆點，但其在OEM組裝廠之後應力操作中易損壞及龜裂，而仍會觀察到爆點瑕疵。

因此，仍持續需要一種在塗封及OEM塗飾操作兩者中展現較低漆瑕疵，且可消除零件之大範圍再加工及重新上漆之用於模制SMC零件之底漿塗封物組合物。

【發明內容】

本發明係關於一種用於SMC及其他模制熱固性塑膠零件之單包型底漿塗封物組合物，其包含一薄膜形成黏合劑及一有機液態載體，其中黏合劑包含：

(a)以黏合劑之重量計自約10-85重量%之具有一可水解基團及至少一可與成份(d)反應之額外官能基(脲、胺基甲酸酯及/或羥基)之低分子量矽烷官能化合物；

(b)以黏合劑之重量計自約0-70重量%之低分子量多元醇化合物或聚合物；

(c)以黏合劑之重量計自約0-15重量%之矽烷偶合劑；

(d)以黏合劑之重量計自約15-90重量%之三聚氰胺甲醛交聯劑。

組合物視需要可進一步包含一或多種具有可與(a)或(d)反應之至少一官能基(脲、胺基甲酸酯、矽烷或羥基)之分散

顆粒，其以黏合劑之重量計0-10重量%較佳，以使龜裂減至最少。

本提出專利申請之發明進一步包括一種利用前述組合物塗封模制SMC及其他塑膠零件，尤其係汽車零件之方法，及利用其塗布/塗封之模制SMC及其他塑膠零件。

本發明顯著降低在塗封及OEM塗飾操作中之漆瑕疵，及消除在汽車組裝廠之零件之大範圍的再加工及重新上漆。

咸信漆瑕疵經由提供一種以反應性矽烷成份為主材料之塗料而降低，其：(1)基於矽烷化合物潤濕及流過SMC及塗封孔隙中之親水性纖維玻璃及碳酸鈣填料之能力，而於SMC上提供增進的塗封能力；(2)經配方成具有高度撓性的樹脂，而可承受在OEM塗飾操作中之應力引發的龜裂；及(3)具有含矽烷之塗層之逐漸的固化分佈特性，其由於逐漸固化使放出氣體可於烘箱固化循環中早期逸出，不會干擾薄膜形成及良好障壁性質之形成，而亦有利於SMC。

文中所使用之：

「單包」塗布組合物係指包含儲存於相同容器中，但在儲存過程中不會反應之反應性成份的熱固性塗布組合物。

「底漿塗封物」，在文中亦稱為「SMC底漿」或「SMC塗封物」，係指在基材上形成具有經由防止氣體在底漿塗封物薄膜中產生諸如裂縫或爆點之瑕疵而塗封基材表面上之孔隙度之能力之底漿塗層的熱固性塗布組合物。

「SMC」係指全張模制化合物。其係最常被使用於塑膠車體板及其他硬質汽車零件之壓縮模制的塑膠材料。SMC

係大致包含聚酯樹脂、填料、催化劑、切短玻璃纖維、釋離劑及在固化反應中膨脹之低檔(low profile)添加劑的化合物。SMC經說明於各種專利中，包括美國專利第3,577,478、3,548,030及3,466,259號。

「爆點瑕疵」係由氣體在固化過程中自薄膜逸出或通過薄膜所造成之尺寸通常約1毫米之於固化塗層中之邊緣清晰的圓。典型上，爆點係當漆在所有蒸氣經驅除之前形成皮層時於烘烤過程中所產生。經陷入的氣體當其離開薄膜時破壞表面皮層，而形成瑕疵。爆點之視覺上的外觀如同火山，然而，如其發生地夠早，而可發生一些再流動，則其可能看來如同針孔，及如塗層之表面達到充分的強度，則氣體可能無法穿透薄膜，在此情況中將於塗層表面上形成氣泡或膨凸。

【實施方式】

為消除由基材瑕疵所造成的漆爆點瑕疵，希望擁有一種具有塗封能力，且其本身不具有漆爆點之底漿塗封物塗料。用於汽車SMC應用之底漿除了為良好塗封物之外，其典型上為導電性，而可隨後在組裝廠進行靜電塗布程序。此等底漿亦必需可承受在OEM塗飾製程中所遭遇到之高溫而不會有任何降解，可確保對基材及對稍後之OEM底漿(於E-塗布之後)的強力黏著，必需維持足夠撓性，以滿足在OEM組裝及上漆操作過程中施加於薄膜上之物理應力而不會龜裂，且亦足夠可撓而可滿足經上漆零件的瑣碎需求。本發明人發現一種提供前述性質，而不會犧牲加工性及可噴塗

性的塗布組合物。

本發明之塗布組合物係經配方為高固體組合物較佳。所謂「高固體組合物」係指具有以組合物之總重量計，在自50至100重量百分比範圍內之相當高的黏合劑固體含量。

將本組合物之薄膜形成部分稱為「黏合劑」或「黏合劑固體」，且其係溶解、乳化或者分散於有機溶劑或液態載體中。黏合劑大致包括組合物之所有一般為固態的化合物或聚合非液態成份。一般而言，催化劑、顏料、或化學添加劑諸如安定劑，不被視為黏合劑固體之部分。除顏料外之非黏合劑固體之量通常不多於組合物之約5重量%。在本揭示內容中，術語黏合劑包含矽烷官能化合物、三聚氰胺交聯劑、及所有其他非必需之化合物或聚合薄膜形成成份。

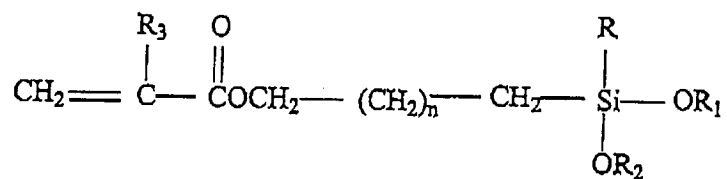
本發明之塗布組合物於黏合劑中包含矽烷及三聚氰胺成份兩者。塗布組合物之矽烷成份包括具有至少一在矽烷基團上之可水解基團(烷氧基)及至少一可與三聚氰胺交聯成份反應之額外官能基(脲、胺基甲酸酯及/或羥基)的矽烷官能化合物。在可水解基團中，烷氧基諸如甲氧基及乙氧基由於其之溫和的可水解性而為較佳。塗布組合物包含在10至85%之範圍內，以在10至40%之範圍內較佳，及在15至35%之範圍內最佳之矽烷成份，此百分比係以黏合劑固體之總重量計的重量百分比。

