年 月 日 修正

申請日期：88、7、22	案號：88108200
類別：C09D133/00	公告本

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 588097

一、發明名稱	中文	塗料組合物及於基材上產製塗層之方法
	英文	COATING COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING COATING ON SUBSTRATE
二、發明人	姓名（中文）	1.派催西亞 瑪莉 艾倫 索曼尼 2.馬柯 史催克傑 3.蓋瑞 戴爾瑪 傑柯斯
	姓名（英文）	1.PATRICIA MARY ELLEN SORMANI 2.MARKO STRUKELJ 3.GARY DELMAR JAYCOX
	國籍	1.美國 2.加拿大 3.美國
	住、居所	1.美國德來懷州紐瓦克市懷森路21號 2.美國德來懷州威明頓市西第19街2430號 3.美國賓州西契斯特市布萊登布瑞其路837號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.美商杜邦股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1.E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	1.美國
	住、居所（事務所）	1.美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人姓名（中文）	1.馬瑞安.迪.麥克奈海
	代表人姓名（英文）	1.MIRIAM D. MECONNAHEY

案號 88108200　　92年9月　日　修正

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1998/05/19	60/085,933	有
美國 US	1998/06/01	60/087,461	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

本發明一般係關於低VOC(揮發性有機組成)之高固成份組合物，且更特別為其快乾的兩液型組合物，適用於汽車塗料。

發明背景

在車體表面上的底塗表面塗裝前所需的時間可以在塗裝後用沙磨，不會阻塞沙紙，而其變得更重要，因為其決定每天有多少車子可以修補。典型地傳統二包裝(2K)非異氰酸酯為主的熱定型樹脂系統，使用含側乙醯醋酸酯(AcAc)基之聚丙烯系物為接著劑樹脂的一液，而以胺和/或酮亞胺寡聚體和/或聚合物作為另一液。然而此種研究並不能使有用的塗料夠快速形成，而能容易地用沙磨，因美國環境保護局(EPA)對黏性的限制必須要能接著(≦4.8磅的揮發性有機成份(VOC)/加侖)。

已有許多的研究製造快速成形的塗料。美國專利第4,772,680號(此後記為'680專利)揭示了平均分子量在1000至100,000的聚合物。然而要符合上述EPA的要求，則平均分子量實際上必須低於約45,000，否則塗料組合物會變得太黏而不實用，或其可使用的時間非常短低於30分鐘，一個克服此問題的研究為利用含有具有高玻璃移轉溫度(Tgs)的聚合物之組合物。然而對釋出於空氣中VOC的許可量所增加的限制，和伴隨分子量的限制，使聚合出的聚合物具有之Tg大於40℃及具有足夠的側AcAc基(如實例10至40重量%)變得更困難。此聚聚合物具有所需的交聯密度為達到良好的耐修護性所需。因此無法應用'680專利所教

五、發明說明 (2)

導的來製造聚合物具有Tg大於約40℃，並可符合EPA的限制。本發明所提供的塗料組合物含有高Tg點的聚合物，且其表現明顯優於'680專利所教導者。

發明摘述

本發明針對於塗料組合物包括：

一種交聯成份，其含有聚胺、聚酮亞胺、或其組合，其中該聚胺含有平均每個聚胺分子中至少兩個胺官能基，且該聚酮亞胺具有平均每個聚酮亞胺分子中至少兩個酮亞胺官能基；以及

一種接著成份，其包括：

一種聚乙醯醋酸酯，其具有至少兩個乙醯醋酸酯官能基，該聚乙醯醋酸酯由含有甲基丙烯酸酯單體、苯乙烯單體、或其組合的混合物所聚合，該甲基丙烯酸酯單體和苯乙烯單體每個均具有大體積的側鏈部份，其中由該塗料組合物所得的塗料在兩小時的硬化後具有Persoz硬度為約大於或等於60，乾膜的厚度大於或等於40微米。

本發明亦針對於一種用於基材的塗料之製造方法，該方法包括：

將交聯的成份與接著劑成份混合，以形成一份混合物，該交聯的成份含有聚胺、聚酮亞胺、或其組合，該聚胺含有平均每個聚胺分子中至少兩個胺官能基，且該聚酮亞胺具有平均每個聚酮亞胺分子中至少兩個酮亞胺官能基；該接著劑成份包括一種聚乙醯醋酸酯，其具有至少兩個乙醯醋酸酯官能基，該聚乙醯醋酸酯由含有甲基丙烯酸酯單

五、發明說明 (3)

體、苯乙烯單體、或其組合的混合物所聚合，該甲基丙烯酸酯單體和苯乙烯單體每個均具有大體積的側鏈部份；

應用一層該一份混合物於該表面上；以及

將該層在周圍的溫度下硬化形成在該基材該表面上的該塗料，該塗料在兩小時的硬化後具有Persoz硬度約大於或等於60，乾膜的厚度大於或等於40微米。

本發明的一個優點為低VOC，其明顯低於EPA目前的標準。

本發明組合物的另一優點為沒有異氰酸酯基。結果為其較傳統由含異氰酸酯基化合物所製之聚胺酯塗料具有較低的毒性。此降低毒性對汽車補漆店有很大的幫助，其不需要處理較毒之含異氰酸酯官能基的組合物，而在實質上產生不便。

本發明組合物之另一優點為其降低沙磨的時間，在塗層可沙磨前不會阻塞沙紙，藉此可增加一天中進行補修的次數。

本發明組合物還有一個優點為其不會像通常低分子量化合物含有丙烯酸酯官能基時，會釋出刺鼻的氣味。像這些化合物用於某些傳統低VOC含非異氰酸酯的塗料組合物。

發明細說

如在此所定義：

"兩液型包裝的塗料組合物"意謂熱定型組合物含有兩種成份儲存於分開的容器中，其特別地封起來以增加塗料組合物成份的保存期。在使用前將此二成份混合形成一份混

五、發明說明 (4)

