



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I534163 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100134635

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08G14/08 (2006.01) C08J3/24 (2006.01)
C09J201/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 歐洲專利局 10185090.7

(71)申請人：湛新美國股份有限公司 (美國) ALLNEX USA, INC. (US)
美國(72)發明人：戈塔 雷姆 GUPTA, RAM B. (US)；佛洛德 勞倫斯 FLOOD, LAWRENCE A.
(US)；崔爵爾 優維 TREASURER, URVEE Y. (US)；勞力士 巴里 LAWLESS,
BARRY A. (US)；布洛根 柯林 BROGAN, COLIN (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2009/073836A1

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

環狀脲與多官能性醛的反應產物之製法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF A REACTION PRODUCT OF A CYCLIC UREA AND A
MULTIFUNCTIONAL ALDEHYDE

(57)摘要

本發明係關於一種製造至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 的反應產物 UA 之方法，其係在至少一種醇 R¹-OH 的存在下及隨意地在至少一種不含可與醛基、-CO-NH-基或羥基反應的反應性基團之溶劑存在下，將至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 混合，以進行加成反應，而得到產物 UA 之溶液，其中 R¹ 是選自含有一至十二個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，本發明亦有關經由此方法所得的反應產物，以及使用彼作為塗料組成物的交聯劑之用途。

This invention relates to a process to make a reaction product UA of at least one multifunctional aldehyde A with at least one cyclic urea U, by mixing the at least one multifunctional aldehyde A with the at least one cyclic urea U in the presence of at least one alcohol R¹-OH, and optionally, at least one solvent that has no reactive groups which may react with aldehyde groups, -CO-NH- groups, or hydroxyl groups, to effect an addition reaction to obtain a solution of a product UA, where R¹ is selected from the group consisting of linear, branched or cyclic alkyl groups having from one to twelve carbon atoms, to the reaction product obtained by this process, and to a method of use thereof as crosslinker for coating compositions.

公告本**發明專利說明書**

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100134635

※申請日：100 年 09 月 26 日

※IPC 分類：

C08G 14/08 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 201/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

環狀脲與多官能性醛的反應產物之製法

Process for the preparation of a reaction product of a cyclic urea and a multifunctional aldehyde

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 的反應產物 UA 之方法，其係在至少一種醇 R^1-OH 的存在下及隨意地在至少一種不含可與醛基、 $-CO-NH-$ 基或羥基反應的反應性基團之溶劑存在下，將至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 混合，以進行加成反應，而得到產物 UA 之溶液，其中 R^1 是選自含有一至十二個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，本發明亦有關經由此方法所得的反應產物，以及使用彼作為塗料組成物的交聯劑之用途。

三、英文發明摘要：

This invention relates to a process to make a reaction product UA of at least one multifunctional aldehyde A with at least one cyclic urea U, by mixing the at least one multifunctional aldehyde A with the at least one cyclic urea U in the presence of at least one alcohol R^1 -OH, and optionally, at least one solvent that has no reactive groups which may react with aldehyde groups, -CO-NH- groups, or hydroxyl groups, to effect an addition reaction to obtain a solution of a product UA, where R^1 is selected from the group consisting of linear, branched or cyclic alkyl groups having from one to twelve carbon atoms, to the reaction product obtained by this process, and to a method of use thereof as crosslinker for coating compositions.

四、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：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於環狀脲與多官能性醛的反應產物之製法。其也關於含有該反應產物之塗料組成物，以及使用該塗料組成物而在基板上提供塗佈之方法。

【先前技術】

工業塗料是用於保護基板的表面以防止經由光線、濕氣、摩擦、大氣氧氣及其他化學品之作用所造成的惡化，以及賦予所要的外觀例如顏色、光澤度及表面結構。在許多情形中，此種塗料是以有機聚合物為基質，其在基板上顯現良好的附著並形成無缺陷（例如孔洞或水泡）的膜。膜形成，也指乾燥，是指施加的塗料組成物轉化成固體狀態。該固體膜可以從溶液經由移除溶劑或從分散液經由移除分散劑、或從熔融物經由冷卻而形成。在此情形中，且如果沒有化學反應發生，此稱為「物理乾燥」。在所謂的化學乾燥中，在膜形成的過程中發生化學反應，形成交聯的巨分子。此交聯可以經由低分子量分子、寡聚物或巨分子彼此之間的化學反應而造成，例如加成或縮合反應，或照射引發或熱引發的聚合作用，或經由加入多官能基分子之作用，即所謂的交聯劑，交聯劑通常與稱為黏著劑樹脂的聚合物之官能基反應。

一種與含有活性氫反應基（例如羥基及羧基）的黏著劑樹脂併用之熟知的交聯劑是所謂的胺基樹脂，其為醛類

(通常是甲醛)與有機胺基化合物(例如三嗪類,特別宜是三聚氰胺及脲或其衍生物)之羥基官能基加成物,其羥基通常以低碳醇類例如甲醇及正-或異丁醇至少部份醚化。這些交聯劑的缺點特別是在固化或交聯反應的過程中釋出甲醛。甲醛的釋放在環境上是不受歡迎。另外,這些胺基樹脂作為交聯劑之溫度通常需要至少80℃。加熱至此高溫是耗時且耗能。

在我們導致本發明之調查中,發現在至少一種醇存在下經由進行乙二醛及乙烯脲之間的最初縮合反應,導致製備至少部份醚化的乙烯脲-乙二醛縮合樹脂。在日本專利公告53-044567中,揭示乙二醛與環狀脲(2:1莫耳比例)在強酸存在下之反應。我們嘗試乙二醛與乙烯脲(在1.2:1莫耳/莫耳的物質量之比例下)在強酸存在下反應,導致形成橡膠凝膠狀的固體產物而無法用在表面塗佈。訝異地,我們發現在酸性條件下,在任何醇或醇類之混合物存在下,進行乙二醛與乙烯脲之縮合反應,沒有凝膠形成,並得到在環境溫度及加熱固化條件下可與羥基及羧基官能基黏著劑產生有效固化之產物。據此,經由此替代方法,可能生產至少部份醚化的單醚及混合醚產物用在表面塗佈應用,其中使乙二醛與乙烯脲之最初縮合反應並非必要。

在PCT申請案WO2009/073836 A1中,揭示一種製備醚化的交聯劑之方法,其係基於環狀脲類與含有至少兩個醛基之多官能性醛類之縮醛或半縮醛類之反應產物,其可應用於包含含有活性氫樹脂例如羥基官能基醇酸、丙烯酸、

