

公告本

申請日期： 87.9.25	案號： 87115972
類別： C09D1756	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 457282

一、 發明名稱	中文	含噁唑啉官能基化合物，異氰酸酯官能基化合物，及選自巰基和磺酸官能基化合物之可噴灑塗料組合物
	英文	SPRAYABLE COATING COMPOSITIONS COMPRISING AN OXAZOLIDINE FUNCTIONAL COMPOUND, AN ISOCYANATE FUNCTIONAL COMPOUND, AND A COMPOUND SELECTED FROM A MERCAPTO AND A SULFONIC ACID FUNCTIONAL COMPOUND

二、 發明人	姓名 (中文)	1. 珍 威荷 恩斯特 慕斯 2. 傑森 多諾 威佛 3. 崔西 里尼 古奇菲 4. 安東尼斯 漢里克斯 葛亞德斯 范 因格林
	姓名 (英文)	1. JAN WILHELM ERNST MOOS 2. JASON DONALD WEAVER 3. TRACI LYNNE CRUTCHFIELD 4. ANTONIUS HENDRIKUS GERARDUS VAN ENGELEN
	國籍	1. 荷蘭 2. 美國 3. 美國 4. 荷蘭
	住、居所	1. 荷蘭布克市皮伯林路34號 2. 美國密西根州新伯提莫市菲尼奎路50041號 3. 美國密西根州帝特市摩蘭街18685號 4. 美國密西根州崔伊市廓茲街2785號

三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商艾克索諾貝爾公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. AKZO NOBEL N.V.
	國籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭亞罕市韋伯路76號
	代表人 姓名 (中文)	1. 彼得. 柯尼里斯. 夏克威克      2. 高特. 菲爾
代表人 姓名 (英文)	1. PIETER CORNELIS SCHALKWIJK      2. GUNTER FETT	



457282

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

1997/08/07 08/906,644

無

美國 US

1997/08/07 08/906,645

無

美國 US

1998/01/22 09/012,166

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



## 五、發明說明 (1)

本發明係關於一種新穎塗料組合物，基於噁唑啉官能基化合物，異氰酸酯官能基化合物，及一種化合物選自巰基及磺酸官能基化合物。

用於塗覆馬達載具及修補原漆之塗料需要具有良好物理性質，如硬度，機械強度，及對水，酸，及溶劑之抗性。塗料亦需具有良好表觀性質，其意為薄膜必須平滑及具有高光澤及極清晰之影像(DOI)。亦需要在長久之戶外天候下保留所有性質。

因為環境理由，需使用一種可使用噴灑裝置輕易施用之低揮發性有機含量(VOC)之塗料組合物。當使用具有低有機溶劑含量之塗料時，其釋放較低量溶劑，故大氣較少污染。

一種達成較低溶劑含量之方式為使用所謂之高固體組合物。該組合物包含相當高量之非揮發性物質，如薄膜形成聚合物，顏料，及填料，及相當低量之有機溶劑。當調配高固體塗料組合物時，問題在於該組合物具有不可接受之高黏度，因為習知之薄膜形成聚合物具高分子量。高黏度產生之問題在於噴灑裝置之塗料霧化不良及流出不良，故光澤度低，及表觀不良。

使用低分子量薄膜形成聚合物產生可充分利用之黏度，所產生之塗層有柔軟且容易標記之缺點。因此，該塗層之硬度合成不可接受。

另一種減少塗料組合物中揮發性有機化合物量之方法為使用反應性稀釋劑。反應性稀釋劑之實例包括醛亞胺及酮

## 五、發明說明 (2)

亞胺。這些化合物討論於EP-A-0 686 654中。其中述及其他反應性稀釋劑，如噶唑啉，但是述及彼等具有有限之利用性，為異氰酸酯之唯一反應夥伴，因為一般具有緩慢凝結薄膜性質。

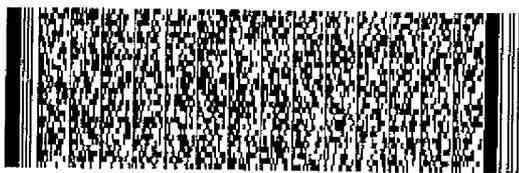
醛亞胺用作低VOC塗料系統之反應性稀釋劑。這些稀釋劑為商業上可得，醛亞胺之用途參見US 5,214,086及EP-A-0 686 654。這些反應性稀釋劑一般提供良好熟化及硬度發展。然而，當彼等用於低VOC透明塗料時，已知可刺激皮膚及造成黏著不良。

雙環噶唑啉亦用作低VOC塗料系統之反應性稀釋劑。這些稀釋劑為商業上可得，該雙環噶唑啉之用途參見WO 95/14528。這些反應性稀釋劑一般提供良好持久性及顏色安定性及低毒性。然而，基於雙環噶唑啉之組合物顯示不可接受之長時間熟化。

單環噶唑啉亦用作低VOC塗料系統之反應性稀釋劑。基於單環噶唑啉之塗料組合亦參見EP 0 499 188 A1。單環噶唑啉及其二聚物為商業上可得。基於單環噶唑啉之塗料組合物顯示隨時間喪失黏著性。

雖然單環或雙環噶唑啉之用途已揭示(參見例如US 5,126,421)，但是單環及雙環噶唑啉之用途並未揭示。WO 92/13907述及單環及雙環噶唑啉之用途(第7頁第20-21行)，但是該參考資料係關於這些化合物之交替用途，並未揭示二種噶唑啉之混合物。

US 5,506,328述及一種二成份系統，A側為脂族聚異氰



## 五、發明說明 (3)

酸酯，B側為三級胺催化劑，及選擇性異氰酸酯反應性化合物，選自單醇(monoahls)，多元醇，亞胺，噁唑啉，或其組合。單醇可為-SH化合物。實例僅顯示醇為單醇。此揭示並未認知噁唑啉官能基化合物，異氰酸酯官能基化合物，及巰基官能基化合物之組合較噁唑啉官能基化合物及異氰酸酯官能基化合物之組合顯示增進及非可預期之結果。

已驚奇地發現，一種巰基官能基化合物加入包含一種噁唑啉官能基化合物及一種異氰酸酯官能基化合物之塗料組合物中可造成適用期(potlife)增加，而組合物之乾燥特徵維持，或造成乾燥速率增加，而可接受之適用期維持。