此處所使用之矽烷成份具有不超過5,500之重量平均分子量一般為較佳，在約179至4,500之範圍內更佳，及在約250至3,500之範圍內最佳。文中揭示之所有分子量係利用凝膠

滲透層析術(GPC)使用聚苯乙烯標準品測定。

此種矽烷官能成份可利用各種技術製備得。舉例來說，此化合物可以習知方式自烯系不飽和含矽烷單體，連同適當的烯系不飽和含羥基單體及/或胺基甲酸酯/異氰酸酯官能單體聚合，而製得含羥基之矽烷寡聚物、含胺基甲酸酯之矽烷寡聚物、及/或含異氰酸酯之矽烷寡聚物。接著可使若存在之異氰酸酯官能基進一步與羥基官能材料反應，而製得含胺基甲酸酯之矽烷寡聚物。由於希望將所有黏合劑成份一起儲存於相同容器中及提供單包組合物，因而應將反應條件選擇成可使100%的異氰酸酯基團反應，或可合理地達到儘可能接近100%，以致基本上不殘留自由異氰酸酯基團(其係與其他黏合劑成份高度反應性)。

有用於形成以上引述之矽烷寡聚物之適當的含矽烷單體係具有以下結構式之烷氧矽烷：

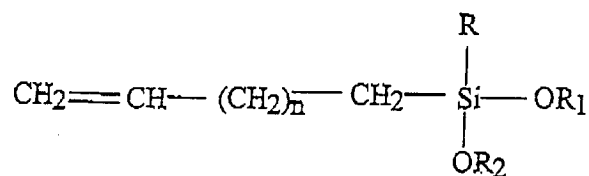


其中R係CH₃、CH₃CH₂、CH₃O、或CH₃CH₂O、CH₃OCH₂CH₂O；R₁及R₂係CH₃、CH₃CH₂、或CH₃OCH₂CH₂；及R₃係H、CH₃、或CH₃CH₂；及n係0或1至10之正整數，以1至4較佳。R係CH₃O或CH₃CH₂O及n係3較佳。

此種烷氧矽烷之典型例子係丙烯氧基烷氧矽烷，諸如γ-丙烯氧丙基三甲氧矽烷及甲基丙烯氧基烷氧矽烷，諸如γ-甲基丙烯氧丙基三甲氧矽烷、及γ-甲基丙烯氧丙基參(2-甲

氧乙氧基)矽烷。

其他適當的烷氧矽烷單體具有以下之結構式：



其中R、R₁及R₂係如前所述，及n係1至10之正整數，以1至4較佳。此種烷氧矽烷之例子係乙烯基烷氧矽烷，諸如乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷及乙烯基參(2-甲氧乙氧基)矽烷。

其他適當的含矽烷單體係醯氧矽烷，包括丙烯氧矽烷、甲基丙烯氧矽烷及乙烯基乙醯氧基矽烷，諸如乙烯基甲基二乙醯氧矽烷、丙烯氧丙基三乙醯氧矽烷、及甲基丙烯氧丙基三乙醯氧矽烷。應明瞭前述含矽烷單體之組合亦適用。

可使用於將反應性羥基置於矽烷化合物上之適當的含羥基單體包括於烷基中具有1-8個碳原子之丙烯酸羥烷酯或甲基丙烯酸羥烷酯，例如，丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丁酯等等。可使用於將異氰酸酯/胺基甲酸酯官能基置於矽烷化合物上之適當的含異氰酸酯單體包括2-異氰酸乙基甲基丙烯酸酯、 α, α -二甲基，間-異丙烯基苄基異氰酸酯等等。

亦可使用其他非含矽烷單體於獲致期望的性質諸如硬度/撓性及黏著。適當的烯系不飽和非含矽烷單體係丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯及其之任何混合物，其中烷基具有1

至 12 個碳原子，以 3 至 8 個碳原子較佳。可使用之適當的甲基丙烯酸烷酯單體包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、及甲基丙烯酸月桂酯。同樣地，適當的丙烯酸烷酯單體包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、及丙烯酸月桂酯。亦可使用環脂族甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯，其例如，諸如甲基丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸異苧酯、丙烯酸異苧酯、丙烯酸第三丁基環己酯、或甲基丙烯酸第三丁基環己酯。亦可使用丙烯酸芳酯及甲基丙烯酸芳酯，諸如，比方說，丙烯酸苳酯及甲基丙烯酸苳酯。應明瞭前述單體之組合亦適用。

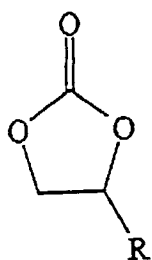
除了丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯之外，可在矽烷化合物中使用化合物之至多約 50 重量 % 之其他可聚合非含矽烷單體，以獲致期望的性質。此種其他單體之例子為苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯醯胺、丙烯腈及甲基丙烯腈。

可使用於本發明之另一類型的矽烷化合物為，例如，具有反應性基團諸如環氧化物或異氰酸酯之含矽烷化合物，例如，3-縮水甘油丙基三甲氧矽烷或異氰酸丙基三乙氧矽烷，與具有可與矽烷共同反應之反應性基團，典型上係羥基或環氧化物基團之非含矽烷化合物的反應產物。有用化合物之一例子係多元醇與異氰酸烷基烷氧矽烷諸如異氰酸

合物之任一者或其之兩者以上的混合物。本發明中之最佳的胺基矽烷化合物為 γ -胺丙基三甲氧矽烷。有用於形成前述之矽烷寡聚物之適當的環碳酸酯化合物包括五員或六員環碳酸酯或其之組合。六員環碳酸酯為較佳。

可使用於形成加成物或聚胺基甲酸酯之一些適當的環碳酸酯包括每分子具有一或多個環結構之環碳酸酯。環碳酸酯包括一至四個環較佳，一個環更佳。各環可包含3或4個碳原子，且具有或不具有側基。碳酸酯成份可包含五員或六員環碳酸酯、或其之組合。六員環碳酸酯為較佳。

一些適當的五員環碳酸酯包括化學式如下之化合物：

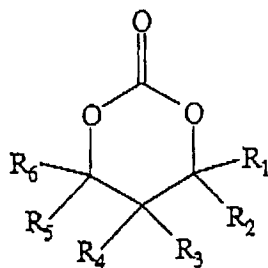


其中 $R=H$ 、 C_1 - C_{15} 烷基、烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、苯氧基、 CH_2-OH 、或鏈結聚合物結構，諸如來自聚胺基甲酸酯、聚酯或丙烯酸系聚合物，其皆係在自200至10,000之範圍內的低數目平均分子量，以在自300至5000之範圍內較佳，及在自400至1000之範圍內更佳。