聚胺基甲酸酯或環氧樹脂之塗料組成物，且此塗料組成物即使在環境溫度下也可以此交聯劑固化。用其製備的塗料對溶劑顯現良好的安定性，且不容易黃化。此方法使用多步驟反應序列，在第一個步驟中，醛成份與醇混合，並在酸性條件下反應而導致形成半縮醛及縮醛，且隨後在第二個步驟中，此混合物與環狀脲（可以預先形成或當場形成）反應。取決於在第一個步驟的反應時間、反應條件及儲存時間，該半縮醛及縮醛可以進行寡聚合反應、歧化反應及縮合反應，導致形成含有個別化合物例如單體、二聚體或三聚體乙二醛、乙醛酸之酯類、及乙醇酸酯的單-及二縮醛類之混合物。參見 S. Mahajani and M. M. Sharma 於 *Organic Process Research and Development*, 1997, No. 1, pages 97 to 105; 及 J. M. Kliegman and R. K. Barnes, *J. Org. Chem.*, Vol. 38 (1973), No. 3, pages 556 et seq.。此混合物之組成經發現難以控制。由於存在的醛只呈其縮醛或半縮醛類之形式，經由 WO2009/073836 A1 揭示的方法形成之加成產物不同於從多官能性醛與環狀脲的加成反應所得到者。

因此本發明之目的是提供環狀脲與乙二醛及/或每分子含有至少兩個醛基之其他多官能性醛類之加成產物，其可以作為交聯劑而用於含羥基及/或酸官能基之塗料組成物，且沒有上述的缺點。

【發明內容】

發明概述

此目的經由提供一種環狀脲與一種多官能性脂族醛之反應產物的製備方法達成，該方法包括

步驟 a) 在至少一種醇 R^1-OH 存在下，將至少一種多官能性醛 **A** 與至少一種環狀脲 **U** 混合並進行加成反應而得到產物 **UA**。

該多官能性醛 **A** 具有式 $OHC-R'-CHO$ ，其中 R' 可以是一個直接鍵或一個脂族二價基（其可以是直鏈、支鏈或環狀且可含一至二十個碳原子），對於 R' 之這兩種選擇導致含有確實兩個 $-CHO$ 基之二價醛，或 R' 是脂族二價基（其可以是直鏈、支鏈或環狀且可含一至二十個碳原子，且帶有至少一個額外的醛基 $-CHO$ ），此項選項導致含有至少三個醛基之三價或多價醛類。

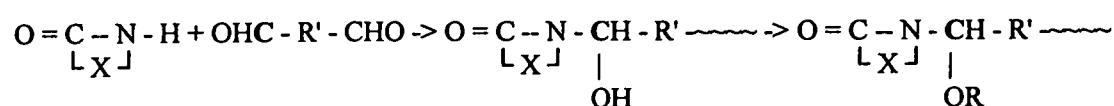
該環狀脲 **U** 是選自乙烯脲、1,3-丙烯脲、1,2-丙烯脲、1,4-丁烯脲、及甘脲 (glycol uril)。

此加成反應可以在大於 7.5 的 pH 範圍其稱為「鹼性」介質中進行，或在 4.5 至 7.5 的範圍其稱為「弱酸性至中性」介質中進行，也可以在小於 4.5 的 pH 範圍其稱為「酸性」介質中進行。在後者情形中，以及較低程度在中性介質中，將發生涉及所加入的醇及由加入醛至環狀脲之 $-CO-NH-$ 基所產生的羥基之至少部份醚化，而形成醚結構



經由使用更酸性的介質可以增加醚類的形成。在本發明之另一個具體實施例中，也可能進行多步驟醚化，其中相同的醇可以在一個以上的醚化步驟中使用，或不同的醇可以在後續的醚化步驟中使用。本發明之方法導致高度的醚化。

「醚化」在此係指在醛至環狀脲的加成反應之產物(X是除了-CO-NH-基以外之與多官能性醛反應之環狀脲的殘基，或也可以是聚合物或寡聚物鏈之一部份)：



在加成反應中產生之連接至醛分子的羰基碳原子(在上式中以粗體“C”表示)之羥基是以烷氧基-OR取代。(成長的)聚合物鏈以“~~~~~”表示。

在使用乙烯脲作為環狀脲，及乙二醛作為多官能性醛之較佳情形中，-R'-是一個直接鍵，且X是-NH-CH₂-CH₂-。

「部份醚化」在此係指鍵結至醛的羰基碳原子之-OH及-OR基均存在於此「部份醚化」的產物中，該至少部份醚化的反應產物在醛A的碳原子上有至少一種選自羥基-OH及烷氧基-OR之官能基作為取代基。

在本發明中，-OR較宜包括烷氧基-OR¹及-OR²，其中R¹及R²都是獨立地選自含一至十二個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其可以插入一或多個-O-、-NR-、-S-，其

中 R'' 代表 H 或含一至六個碳原子之烷基，先決條件是沒有兩個 -O- 或沒有兩個 -S- 原子可以直接相鄰，其中

- 在第一個具體實施例中， R^1 及 R^2 是彼此不同，且 R^2 至少比 R^1 多一個碳原子，或

- 在第二個具體實施例中， R^1 及 R^2 是相同。

在根據本發明之加成反應中，在多官能性醛 A 中含有醛基的物質之量對環狀脲 U 中含有 -CO-NH- 基團的物質之量的比率宜是 0.2 莫耳 / 莫耳至 4 莫耳 / 莫耳之間。

較佳具體實施例之詳細說明

一種製造至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 之反應產物 UA 的方法，其包括

a) 在至少一種醇 R^1 -OH 的存在下及隨意地在至少一種不含可與醛基、-CO-NH- 基或羥基反應的反應性基團之溶劑存在下，將至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 混合，以進行加成反應，

以得到產物 UA 之溶液，其中 R^1 是選自含有一至十二個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其可以插入一或多個 -O-、-NR''-、-S-，其中 R'' 代表 H 或含有一至六個碳原子之烷基，先決條件是沒有兩個 -O- 或沒有兩個 -S- 原子可以直接相鄰。

本發明使用的脂族醇類 R-OH 含有至少一個羥基，及一至十二個碳原子，較宜一至八個碳原子，其可以插入一或多個 -O-、-NR''-、-S-，其中 R'' 代表 H 或含有一至六個碳原子之烷基，先決條件是沒有兩個 -O- 或沒有兩個 -S- 原子

可以直接相鄰。其可以是直鏈、支鏈或環狀，較宜是直鏈或支鏈，較宜是單醇類且較宜含有一至十二個，較宜一至八個碳原子，例如甲醇、乙醇、正-及異丙醇、及丁醇異構物（特別是正丁醇及異丁醇）、正己醇或2-乙基己醇。其他較佳的醇類是式 $R^3-(O-C_nH_{2n})_m-OH$ 之醚醇類，其中 R^3 是較宜含有一至四個碳原子之烷基， n 是 2 至 4 之整數，且 m 是 1 至 10 之整數，例如乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單乙醚或二丙二醇單甲醚。在環狀脂族醇類中，較宜是環己醇。少量也就是使用至多 10% 質量分率的脂族醇類，是二官能或多官能性（具有三或更多的官能性）。