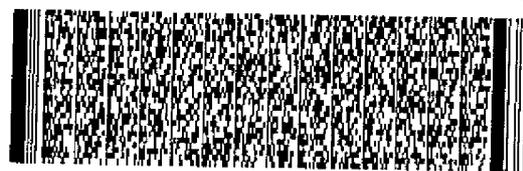
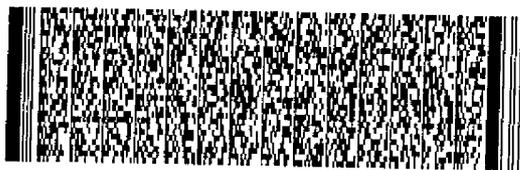
亦發現，一種磺酸官能基化合物加入包含一種噁唑啉官能基化合物及一種異氰酸酯官能基化合物之塗料組合物中造成塗料組合物之熟化特徵改良，即使在低相對濕度(例如30%及以下)，而適用期無損失，在一些情況，適用期增加。

亦發現，雙環及單環噁唑啉之混合物於低VOC塗料中用作反應性稀釋劑可提供與亞胺競爭之性質，但未喪失黏著性。

當使用本發明塗料組合物時，雖然其他塗料性質維持相同程度，但是在相同黏度具有較低VOC及較高適用期/乾燥平衡。

本發明係關於一種塗料組合物，包含：

(a)至少一種噁唑啉官能基化合物，



## 五、發明說明 (4)

(b) 至少一種異氰酸酯官能基化合物，及

(c) 至少一種化合物選自巰基官能基化合物，磺酸官能基化合物，及其混合物。

成份(a) 包含至少一種噁唑啉官能基化合物，可為一種單環噁唑啉官能基化合物，一種雙環噁唑啉化合物，較佳為其混合物。

成份(b) 包含至少一種異氰酸酯官能基化合物，可為一種異三聚氰酸酯，氮氧甲基二酮(uretdione)，縮二脲(biuret)，脲甲酸酯(allophanate)，加成物，NCO預聚物，或其混合物。

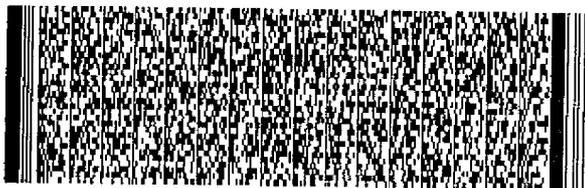
成份(c) 可為一種巰基官能基化合物，較佳為巰基官能基矽烷，最佳為 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷。成份(c) 亦可為一種磺酸官能基化合物，較佳為對-甲苯磺酸或十二基苯磺酸。成份(c) 更佳包含巰基及磺酸官能基化合物之混合物，最佳為 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷及對-甲苯磺酸之混合物。

組合物亦可另包含：

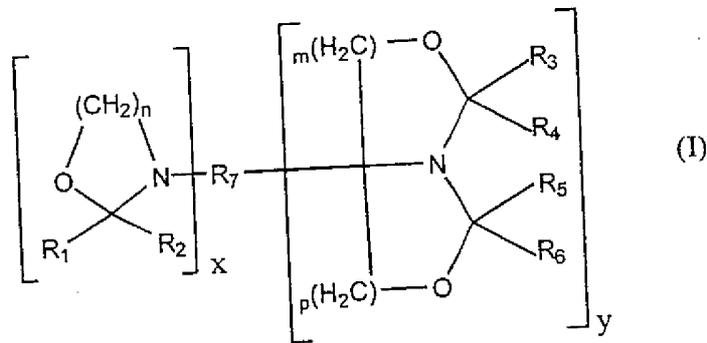
(d) 一種樹脂，包含一種官能基選自羥基及胺。

本發明另關於一種以該塗料組合物塗覆基底之方法，及一種塗覆該塗料組合物之基底。

成份(a) 包含至少一種噁唑啉官能基化合物。較佳為具有下式之噁唑啉官能基化合物：



## 五、發明說明 (5)



其中

$x$  及  $y$  獨立選自 0 至 10，但  $x$  及  $y$  不可均為 0；

$n$  係選自整數 2 或 3；

$m$  及  $p$  係獨立選自整數 1 或 2；

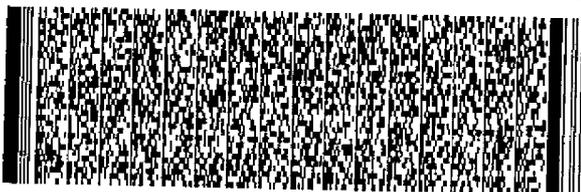
$R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$  及  $R_6$  可相同或不同，係選自氫，直鏈或分支鏈(環)烷基，及直鏈或分支鏈芳基，選擇性經取代；

$R_1$  及  $R_2$ ， $R_3$  及  $R_4$ ， $R_5$  及  $R_6$  可與式中環之碳原子連接在一起，形成 5 或 6 個碳環，即  $R_1$  及  $R_2$ ， $R_3$  及  $R_4$ ， $R_5$  及  $R_6$  可共同表一個四亞甲基，或五亞甲基；及

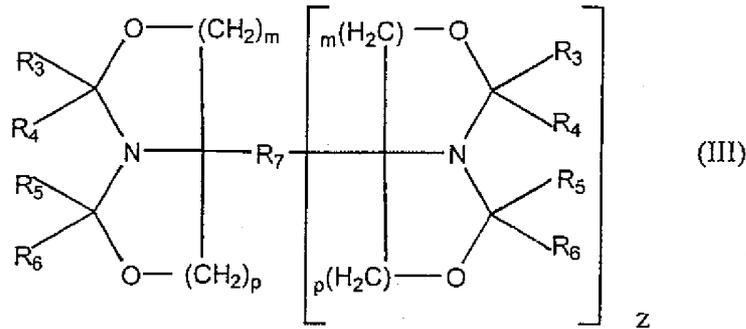
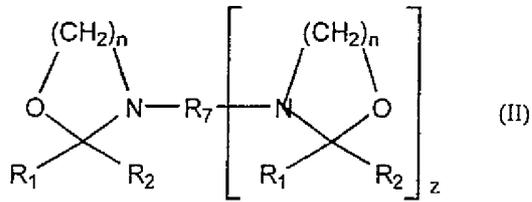
$R_7$  為一單或多價脂族，芳族，芳脂族，或環脂族基，可選擇性含有氧，氮，硫，及矽，當  $x$  或  $y$  為 0 時， $R_7$  可為 H。