可以甘油碳酸酯($R=CH_2-OH$)與脂族二異氰酸酯或聚異氰酸酯，諸如二異氰酸己二酯(HMDI)、異佛爾酮二異氰酸酯、壬烷二異氰酸酯、或其之縮二脲或異三聚氰酸酯三聚物之反應產物製得具有二或多個環結構之五員環碳酸酯。或者，可經由在工業中已知之產生具有此種官能部位之聚酯

、聚醚、或聚丙烯酸系樹脂之習知之合成路徑製備得具有二或多個環碳酸酯環結構之五員環碳酸酯。一些適當的五員環碳酸酯包括平均具有一個環結構的環碳酸酯，諸如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、甘油碳酸酯、丁基亞麻仁碳酸酯、或其之組合。碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、及碳酸丁二酯為較佳。

一些適當的六員環碳酸酯包括化學式如下之化合物：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及 R_6 分別係 H、 C_1 - C_{15} 烷基、或烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、苯氧基、或鏈結聚合物結構，諸如來自聚胺基甲酸酯、聚酯或丙烯酸系聚合物，其皆係在自 200 至 10,000 之範圍內的低數目平均分子量，以在自 300 至 5000 之範圍內較佳，及在自 400 至 1000 之範圍內更佳。

平均具有一或多個環結構之六員環碳酸酯包括碳酸二烷酯或光氣與任何 1,3-二醇，諸如新戊二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、或三羥甲基丙烷之反應產物。六員環碳酸酯及其之合成的例子說明於美國專利 4,440,937 中之實施例 1、3 及 9，將其以引用的方式併入本文中。

本發明亦包括可經由提供具有碳酸酯官能性之聚酯、聚醚、或聚丙烯酸系樹脂，而以習知方式製備得之平均具有

一或多個環碳酸酯環結構之六員環碳酸酯的用途。經由使脂族二異氰酸酯或聚異氰酸酯與羥基官能碳酸酯反應，或經由使多官能胺與包含多環之環碳酸酯反應而製備得之六員環碳酸酯官能化聚胺基甲酸酯亦適用於本發明。

可使用於第二步驟中，以生成聚胺基甲酸酯之適當的異氰酸酯包括任何習知之脂族、環脂族、及芳族異氰酸酯及聚異氰酸酯。使用平均具有2至6個，以2至4個較佳，及2個更佳之異氰酸酯官能性的聚異氰酸酯較佳。適當脂族或環脂族聚異氰酸酯之例子包括可為或不為烯系不飽和之脂族或環脂族二、三或四異氰酸酯，諸如二異氰酸1,2-丙二酯、二異氰酸三亞甲酯、二異氰酸四亞甲酯、二異氰酸2,3-丁二酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸八亞甲酯、二異氰酸2,2,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸2,4,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸十二亞甲酯、 ω -二丙基醚二異氰酸酯、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,2-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4-甲基-1,3-二異氰酸環己烷、反-亞乙烯基二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯、間-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯、具有異三聚氰酸酯結構單元之聚異氰酸酯諸如二異氰酸六亞甲酯之異三聚氰酸酯及異佛爾酮二異氰酸酯之異三聚氰酸酯、二異氰酸酯諸如二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸六亞甲酯之脲二酮環、異佛爾酮二異氰酸酯之脲二酮環或異佛爾酮二異氰酸酯之兩分子的加成物、及二元醇諸如乙二醇、3分子之二異氰酸六亞甲酯及1分子水之加

成物(以註冊商標Desmodur® N-3300購自Bayer Corporation (Pittsburgh, Pennsylvania))。

亦可使用由有機聚異氰酸酯及多元醇形成之異氰酸酯官能加成物。一有用的加成物係四甲基亞二甲苯基二異氰酸酯及三羥甲基丙烷之反應產物，且其以Cythane® 3160之商品名銷售。

亦可使用芳族聚異氰酸酯，雖然由於脂族及環脂族聚異氰酸酯具有較佳的耐天候穩定性因而一般為較佳。

一特佳的矽烷官能化合物包含下列成份：約15至25重量%之二異氰酸六亞甲酯、約30至60重量%之 γ -胺丙基三甲氧矽烷、及約25至50重量%之碳酸丙二酯。

另一與以上化合物結合使用為較佳之較佳的矽烷官能化合物包含下列成份：約50至70重量%之 γ -胺丙基三甲氧矽烷、及約30至50%之碳酸丙二酯。

本發明並不限於以上所列的矽烷化合物，其亦可使用其他技藝中常用之薄膜形成矽烷官能化合物。此外，可使用此等矽烷化合物之任一者或其之兩者以上的混合物。

本塗布組合物之三聚氰胺成份包括單體或聚合三聚氰胺或其之組合。部分或完全烷基化(例如，甲基化、丁基化、及/或異丁基化)單體或聚合三聚氰胺為較佳。塗布組合物包含在自15至90%之範圍內，以在自15至35%之範圍內較佳，及在自18至30%之範圍內最佳之三聚氰胺，此百分比係以黏合劑固體之總重量計的重量百分比。較低量值的三聚氰胺可能具有關於撓性的優點。

許多適當的三聚氰胺可於市面購得。舉例來說，可使用任何習知之經部分或完全烷基化的單體或聚合烷基化三聚氰胺甲醛樹脂。一較佳的交聯劑係具有約1-3之聚合度的甲基化及丁基化或異丁基化三聚氰胺甲醛樹脂。一般而言，此三聚氰胺甲醛樹脂包含約50%之丁基化基團或異丁基化基團及50%之甲基化基團。另一較佳的三聚氰胺甲醛樹脂係包含100%丁基化基團之完全丁基化樹脂。此種交聯劑典型上具有約500-1,500之重量平均分子量。市售樹脂之例子為Cymel® 1168(聚合度1.6，50%甲基及50%異丁基)、Cymel® 1161(聚合度1.4，75%甲基及25%異丁基)、Cymel® 1156(聚合度2.9，100%丁基)、及Cymel® 1158(聚合度2.7，丁基及高亞胺基)，其皆係由Cytec Industries, Inc.(West Patterson, New Jersey)所供應。一具良好性質平衡之較佳的三聚氰胺係完全丁基化樹脂諸如Cymel® 1156。其他可能的交聯劑為脲甲醛、苯脲胺甲醛及封端或未封端之聚異氰酸酯。