合物，其具有可使用時間的限制，典型地為數分鐘，例如15分鐘至45分鐘至數小時，例如2小時至6小時。將一份混合物弄成一層在基材上所需的厚度，例如車體。在使用後讓此層乾燥且硬化在基材表面形成具有所需塗料性質的塗膜，例如耐溶劑性。

"含低VOC塗料組合物"意謂塗料組合物每公升含有機溶劑低於約0.6公斤(4.8磅每加侖)，如ASTM D3960中所提供的步驟所測。

"高固成份組合物"意謂塗料組合物具有固體成份高於20百分率，特別為在25在95%間，且特別較佳為在30至80%間，所有的百分率均為組合物總重的重量比計算。

"GPC重量平均分子量"意謂重量平均分子量是以膠體滲透層析測得。使用一種由加州Palo Alto的Hewlett-Packard所供應之高性能液體層析儀。除非另有說明否則液相所用均為四氫呋喃，且標準液均為聚甲基丙烯酸甲酯。

"聚分散性"意謂GPC重量平均分子量除以GPC數目平均分子量。

"聚合物固體"或"接著劑固體"意謂聚合物或接著劑在其乾燥的狀態。

"大體積側鏈部份"意謂聚合物骨幹上的基團，其限制骨幹各段的移動。

本發明是只適用於各種塗佈方法的塗料組合物，特別為汽車的再處理過程中用於塗佈車體。組合物為二包裝的組

五、發明說明 (5)

合，其包括交聯劑成份和接著劑成份。

典型地傳統聚乙醯醋酸酯一酮亞胺接著劑系統，在塗佈前至可以用沙磨而不會阻塞沙紙，約需3小時的硬化時間。然而，有需要提供塗料在1小時或更短的時間內可以沙磨之組合物塗料，而一旦其為含有底塗和透明塗層之面塗時，或為單一步驟塗佈時不會不利地影響表現(即映像的清晰度(DOI)和毛邊的現象(F/E))。要達此終極目標的研究即為增加聚乙醯醋酸酯的玻璃移轉溫度(Tg)。然而，含可交聯部份的單體，如實例AcAc官能基化的單體，其數量必須維持在約10至80重量%的範圍以提供足夠的交聯使得展現不會有不利的影響。前述重量%的範圍是很重要的，對於避免透明漆類型具有底漆表面的行為，其含非常少或不交聯的情形，而其中由於溶劑在表面塗佈後膨潤脹起使得DOI和F/E的表現不佳。而且用於傳統噴塗的分子量為約5,000至50,000的範圍，或黏度太高而不能用於底塗表面的配方中，符合目前環境保護局(EPA)的限制(即4.8VOC或更低)。

我們意外地發現使用由足量可交聯單體(如實例10至80%的AcAc官能化的單體)所聚合出的聚乙醯醋酸酯，提供良好的DOI和F/E表現，其具有合理的分子量(5,000至50,000)使得其可馬上以傳統的噴槍使用，並具有夠高的Tg點(如實例40至150℃)，以提供快速乾燥的兩包裝塗料組合物，其所產生的塗料在約一小時的短暫硬化時間即可做良好的沙磨(即不發生砂紙阻塞的現象)。我們發現前述

五、發明說明 (6)

的結果可以藉由，在本發明組合物中所用的聚乙醯醋酸酯中併入高Tg點(剛硬)的大體積單體，以提供所得的聚乙醯醋酸酯具有大體積的側鏈而完成。由本發明塗料組合得到的塗料具有Persoz硬度約大於或等於60，較佳為60至150的範圍，更佳為70至120的範圍，乾膜厚度大於或等於40微米。

塗料組合物包含的交聯成份為10至90%，較佳為10至70%，而更佳為15至60%的範圍，此百分率為重量百分率是以接著劑和交聯成份固體的總重計算。

交聯成份包括聚胺、聚酮亞胺、或其組合。以聚酮亞胺為較佳。當使用聚胺和聚酮亞胺的組合時，其重量比的範圍為1對100至100對1，較佳為1對50至50對1，更佳為1對20至20對1的範圍。

聚胺所具有的重量平均分子量至少為100，其為以膠體滲透層析使用聚甲基丙烯酸甲酯的標準品測得。典型地GPC重量平均分子量的範圍從約100至約100,000，較佳為約200至約50,000，而更佳為約300至約10,000。

每分子聚胺具有平均至少兩個胺官能基，其可為一級、二級或二級和一級胺官能基的組合。較佳地，每個聚胺分子具有平均約2至約25胺官能基，而更佳地為約2至約6個胺官能基，且含2至200，較佳為6至100而更佳為8至50個碳原子。這些胺官能基可用側鏈官能基或以聚合物鏈的骨幹中之胺官能基存在。以側鏈的胺官能基為較佳。

適用於本發明中的聚胺類之代表實例包括脂肪族或環脂

五、發明說明 (7)

族胺類，或為其組合。以脂肪族聚胺為較佳。

適當的聚胺類實例包括一級和二級胺類，如乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、癸二胺、4,7-二噁癸烷-1,10-二胺、十二甲叉二胺、4,9-二噁十二烷-1,12-二胺、7-甲基-4,10-二噁十三烷-1,13-二胺、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、異弗爾酮二胺、雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、腈三(乙烷胺)、雙(3-胺基丙基)甲基胺、3-胺基-1-(甲基胺基)丙烷、3-胺基-1-(環己基胺基)丙烷、和N-(2-羥乙基)乙二胺。以乙二胺、丙二胺、丁二胺和1,2-二胺基環己烷為較佳。