式中所述之變數可獨立選自一基，一基至另一基，及一種化合物至另一種化合物。

噁唑啉官能基化合物更佳選自下列式 II (單環噁唑啉官能基化合物) 及 III (雙環噁唑啉官能基化合物) 之一



## 五、發明說明 (6)



其中  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  及  $R_7$  如上述,  $z$  為 0 至 9。

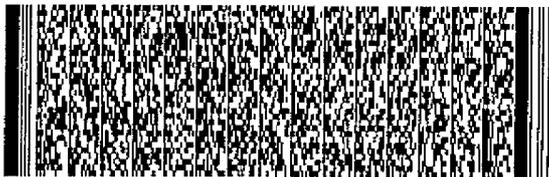
較佳  $n$  為 2,  $m$  及  $p$  為 1。  $z$  較佳為 0 至 3。

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  及  $R_6$  較佳選自氫, 苯基, 苯甲基, 或直鏈或分支鏈  $C_{1-12}$  烷基。  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  及  $R_6$  更佳選自氫, 及異丙基。

在式 II 中,  $R_7$  較佳為多價,  $R_7$  更佳為含 2 至 15 個碳原子之脂族, 芳脂族, 或環脂族基, 選擇性為酯基, 碳酸酯基, 及尿烷基。  $R_7$  包含酯基之單環嘮啶官能基化合物可基於丙烯酸酯聚合物, 如 GB-B-992,721 中所述。

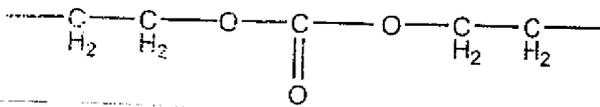
更佳  $z$  為 1,  $R_7$  為二價基, 包含一個碳酸酯基或至少二個尿烷基。

$R_7$  基包含碳酸酯基之化合物述於 EP-A-0 499 188,  $R_7$  可

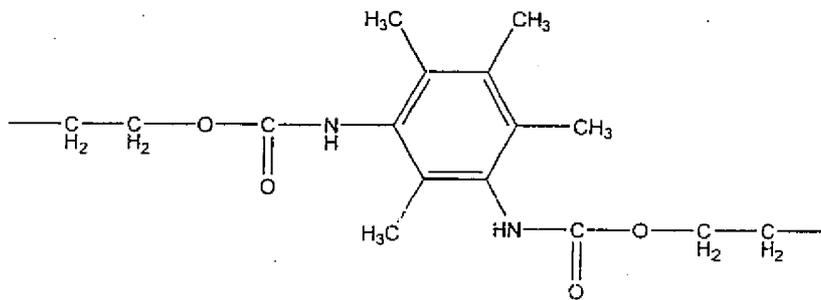
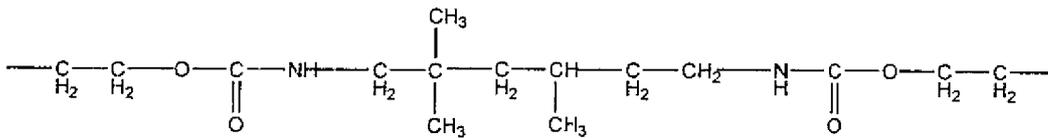
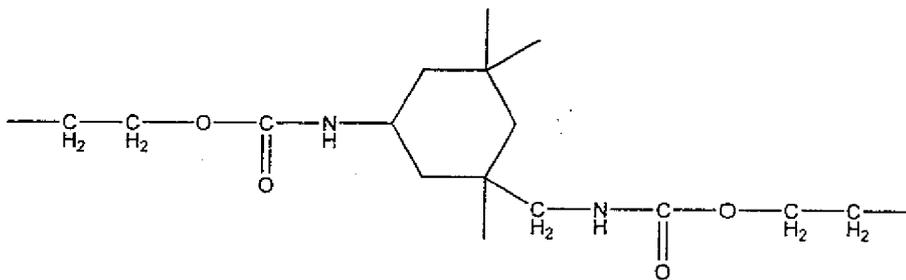


五、發明說明 (7)

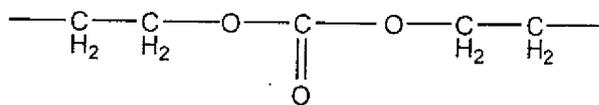
為例如



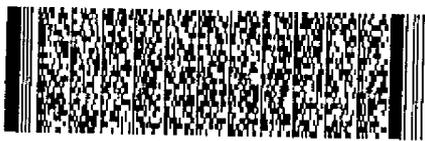
當R<sub>7</sub> 包含至少二個尿烷基時，R<sub>7</sub> 可選自下列多價基：



最佳z 為1，n 為2，R<sub>1</sub> 為氫，R<sub>2</sub> 為異丙基，R<sub>7</sub> 為



此具體實施例在商業上可得自商標名稱"INCOZOL™" LV

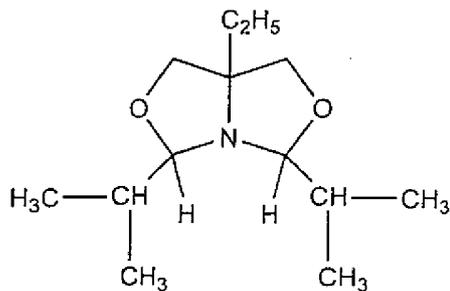


## 五、發明說明 (8)

(Industrial Copolymers Ltd., Preston, Lancashire, UK)。

成份(a)可包含根據式II之單環噁唑啉官能基化合物之混合物。

在式III中，較佳z為0，R<sub>7</sub>為含有1至10個碳原子之烷基，更佳為甲基，乙基，或丙基。噁唑啉官能基化合物最佳包含1-氮雜-3,7-二氧基-2,8-二異丙基-5-乙基雙環(3,3,0)辛烷，在商業上可得自Angus Chemical Company (Buffalo Grove, IL)之商標名稱"ZOLDINE<sup>®</sup>"RD-20，具有下列結構：



成份(a)可包含根據式III之雙環噁唑啉官能基化合物之混合物。

成份(a)最佳包含式II之單環噁唑啉官能基化合物及式III之雙環噁唑啉官能基化合物之混合物。當使用該混合物時，式III之雙環噁唑啉官能基化合物對式II之單環噁唑啉官能基化合物之重量比例範圍較佳為5:1至1:5，更佳為3:1至1:3，最佳為1:1比例。