本塗布組合物視需要(但為較佳)可包括於其分子中具有反應性矽烷基團，且與先前說明之成份(a)不同之矽烷偶合劑。此處使用之矽烷偶合劑係經提供於潤濕基材，促進黏著，及減緩塗層之固化速率，以使多孔性基材中之陷入氣體可在交聯網狀結構完成之前釋離。塗布組合物包含在自0至15%之範圍內，以在自0至5%之範圍內較佳，及在自1至4%之範圍內最佳之矽烷偶合劑，此百分比係以黏合劑固體之總重量計的重量百分比。

此處使用之矽烷偶合劑於其之分子中具有其他反應性基

團，以致其可與單包型塗布組合物及基材之其他成份經歷一些交互作用一般亦較佳。此化合物具有1,000以下之相當低的重量平均分子量，以致其可在基材塗層界面對黏著產生一些有利的影響亦較佳。關於此一化合物，可使用一般使用作為矽烷偶合劑之化合物。

矽烷偶合劑之特定例子包括含胺基之矽烷化合物；含環氧基之矽烷化合物；含硫醇基之矽烷；含乙烯基型不飽和基團之矽烷；含氯原子之矽烷；含異氰酸酯基之矽烷；及氫矽烷，雖然本發明並不受限於此。

在此等化合物中，由賦予以上特性之觀點來看，含胺基之矽烷化合物為較佳。含胺基之矽烷化合物可為任意化合物，只要其於其之分子中帶有胺基及反應性矽烷基團即可。其之特定例子包括 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、 γ -胺丙基甲基二甲氧矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三乙氧矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基二甲氧矽烷、1,3-二胺基異丙基三甲氧矽烷、N-(正丁基)-3-胺丙基三甲氧矽烷(購自 Degussa 之 Dynasylan® 1189)及3-乙胺基-2-甲基丙基三甲氧矽烷(購自 Crompton Corp.(Greenwich, Connecticut)之 Silquest® A-Link 15 Silane)。然而，本發明並不受限於此，其可使用技藝中一般所使用之含胺基之矽烷化合物。可使用此等含胺基之矽烷化合物之任一者或其之兩者以上之混合物。

在以上所引述之含胺基之矽烷化合物中，由可取得性的觀點來看，使用具有一第二胺基之化合物為特佳。然而，

本發明並不限於此，其可使用技藝中一般所使用之含胺基之矽烷化合物。

在本發明中最佳之矽烷偶合劑尤其係雙(3-三甲氧矽烷基丙基)胺(購自 Crompton Corp.之 Silquest® A-1170)。

本塗布組合物視需要可進一步包含尤其與三聚氰胺成份結合之低分子量薄膜形成多元醇化合物或聚合物。此化合物具有3,500以下之相當低的重量平均分子量，以致其可對基材之潤濕產生一些有利的影響一般為較佳。塗布組合物包含在自0至70%之範圍內，以在自20至60%之範圍內較佳，及在自30至50%之範圍內最佳之多元醇，此百分比係以黏合劑固體之總重量計的重量百分比。

適當的多元醇包括丙烯酸系、聚酯、丙烯醯基胺基甲酸酯、聚酯胺基甲酸酯、聚胺基甲酸酯聚酯、聚胺基甲酸酯、聚酯胺基甲酸酯矽烷、聚醚、或其他多元醇化合物(諸如二元醇)、或其之組合。含不同羥基之樹脂之接枝聚合物亦適當。此一多元醇適當地具有約10-200之羥值，以60-140較佳。

一適當的多元醇係具有約10至200之羥值及約1,000-3,000之重量平均分子量之聚酯或其之聚酯胺基甲酸酯共聚物。Tg(玻璃轉移溫度)係低於20°C較佳，低於0°C更佳。此種共聚物係熟悉技藝人士所熟知，且可選擇特殊的單體組成，以獲致用於特殊應用之期望性質，例如，視是否須要增加的撓性或增加的韌性而定。

可使用於本發明之聚酯的例子係自包含至多及包括8個

碳原子之直鏈或分支鏈二元醇，包括醚二元醇，或其之混合物或二元醇及三元醇之混合物，與二羧酸、或其之酐、或二羧酸或酐之混合物(此酸或酐包含至多及包括12個碳原子)結合而適當地製備得，其中以二羧酸之重量計之至少75重量%為脂族二羧酸。

可反應生成聚酯之代表性的飽和及不飽和多元醇包括烷二醇諸如新戊二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4-甲醇、4-環己烷二甲醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-雙(羥甲基)丙酸、及3-硫醇-1,2-丙二醇。新戊二醇對形成可溶解於習知溶劑中之撓性聚酯或聚胺基甲酸酯為較佳。

亦可包含具有至少三羥基之多羥醇，以於聚酯中產生分支。典型的多羥醇為三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、異戊四醇(pentaerythritol)、甘油等等。三羥甲基丙烷對形成分支鏈聚酯為較佳。

羧酸包括飽和及不飽和聚羧酸及其之衍生物。可使用於形成聚酯之脂族二羧酸如下：己二酸、癸二酸、琥珀酸、壬二酸、十二烷二酸等等。較佳的二羧酸係十二烷二酸及壬二酸之組合。芳族聚羧酸包括苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等等。亦可使用環脂族聚羧酸，其諸如四氫酞酸、六氫酞酸、環己烷二羧酸及4-甲基六氫酞酸。亦可使用酐，其例如，順丁烯二酸酐、酞酸酐、偏苯三甲酸酐等等。

可使用之聚酯胺基甲酸酯的例子係如前所述之羥基封端

聚酯，與聚異氰酸酯，以脂族或環脂族二異氰酸酯較佳之反應產物，且亦可將以上列舉使用於矽烷成份中之任何聚異氰酸酯使用於聚酯胺基甲酸酯中。

聚酯可利用習知之技術製備得，其中將成份多元醇及羧酸及溶劑在約110°-250°C下酯化約1-10小時，而形成聚酯。為形成聚酯胺基甲酸酯，可接著加入聚異氰酸酯，及使其在約100°-200°C下反應約15分鐘至2小時。

在製備聚酯時，典型上使用酯化催化劑。習知之催化劑包括氫氧化苳基三甲基銨，氯化四甲基銨，有機錫化合物，諸如二金酸二丁基錫、氧化二丁基錫辛酸錫(II)等等，及鈦錯合物。典型上使用以聚酯之總重量計約0.1-4重量%之催化劑。亦可使用前述之催化劑於形成聚酯胺基甲酸酯。

經由最終羥值及經由製得低酸值產物之需求控制聚酯製備之化學計量，低於10之酸值為較佳。酸值係定義為使1克聚酯樣品中和所需之氫氧化鉀的毫克數。美國專利4,810,759中揭示關於聚酯胺基甲酸酯之製備的額外資訊。