其他適當的聚胺類包括具有下列分子式者:

$H_2N-(R_2)_n-NH-(R_1)_n-NH_2$，

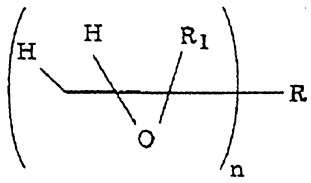
其中R_1和R_2可為相同或不同，且其代表含2至6個碳原子的次烷基，而較佳為2至4個碳原子，且n為個別獨立由1至6的範圍中所選出的數字，較佳為由1至3的範圍中選出。次烷基為環烷基或次烷基含有醚-氧原子。代表聚胺類的實例含有聚烷基包括二乙三胺、二丙三胺和二丁三胺。較佳為這些聚胺類為環脂族的特性且含5至15個碳原子，例如異弗爾酮二胺；更特別為含有α烷基，例如雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷和雙(3-甲基-4-胺基環己基)丙烷。

其他適當的聚胺類包括一級或二級聚胺類的反應產物，例如乙二胺、二乙三胺和異弗爾酮二胺，與多功能基的環氧基、異氰酸酯、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、丙烯醯

五、發明說明（8）

基、甲基丙烯醯基或其組合。

某些適當的聚環氧化物包括在分子中含有至少兩個環氧乙烷基者，即



其中n至少為2，R_1為氫或甲基，而R_2廣泛地代表有機為主的分子或聚合物，其典型地為碳、氫、氧和選擇性地氮、硫、或兩者所組成。一般環氧化物的當量範圍為約100至約1500，較佳為約100至約1200，而更佳為約150至約600。這些聚環氧化物可廣泛地分類為脂肪族、芳香族、環系、非環系、脂環系或雜環系。

另外一類用於本發明中有用的聚環氧化物包括環氧清漆樹脂。這些樹脂為將表鹵醇與醛和單烴或多烴酚縮合反應的產物反應所製得。一個實例為表氯醇與酚甲醛縮合物的反應產物。

另一類特別較佳的聚環氧化物為多烴芳香系羥化合物的聚縮甘油基醚，例如實例二烴酚。此酚必須至少為二烴系，例如實例間苯二酚、兒茶酚（苯鄰二酚）、對苯二酚、雙（4-羥苯基）1,1-異丁烷；4,4-二羥基苯駢酚酮；雙（4-羥苯基）1,1-乙烷；雙（2-羥萘基）甲烷；1,5-羥萘和4,4'-異丙叉二酚即雙酚A。較佳為使用雙酚A。在許多聚環氧化物的可用者中，雖然表溴醇亦相當有用，但主要為利用表

五、發明說明 (9)

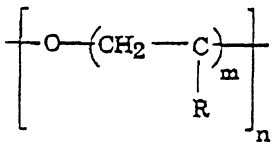
氯醇。聚縮甘油基醚在此特別有用，其為將表氯醇和雙酚A在鹼存在下反應，如氫氧化鈉或氫氧化鉀下。由殼牌化學公司(Shell Chemical Company)所售商標為EPON之系列環氧樹脂在此特別有用。

另一類有用的聚環氧化物為聚縮甘油基醚，其為將表鹵醇，較佳為表氯醇，與多烴醇反應而衍生，多烴醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油和三甲基醇丙烷。

有用的聚環氧乙烷還有聚羧酸類的聚縮甘油基醚類。這些物質是由環氧基化合物，例如表氯醇與脂肪族或芳香族的聚羧酸之反應產物，其中聚羧酸如草酸、琥珀酸、戊二酸、對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和亞麻油酸的二聚體。

還有另一類聚環氧化物為衍生自烯烴系不飽和環脂族的環氧化反應。這些環氧環脂族醚類和酯類均為技藝中所熟知。

須知聚環氧化物的混合物在此亦為有用的。較佳的聚環氧化物之環氧當量在87至6000的範圍中，更佳為在120至1000的範圍中。適當的聚環氧化物包括含有氧基伸烷基者，即含



其中R為氫或C_1至C_6烷基，m為1至4之整數，而n為2至50

五、發明說明（10）

之整數。聚環氧化物中的氧基伸烷基部份視許多因素而定，其為氧基伸烷基的大小和聚環氧化物的特性。

適當的聚異氰酸酯包括脂肪族、環脂族或芳香族的二、三或四異氰酸酯、其可以或不可以為乙烯系不飽和化，例如1,2-丙二異氰酸酯、丙二異氰酸酯、丁二異氰酸酯、2,3-丁二異氰酸酯、己二異氰酸酯、辛二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己二異氰酸酯、2,4,4-三甲基己二異氰酸酯、伸十二烷基二異氰酸酯、ω,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、異弗爾酮二異氰酸酯、4-甲基-1,3-二異氰酸醯環己烷、反二異氰酸乙烯、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、甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(1-異氰酸醯-1-甲基乙基)苯、1,4-雙(1-異氰酸醯-1-甲基乙基)苯、1,3-雙(異氰酸醯甲基)苯、二甲苯二異氰酸酯、1,5-二甲基-2,4-雙(異氰酸醯甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-雙(2-異氰酸醯甲基)苯、1,3,5-三乙基-2,4-雙(異氰酸醯甲基)苯、4,4'-二異氰酸醯二苯基、3,3'-二氯-4,4'-二異氰酸醯二苯基、3,3'二苯基-4,4'-二異氰酸醯二苯基、3,3'二甲氧基-4,4'-二異氰酸醯二苯基、4,4'-二異氰酸醯二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二異氰酸醯二苯基甲烷、二異氰酸醯萘、聚異氰酸酯含有異氰酸基尿酸酯結構單元，2莫耳二異氰酸酯，例如己二異氰酸酯或異弗爾酮二異氰酸酯，以及二元醇例如乙二醇之加成物，3莫耳己二異氰酸