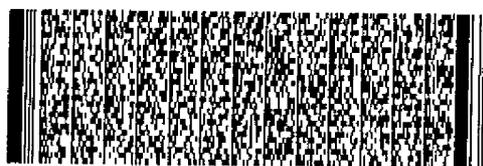
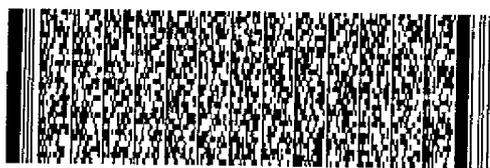
## 五、發明說明 (9)

成份(b)包含至少一種異氰酸酯官能基化合物。異氰酸酯官能基化合物可為一種芳族，脂族，環脂族，及/或芳脂族異氰酸酯官能基化合物。異氰酸酯官能基化合物可為一種異三聚氰酸酯，氮氧甲基二酮(uretdione)，縮二脲(biuret)，脲甲酸酯(allophanate)，加成物，NCO預聚物，或其混合物。

適合用作異氰酸酯官能基化合物，或用作製備異氰酸酯官能基化合物包含異三聚氰酸酯，縮二脲(biuret)或氮氧甲基(uretdione)結構之異氰酸酯之實例包括下式所表之有機聚異氰酸酯：



其中k為2或以上，R表一有機基，由具有芳族或(環)脂族結合之異氰酸酯基之有機聚異氰酸酯移除異氰酸酯基而獲得。較佳之二異氰酸酯為上式所表者，其中k為2，R表具有2至18個碳原子之二價脂族烴基，具有5至15個碳原子之二價環脂族烴基，具有7至15個碳原子之二價芳脂族烴基，或具有6至15個碳原子之二價芳族烴基。特別適合之有機二異氰酸酯之實例包括次乙基二異氰酸酯，1,3-次丙基二異氰酸酯，1,4-四亞甲基二異氰酸酯，1,6-六亞甲基二異氰酸酯，2,2,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯，2-甲基-1,5-二異氰酸酯戊烷，2-乙基-1,4-二異氰酸酯丁烷，1,12-十二亞甲基二異氰酸酯，環己烷-1,3-及-1,4-二異氰酸酯，1-異氰酸酯基-2-異氰酸酯基甲基環戊烷，異佛酮二異氰酸酯，雙(4-異氰酸酯基環己基)-甲烷，



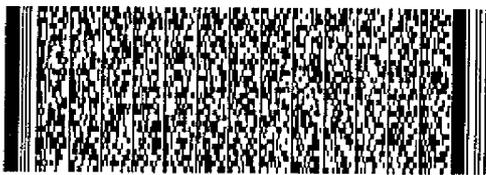
## 五、發明說明 (10)

2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯，1,3-及1,4-雙(異氰酸酯基甲基)-環己烷，雙(4-異氰酸酯基-3-甲基-環己基)-甲烷，1-甲基-2,4-二異氰酸酯基環己烷，1-異氰酸酯基-1-甲基-4(3)-異氰酸酯基甲基環己烷，二甲苯二異氰酸酯，1-甲基-2,4-二異氰酸酯基苯， $\alpha$ ， $\alpha$ ， $\alpha'$ ， $\alpha'$ -四甲基-1,3-及-1,4-二甲苯二異氰酸酯，2,4-及2,6-六氫苯(toluylene)二異氰酸酯，1,3-及1,4-次苯基二異氰酸酯，2,4-及2,6-~~基~~二異氰酸酯，2,4-及4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯，1,5-二異氰酸酯基萘，及其混合物。亦可使用含有3或多個異氰酸酯基之脂族聚異氰酸酯，如4-異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯，及含有3或多個異氰酸酯基之芳族聚異氰酸酯，如4,4',4"-三苯基甲烷三異氰酸酯，1,3,5-三異氰酸酯基苯，由苯胺/甲醛縮合物光氣化所獲得之聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯，及其混合物。

包含脲甲酸酯(allophanate)結構之異氰酸酯官能基化合物係由上述有機聚異氰酸酯與單或多元醇反應而製備。包含脲甲酸酯結構之異氰酸酯官能基化合物較佳由1,6-六亞甲基異氰酸酯及或異佛酮二異氰酸酯與醇(較佳為丁醇)反應而製備。其他脲甲酸酯結構揭示於審查中在1997年8月7日申請之美國專利案08/906,644，併入本文供參考。

聚異氰酸酯加成物包括三甲基醇丙烷及間-四甲基二甲苯二異氰酸酯之加成物，及三甲基醇丙烷及甲苯二異氰酸酯之加成物。

NCO預聚物係由上述單體聚異氰酸酯，較佳為單體二異



## 五、發明說明 (11)

氰酸酯，及含有至少二個異氰酸酯反應性基之有機化合物，較佳為含有至少二個羥基者，而製備。這些有機化合物包括高分子量化合物，具有數目平均分子量400至約6,000，較佳為800至約3,000，及選擇性分子量低於400之低分子量化合物。由聚異氰酸酯與低分子量化合物反應所獲得之產物為含有尿烷基之聚異氰酸酯加成物，不被視為NCO預聚物。

成份(b)較佳包含選自1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)，異佛酮二異氰酸酯(IPDI)，及甲苯二異氰酸酯(TDI)之二異氰酸酯。成份(b)更佳包含HDI，IPDI，及TDI之異三聚氰酸酯及氮氧甲基二酮(uretdione)結構。

成份(c)包含至少一種化合物選自巰基官能基化合物，磺酸官能基化合物，及其混合物。

巰基官能基化合物較佳為一種具有一級巰基之化合物。實例包括異戊四醇四(3-巰基丙酸酯)，異戊四醇四(巰乙酸酯)，三甲基醇丙烷三(3-巰基丙酸酯)，三甲基醇丙烷三(巰乙酸酯)，及巰基官能基矽烷化合物，如 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷， $\gamma$ -巰基-丙基-三乙氧基矽烷， $\gamma$ -巰基-丙基-甲基二甲氧基矽烷， $\beta$ -巰基-乙基-三甲氧基矽烷，及 $\beta$ -巰基-乙基-三乙氧基矽烷。最佳使用 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷，可得自Huls之商標名稱