根據本發明之一個具體實施例，必須使用至少兩種不同的此醇類 R^1-OH 及 R^2-OH 以製備環狀脲 U 及多官能性醛 A 之至少部份醚化的反應產物 UA ，這些醇之莫耳比例 $n(R^1-OH)/n(R^2-OH)$ 是 1 莫耳/99 莫耳至 99 莫耳/1 莫耳，較宜是 10 莫耳/90 莫耳至 90 莫耳/10 莫耳，且特別宜是 25 莫耳/75 莫耳至 75 莫耳/25 莫耳。脂族醇 R^2-OH 之其分子中比 R^1-OH 至少多一個碳原子。在一個較佳的具體實施例中，使用甲醇作為 R^1-OH ，而 R^2-OH 是乙醇或含至多十二個碳原子之更高碳數的同系物，包括支鏈及環狀脂族單醇類。較佳的 R^2-OH 是乙醇、正-及異丙醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇、正戊醇、2-及3-甲基-1-丁醇、正己醇、正辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、1-十二烷醇及這些之混合物，以及醚醇類例如乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單乙醚、或二丙二醇單甲醚。如果使用甲醇作為 R^1-OH ，這些醇

之莫耳比例 $n(R^1-OH)/n(R^2-OH)$ 特別宜是 15 莫耳 / 85 莫耳至 45 莫耳 / 55 莫耳，較宜是 20 莫耳 / 80 莫耳至 40 莫耳 / 60 莫耳。更宜醇 R^1-OH 是明顯與水互溶，意即水與 R^1-OH 之混合物形成均勻的混合相。還更宜該醇 R^2-OH 在水中至多具有有限的溶解度，有限的溶解度係指水相不含大於 30% 的質量分率之醇 R^2-OH 。

多官能性醛 A 含有至少兩個醛基，遵守式 $OHC-R'-CHO$ ，且較宜是脂族本質。 R' 在此情形中是一個直接鍵或含有一至十個碳原子之二價脂族基。較佳的醛是二價脂族醛，特別是乙二醛、丙二醛、丁二醛及戊二醛。特別宜是乙二醛。也可以使用這些之混合物，較宜是含質量分率至少 50% 的乙二醛之混合物，特別宜是含至少 70% 的乙二醛。在本發明中使用的乙二醛可以是在水溶液、為無水固體形式（必須冷卻，因為其熔點是 $15^{\circ}C$ ）、或在其二聚物或三聚物之形式、隨意地在固體水合的形式（例如二水合物）、或其與亞硫酸鹽或亞硫酸氫鹽形成之加成鹽形式（其在酸性條件下分解）。

根據本發明可以使用的環狀脲 U 含有至少一個未經取代之 $>NH$ 基。這些環狀脲 U 是環脂族或二環脂族化合物，其在環結構中含結構元素 $>N-CO-N<$ ，其中至少一個氮原子帶有氫原子，單環脲（乙烯脲、1,2-丙烯脲、1,3-丙烯脲、1,4-丁烯脲或四甲基脲）之總環原子數是 5 至 7。特別宜是乙烯脲。如果是二環化合物，該脲是甘脲（glycoluril）或乙炔二脲。

經發現當使用純化的環狀脲代替商業供應的品質，也就是約 96% 純度之商業的乙烯脲（一種商業供應的乙烯脲產品之質量分率是 $(96.0 \pm 0.5)\%$ ），與多官能性醛的反應產物之顏色及安定性都經增進。純化可以經由常用的方法進行，例如再結晶、萃取、吸附及離子交換反應、蒸餾、或昇華、或複合法，且較宜經由熔融結晶，此方法之優點是低能量消耗、高時空產率及持續良好的品質。

也可能添加硼酸至本發明的交聯劑組成物中，以可以改良反應產物 UA 或其溶液之顏色。也可能分成兩份添加硼酸而有好的結果，一份加至環狀脲 U 且另一份加至多官能性醛 A。經發現硼酸之最適量，以硼酸 H_3BO_3 的質量 m_B 對多官能性醛 A 的質量與環狀脲 U 的質量之總數 m_{UA} 之比例所測量，是 0.2% 至 20%，較宜是 0.5% 至 10%，且特別宜是 1% 至 5%。結合黏著劑樹脂與此硼酸改良的反應產物 UA 作為交聯劑，導致有特別低黃色指數及良好的顏色保持之塗料。當然也可能添加硼酸至與反應產物 UA 交聯的黏著劑樹脂中，或至黏著劑樹脂與交聯劑之混合物中。

在一個較佳的變體中，在稱為步驟 a) 之環狀脲 U 與多官能性醛 A 之加成反應後，

b) 將 pH 調整到至多 5.0，

c) 隨意地加入額外量的該脂族醇 R^1-OH ；且隨意地加入至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚化，

d) 加入其他脂族醇 R^2-OH （其分子比 R^1-OH 至少多一

個碳原子)；隨意地加入至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚化，

其中步驟 c) 及 / 或 d) 可以重複一或多次。

在根據本發明之方法中，可以實現單獨或在任何組合的下列額外較佳的措施：

- 先加入多官能性醛 A，

- 先加入環狀脲 U，

- 水可以添加至多官能性醛 A，或至環狀脲 U，或至其混合物中，

- 多官能性醛 A 及環狀脲 U 的混合物之 pH 較宜調整至不大於 7.5，特別宜不大於 6.0，且最宜不大於 4.5，

- 環狀脲 U 及多官能性醛的混合物可以加熱至環境溫度至低於 80°C，較宜在 35°C 及 50°C 之間，

- 較宜選擇存在於反應混合物中的環狀脲 U 之質量與多官能性醛 A 之質量，使得在多官能性醛及醛類混合物情形中的醛基之物質量 $n(-CHO)$ ，及在環狀脲 U 中的 $-CO-NH-$ 基之物質量的比例符合下面的條件：

$$0.8 \text{ 莫耳 / 莫耳} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 1.40 \text{ 莫耳 / 莫耳}$$

,

且特別宜是

$$1.0 \text{ 莫耳 / 莫耳} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 1.30 \text{ 莫耳 / 莫耳}$$

,

- 較宜添加脂族醇 R^1-OH 的量，使得醇 R^1-OH 的物質量 $n(R^1-OH)$ 對在多官能性醛 A 中的醛基之物質量的比例是 0.6

莫耳 / 莫耳 至 20 莫耳 / 莫耳，

- 第二種醇 R^2-OH 是在已經使用醇 R^1-OH 的醚化步驟之後加入，

- 醚化或烷基化過程中的 pH 較宜低於 5，特別宜低於 3.0，

- 醚化較宜在 $25^{\circ}C$ 及 $100^{\circ}C$ 之間進行，最宜在 $40^{\circ}C$ 及 $45^{\circ}C$ 之間，

- 醚化過程中形成的水，及未經反應的醇是在醚化過程中或之後移除，較宜經由在減壓下蒸餾，且更宜在 $50^{\circ}C$ 及 $80^{\circ}C$ 之間的溫度，

- 如果水及醇是在醚化過程中移除，該醇較宜在反應後回收，

- 反應且隨意地移除未經反應的醇及水之後，該反應混合物較宜冷卻以得到脂族多官能性醛 **A** 與環狀脲 **U** 之至少部份醚化的反應產物之溶液，及

- 在此方法的醚化產物中，烷氧基 $-O-R^2$ 之物質質量 $n(-O-R^2)$ 對烷氧基 $-O-R^1$ 之物質質量 $n(-O-R^1)$ 是在 0.11 莫耳 / 莫耳及 20 莫耳 / 莫耳之間。