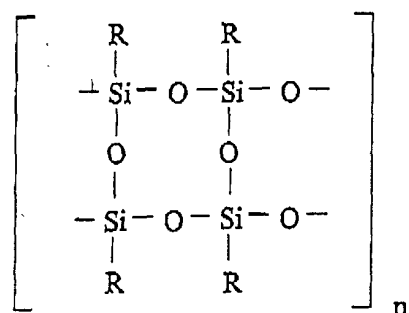
將鏈增長劑使用於聚酯或聚酯胺基甲酸酯多元醇成份，以提高塗布薄膜之撓性及增進薄膜流動及聚結亦較佳。典型上，有用的鏈增長劑係多元醇諸如聚己內酯二醇，諸如購自Union Carbide/Dow Corporation之Tone 200®系列。如技藝中所熟知，亦可使己內酯諸如 ϵ -己內酯，與以上關於鏈增長劑所引述之多元醇反應。

本發明並不限於以上所列的聚酯及聚酯胺基甲酸酯，而可使用其他技藝中常用的薄膜形成多元醇化合物。此外

，可使用此等多元醇之任一者或其之兩者以上之混合物。

本發明之塗布組合物中之另一非必需之黏合劑成份係一或多種具有至少一可與矽烷及/或三聚氰胺成份反應之官能基(諸如矽烷或羥基)之反應性分散顆粒(寡聚物或聚合物)。提供分散顆粒係為了防止交聯矽烷塗層在其他情況中所易發生之薄膜的龜裂。

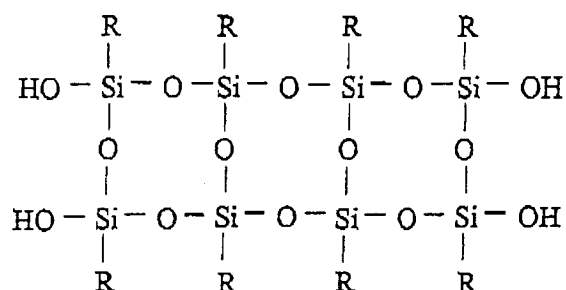
分散顆粒之例子包括寡聚倍半矽氧烷，其在文中亦被稱為倍半矽氧烷。此種倍半矽氧烷可以黏合劑之重量計0至15重量%之量適當地存在，以約1至10%較佳，以改良生成塗層之耐龜裂性。倍半矽氧烷化合物係可被視為包括四環矽氧烷環之寡聚物，其例如如下：



再現單元之數目係適當地為2以上，以2至12較佳。可購自Petrarch Systems, Inc.(Bristol, Pa.)之範例的化合物包括聚甲基倍半矽氧烷、聚苯基丙基倍半矽氧烷、聚苯基倍半矽氧烷、及聚苯基乙烯基倍半矽氧烷。

此種倍半矽氧烷具有複數個相連的 SiO_3R -基團，而形成 SiO 籠或「T」結構或梯。各種大略的形體係視以上化學式中之 n 而定，其可自2變化至12以上。此等倍半矽氧烷化合物應具有至少1個羥基，以至少4個較佳。然而，羥基之數

目愈大，則交聯量愈大。一般須要較低的官能性。可將一較佳之聚倍半矽氧烷描述為具有以下之結構式：



在以上的化學式中，R為經取代或未經取代之烷基、烷氧基或苯基或其之組合。取代基包括羥基，鹵基諸如氟基，及鹵烷基諸如三氟甲基。關於一例子，在以上的化學式中，R可由約70莫耳百分比之苯基及30莫耳百分比之丙基所組成。此一化合物可自Dow Corning以Z-6018購得。此化合物具有1,600之重量平均分子量，4個SiOH基，及330-360之OH當量重。

亦可使用包含矽烷或羥基官能性之分散聚合物顆粒供交聯用。此等聚合物一般被稱為NAD(非水性分散)聚合物。美國專利5,250,605中揭示與矽烷聚合物結合使用之適當的分散聚合物，將其全體以引用的方式併入本文中。已知此等分散聚合物，像是以上所引述之倍半矽氧烷，可解決迄今為止與矽烷塗層相關的龜裂問題。

典型上將一催化劑加至本發明之塗布組合物，以催化矽烷成份之矽烷基團與其本身及與組合物之其他成份的交聯。此種催化劑之典型例為二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、二氧化二丁基錫、二辛酸二丁基錫、辛酸錫、鈦酸

鋁、鋁鉗合物、鋅鉗合物等等。其他有用於催化矽烷鍵結之催化劑包括習知之酸催化劑，諸如芳族磺酸，例如十二基苯磺酸、對甲苯磺酸及二壬基磺酸，其皆係未封端或經胺封端，諸如二甲基吡啶、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、n,n-二甲基乙醇胺、n,n-二異丙醇胺、或其之組合。其他可使用之酸催化劑為強酸，諸如可未經封端或經胺封端之磷酸及膦酸。亦可使用以上催化劑之兩者以上的組合。此等催化劑係以黏合劑重量之約0.1至5.0%之量使用較佳，約0.1至2%更佳。

典型上將適量的水清除劑諸如原醋酸三甲酯、原甲酸三乙酯、四矽酸酯等等(黏合劑之0.1-15重量%，以2至10重量%較佳)加至塗布組合物，以與基材穴中之水反應，及進一步使爆點瑕疵減至最少。水清除劑亦有用於延長此濕氣敏感性組合物之儲存壽命。可將約3%之微凝膠及1%之疏水性矽石使用於流變控制。組合物亦可包括其他習知之配方添加劑諸如UV安定劑、增韌劑、及流動控制劑，例如，諸如Resiflow® S(聚丙烯酸丁酯)、BYK® 320及325(高分子量聚丙烯酸酯)。此種額外的添加劑當然將係視塗布組合物之期望的最終性質而定。

汽車工業中之底漿塗封物塗料一般亦係導電性，以可接著將漆靜電塗布至安裝至金屬零件之零件。因此，本發明之組合物包含至少一其含量當固化時足以賦予塗布薄膜導電性之導電性顏料較佳。使用於此之適當的導電性顏料包括碳黑、石墨及兩者之混合物。亦可包含其他顏料，以調

整塗層之最終顏色及遮蓋。

適用於實施本發明之石墨可為天然或合成，以合成較佳。此種石墨之例子包括 M440、M450、M490、M850 及 M890(Asbury Graphite Mills, Inc.(Asbury, NJ)銷售)。石墨可具有約1微米至約15微米之平均顆粒大小，以在約3微米至約9微米之範圍內較佳。具有5微米平均顆粒大小之石墨為最佳。本發明之組合物包括約0/100至50/100之石墨對黏合劑比，以在約10/100至約30/100之間較佳。