"DYNASYLAN MTMO"。

巰基官能基化合物較佳存在量為現成噴灑塗料組合物之約0.1至約2.0重量%，更佳為約0.2至約0.6重量%，最佳約

## 五、發明說明 (12)

0.2 至約 0.4 重量%。最適量依催化劑之量而定。

已顯示使用巰基官能基化合物可增加適用期，而維持相似乾燥特徵，或增加乾燥速率，而維持可接受之適用期。

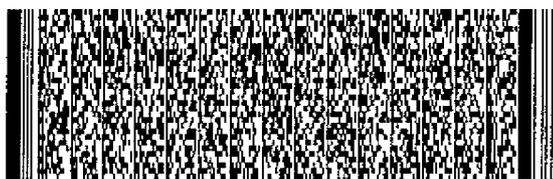
雖然不希望以理論限制，但是相信這些非可預期之優異結果係關於硫原子之複合性質。巰基被認為可複合杯中一般所用之錫催化劑，而令人驚奇地，熟化未受不利之影響。

磺酸官能基化合物可為強酸，如對-甲苯磺酸或十二基苯磺酸。所加之量依所用磺酸官能基化合物而定。磺酸官能基化合物存在量可為現成噴灑塗料組合物之約 0.2 至 2.0 重量%，更佳為 0.3 至 1.6 重量%，最佳為 0.6 至 1.0 重量%。

令人驚奇地，磺酸官能基化合物之加入提供塗料組合物改良之熟化特徵。其可熟化而不殘餘黏性膜，即使在低相對濕度（在或低於 30%）。對於適用期無不利影響，事實上，在一些情況顯示適用期增加。

雖然不希望以理論限制，但是相信磺酸官能基化合物可斷裂打開噁唑啉結構，而令人驚奇地並不減少適用期。測試其他酸，如有機及金屬酸，並未發現可提供相同於磺酸官能基化合物之利益。

成份(d)包括一種包含官能基選自羥基及胺之樹脂。羥基官能基樹脂可為丙烯酸，聚酯，聚醚，聚尿烷官能基之樹脂，或其他此技藝中已知之組成物質，及可為其混合物。實例包括羥基官能基黏合劑，例如聚酯多元醇，如 H. Wagner et al., Lackkunstharze, 5th ed., 1971 (Carl



## 五、發明說明 (13)

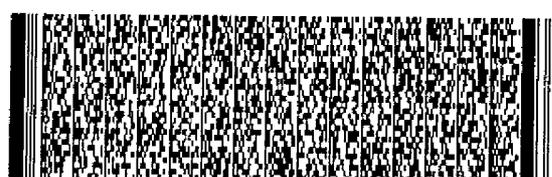
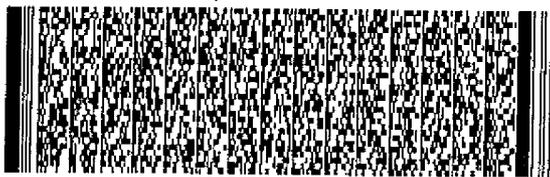
Hanser Verlag, Munich) 中所述，聚醚多元醇，聚丙烯酸酯多元醇，聚尿烷多元醇，維維素乙醯丁酸酯，羥基官能基環氧乙烷樹脂，醇酸樹脂(alkyds)，酮樹脂，及樹枝狀多元醇，如WO 93/17060中所述。羥基官能基寡聚物及單體，如蓖麻油及三甲基醇丙烷，亦可存在。

或者，成份(d)包含一種胺官能基樹脂。適合化合物可為脂族，芳族，環脂族及/或芳脂族，可含有飽和，未飽和基，O，S，或N，包括乙二胺，乙二醇二胺，丙二醇二胺，及環脂族二胺。實例包括天冬胺酸酯，潛伏或非潛伏胺官能基化合物，如酮亞胺，醛亞胺，二亞胺，二級胺，及聚胺可存在。這些及其他化合物為熟習技藝人士已知，述於US 5,214,086。胺官能基樹脂較佳為天冬胺酸酯。適合樹脂在商業上可得自Bayer之商標名稱"Desmophen<sup>®</sup>" XP 7052(立體受阻胺-2莫耳二乙基順丁烯二酸酯與胺" Laromin<sup>®</sup>" C 260 (BASF, Germany)之加成物)及"Desmophen<sup>®</sup>" XP 7053 (2莫耳二乙基順丁烯二酸酯與胺PACM 20之加成物)。

成份(d)較佳為羥基官能基樹脂。

成份(a)至(d)於總載劑固體之重量百分率較佳為約：  
(a)5-60重量%，(b)30-70重量%，(c)0.3-4.0重量%，及  
(d)0-30重量%。

本發明之塗料組合物亦可包含羥基或其他官能基反應性稀釋劑，可降低塗料組合物之黏性，降低VOC，及增強反應性。



## 五、發明說明 (14)

異氰酸酯基對於異氰酸酯反應性基之比例較佳為0.25至1.5，更佳為0.75至1.25。

本發明之塗料組合物亦可包含其他成份，如溶劑，催化劑，安定劑，填料，流變控制劑，流體添加劑，均化 (Leveling) 添加劑，分散劑，及熟習技藝人士所知之其他成份。適合溶劑包括甲基戊基酮，丁基醋酸酯，戊基醋酸酯，乙氧基乙基丙酸酯，及二甲苯。適合之催化劑包括芳族或脂族羧酸，及有機金屬化合物。可用之酸為甲酸，醋酸，一，二，及三氯醋酸，草酸，順丁烯二酸，丙二酸，反丁烯二酸，庚酸，壬酸，異壬酸，苯甲酸，4-羥基苯甲酸，一，二，及三氯苯甲酸，及水楊酸，及其酸酐。較佳酸為醋酸，庚酸，及苯甲酸。有用之有機金屬化合物包括烷酸鋅，如辛酸鋅，二月桂酸二丁基錫，(雙)硫醇化二丁基錫，二醋酸二丁基錫，及硫化二丁基錫。較佳為有機錫催化劑，如二月桂酸二丁基錫。亦可使用上述催化劑之混合物。