當結合二或多個這些較佳的具體實施例時，得到特別好的結果。

如果在反應過程中形成固體沈澱物或懸浮的固體時，此固體物質較宜經由任何常用的方法分離，例如離心或過濾。

在一個更佳的變體中，在製造反應產物 **UA** 方法中，

在步驟 a) 之加成反應後，

b) 將 pH 調整到至多 5.0，

c) 加入額外量的該脂族醇 R^1-OH ；隨意地加入至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚化，

其中步驟 c) 可以重複一或多次。

環狀脲 **U** 與多官能性醛 **A** 之加成反應可以在中性、酸性及鹼性條件下進行。可以經由提升溫度（較宜 25°C 至 120°C 之範圍），或經由加入觸媒（其可以是鹼，較宜是弱無機鹼例如碳酸氫鈉，或酸例如硫酸或醋酸）而增進反應速率。

在一個較佳的變體中，環狀脲 **U** 與多官能性醛 **A** 之加成反應也可以在至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑存在下進行。此種溶劑較宜是芳族烴溶劑（例如甲苯、二甲苯、乙苯、烷化的萘化合物）、脂族醚類及酯類（例如單及寡聚乙二醇及丙二醇之烷基醚類）、含有一至十個碳原子的脂族酸之酯類、及含有三至十五個碳原子的烷氧基烷醇類（例如醋酸甲氧基丙酯）、含有三至十二個碳原子的脂族酮類（例如甲基異丁基酮）。

一種特別較佳的組合是乙二醛與乙烯脲反應，且隨意地，不論是乙二醛或乙烯脲或兩者，在混合物中與其他多官能性醛類及/或其他環狀脲類反應。

重複醚化步驟，也就是隨意地移除水及未經反應的醇

後加入醇且進一步醚化，發現可以增加醚化的程度。此重複特別宜在醚化時只使用一種醇之情形。重複二次或三次或多次醚化（選擇醚化之重複次數使達到所要的醚化程度）因此是一個較佳的方法。

反應產物 UA，其中以化學鍵結在反應產物中的烷氧基物質的量 $n(-O-R)$ 對環狀脲 U 物質的量 $n(U)$ 之比例 $n(-O-R)/n(U)$ 所量測的醚化度是至少 0.01 莫耳 / 莫耳，其中烷氧基物質的量是等於存在於醚化產物中之烷氧基 $-O-R^1$ 物質的量 $n(-O-R^1)$ ，或如果烷氧基 $-O-R^2$ 存在時，等於存在於醚化反應產物中之烷氧基 $-O-R^1$ 物質的量 $n(-O-R^1)$ 與烷氧基 $-O-R^2$ 物質的量 $n(-O-R^2)$ 之總和。

也經發現更高莫耳質量的反應產物 UA 可以經由一種方法變體而製成，其中在步驟 a)，多官能性醛 A 之添加量是低於所需化學計量之 90%，較宜是在所需化學計量之 20% 及 80% 之間，且特別宜是在所需化學計量之 30% 及 70% 之間，及在步驟 a) 後，加入額外量之多官能性醛 A 並與在步驟 a) 形成的反應混合物反應，其中添加的多官能性醛 A 之總量是選擇使得在多官能性醛 A 中之醛基物質的量 $n(-CHO)$ 對環狀脲 U 中基團物質的量 $n(-CO-NH)$ 之比是從 0.2 莫耳 / 莫耳至 4 莫耳 / 莫耳，且較宜是從 0.8 莫耳 / 莫耳至 1.4 莫耳 / 莫耳，且特別宜是從 1.0 莫耳 / 莫耳至 1.3 莫耳 / 莫耳。

在一個較佳的變體中，在醚化步驟之後，經由蒸餾而移除至少一部份未經反應的醇與隨意地至少一部份存在的水、及另外隨意地至少一部份之該至少一種不含可與醛基

、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑。

在一個更佳的變體中，在醚化步驟之後，經由共沸蒸餾而移除至少一部份未經反應的醇與隨意地至少一部份存在的水、及另外隨意地至少一部份之該至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑，其中加入與水不互溶的溶劑以經由蒸餾分離而形成與含有至少一部份水的水層分離之層，其中該不同於水層的層是回收至蒸餾釜或回到反應器。

如此所得的反應產物是與含有反應性氫官能基(較宜是羥基或羧酸基)之溶劑型及水型黏著劑樹脂組合成交聯劑組成物。當甲醇或乙醇以單獨或組合形式用作為醚化的醇時，所得的交聯劑組成物特別有用於與水型可交聯的樹脂組合。使用更高碳數的醇類例如丙醇或丁醇，使交聯劑組成物更可與溶劑型可交聯的樹脂相容。經發現根據本發明製備的交聯劑組成物有較高的反應性，且當適當催化時，即使在室溫也可用於固化，且根據本發明的交聯劑組成物在固化後的膜之外觀在黃色及光澤度與混濁度上亦是令人喜愛的。

製備塗料組成物是經由將反應產物 UA 混合至聚合性黏著劑樹脂中，而該黏著劑樹脂含有活性氫原子，也就是羥基、酸基(較宜是羧基)、胺基甲酸酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、巯基或膦基中之至少一者。所得的混合物較宜含有觸媒及隨意地其他添加劑，經均勻化，並經由噴塗、刷塗、線材塗佈、帘流塗佈、刮刀塗佈、輥

塗、浸塗、電泳沈積、粉末噴塗或靜電噴塗而施加至基板。

合適的觸媒較宜是酸觸媒，特別是選自有機磺酸、有機膦酸、有機磺醯亞胺、及路易士酸類，或路易士酸之鹽類或複合物例如胺鹽或醚複合物。可用的觸媒是對-甲苯磺酸(pTSA)、十二烷基苯磺酸(DDBSA)、二壬基萘磺酸(DNNSA)、及二壬基萘二磺酸(DNND SA)，其也可以用揮發性胺類阻斷。特別宜是N-甲基磺醯基-對-甲苯磺酸(MTSI)、對-甲苯磺酸(pTSA)、十二烷基苯磺酸(DDBSA)、二壬基萘磺酸(DNNSA)、及二壬基萘二磺酸(DNND SA)。當然也可以使用例如藉加熱而釋出酸之經阻斷的酸觸媒，例如酸酯類或酸與環氧化物官能性化合物之反應產物。特別有用的觸媒是酸觸媒，例如甲苯磺酸、或二壬基萘二磺酸，其通常是溶解在醇中。