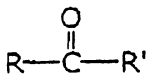
五、發明說明 (11)

酯和1莫耳水之加成物(有用的為賓州匹茲堡的Bayer Corporation之商標Desmodur N)，1莫耳三甲基醇丙烷和3莫耳甲苯二異氰酸酯之加成物(有用的為Bayer Corporation之商標Desmodur L)，1莫耳的三甲基醇丙烷和3莫耳異弗爾酮二異氰酸酯之加成物，化合物如1,3,5-三異氰酸基苯和2,4,6-三異氰酸基甲苯，以及1莫耳季戊四醇和4莫耳甲苯二異氰酸酯之加成物。

適當的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯之實例包括聚合的單體例如，單、二或多官能基的羥基化合物包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羥己酸、丙烯酸異辛酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸縮甘油酯或(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷之丙烯酸或甲基丙烯酸酯類。

適合用於本發明之聚酮亞胺，是以嵌段劑如含不超過18個碳原子，較佳為3至10個碳原子之醛或酮，將前述聚胺類上的胺基嵌段所得到的。

聚胺類較佳為以下式所代表之酮所嵌段:



其中R和R'個別獨立選擇的烷基，其所含之碳原子在1和

五、發明說明 (12)

12之間，較佳為1至8個碳原子。脂肪族或環脂族的酮為較佳，且脂肪族或環脂族酮含3至8個碳原子為更佳。

用於胺基上的嵌段劑之適當實例包括丙酮、二乙酮、甲基異丁酮、異丁醛、羥丁醛、戊酮、環己酮、乙戊酮、羥基香茅醛、異弗爾酮和癸酮。

塗料組合物的接著劑成份包括範圍在1%至90%，較佳為5%至80%而更佳為20%至60%之至少一種聚乙醯醋酸酯，百分率是以接著劑固體總重計算之重量百分率。聚乙醯醋酸酯至少含有2個，較佳為2至30個，更佳為2至25個，而再更佳為2至10個且為最佳之乙醯醋酸酯之數目。聚乙醯醋酸酯具有的GPC重量平均分子量為100至50,000，較佳為200至40,000，且更佳為1000至35,000。聚乙醯醋酸酯具有的乙醯醋酸酯當量(克/當量)為約100至約1500，較佳為約100至約1000，且更佳為約200至約950。聚乙醯醋酸酯具有的Tg為40℃至150℃，較佳為50℃至100℃且更佳為55℃至90℃。

在聚胺或聚酮亞胺中的胺對聚乙醯醋酸酯之當量比為0.3至2.5，較佳為0.5至2.0且更佳為0.6至1.8。

聚乙醯醋酸酯是由包括5%至90%，較佳為10%至70%，且更佳為15%至60%之乙醯醋酸酯官能性單體之單體混合物所聚合。所有的百分率是以接著劑固體總重計算之重量百分率。

前述之單體混合物更含有5%至90%，較佳為10%至70%，且更佳為15%至60%之甲基丙烯酸酯單體、苯乙烯單體、或

五、發明說明 (13)

其組合，每個均能提供大體積的側鏈部份。

具有大體積側鏈部份之甲基丙烯酸酯單體的適當實例包括，甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸特丁基環己酯、甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸特丁酯或其組合。

具有大體積側鏈部份之苯乙烯單體的適當實例包括，特丁基苯乙烯，更特別為特丁基苯乙烯，由路易斯安那州Baton Rouge之Deltech Corporation所供應。

前述的單體混合物可包括5%至90%，較佳為10%至70%且更佳為15%至60%的(甲基)丙烯酸烴烷基酯或烯丙基醇單體單元之乙醯醋酸酯，所有的百分率均為以單體混合物的總重量計算之重量比。

若需要時單體混合物可含有0.1%至90%，較佳為5%至80%且更佳為10%至70%之單、雙、或多官能基之含1至18，較佳為2至10個碳原子的羥基化合物之丙烯酸或甲基丙烯的酯類。某些丙烯酸或甲基丙烯酸酯類的實例包括，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羥己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸縮甘油酯、和(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

若需要時單體混合物可含有0.1%至20%，較佳為1%至15%且更佳為1%至12%之單乙烯系不飽和的單或雙羧酸，其具有3至12個，較佳為3至10個碳原子或為其酸酐，所有百分

五、發明說明 (14)

率均為以單體混合物的總重量計算之重量比。此酸或其酸酐之某些實例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、以康酸、順丁烯二酸酐、肉桂酸或十二烯酸。以丙烯酸和順丁烯二酸酐為較佳。

若需要時單體混合物可含有0.1至90重量%之一種或多種其他共聚化的單體，例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、醋酸乙烯、乙烯versatate、乙烯基三甲氧基矽烷和/或烯丙基縮甘油基醚。這些單體單元藉由內酯、單環氧基化合物或二異氰酸酯與(甲基)丙烯酸羥烷酯上的二元醇進行加成的乙醯乙醯化反應可立即得到。其他適當的單體單元實例包括，烯丙基乙醯醋酸酯，和乙烯系不飽和二元醇或三元醇之乙醯醋酸酯，例如2-丁烯-1,4-二乙醯醋酸酯和(2-伸甲基乙醯乙醯)-1-丙烷-3-乙醯醋酸酯。