選擇性顏料可存在於本發明之塗料組合物中。有用之顏料為此技藝中普通之種類，其包括，但不限於，二氧化鈦，石墨，碳墨，氧化鋅，硫化鈣，氧化鋅，硫化鋅，鉻酸鋅，鉻酸鋁，鉻酸銀，鉻酸鉛，氟胺鉛，鉻酸鉛，矽鉻酸鉛，黃色鎳鈦，黃色鉻鈦，紅色氧化鐵，黃色氧化鐵，黑色氧化鐵，萘酚(naphtol)紅及褐，蔥醌，二氧雜鋅紫，異吶啉黃，芳基黃及橙，群青藍，酞青複合物，莧菜紅，奎吡酮(quinacridones)，鹵化硫靛顏料，體質顏

## 五、發明說明 (15)

料(extender pigments)，如矽酸鎂，矽酸鋁，矽酸鈣，碳酸鈣，發煙矽石，硫酸鋇，及磷酸鋅。

塗料組合物較佳包含總組合物之少於500克/升(4.2磅/加侖)揮發性有機溶劑，更佳少於480克/升(4.0磅/加侖)，最佳少於420克/升(3.5磅/加侖)。固體樹脂含量較佳為高於50%，更佳高於52%，最佳高於58%。

本發明之塗料組合物可用作透明塗料，基塗(basecoats)，面塗，及底漆(primers)。

本發明之塗料組合物可用於製備塗覆之基底。這些基底包括玻璃，陶瓷，紙，木，塑膠，及金屬。

塗料組合物可以2-，3-或4-成份系統調配，依成份(a)，(b)，(c)，及選擇性(d)之選擇而定。例如，磺酸官能基化合物可加入含有成份(a)，(b)，及(d)之三成份系統中成第四成份，或可加入成現有成份之一部份，如成份(d)。

塗料組合物特別可用於精製(refinish)工業中，特別是車身工廠，以修補汽車。塗料組合物亦可用於自動(automotive)工業中以精製大運輸載具，如火車及巴士，亦可用於飛機。基底可為未塗覆之物質或加底漆。基底亦可以塗料產物塗覆，在製造時或在使用本發明組合物前施加。塗料組合物可使用習知噴灑裝置或高體積低壓力噴灑裝置施加，產生高品質成品。其他施用方式為輥塗，刷，潑灑，流塗，浸漬，靜電噴灑，或電泳，以噴灑較佳。金屬基底之實例包括鋼，鋁，銅，鋅，鎂，及其合金。熟化

## 五、發明說明 (16)

溫度較佳在0至80℃之間，更佳在20至60℃之間。

下列實例例示根據本發明組合物之製備。這些實例係例示本發明，包含最佳模式。包括比較實例以例示本發明較其他系統之優點。

## 實例

使用下列化合物

## 丙烯酸酯多元醇

此為丙烯酸酯多元醇於醋酸正丁酯中之66%固體溶液，具有下列單體組成：

羥基乙基甲基丙烯酸酯(39.8重量%)

苯乙烯(15.0重量%)

甲基丙烯酸甲酯(15重量%)

甲基丙烯酸正丁基酯(19.6重量%)

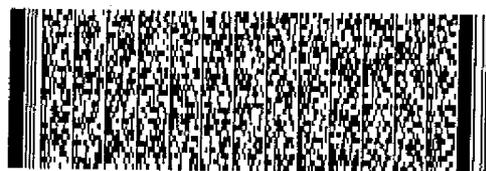
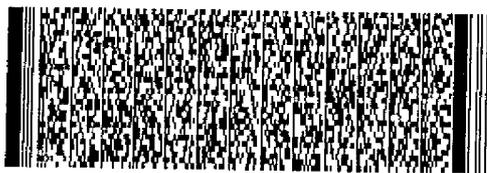
丙烯酸正丁基酯(9.8重量%)及

甲基丙烯酸(0.8重量%)

此固體樹脂具有酸數7毫克KOH/克，及羥基數170毫克KOH/克，均基於固體。數目平均分子量為1780，重量平均分子量為3800，以凝膠滲透層析使用聚苯乙烯作為標準測量。樹脂溶液在23℃具有黏度3.0 Pa.s。此樹脂係以眾所周知之方法製備，由各單體加入反應器中歷適當期間，及進行聚合，直到所有單體實質上轉化為止。

## 聚酯多元醇1

在裝有一攪拌器，填充管柱，冷凝器，加熱罩，溫度計，及氮入口管之10升圓底反應器中裝入：



## 五、發明說明 (17)

2608克六氫酞酸酐，  
2981克三甲基醇丙烷，  
2015克異壬酸，  
195克酞酸酐，及  
9.2克含85%磷酸之水溶液。

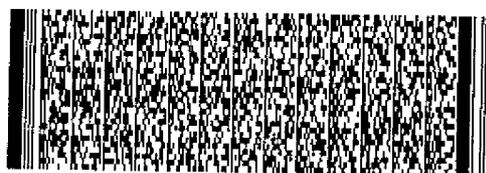
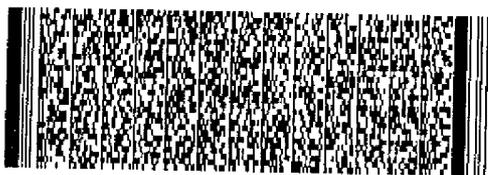
反應混合物在10升/小時之氮氣流下加熱。混合物之溫度逐漸升至240°C。反應水蒸餾移除，以使填充管柱頂部之溫度不超過103°C之速率。在反應於240°C進行1小時後，氮氣流增加至50升/小時，反應在240°C繼續至酸值達9.3為止。然後反應混合物冷卻至130°C，以1,817克醋酸丁酯稀釋。

獲得聚酯多元醇溶液，具有固體含量80.5%，黏度在20°C測量為7.5 Pa.s，酸值9.3毫克KOH/克，羥基值145毫克KOH/克，均基於固體。聚酯多元醇具有Tg為-2°C。數目平均分子量為1900，重量平均分子量為4500，以凝膠滲透層析使用聚苯乙烯作為標準測量。

## 聚酯多元醇2

此為聚酯多元醇於醋酸正丁酯中之85%固體溶液，具有下列單體組成：

1,4-環己烷二甲醇(1.37莫耳)，  
六氫酞酸酐(5.53莫耳)，  
己二酸(2.77莫耳)，  
三甲基醇丙烷(2.77莫耳)，及  
3,5,5三甲基己酸，即異壬酸(5.87莫耳)。