將碳黑加至本發明之組合物亦較佳。適用於實施本發明之碳黑的例子包括導電性等級，諸如 Conductex® 975 Ultra (Columbian Chemical Company(Atlanta, GA)銷售)、Printex® XE-2(Degussa(Frankfurt, Republic of Germany)銷售)、Black Pearls® 2000(Cabot Corporation(Boston, MA)銷售)。本發明之組合物一般包括約0/100至6/100之碳對黏合劑比。碳黑對黏合劑比係在約0/100至4/100之範圍內更佳，1/100至3/100最佳。

可將分散劑加至本發明之組合物，以部分使石墨、碳黑及/或其他顏料分散。使用於實施本發明之適當的分散劑包括鈦酸酯諸如 Tyzor® TE (Du Pont Company (Wilmington, DE)銷售)，聚合物分散劑諸如說明於美國專利4,656,226中之AB聚合物分散劑，或 Disperbyk® 161、162、170 (Byk-Chemie (Wallingford, CT)銷售)，梳形分散劑諸如 Solsperse® 24000 (Zeneca (Wilmington, DE))，或其之組合。

本發明之導電性塗料為灰色較佳，且可經由加入 TiO_2 而

改變塗層之黑度。將 TiO_2 加至導電性塗料會使塗層顏色變淡。將彩色有機或無機顏料加至導電性塗料會形成不同的塗層顏色。亦可將增量顏料諸如硫酸鋇及/或滑石加至本發明之組合物。

應明瞭明確的顏料對黏合劑比可寬廣地改變，只要其在期望的薄膜厚度及塗布固體下提供必需的導電性、障壁性質、顏色及遮蓋即可。

顏料可經由利用習知之技術，諸如混合/製漿、高速混合、介質研磨、砂磨、球磨、磨粉機研磨或雙輥/三輥研磨，先形成具有任何前述使用於塗布組合物中之聚合物/寡聚物或具有另一可相容聚合物或分散劑之研磨基質或顏料分散物，而引入至塗層中。接著將顏料分散物與其他使用於塗布組合物中之成份摻混。

經配方成高固體塗布系統較佳之本發明之塗布組合物進一步包含典型上選自由下列所組成之群之至少一有機溶劑：脂族或芳族烴諸如石油腦或二甲苯；酮諸如甲基戊基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮或丙酮；醇諸如甲醇、異丙醇、或丁醇；酯諸如乙酸丁酯或乙酸己酯；二元醇醚諸如乙二醇單乙醚；二元醇醚酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯及石油餾出份諸如購自Exxonmobil Chemical Co. (Houston, Texas)之Aromatic 100。有機溶劑之添加量係視期望的固體量值以及組合物之期望的VOC量而定。若須要，可將有機溶劑加至黏合劑之各成份。

本發明之塗布組合物係以單包塗布組合物供給，其中將

所有成份一起混合及儲存於相同容器中較佳。將組合物儲存於防濕氣的密封容器中，以防止在儲存過程中之降解較佳。經如此製得之根據本發明之單包塗料在儲存期間中並不會固化。當將其自容器中取出並暴露至大氣中之濕氣時，其開始自表面固化。當然，雖然單包組合物一般為較佳，但亦可將其配方成為雙包塗料。

本發明之組合物可利用習知之技術諸如噴霧、靜電噴霧、高旋轉靜電鐘等等塗布。較佳的技術為具有或不具有靜電增進之空氣霧化噴霧，及高速度旋轉靜電鐘，由於此等技術典型上被使用於連續漆塗布製程中。於塗布之後，典型上將組合物在150-300℃，通常在逐漸加熱下，烘烤約30-50分鐘，以使基材充分脫氣，及形成約0.1-2.0密爾(mil)厚之障壁塗層。

可塗布本發明之塗布組合物之有用的基材包括各式各樣的塑膠基材，包括模制纖維玻璃強化聚酯諸如SMC、聚酯強化纖維玻璃、反應注塑胺基甲酸酯、部分結晶聚醯胺等等、或其之混合物及其之相關底漿。將根據本發明之方法塗布之基材使用作為製造自動交通工具，包括，但不限於汽車、卡車、及牽引機之組件較佳。基材可具有任何形狀，但其通常為車體組件諸如車身、車蓋、車門、擋泥板、保險桿及/或自動交通工具之外裝的形態。基材亦可在塗布塗封物之前方才立即適當地脫氣。

當將本發明之塗布組合物使用作為汽車應用中之底漿塗封物時，習慣上先將經塗封的SMC零件安裝至交通工具之

框架，然後再使經塗封之SMC零件在交通工具上移動通過標準的e-塗布槽，其中僅有在交通工具上之鋼零件經電塗布電沈積底漿。底漿塗封物並不具充分導電性，而使電沈積底漿沈積於其上。其後將中底漆(primer surfacers)塗布於整個交通工具外體上，包括經塗封之SMC零件上，然後再將SMC零件連同交通工具體塗飾習知之汽車外部單一塗料(monocoat)、底塗料(basecoat)/透明塗料(clearcoat)、或三重塗料(tricoat)塗飾劑。

當本發明之塗布組合物固化時，塗層具有優異的障壁性質，在塗封及OEM塗飾操作中展現低的漆瑕疵，且可承受在OEM塗飾中之龜裂，而可消除零件之大範圍的再加工及重新上漆。

本發明現將說明於以下之實施例中。除非特別指示，否則所有份及百分比係以重量計。

實施例

製備以下之根據本發明之SMC塗封物組合物，並測試其之障壁性質及後應力耐龜裂性。

實施例 1

底漿塗封物組合物之製備

經由使用以下程序將以下成份以所示之量摻混在一起，而製備得根據本發明之底漿塗封物組合物：

將95.0克之反應性矽烷官能聚胺基甲酸酯成份1(說明於以下的1,A.中)、70.0克之購自Cytec Industries之Cymel® 1156(烷基化三聚氰胺甲醛交聯)及50.0克之導電性合成石

墨(Asbury Graphite Mills等級4934)裝入至容器中，並充分混合(使用考爾斯(Cowles)刀片，但並不需要)。於此混合物中加入2.0克之Resiflow® S(Estron Chemical)(流動助劑)、10.0克之正丁醇、5.0克之原乙酸三甲酯(Degussa Corp.)、180克之導電性碳黑分散物(說明於以下的1,E.中)、0.2克之Fascat® 4202(Atofina Chemicals)(二月桂酸二丁基錫催化劑)、8.5克之Nacure® XP-221(經胺中和之十二基苯磺酸催化劑)溶於甲醇之33.6%溶液、5.0克之購自OSi Specialties之Silquest® A-1170(矽烷偶合劑)、10.0克之Z-6018中間體(Dow Corning)(低分子量羥基官能聚矽氧(倍半矽氧烷)顆粒)之75%溶液、25.0克之反應性矽烷官能成份2(說明於以下的1,C.中)、及140.0克之分支鏈聚酯(說明於以下的1,D.中)。於充分混合後，利用甲基戊基酮及2-乙基己醇之50/50摻混物將混合物稀釋(大約26%)至噴霧黏度(在Ford #4杯中30秒)。