聚乙醯醋酸酯可由任何傳統的方式製得，如實例藉由在溫度50至160℃，以單體混合物之總量計含有0.1-10重量%之起始劑下，將含有一種或多種乙醯醋酸酯之單體聚合，可選擇地混合一種或多種其他前述的單體。適當的起始劑實例包括自由基起始劑，如實例過硫酸鉀、過氧化氫、過氧化氫異丙苯、過氧化苯醯、過氧化二特丁基、過三甲基己酸特丁酯、過苯甲酸特丁酯、偶氮雙戊腈、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。聚合反應是在水和/有機溶劑如酮、醇、醚、酯或碳氫化合物的存在下進行的。聚合反應可選擇性地使用UV光和在UV起始劑如二苯基乙二酮、安息香醚

五、發明說明（15）

類和噻噸衍生物的存在下進行。

其他適當的聚乙醯醋酸酯為另外的聚合物具有如實例羥基，這些基團以反應性乙醯醋酸酯化合物或一種產生乙醯醋酸酯之化合物轉化，如以雙烯酮轉換。適當的反應性乙醯醋酸酯化合物之實例包括乙醯醋酸的烷基酯，較佳為乙醯醋酸甲酯或乙醯醋酸乙酯。適合之含羥基的另外聚合物包括（甲基）丙烯酸羥烷基酯，例如甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、和/或丙烯酸羥丁酯以及選用的一種或多種其他共聚用單體之共聚物，和苯乙烯與烯丙基醇的共聚物。

若需要時塗料組合物之接著劑和交聯成份可含有至少一種有機溶劑。適當的實例包括水、芳香族碳氫化物，例如石油腦或二甲苯；脂肪族碳氫化合物；酮類如甲戊酮、甲基異丁酮、甲乙酮或丙酮；二酮化合物例如乙醯基酮；硝基烷類例如硝基丙烷；酯類例如醋酸丁酯或醋酸己酯；二醇醚酯類例如丙二醇單甲基醚醋酸酯；和乙醯醋酸之（環）脂肪族或芳香族的酯類，其中（環）脂肪族或芳香族基含有1至20個碳原子，例如乙基乙醯醋酸酯、環己基乙醯醋酸酯和苯基乙醯醋酸酯。有機溶劑的添加量視所需的固成份以及組合物所需VOC的量而定。若需要時，有機溶劑可加入接著劑的兩個成份中。用於本發明中有機溶劑的量使得組合物在每升中具有的VOC至少低於0.576公斤（4.8磅每加侖）且較佳為0.012公斤至0.576公斤（0.1磅至4.8磅每加侖），更佳為0.12公斤至0.42公斤（1.0磅至3.5磅每加

五、發明說明 (16)

侖），且最佳為0.012公斤至0.252公斤(0.1磅至2.1磅每加侖）。本發明塗料的固成份從5%至100%，較佳為10%至95%且更佳為25%至85%，所有的百分率均以塗料組合物總重量計算。

塗料組合物典型地含有傳統的添加物，例如顏料、安定劑、流變性控制劑、流劑、增硬劑、平坦劑、乳化劑、泡沫防止劑、還原劑、抗氧化劑、紫外線安定劑、沉澱防止劑和催化劑例如有機羧酸類及填充劑。當然此類額外的添加劑視所要用的塗料組合物而定。會相反地影響硬化後塗料透明度之填充劑、顏料、和其他添加劑，如果組合物要做為透明清澈的塗料時則不要加入。前面的添加劑可加入接著劑或交聯成份中，或兩者之中，視所要用的塗料組合物而定。選擇性地，組合物亦可以含有化合物例如丙烯酸酯(共)聚合物、乙醯丙酸纖維素、乙醯丁酸纖維素、纖維素腈、乙烯聚合物、環氧樹脂和/或含α，β-乙烯系不飽和基之化合物。

塗料組合物可以任何適當的方式塗在基材上，例如以滾筒塗佈、噴塗、刷塗、噴灑、流塗或浸泡的方式。而組合物以噴塗或滾筒塗佈的方式為較佳。

使用時，在剛好使用前或前約5至30分鐘，在其變成太黏而無法以傳統所用的系統塗佈如噴塗之前，將塗料組合物的接著劑和交聯成份混合，形成一份混合物，其具有限制的可使用時間，為10分鐘至60分鐘的範圍。混合物的一層典型地是以傳統的技術如噴塗、靜電塗裝、滾筒塗佈、

五、發明說明 (17)

浸漬或刷塗的方式塗在基材上。此一層塗料組合物再於周圍的溫度下硬化10分鐘至3小時，較佳為30分鐘至60分鐘，在基材上形成具有所需塗料特性的塗層。已知實際上的硬化時間視塗層的厚度，及有沒有適當的乾燥設備而定，例如風扇可協助在塗覆的基材上面使空氣不斷地流通，以加速硬化的速率。一般塗層的厚度在金屬基材上為25微米至300微米，例如汽車車體，在周圍的溫度下以30至60分鐘硬化，且沒有任何適當的乾燥設備。若需要時，在約60℃至120℃的溫度下將塗覆的基材烘烤約10分鐘至40分鐘，則可進一步加速硬化的速率。前述烘烤步驟在OEM(原廠委託製造)的條件下特別有用。適當的基材包括前處理或未前處理的金屬、木材、合成材料、紙或皮革。適當的金屬包括鐵、鋼和鋁。