## 五、發明說明 (18)

此固體樹脂具有酸數10毫克KOH/克，及羥基數170毫克KOH/克，均基於固體。數目平均分子量為800，重量平均分子量為2300，以凝膠滲透層析使用聚丙二醇作為標準測量。樹脂溶液在23°C具有黏度7.5 Pa.s。此聚酯係依據眾所周知之技術製備：各單體在移除酯化水下縮合。

Incozol<sup>®</sup> LV可得自Industrial Copolymers Ltd., Preston, Lancashire, UK，為1莫耳碳酸二烯丙酯及2莫耳Incozol<sup>®</sup> 3(可得自Industrial Copolymers Ltd)之反應產物。Zoldine<sup>®</sup> RD20 LC為1-氮雜-3,7-二氧基-2,8-二異丙基-5-乙基雙環(3,3,0)辛烷，可得自Angus Chemical Company, Buffalo Grove, IL。

Desmodur<sup>®</sup> N3390為一種基於六亞甲基二異氰酸酯之異三聚氰酸酯之異氰酸酯官能基化合物，可得自Bayer, Pittsburgh, PA (固體含量為90%於醋酸丁酯中)。

Fascat 4202為錫催化劑，得自Elf Atochem (Philadelphia, PA)。

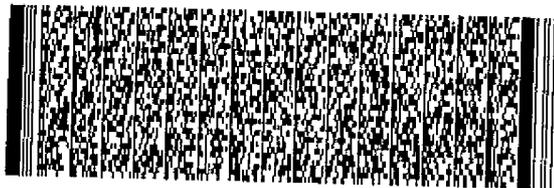
Byk 310為一種均化(levelling)劑，得自Byk Chemicals, Wallington, CT。

TINUVIN 292及384為受阻胺光安定劑(HALS)，可得自CIBA-GEIGY, Tarrytown, NY。

DYNASYLAN MTMO為 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷，可得自Hls, Chicago, IL。

## 實例1

根據本發明之透明塗料係如下製備。所列化合物係依加



## 五、發明說明 (19)

入次序。所有化合物加入，並攪拌，在加入完成後，於空氣混合器上混合最少20分鐘。

## 透明調配物

丙烯酸酯多元醇	47.84克
聚酯多元醇1	13.46克
聚酯多元醇2	4.70克
20% BYK 310於醋酸丁酯中	0.79克
醋酸丁酯	3.13克
10% FASCAT 4202於醋酸丁酯中	1.47克
DYNASYLAN MTMO	0.98克
TINUVIN 292	2.45克
TINUVIN 384	4.89克
醋酸異丁酯(尿烷級)	20.29克
總計	100克
VOC	3.76磅/加侖

## 硬化劑調配物

DESMODUR N-3390	83.84克
甲基正丙基酮	16.16克
總計	100克
VOC	2.17磅/加侖



## 五、發明說明 (20)

## 活化劑調配物

ZOLDINE RD-20	49.03克
INCOZOL LV	49.01克
二甲苯(技術級)	1.96克
總計	100克
VOC	0.017磅/加侖

## 透明塗料組合物

透明調配物	29.71克
硬化劑調配物	47.53克
活化劑調配物	22.76克
總計	100克
VOC	2.2磅/加侖

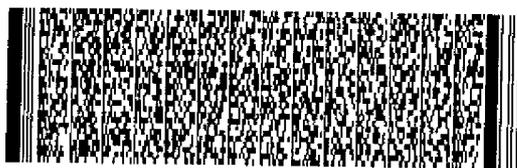
## 實驗程序

E塗覆之冷軋製鋼板係如下製備：

鋼板以M600脫脂劑(商業上可得自Akzo Nobel Coatings Inc., Norcross GA)脫脂，並以紅色Scotch Brite墊磨擦。然後該板再以M600脫脂。

"AUTOBASE"(商業上可得自Akzo Nobel Coatings)用AUTOBASE還原介質(Reducer Medium)(商業上可得自Akzo Nobel Coatings)以1:1混合比例(體積比)還原。在該混合物中加入10% AUTOBASE霧化劑(Akzo Nobel Coatings)。使用下列AUTOBASE顏色配方：

重量%(在還原劑加入前)



## 五、發明說明 (21)

調色劑777	9
調色劑666	9
調色劑333C	36
調色劑956	36
硬化劑	10

在以AUTOBASE 還原介質及AUTOBASE 霧化劑還原後，施加三塗加一滴基塗，使用SATA NR95 HVLP 噴槍(具有1.3個尖端組)以10 psi 空氣壓力在約70°F及約20%相對濕度。各塗間給予5-10分鐘閃光(flash)，在施加透明塗料前給予30分鐘。

實例1之組合物施加於二塗層內，其中第一塗層噴灑成一薄塗層，以達成較低總薄膜構造(build)，以HVLP噴灑(SATA NR95具有1.5個尖端組在10 psi)，在約70°F及約20%相對濕度。在施加第二塗層前，第一塗層接受閃光10分鐘。透明塗料施加至約25密耳(mils)之乾燥薄膜構造(build)。透明塗層在約140°F烘焙15分鐘。塗層之性質示於表1。

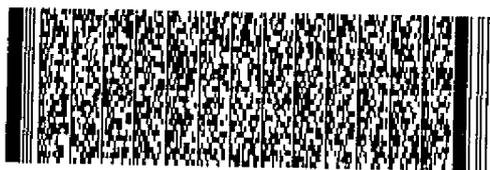
## 實例2

在250克實例1之現成噴灑透明塗料組合物中加入15克下列溶液：

33.3份40%活性對-甲苯磺酸於異丙醇中之溶液

66.7份正丁醇

對-甲苯磺酸以0.8重量%存在於現成噴灑透明塗料組合物中。



## 五、發明說明 (22)

透明塗料組合物如實例1施用。塗層之性質示於表1。

表1

	實例1	實例2
Persoz硬化在室溫7天後	166秒	166秒
適用期 在最初黏度及於DINC 4 中測得20秒間之時間距離	60分鐘	60分鐘
不黏	在60°C 15分鐘及在室溫 3小時後	在60°C 15分鐘後