固體黏著劑樹脂的質量對反應產物UA的質量之比較宜是99/1至50/50，特別宜是95/5至60/40，且最宜是90/10至70/30。

根據本發明之交聯劑組成物經證實可以與溶劑型或水型之含有活性氫原子的黏著劑樹脂(這些樹脂在本文中 also 統稱為「活性氫物質」)組合(而該活性氫原子較宜是在羥基或羧酸官能基或二者中的氫原子)，特別是與羥基或羧酸官能性醇酸樹脂、羥基或羧酸官能性丙烯酸樹脂、羥基或羧酸官能性聚胺基甲酸酯樹脂、及羥基官能性環氧樹脂組合，以產生可固化的組成物，而可用作為塗料組成物。

之成份。

合適的含有活性氫之物質包括例如多官能性含羥基的物質例如多元醇類、含有垂掛或末端羥基官能基的羥基官能性丙烯酸樹脂、含有垂掛或末端羥基官能基的羥基官能性聚酯樹脂、羥基官能性聚胺基甲酸酯預聚合物、衍生自環氧化合物與胺反應之產物、及其混合物。較宜是丙烯酸及聚酯樹脂。多官能性含羥基的物質之實例包括商業供應的物質例如 DURAMAC® 203-1385 醇酸樹脂 (Eastman Chemical Co.) ; Beckosol® 12035 醇酸樹脂 (Reichhold Chemical Co.) ; JONCRYL® 500 丙烯酸樹脂 (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.) ; AT-400 丙烯酸樹脂 (Rohm & Haas, Philadelphia, Pa.) ; CARGILL® 3000 及 5776 聚酯樹脂 (Cargill, Minneapolis, Minn.) ; K-FLEX® XM-2302 及 XM-2306 樹脂 (King Industries, Norwalk, Conn.) ; CHEMPOL® 11-1369 樹脂 (Cook Composites and Polymers, Port Washington, Wis.) ; CRYLCOAT® 3494 固態羥基末端的聚酯樹脂 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ) ; RUCOTE® 101 聚酯樹脂 (Ruco Polymer, Hicksville, N.Y.) ; JONCRYL® SCX-800-A 及 SCX-800-B 羥基官能性固態丙烯酸樹脂 (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.) 。

羧基官能性樹脂之實例包括 CRYLCOAT® 固態羧基末端的聚酯樹脂 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ) 。合適的樹脂含有胺基、醯胺基、胺基甲酸酯基或巯基，包括可轉化成其之基團，通常是一般從事此項技藝者所熟

知且可以經由已知的方法製備，包括使合適的官能性單體與可以和其共聚合化的單體進行共聚合。

這些交聯劑組成物當經適當催化，在環境溫度(20℃至25℃)已經具有活性，其特別可用於固化在熱敏性基板(例如紙、紙板、織物、皮革、木材、編造木材、以及塑膠)上的塗料。其當然也可以作為交聯劑用於塗料組成物，其係用在容許更高的固化溫度之例如金屬、石頭、灰泥、玻璃、陶瓷、及水泥的基板上。當固化溫度或節能是一個議題時亦可考量上述該交聯劑組成物結合黏著劑樹脂之應用。常用的添加劑例如觸媒、消泡劑、光安定劑、填充劑、防結皮劑、防沈劑、黏著促進劑、濕潤劑、下垂控制劑及顏料當然可以用在含有本發明交聯劑組成物之塗料組成物中。特別有用的觸媒是酸觸媒例如甲苯磺酸、或二壬基萘二磺酸，其通常溶解在醇中。本發明之可固化的組成物較宜在一般領域的塗料中作為塗料使用，例如原始設備生產(OEM)包括汽車塗料、一般工業塗料包括工業維護塗料、建築塗料、農業及建築設備塗料(ACE)、粉末塗料、卷材塗料、罐頭塗料、木材塗料、及低溫固化汽車修補塗料。其可以作為塗料用在電線、家電、汽車零件、傢具、管子、機器等。合適的表面包括金屬例如不鏽鋼及鋁、塑膠(包括熱塑性及熱固性塑膠)、織物、木材、陶瓷及玻璃。其也可以用在電子應用，包括用在金屬化的電路板、半導體表面、顯示器、及電路之包裝的塗料。

此有利的性能無法從根據本發明對於多官能性醛A及

環狀脲 **U** 的至少部份經醚化的反應產物之參數的選擇而預期。

也可能使用該反應產物 **UA** 作為交聯劑而用於選自紙、織物、木材、編造木材、皮革、或纖維素物質之基板上，包括混合至少一種觸媒、填充劑、濕潤劑、溶劑及稀釋劑至反應產物 **UA** 而形成交聯劑組成物，並施加該交聯劑組成物至該基板。

本發明之其他較佳的變化是主張在相關的申請專利範圍中。

【實施方式】

下面的實例係說明本發明，但沒有對其作限制。以“%”表示之全部濃度(強度)及比率是質量分率(在濃度之情形中，特定物質 **B** 之質量 m_B 除以混合物的質量 m 之比，或在比率之情形中，除以第二種物質 **D** 的質量 m_D 之比)。根據 DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402)，酸值是定義為需要中和實驗中的樣本所需的氫氧化鉀之質量 m_{KOH} 與此樣本之質量在溶液或分散液之情形下該固體在樣本中的質量 m_B 之比值，其慣用單位是「毫克/克」。羥基值是根據 DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) 定義為與樣本有相同數量的羥基之氫氧化鉀的質量 m_{KOH} 與樣本之質量(對於溶液或分散液是固體在該樣本中的質量) m_B 之比，其慣用單位是「毫克/克」。動態黏度是在 Gardner-Holt 表測量並轉化成國際單位 ($mPa \cdot s$ ，毫帕司卡秒)。GO 代表乙二醛，且 EU 代表

乙烯脲， n 是物理量「物質的量」的符號，國際單位為「莫耳」。 M 是物理量「莫耳質量」的符號，國際單位為「公斤/莫耳」。

^{13}C -NMR分析是在配備100毫米探針之Bruker-Oxford Avance II 400 NMR光譜儀上進行。樣本製備是經由用大約相同質量的二甲亞砜- d_6 稀釋反應產物。

測量反應產物UA之莫耳質量是經由HPSEC或凝膠穿透層析法進行，使用四氫呋喃作為溶劑，樣本濃度是1克/100毫升，流速是1.0毫升/分鐘，管柱溫度是40℃，且以折射儀偵測，使用一組以交聯的聚苯乙烯珠填充的管柱，粒子直徑是5 μm ，孔洞大小是100毫微米(1x)、50毫微米(2x)及10毫微米(3x)，提供100克/莫耳至50公斤/莫耳之測量範圍，用聚苯乙烯標準品校正。數據收集及分析是使用Polymer Standards Service WinGPC系統提供的軟體進行。

實例1 在水中的2-咪唑啉酮-乙二醛樹脂

在氮氣沖刷下，將210克(1.45莫耳)之固體質量分率40%的乙二醛水溶液添加至0.5升反應容器中。加入115克(1.19莫耳)之乙烯脲半水合物，pH是3.0。反應溫度升高至(50 $\pm$ 5)℃。小於30分鐘內，形成非常黏稠的反應物，其經發現實際上不溶於水及其他溶劑。