試驗步驟

沙磨度的測量

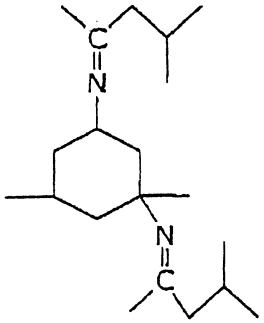
要使一小時底塗光面器沙磨而不會阻塞沙紙的表現行為產生因果關係，僅藉著利用塗料組合物的交聯和接著劑成份，以Persoz硬度測量(機器停止計數前鐘擺震盪的次數)來比較底塗光面器硬度及沙磨的表現。藉著使用由康乃狄格州Wallingford之Byk-Mallinckrodt所提供之Persoz硬度測試儀型號5854(依據ASTM D4366試驗)測量塗料的硬度與時間之關係。已知在車體製造廠中要得到1小時良好的可沙磨度，Persoz儀器所提供的值必須約≧70個震盪數，在塗層經由刮刀片塗佈在鋼板上2小時後，所得的乾膜厚

五、發明說明（18）

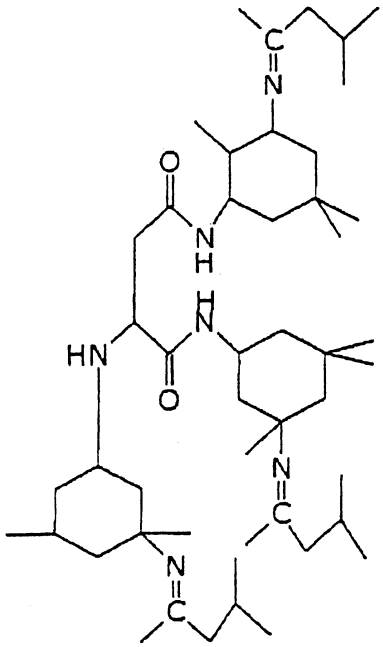
度大於或等於40微米。

比較的塗料1至4是藉由將如下所述之聚酮亞胺3和6與比較之聚乙醯醋酸酯（如下所述）反應所製得，且塗料1至4是藉著將如下所述之聚酮亞胺3和6與本發明的聚乙醯醋酸酯（如下所述）反應而製得。Persoz硬度值在2小時候測量，且示於下表1和2中。

聚酮亞胺

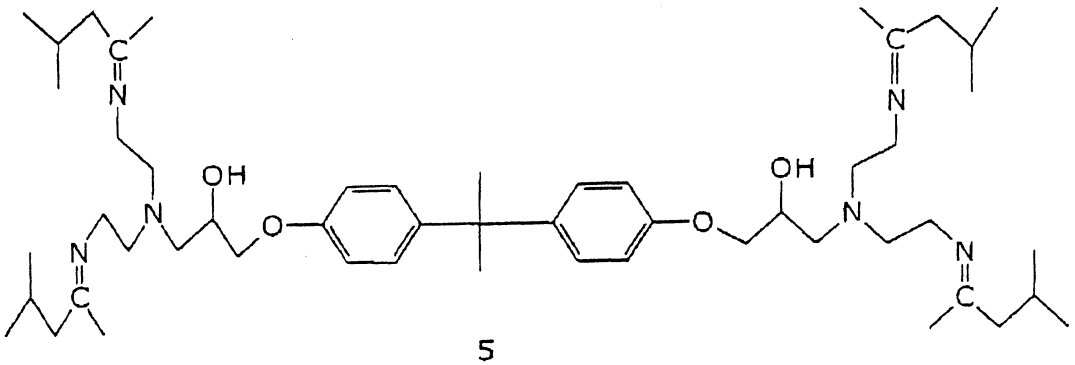


3

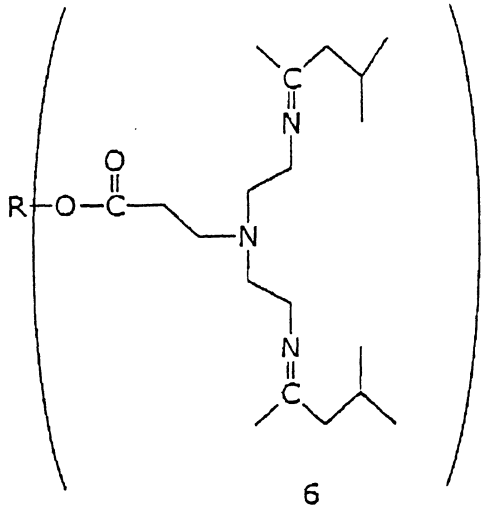


4

五、發明說明（19）



5



6

比較性聚乙醯醋酸酯

在反應槽中投入25.04份的二甲苯並在氮氣下加熱至沸點（約140℃）。接著將14.91份的苯乙烯7.46份的甲基丙烯酸甲酯，10.93份的乙醯醋酸基甲基丙烯酸酯，12.42份的丙烯酸正丁酯，3.98份的丙烯酸羥乙酯，和12.9份的二甲苯混合物同時地以超過120分鐘的時間投入，以及將0.620份的過醋酸特丁酯（75%在礦油精中），0.001份的過辛酸特

五、發明說明 (20)

丁酯，和8.039份的二甲苯混合物以超過270分鐘的時間投入。在完全投入後將反應混合物維持另外60分鐘沸騰。之後將3.7份的二甲苯投入並將混合物冷卻。所得的聚合物溶液具有Gardner-Holt黏度=O；固體=50%在二甲苯中；Tg=25℃且；Mw=25,000。

本發明的聚乙醯醋酸酯

在反應槽中投入23.34份的醋酸丁酯並在氮氣下加熱至沸點(約125℃)。接著將23.87份的甲基丙烯酸甲酯，17.90份的甲基丙烯酸異冰片酯，4.77份的丙烯酸羥乙酯，13.13份的乙醯醋酸基乙基甲基丙烯酸酯和3.3份的丙烯酸丁酯混合物以超過180分鐘的時間投入。同時將83%的過醋酸特丁酯(75%在礦油精中)，和7.52份的丙烯酸丁酯之混合物以超過240分鐘的時間投入。在完全投入後將反應混合物維持另外60分鐘沸騰。之後將剩餘的17%的過醋酸特丁酯/醋酸丁酯混合物以超過30分鐘的時間投入。在完全投入後將反應混合物維持另外30分鐘沸騰。之後將3.52份的醋酸丁酯投入，並將混合物冷卻。所得的聚合物溶液具有Gardner-Holt黏度=S；固體=50%在醋酸丁酯中；Tg=70℃且；Mw=25,000。組合物含有30重量%的IBOMA和20重量%的AAEM。