使用以下之預混物於製備底漿塗封物組合物：

A. 矽烷官能聚胺基甲酸酯成份1

將2761.22份之 γ -胺丙基三甲氧矽烷(購自Greenwich, Connecticut之Silquest A1110)、100份之乙二醇單丁基醚乙酸酯(購自Dow Chemical(Midland, MI)之丁基溶纖素乙酸酯)及1650.957份之碳酸丙二酯(購自Huntsman Corporation(Austin TX))加入至裝設加熱外罩、攪拌器及在氮氣毯覆下之反應器中，並於攪拌下加熱至80℃。將混合物於80℃下維持4小時。接著將440份乙二醇單丁基醚乙酸酯、3滴二月桂酸二丁基錫(購自Atofina Chemicals(賓州費城)之Fascat

4202催化劑)及1260份二異氰酸六亞甲酯(Desmodur H, 購自 Bayer Corporation(Pittsburgh, Pennsylvania))之混合物在維持低於100°C之放熱的速率下加入(大約150分鐘)。然後加入100份之乙二醇單丁基醚乙酸酯, 及使反應混合物在90-110°C下維持3小時。接著將250份之異丙醇一次加入, 及使反應在90°C下維持60分鐘, 此時如由在紅外光譜中在2220/公分下不存在異氰酸酯吸光度測得異氰酸酯經完全消耗。接著加入1398.125份之環己基二亞甲基/己內酯加成物添加物(說明於以下的1,B.中)及390份之乙二醇單丁基醚乙酸酯, 及使樹脂冷卻。生成之矽烷官能聚胺基甲酸酯聚合物/聚酯摻混物具有80重量%之固體含量。

B. 矽烷化胺基甲酸酯1之CHDM/己內酯加成物添加劑

將628.25份之2-Oxepanone(購自Dow Chemical(Midland, MI)之Tone Monomer EC,HP)裝入至裝設加熱外罩、攪拌器及在氮氣毯覆下之反應器中。接著加入264.55份之熔融1,4-環己烷二甲醇(購自Eastman Chemical之CHDM-D)。加入一劑0.122份之二月桂酸二丁基錫(購自Atofina Chemicals之Fascat 4202), 然後加入1.078份之二甲苯, 及將反應混合物加熱至125°C。使溫度放熱至140°C, 然後在140°C下維持4小時。接著使反應混合物冷卻, 而產生在98%固體下之含羥基之聚酯樹脂。

C. 矽烷官能成份2

將491.32份之 γ -胺丙基三甲氧矽烷(購自Crompton Corp.之Silquest A1110)及288.08份之碳酸丙二酯(購自Huntsman

Corporation(Austin TX))加入至裝設加熱外罩、攪拌器、冷凝器、及在氮氣毯覆下之反應器中，並於攪拌下加熱至120℃。將混合物於120℃下維持4小時。接著加入44.6份之正丁醇，及使反應混合物冷卻。生成之羥基官能矽烷寡聚物具有94重量%之固體含量。

D. 分支鏈聚酯多元醇樹脂

依序將下列成份加至具有加熱外罩、攪拌器、冷凝器及傾析器之反應器中，並在50-80℃下混合：200.18份之新戊二醇之90%水溶液、53.96份之1,6-己二醇(BASF Corporation)、115.290份之三羥甲基丙烷、94.580份之間苯二甲酸、294.63份之壬二酸(購自Cognis Corp之Emerox® 1144壬二酸)、63.64份之酞酸酐。將反應混合物加熱至240-250℃，及經由利用二甲苯共沸蒸餾將水移除，直至酸值低於5毫克KOH/克樹脂為止。接著加入61.12份之二甲苯，及使樹脂冷卻。其後加入14.57份之甲苯及11.7份之二甲苯並混合。最後加入76.98份之甲基乙基酮。反應器產物為80%固體之聚酯樹脂。

E. 導電性碳黑分散物

經由將26.57重量百分比之聚酯樹脂(McWhorter 57-5789)、29.98重量百分比之丙酸正丁酯、29.98重量百分比之Aromatic 150、9.18克之AB嵌段共聚物(說明於美國專利4,656,226中之甲基丙烯酸縮水甘油酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯)、及4.3重量百分比之碳黑結合及混合，而製備得碳黑分散物。將混合物加工通過包含0.6-0.8毫米鋁氧

介質之2公升Netzche LMZ介質磨。在單槽再循環製程中在流率=14秒/半品脫下之尖稍速度=14米/秒1小時。

實施例 2

不具有聚酯之底漿塗封物組合物之製備

經由重複實施例1之程序製備根據本發明之聚酯自由底漿塗封物組合物，除了將石墨自50克增加至110克，將碳黑分散物移除，將分支鏈聚酯樹脂移除，及以下列的矽烷官能聚胺基甲酸酯預混物(0%聚酯)(說明於以下的2,A.中)取代矽烷官能聚胺基甲酸酯成份1並將其自95克增加至300克。

A. 矽烷官能聚胺基甲酸酯(沒有聚酯)

將1380.61份之 γ -胺丙基三甲氧矽烷(購自Crompton Corp.(Greenwich, Connecticut之Silquest A1110)、50份之乙二醇單丁基醚乙酸酯(購自Dow Chemical(Midland, Michigan)之丁基溶纖素乙酸酯)及825.48份之碳酸丙二酯(購自Huntsman Corporation(Austin Texas))加入至裝設加熱外罩、攪拌器及在氮氣毯覆下之反應器中，並於攪拌下加熱至80°C。將混合物於80°C下維持4小時。接著將400份乙二醇單丁基醚乙酸酯、2滴二月桂酸二丁基錫(購自Atofina Chemicals(賓州費城)之Fascat 4202催化劑)及646.8份二異氰酸六亞甲酯(Desmodur H, 購自Bayer Corporation(Pittsburgh, Pennsylvania))之混合物在維持低於100°C之放熱的速率下加入(大約120分鐘)。然後加入50份之乙二醇單丁基醚乙酸酯，及使反應混合物在90-110°C下維持3小時。接著加入