實例2 2-咪唑啉酮-乙二醛樹脂之混合的甲基及丁基

醚

根據本發明之混合的醚樹脂是經由下面的方法製備：

在氮氣沖刷下，將 210 克 (1.45 莫耳) 之固體質量分率 40% 的乙二醛水溶液添加至 2 升反應容器中。然後加入 448 克 (14.0 莫耳) 之甲醇。其次加入 115 克 (1.19 莫耳) 之乙烯脲半水合物。用固體質量分率 25% 的硫酸水溶液將 pH 調整至 3.0。反應溫度升高至 $(48 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ 並在攪拌下保持 4 小時。在 4 小時結束時，經由加入固體質量分率 25% 的氫氧化鈉水溶液將 pH 調整至 7.0。在反應溫度及由 80 kPa 直線降低至 29 kPa (600 毫米汞柱降至 220 毫米汞柱) 之減壓下，將過量的甲醇及水緩慢移除，直到移除總反應質量之質量分率約 36% 至 40%。將 75 克 (1 莫耳) 之正丁醇添加至反應混合物中，然後反應溫度升高 $(55 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 並持續在由 24 kPa 直線降低至 6.7 kPa (180 毫米汞柱降至 50 毫米汞柱) 之減壓下，將過量的甲醇及水移除，直到得到 60% 之質量分率。將所得的產物溶液過濾。測定黏度是 820 毫帕司卡秒。所得黃色交聯劑溶液 (316 克) 經由 ^{13}C -NMR 測定之醚化度 $n(-\text{O}-\text{烷基})/n(\text{EU}) = 1.49$ 莫耳/莫耳；“EU”代表乙烯脲，且經由 HPSEC 測定之莫耳質量 $M_w = 1793$ 克/莫耳，其中 M_w 代表重量平均莫耳質量。在通常由低莫耳質量範圍 (低於 1 公斤/莫耳之莫耳質量) 之高效能尺寸排除分析 (也稱為凝膠穿透層析法) 得到之折射率對洗提體積的圖中之面積分率是 46%。在反應產物中正丁氧基物質的量對甲氧基物質的量之比是 0.51 莫耳/莫耳。

此混合的醚產物當在環境溫度及加熱固化的表面塗佈應用中評定時，所得的塗膜具有良好外觀，與使用胺基-甲醛樹脂作為交聯劑的調合物相當之滿意的抵抗性質，及優越的調合安定性。

實例 3 2-咪唑啉酮-乙二醛單醚樹脂之乙基醚

根據本發明之單醚樹脂是經由下面的方法製備：

經由使用乙醇代替甲醇及正丁醇而重複實例 2 之方法。將所得的產物溶液過濾。該產物是透明黏稠的樹脂，其固體的質量分率是約 65%。經由 ^{13}C -NMR 測定之醚化度 $n(\text{-O-烷基})/n(\text{EU})=1.57$ 莫耳/莫耳，且經由 HPSEC 測定之莫耳質量 $M_w=1570$ 克/莫耳。

實例 3 之此單醚產物當在環境溫度及加熱固化的表面塗佈應用中評定時，在溶劑型塗料組成物中得到具有良好外觀、滿意的抵抗性質之塗膜，且具有優越的調合安定性。還證明此產物也可以與水型丙烯酸聚合物作為交聯劑使用，導致具有良好外觀及滿意的表現之塗膜。

實例 4 2-咪唑啉酮-乙二醛樹脂之混合的甲基及丁基醚

經由重複實例 2 之方法，但是在加入乙二醛及醇後添加固體碳酸氫鈉作為鹼觸媒，在 pH 從 7 至 7.5 之鹼性條件下操作，而在醇存在下進行最初縮合，隨後經由酸催化的醚化，而製備根據本發明之混合的醚樹脂。

在氮氣沖刷下，將 190 克 (1.31 莫耳) 之固體質量分率 40% 的乙二醛水溶液添加至 2 升反應容器中。加入 226 克 (7.05 莫耳) 之甲醇及 522 克 (7.05 莫耳) 之正丁醇。經由加入固體碳酸氫鈉將 pH 調整到 7 至 7.5。加入 115 克 (1.19 莫耳) 之乙烯脲半水合物。反應溫度升高至 $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$ 並在攪拌下保持 2 小時。經由加入固體質量分率 25% 的硫酸水溶液將 pH 調整到 3.0。反應溫度升高至 $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ 並在攪拌下保持 4 小時。在 4 小時結束時，經由加入固體質量分率 25% 的氫氧化鈉水溶液將 pH 調整至 7.0。在反應溫度及由 80 kPa 直線降低至 29 kPa (600 毫米汞柱降至 220 毫米汞柱) 之減壓下，將過量的醇及水緩慢移除，直到移除總反應質量之質量分率約 38%。將 100 克 (1.35 莫耳) 之正丁醇添加至反應混合物中，然後反應溫度升高至 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，並持續在由 24 kPa 直線降低至 6.7 kPa (180 毫米汞柱降至 50 毫米汞柱) 之減壓下，將過量的甲醇及水移除，直到得到 63% 之質量分率。將所得的產物溶液過濾。測定黏度是 1400 毫帕司卡秒。所得黃色交聯劑溶液 (268 克) 經由 ^{13}C -NMR 測定之醚化度 $n(-\text{O}-\text{烷基})/n(\text{EU}) = 1.66$ 莫耳/莫耳；且經由 HPSEC 測定之莫耳質量 $M_w = 2971$ 克/莫耳。在通常由低莫耳質量範圍 (低於 1 公斤/莫耳之莫耳質量) 之高效能尺寸排除分析 (也稱為凝膠穿透層析法) 得到之折射率差異對洗提體積的圖中之面積分率是 25%。在反應產物中正丁氧基物質的量對甲氧基物質的量之比是 0.78 莫耳/莫耳。

此混合的醚產物當在環境溫度及加熱固化的表面塗佈

應用中評定時，所得的塗膜具有良好外觀，與使用胺基-甲醛樹脂作為交聯劑的調合物相當之滿意的抵抗性質，及優越的調合物安定性。

實例 5 2-咪唑啉酮-乙二醛樹脂之混合的甲基及丁基醚

經由重複實例 2 之方法，但是在加入乙二醛及醇後沒有添加任何酸或鹼觸媒，在混合物之中性 pH（在此實驗之數次操作中，pH 範圍在 3.8 至 5.0 之間）操作反應，而在醇存在下進行最初縮合，隨後經由酸催化的醚化，而製備根據本發明之混合的醚樹脂。

得到固體質量分率 60% 的混合醚產物。將所得的產物溶液過濾。測定黏度是 1024 毫帕司卡秒。所得黃色交聯劑溶液（353 克）經由 ^{13}C -NMR 測定之醚化度 $n(-\text{O}-\text{烷基})/n(\text{EU})=1.25$ 莫耳/莫耳；且經由 HPSEC 測定之莫耳質量 $M_w=757$ 克/莫耳。在反應產物中正丁氧基物質的量對甲氧基物質的量之比是 0.81 莫耳/莫耳。