比較塗料1

藉由成功地將44.4份比較的聚乙醯醋酸酯，4.95份來自異弗爾酮二胺的二酮亞胺和甲基異丁酮(MIBK)(雙酮亞胺3)，16.3份的丙烯酸丁酯和2.3份的甲基異丁酮混合而製

五、發明說明 (21)

備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

比較塗料2

藉由成功地將44.4份比較的聚乙醯醋酸酯，10.6份由1莫耳的順丁烯二酸二甲酯，3莫耳的異弗爾酮二胺和3莫耳的MIBK所製的三酮亞胺(三酮亞胺4；應用為78%的MIBK溶液)和21份的醋酸丁酯混合而製備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

比較塗料3

藉由成功地將44.4份比較的聚乙醯醋酸酯，12.8份由1莫耳雙酚A的二縮甘油基醚，和2莫耳二乙三胺的雙酮亞胺所製的四酮亞胺(四酮亞胺5；應用為55%固體溶液)，13.6份的醋酸丁酯和2.3份的MIBK混合而製備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

比較塗料4

藉由成功地將44.4份比較的聚乙醯醋酸酯，8份由1莫耳二丙烯酸-1,6-己二醇酯的，和2莫耳二乙三胺雙酮亞胺所製的四酮亞胺(四酮亞胺6；應用為70%固體在MIBK溶液中)以及17份的丙烯酸丁酯混合而製備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

本發明塗料1

五、發明說明 (22)

藉由成功地將44.4份本發明的聚乙醯醋酸酯，4.81份由異弗爾酮二胺的和甲基異丁酮(MIBK)(雙酮亞胺3)，14.5份的二甲苯和2.3份的甲基異丁酮混合而製備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

本發明塗料2

藉由成功地將44.4份本發明的聚乙醯醋酸酯，10.3份由1莫耳順丁烯二酸二甲酯，3莫耳的異弗爾酮二胺和3莫耳的MIBK(三酮亞胺4；應用上為78%固體在MIBK溶液中)，19.1份的二甲苯混合而製備之一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

本發明塗料3

藉由成功地將44.4份本發明的聚乙醯醋酸酯，12.5份由1莫耳雙酚A二縮甘油基醚和2莫耳二乙三胺的雙酮亞胺所製的四酮亞胺(四酮亞胺5；應用上為55%的固體溶液)，12份的二甲苯和2,3份的MIBK混合而製備一份混合物。將所得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

本發明塗料4

藉由成功地將44.4份本發明的聚乙醯醋酸酯，7.8份由1莫耳的1,6-己二醇二丙烯酸酯和2莫耳二乙三胺的雙酮亞胺所製得的四酮亞胺(四酮亞胺6；70%的固體在MIBK中的溶液)，和15.2份的二甲苯混合而製備一份混合物。將所

五、發明說明 (23)

得一份混合物以刮刀片塗佈一層在冷軋鋼板的表面，得到塗膜的厚度在硬化後約為40微米。

表1

		比較塗料1	比較塗料2	比較塗料3	比較塗料4
原料	Persoz	酮亞胺3	酮亞胺4	酮亞胺5	酮亞胺6
聚AcAc 1*	T=2h	22	30	34	29
Zahn(s)					
T=0		25	27	31	26
30分鐘		27	30	-	-
60分鐘		31	36	膠體	膠體
固體		40%	40%	40%	40%

聚AcAc 1(比較的聚乙醯醋酸酯 Tg=25℃；Mw=25,000)

表2

		塗料1	塗料2	塗料3	塗料4
原料	Persoz	酮亞胺3	酮亞胺4	酮亞胺5	酮亞胺6
聚AcAc 2*	T=2h	88	114	103	84
Zahn(s)					
T=O		26	27	31	27
30分鐘		27	28	-	-
60分鐘		30	32	123	65
固體		40%	40%	40%	40%

聚AcAc 2(本發明的聚乙醯醋酸酯 Tg=70℃；Mw=25,000)

在所有的例子中，聚AcAc 2提供較聚AcAc 1高的Persoz值。而且聚AcAc 2顯示只有少部分為酮亞胺官能基的量，表示聚乙醯醋酸酯Tg在所得塗料的表面硬度和可沙磨度之重要性。

案號 88108200　　年　月　日　　修正

圖式簡單說明

案號 88108200　　92年9月　日　　修正

四、中文發明摘要　（發明之名稱：塗料組合物及於基材上產製塗層之方法）

本案係揭示一種可在周溫下硬化的塗料組合物，其包括一種交聯成份，其含有聚胺、聚酮亞胺、或其組合，其中該聚胺含有平均每個聚胺分子中至少兩個胺官能基，且該聚酮亞胺具有平均每個聚酮亞胺分子中至少兩個酮亞胺官能基；以及

一種接著成份，其包括：

一種聚乙醯醋酸酯，其具有至少兩個乙醯醋酸酯官能基，該聚乙醯醋酸酯由含有甲基丙烯酸酯單體、苯乙烯單體、或為其組合之混合物所聚合，該甲基丙烯酸酯單體和苯乙烯單體每個均具有大體積的側鏈部份，其中由該塗料組合物所得之塗料在兩小時的硬化後具有Persoz硬度為約大於或等於60，乾膜的厚度大於或等於40微米，