137.5份之正丁醇，及使反應在90°C下維持60分鐘，此時如由在紅外光譜中在2220/公分下不存在異氰酸酯吸光度測得異氰酸酯經完全消耗。生成之矽烷官能聚胺基甲酸酯具有78重量%之固體含量。

實施例 3

底漿塗封物性質之評估

將導電性底漿塗封物(來自實施例1)於三不同類型之商業壓縮模制SMC板(厚度0.1英吋之2英吋寬乘18英吋長之條狀物)(其在塗布塗封物之前經適當清除灰塵)上噴塗至1.0密爾。接著將板在室溫下留置10分鐘，然後在200°F下烘烤17分鐘，接著在240°F下17分鐘，再在300°F下17分鐘，以模擬真實世界的烘烤升溫分佈。於進行說明於下之應力程序之後，接著在400°F下烘烤30分鐘，以模擬見於OEM組裝廠中之SMC零件的e-塗布烘烤。

在前述之矽烷底漿塗封物之爆點性能的評估中，使用汽車工業現今所使用之兩市售之1K三聚氰胺及兩市售之2K異氰酸酯灰色溶劑基底漿塗封物進行比較。將其各於SMC板上噴塗至1.0密爾，及在如前所述之相同條件下烘烤。將其類似地進行應力處理及30分鐘400°F烘烤，以模擬見於OEM組裝廠中之SMC零件的e-塗布烘烤。

於使板在環境條件下靜置16小時之後，將商業的OEM灰色中底漆於前述之各塗封物上噴塗至1.0密爾，並於300°F下烘烤30分鐘。接著將板濕面塗布市售的高固體黑色底塗料及透明塗料(分別為0.7及1.8密爾)，並在285°F下烘烤30分

鐘。

分析塗層在後應力條件下之耐爆點瑕疵性，即模擬在模制機，在運送中，及於SMC底漿塗布之後在OEM組裝廠所會發生之對SMC的損壞。為模擬後應力條件，經由在e-塗布烘烤模擬之前折曲，而使各經上底漿之SMC板暴露至應力。將各板放置成使各板之背面與8.25英吋圓柱形芯模接觸。經由將條狀物之一端於正切位置固定至芯模開始，將另一端拉至芯模之中心直至板仿形至圓周為止，停留5秒，然後釋放，而使試樣回復至鬆弛狀態。

亦使試驗板接受濕化循環，以模擬在潮濕環境中之零件運送及組裝。各板在塗封物塗布之前接受16小時之濕度暴露(100% RH, 100°F)。於塗布塗封物及烘烤，及將板進行應力處理之後，使各板接受第二次16小時之濕度暴露(80% RH, 77°F)。

以三次判定檢查經塗封及面塗布之SMC板，及記錄在各階段之爆點數。各判定具有在塑膠組件上發生之漆瑕疵之顯著的經驗與知識。

表1顯示對所有三個SMC基材於面塗層中觀察得之爆點的平均數目。由於板未受到任何應力損壞，因而於塗封物塗布及烘烤之後未觀察到爆點。然而，使此等板接受前述之應力/濕度條件將產生顯著量的爆點。2K產品的表現最差。威信係2K產品之增加剛性(如由T_g測得)及較高的交聯密度促成此特性。數據顯示本發明之矽烷產品的表現超越所有的商業SMC塗封物。

表1 - 所有基材之平均爆點結果

<u>塗封物類型</u>	<u>爆點之平均數目</u>
1K 三聚氰胺底漿 A(Sherwin Williams AC601)	190
1K 三聚氰胺底漿 B(Redspot 2349)	472
2K 異氰酸酯底漿 C(Sherwin Williams AC2401)	756
2K 異氰酸酯底漿 D(Redspot 2560)	428
1K 矽烷底漿(實施例 1)	91

整體而言，經發現在根據本發明之塗封物組合物中存在矽烷化合物可實質地改良塗層之外觀，且在起始的塗封操作中具有實質上相當或較佳的塗封，及在後續塗飾操作中之實質上較佳的後應力耐爆點性。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種用於模制SMC零件諸如車體板之單包底漿塗封物組合物，其可於塗封及汽車OEM塗飾操作中顯著地降低漆瑕疵(諸如漆爆點(paint pop)及龜裂瑕疵)。此塗布組合物包含矽烷及三聚氰胺成份。此組合物足夠安定，而可配方成為單包塗布組合物。

陸、英文發明摘要：

The present invention provides for a one-pack primer-sealer composition for molded SMC parts such as automotive body panels that significantly reduces paint defects (such as paint pop and cracking defects) in the sealing and automotive OEM finishing operations. The coating composition includes silane and melamine components. The composition is sufficiently stable to be formulated as a one-pack coating composition.

拾、申請專利範圍：

98 | 13

1. 一種用於全張模制化合物之單包底漿塗封物組合物，其包含一薄膜形成黏合劑及一有機液態載體，其中該黏合劑包含：

(a)以黏合劑之重量計自10-85重量%之具有一可水解基團及至少一可與(d)反應之額外官能基(脲、胺基甲酸酯及/或羥基)之矽烷官能寡聚物；

(b)以黏合劑之重量計自0-70重量%之低分子量多元醇化合物或聚合物；

(c)以黏合劑之重量計自0-15重量%之矽烷偶合劑；及

(d)以黏合劑之重量計自15-90重量%之三聚氰胺甲醛交聯劑。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含一導電性顏料。
3. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該導電性顏料係石墨及碳黑之混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該矽烷官能寡聚物係為胺基甲酸酯或脲。
5. 如申請專利範圍第4項之組合物，其中該寡聚物係經由先使胺基矽烷單體與環碳酸酯反應，然後再接著使生成之加成物與異氰酸酯或聚異氰酸酯反應而形成。
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該矽烷官能寡聚物具有自500-3,000範圍內之重量平均分子量。
7. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該黏合劑進一步包

含：

(e)自 0-10%之一或多種具有可與(a)或(d)反應之至少一官能基(脲、胺基甲酸酯、矽烷或羥基)之分散顆粒。

8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含一原乙酸酯水清除劑。

9. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該組合物係至少50重量%之黏合劑固體。

10. 一種塗封SMC基材之方法，包括：

將一層如申請專利範圍第1項之塗布組合物塗布於SMC基材上；及

使該層固化成經塗封之塗層。

11. 一種塑膠基材，其經塗布如申請專利範圍第1項之塗布組合物之經乾燥及固化層。

12. 如申請專利範圍第11項之基材，其中該基材係為熱固性強化塑膠物件。

13. 如申請專利範圍第11項之基材，其中該基材係為模制SMC車體板。

柒、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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：