此混合的醚產物當在環境溫度及加熱固化的表面塗佈應用中評定時，所得的塗膜具有良好外觀，與使用胺基-甲醛樹脂作為交聯劑的調合物相當之滿意的抵抗性質，及優越的調合物安定性。

實例 6 2-咪唑啉酮-乙二醛樹脂之單丁基醚

經由重複實例 2 之方法，但是在加入乙二醛及醇後沒

有添加任何酸或鹼觸媒，在混合物之中性 pH（在此實驗之數次操作中，pH 範圍在 3.8 至 5.0 之間）操作反應，而在醇存在下進行最初縮合，隨後經由酸催化的醚化，而製備根據本發明之混合的醚樹脂。

得到固體質量分率 60% 的混合醚產物。將所得的產物溶液過濾。測定黏度是 250 毫帕司卡秒。所得黃色交聯劑溶液 (353 克) 經由 ^{13}C -NMR 測定之醚化度 $n(-\text{O}-\text{烷基})/n(\text{EU})=1.62$ 莫耳 / 莫耳；且經由 HPSEC 測定之莫耳質量 $M_w=1099$ 克 / 莫耳。

此混合的醚產物當在環境溫度及加熱固化的表面塗佈應用中評定時，所得的塗膜具有良好外觀，與使用胺基-甲醛樹脂作為交聯劑的調合物相當之滿意的抵抗性質，及優越的調合物安定性。

實例 7 塗料組成物之製備

將 52.5 克以椰子油為基質的短油醇酸樹脂 (BECKOSOL®12035，固體質量分率 60%，溶解在二甲苯中，酸值是 12 毫克 / 克且羥基值是 155 毫克 / 克) 添加至配備合適的混合裝置之容器中，隨後加入 22.4 克醋酸丁酯作為溶劑及 2.25 克觸媒溶液 (溶解在異丙醇中的對位甲苯磺酸 “pTSA”，40% 強度)。加入 22.0 克實例 2 之交聯劑以及 0.9 克甲氧基丙醇作為額外的溶劑並攪拌而提供固體質量分率 45% 且黏著劑對交聯劑之總質量比是 70/30 之塗料調合物。該塗料調合物安定超過 48 小時。

經由使用繞鋼絲塗層棒 #65 提取施加的調合物，施加此塗料組成物至 101.6 毫米 x 152.4 毫米 (4" x 6") 透明玻璃板的表面及白色 Leneta 卡的表面而製備膜，以導致均勻的膜。然後使經塗佈的面板在環境溫度 (20°C 至 25°C) 在室溫 24 小時，或在 65°C 固化 5 分鐘，且 24 小時後測量膜的性質。使用 BYK Gardner Pendulum Hardness Tester 以 König 硬度 (以秒計之阻尼時間) 測量膜硬度，及經由雙重擦拭至損傷及至失敗 (>50% 的漆膜被移除) 的次數測量 MEK 耐受性，經 200 次擦拭而沒有損傷後停止測試。

該膜具有良好的外觀，及在 König 測試中測得的硬度 (乾燥 24 小時後) 為 131 秒 (環境溫度中固化) 及 109 秒 (在 65°C 固化 5 分鐘)。

實例 8 乙炔脲之純化

在攪拌下將 401.6 克 (4.66 莫耳) 商業供應之 96% 純度無水乙炔脲添加至含 700 克 2B 乙醇 (添加 0.5% 質量分率的甲苯之變性乙醇，並含 7.5% 質量分率的水) 之燒瓶中。然後將所得的稠漿加熱至 70°C 並保持直到大部分的乙炔脲溶解。然後將熱乙醇的乙炔脲溶液經由中度孔徑之有凹槽的 Whatman 2V 濾紙錐過濾。使過濾液緩慢冷卻 45 分鐘後在冰 / 水浴中放置 2 小時。然後在減壓下使用玻璃燒結的 Buchner 漏斗採集所得沈澱的白色結晶。得到 326 克濕結晶，隨後用一部份冷 (0°C) 乙醇清洗，且隨後在 59°C 的空氣爐乾燥 3 小時，得到最終產量 298 克的無色乙炔脲結晶，其

經高壓液體層析法驗證為約99.4%純度。

實例9 商業級乙烯脲、乙二醛及甲醇之反應產物

一種根據本發明之樹脂是經由下面的方法製備：

將72.3克(0.498莫耳)之乙二醛水溶液(乙二醛，溶質的質量分率是40%)及125克(3.9莫耳)之甲醇添加至氮氣沖刷的反應容器內，並用碳酸氫鈉水溶液(固體的質量分率是6%)將pH調整至6.1。加入43克(0.5莫耳)商業供應之無水乙烯脲(2-咪唑二酮，固體，96%純度)，並將所得的混合物加熱至50℃及55℃之間的溫度並在攪拌下保持90分鐘。經90分鐘後，使反應混合物冷卻至環境溫度，經由加入濃硫酸(溶質的質量分率是98%)將反應溶液之pH調整至2.9，並將反應溫度上升及保持在(55±4)℃經2小時。甲基化反應進行2小時後，使反應混合物再度冷卻至環境溫度，並經由加入碳酸氫鈉水溶液(固體的質量分率是6%)將pH調整至7.4，而得到最終的產物樹脂。Hazen顏色(根據DIN-ISO 6271測定)是168。

實例10 純化的乙烯脲、乙二醛及甲醇之反應產物

使用實例8之經純化的99.4%乙烯脲代替96%商業級乙烯脲重複實例9之方法。得到Hazen顏色(根據DIN-ISO 6271測定)是37之產物。

實例11 水型塗料組成物之製備

使用固體質量分率 50% 且羥基物質 $n(\text{OH})/m(\text{樹脂})$ 的特定量是 0.731 莫耳/公斤之丙烯酸樹脂的水型乳液之透明膜形成組成物是經由將下面的成份混合一起而製備：將 21.9 克實例 3 之交聯劑添加至 63 克丙烯酸乳液並混合。然後將 0.9 克甲氧基丙醇添加至混合物並混合。最後，加入 4.5 克如同在實例 7 使用之 pTSA 溶液及 9.7 克水並混合而得到固體質量分率 45% 且黏著劑對交聯劑之總質量分率是 70/30 之塗料調合物。

經由使用繞鋼絲塗層棒 #52 提取所得的塗料組成物，施加所製備的塗料組成物至經磷酸鐵處理的不鏽鋼板 (101.6 毫米 $\times$ 304.8 毫米；4" $\times$ 12") 及玻璃板 (76.2 毫米 $\times$ 152.8 毫米；3" $\times$ 6")，以得到均勻厚度的膜。然後使經塗佈的面板在室溫 (20℃ 至 25℃) 亮面處理 15 分鐘。使塗料在環境溫度 (20℃ 至 25℃) 固化 24 小時，或在 65℃ 固化 5 分鐘，且 24 小時後測量。得到具有良好的外觀及乾膜厚度是 45.7 μm (1.8 密爾) 之透明膜。使用 BYK Gardner Pendulum Hardness Tester 根據 König (ASTM D 4366=DIN EN ISO 1522) 測量膜硬度，且經由計數雙重擦拭至損傷及至失敗 (>50% 的漆膜被移除) 的次數而測量 MEK 耐受性，經 200 次擦拭而沒有損傷後停止測試。在低固化溫度也得到具有良好外觀之固化的漆膜。