英文發明摘要　（發明之名稱：COATING COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING COATING ON SUBSTRATE ）

Disclosed is a coating composition curable at ambient temperature comprising a crosslinking component comprising a polyamine, a polyketimine, or a combination thereof, wherein said polyamine has an average of at least two amine functionalities per polyamine molecule and wherein said polyketimine has an average of at least two ketimine functionalities per polyketimine molecule; and

a binder component comprising:

四、中文發明摘要 （發明之名稱：塗料組合物及於基材上產製塗層之方法）

其中，該塗料組合物以該黏著成份及交聯成份固體之總重量為準，包含自10重量%至90重量%之該交聯成份。

本案亦揭示一種於一基材上，自該塗料組合物製造一塗層之方法。

英文發明摘要 （發明之名稱：COATING COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING COATING ON SUBSTRATE ）

a polyacetoacetate having at least two acetoacetate functionalities, said polyacetoacetate being polymerized from a monomer mixture comprising a methacrylate monomer, a styrene monomer, or a combination thereof, said methacrylate and styrene monomers each having a bulky pendant moiety, wherein a coating from said coating composition at a two-hour cure has a Persoz hardness of about greater than or equal to 60 for a dry film thickness of greater than or

案號 88108200 年 月 日 修正

四、中文發明摘要 （發明之名稱：塗料組合物及於基材上產製塗層之方法）

英文發明摘要 （發明之名稱：COATING COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING COATING ON SUBSTRATE ）

equal to 40 microns,

wherein the coating composition includes from 10% to 90% by weight of said crosslinking component based on the total weight of the binder and crosslinking components solids.

Also disclosed is a method of producing a coating on a substrate from the coating composition.

案號 88108200 92年9月 日 修正

六、申請專利範圍 公告本

1. 一種塗料組合物，包括：

一種交聯成份，其含有聚胺、聚酮亞胺、或其組合，其中該聚胺含有平均每個聚胺分子中至少兩個胺官能基，且該聚酮亞胺具有平均每個聚酮亞胺分子中至少兩個酮亞胺官能基；以及

一種接著成份，其包括：

一種聚乙醯醋酸酯，其具有至少兩個乙醯醋酸酯官能基，該聚乙醯醋酸酯由含有甲基丙烯酸酯單體、苯乙烯單體、或為其組合之混合物所聚合，該甲基丙烯酸酯單體和苯乙烯單體每個均具有大體積的側鏈部份，其中由該塗料組合物所得之塗料在兩小時的硬化後具有Persoz硬度為大於或等於60，乾膜的厚度大於或等於40微米，

其中，該塗料組合物以該黏著成份及交聯成份固體之總重量為準，包含自10重量%至90重量%之該交聯成份，及其中該甲基丙烯酸酯單體具有大體積的側鏈部份，其為選自包括甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸特丁基環己酯、甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸特丁酯、以及其組成之組合。

2. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該單體混合物含有5重量%至90重量%之該甲基丙烯酸酯單體、該苯乙烯單體、或其組合，所有的百分率均以接著劑成份總重計算。

3. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該聚乙醯醋酸酯具有重量平均分子量為100至50,000之範圍。

六、申請專利範圍

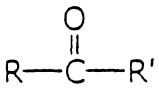
4. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該聚乙醯醋酸酯具有Tg為40℃至150℃之範圍。

5. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該單體混合物含有5重量%至90重量%之乙醯醋酸酯官能基化的單體。

6. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該苯乙烯單體具有側鏈的部份為特丁基苯乙烯。

7. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該聚胺具有重量平均分子量為100至100,000之範圍。

8. 根據申請專利範圍第1或8項之塗料組合物，其中該聚胺是以下式代表的酮所嵌段；



其中R和R'為個別獨立選自含1到12個碳原子之烷基。

9. 根據申請專利範圍第1、6或7項之塗料組合物，其中該聚胺為：

I. 以雙(4-羥苯基)-2,2-丙烷之二縮甘油基醚的加成物；

II. 胺和順丁烯二酸二甲酯之加成物；或

III. 由每分子含至少兩個丙烯酸酯之聚丙烯酸酯所製得的胺之加成物，且具有重量分子量為100至50,000。

10. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該聚酮亞胺具有重量平均分子量為100至100,000之範圍。

六、申請專利範圍

11. 一種於基材上產製塗層之方法，該方法包括：

將交聯的成份與接著劑成份混合，以形成一份混合物，該交聯的成份含有聚胺、聚酮亞胺、或其組合，該聚胺含有平均每個聚胺分子中至少兩個胺官能基，且該聚酮亞胺具有平均每個聚酮亞胺分子中至少兩個酮亞胺官能基；該接著劑成份包括一種聚乙醯醋酸酯，其具有至少兩個乙醯醋酸酯官能基，該聚乙醯醋酸酯由含有甲基丙烯酸酯單體、苯乙烯單體、或其組合的混合物所聚合，該甲基丙烯酸酯單體和苯乙烯單體每個均具有大體積的側鏈部份；

應用一層該一份混合物於該表面上；以及

將該層在周圍的溫度下硬化形成在該基材該表面上的該塗料，該塗料在兩小時的硬化後具有Persoz硬度約大於或等於60，乾膜的厚度大於或等於40微米，其中該甲基丙烯酸酯單體具有大體積側鏈，其為選自包括甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸特丁基環己酯、甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸特丁酯、以及其組成之組合。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該苯乙烯單體具有大體積側鏈的部份為特丁基苯乙烯。

13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該聚乙醯醋酸酯具有Tg為40℃至150℃之範圍。

14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該基材為汽車車體。