下列值經測量：

固化條件	環境溫度(20°C-25°C) , 24小時	65°C , 5分鐘
König硬度	105秒	96秒
MEK耐受性 (雙重擦拭之次數)	200	200

七、申請專利範圍：

1. 一種製造反應產物 UA 的方法，其中該反應產物 UA 係由至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 所製造，其係經由

a) 在至少一種醇 R^1-OH 的存在下及隨意地在至少一種不含可與醛基、 $-CO-NH-$ 基或羥基反應的反應性基團之溶劑存在下，將至少一種多官能性醛 A 與至少一種環狀脲 U 混合，以進行加成反應，

以得到產物 UA 之溶液，其中 R^1 是選自含有一至十二個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其可以插入一或多個 $-O-$ 、 $-NR''-$ 、 $-S-$ ，其中 R'' 代表 H 或含有一至六個碳原子之烷基，先決條件是沒有兩個 $-O-$ 或沒有兩個 $-S-$ 原子可以直接相鄰，其特徵是該環狀脲 U 是選自乙烯脲、1,3-丙烯脲、1,2-丙烯脲、1,4-丁烯脲、及甘脲(glycoluril)，其中該加成反應是在大於 7.5 的 pH 範圍或在從 4.5 至 7.5 的 pH 範圍進行，且其中在步驟 a) 之加成反應後，

b) 將 pH 調整到至多 5.0，

c) 隨意地加入額外量的該脂族醇 R^1-OH ；且隨意地加入至少一種不含可與醛基、 $-CO-NH-$ 基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚化，

d) 加入

d1) 其他脂族醇 R^2-OH (其分子比 R^1-OH 至少多一個碳原子)；隨意地加入至少一種不含可與醛基、 $-CO-NH-$ 基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚

化，亦或

d2)額外量的該脂族醇 R^1-OH ；隨意地加入至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑；並在酸性條件下醚化。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 c)及/或 d)可以重複一或多次。

3.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中若使用醇 R^2-OH ，在申請專利範圍第 1 項之方法的醚化產物中，烷氧基 $-O-R^2$ 物質的量 $n(-O-R^2)$ 對烷氧基 $-O-R^1$ 物質的量 $n(-O-R^1)$ 之比是在 0.11 莫耳/莫耳及 20 莫耳/莫耳之間。

4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在步驟 a)中，多官能性醛 A 之添加量是在所需化學計量之 20% 及 80% 之間，及在步驟 a)後，加入額外量之多官能性醛 A 並與在步驟 a)形成的反應混合物反應，其中添加的多官能性醛 A 之總量是選擇使得在多官能性醛 A 中醛基物質的量 $n(-CHO)$ 對環狀脲 U 中基團物質的量 $n(-CO-NH)$ 之比是從 0.2 莫耳/莫耳至 4 莫耳/莫耳。

5.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在醚化反應後，經由蒸餾而移除至少一部份未經反應的醇與隨意地至少一部份存在的水、及另外隨意地至少一部份之該至少一種不含可與醛基、 $-CO-NH-$ 基或羥基反應的反應性基團之溶劑。

6.根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中在醚化反應後，將至少一部份未經反應的醇與隨意地至少一部份存在

的水、及另外隨意地至少一部份之該至少一種不含可與醛基、醯胺基或羥基反應的反應性基團之溶劑經由共沸蒸餾而移除，其中加入與水不互溶的溶劑以經由蒸餾分離而形成與含有至少一部份水的水相分離之相，其中該不同於水相的相是回收至蒸餾釜或反應器。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用經純化的環狀脲 U。

8.一種反應產物 UA，其係經由根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法製造。

9.根據申請專利範圍第 8 項之反應產物 UA，其中以化學鍵結在反應產物中的烷氧基物質之量 $n(-O-R)$ 對環狀脲 U 物質之量 $n(U)$ 之比例 $n(-O-R)/n(U)$ 所量測的醚化度是至少 0.01 莫耳/莫耳，其中烷氧基物質的量是等於存在於醚化產物中之烷氧基 $-O-R^1$ 物質的量 $n(-O-R^1)$ ，或如果烷氧基 $-O-R^2$ 存在時，等於存在於醚化反應產物中之烷氧基 $-O-R^1$ 物質的量 $n(-O-R^1)$ 與烷氧基 $-O-R^2$ 物質的量 $n(-O-R^2)$ 之總和。

10.根據申請專利範圍第 8 或 9 項之反應產物 UA，其中該醛 A 是乙二醛或含乙二醛之混合物。

11.根據申請專利範圍第 8 項之反應產物 UA，其中該環狀脲 U 是乙烯脲或含乙烯脲之混合物。

12.一種使用根據申請專利範圍第 8、9、10 及 11 項中任一項之反應產物 UA 的方法，其係於選自紙、織物、木材、編造木材、皮革及纖維素物質的基板中用作為交聯

劑，該方法包括混合至少一種觸媒、填充劑、濕潤劑、溶劑及稀釋劑至該反應產物 UA 而形成交聯劑組成物並施加該交聯劑組成物至該基板。

13.一種使用根據申請專利範圍第 8、9、10 及 11 項中任一項之反應產物 UA 的方法，其係於塗料組成物中用作為交聯劑，該方法包括混合該反應產物 UA 與黏著劑樹脂，而該黏著劑樹脂含有羥基官能基、酸官能基、胺基官能基、亞胺基官能基、醯胺官能基、醯亞胺官能基、巯基官能基及膦官能基中之至少一者，均勻化，並經由噴塗、刷塗、線材塗佈、帘流塗佈、浸塗、電泳沈積、粉末噴塗或靜電噴塗而將該經均勻化的混合物施加至基板。

14.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中將水、有機溶劑、觸媒、顏料、光安定劑、消泡劑、均染劑、濕潤劑、增稠劑、防沈劑、防結皮劑及防腐劑中至少一者添加至該反應產物 UA 與該黏著劑樹脂之混合物中。

15.根據申請專利範圍第 13 或 14 項之方法，其中該基板是選自塑膠、塑膠複合材料、熱塑性塑膠、熱固性塑膠、玻璃、陶瓷、木材、編造木材、皮革、織物、紙、紙板、石膏、水泥、石頭、半導體表面及金屬。

16.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其包括添加硼酸至反應產物 UA，或加至該環狀脲 U 及該多官能性醛 A 中之至少一者，或加至該黏著劑樹脂，或同時加至該反應產物 UA 及該黏著劑樹脂，或加至其混合物。

17.一種物質組成物，其含有根據申請專利範圍第 8

項之反應產物 UA 及至少一種黏著劑樹脂，而其含有羥基官能基、酸官能基、胺基官能基、亞胺基官能基、醯胺官能基、醯亞胺官能基、巯基官能基及磷官能基中之至少一者。