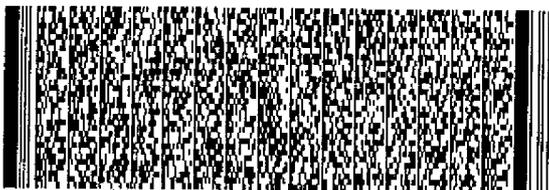
RT=室溫

實例1之透明塗料包含一種巖基官能基化合物，與以前所製備之不含一種巖基官能基化合物之透明塗料組合物比較，顯示乾燥速率增加，適用期維持。

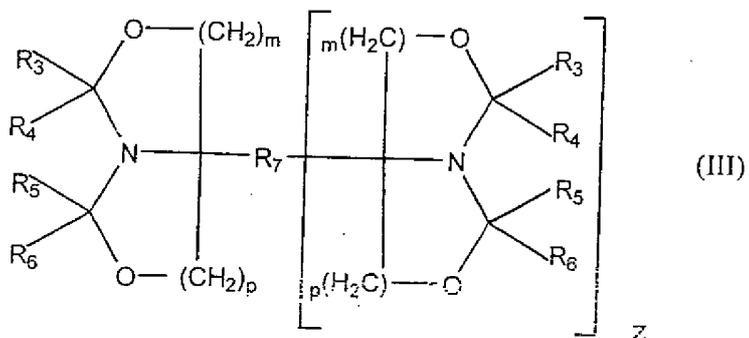
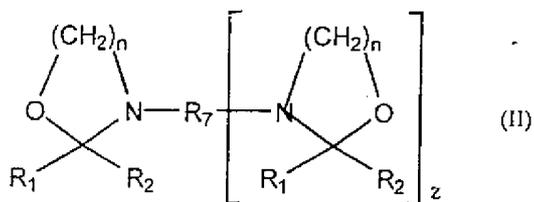
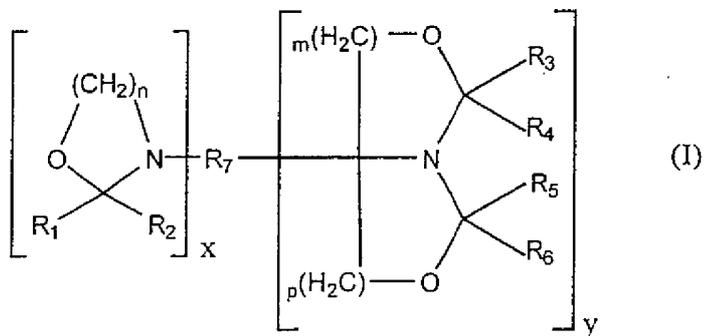
實例2之透明塗料包含一種巖基官能基化合物及一種磺酸官能基化合物之混合物，顯示熟化不殘餘黏性膜，在少於30%相對濕度。適用期無不利影響，而在一些操作中適用期增加。

一種僅包含磺酸官能基化合物之相似組合物顯示乾燥極快，但適用期減少，其需要調節錫催化劑之量以達成可接受之適用期。

熟習技藝人士應明瞭，本發明可以非所述之具體實施例實施，本文中之具體實施例係用以例示，並非用以限制，本發明僅以下列申請專利範圍限制。



附頁



附頁

表 1

	實例1	實例2
Persoz硬化在室溫7天後	166秒	166秒
<u>適用期</u> 在最初黏度及於DINC 4 中測得20秒間之時間距離	60分鐘	60分鐘
<u>不黏</u>	在60°C 15分鐘及在室溫 3小時後	在60°C 15分鐘後

RT = 室溫

457282

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含噁唑啉官能基化合物，異氰酸酯官能基化合物，及選自巰基和磺酸官能基化合物之可噴灑塗料組合物)

本發明係關於一種塗料組合物，包含：

- (a) 至少一種噁唑啉官能基化合物，
- (b) 至少一種異氰酸酯官能基化合物，及
- (c) 至少一種化合物選自巰基官能基化合物，磺酸官能基化合物，及其混合物。

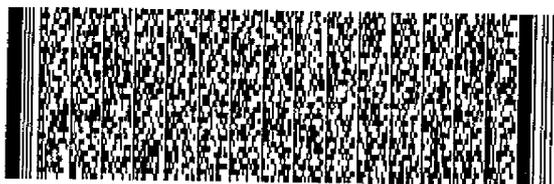
本發明另關於一種以該塗料組合物塗覆一基底之方法，及一種塗覆該塗料組合物之基底。

英文發明摘要 (發明之名稱：SPRAYABLE COATING COMPOSITIONS COMPRISING AN OXAZOLIDINE FUNCTIONAL COMPOUND, AN ISOCYANATE FUNCTIONAL COMPOUND, AND A COMPOUND SELECTED FROM A MERCAPTO AND A SULFONIC ACID FUNCTIONAL COMPOUND)

The present invention relates to a coating composition comprising:

- (a) at least one oxazolidine functional compound,
- (b) at least one isocyanate functional compound, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of a mercapto functional compound, a sulfonic acid functional compound, and mixtures thereof.

The invention further relates to a method of



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含噁唑啉官能基化合物，異氰酸酯官能基化合物，及選自巯基和磺酸官能基化合物之可噴灑塗料組合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：SPRAYABLE COATING COMPOSITIONS COMPRISING AN OXAZOLIDINE FUNCTIONAL COMPOUND, AN ISOCYANATE FUNCTIONAL COMPOUND, AND A COMPOUND SELECTED FROM A MERCAPTO AND A SULFONIC ACID FUNCTIONAL COMPOUND)

coating a substrate with the coating composition and to a substrate coated with the coating composition.



## 六、申請專利範圍

1. 一種塗料組合物，包含：

(a) 5至60重量%之一或多種噁唑啉官能基化合物，

(b) 30至70重量%之一或多種異氰酸酯官能基化合物，

及

(c) 0.3至4重量%之一或多種巰基官能基化合物，以上重量百分比係基於載劑固體總重。

2. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中成份(a)包含一或多種噁唑啉官能基化合物，其選自單環噁唑啉官能基化合物、雙環噁唑啉官能基化合物、及彼等之混合物。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(b)包含一或多種具有異三聚氰酸酯結構之異氰酸酯。

4. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(c)包含一種巰基官能基矽烷。

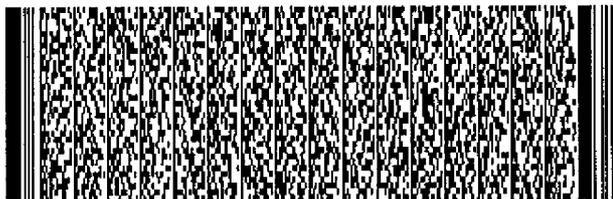
5. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其中該巰基官能基矽烷包含 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(c)包含一種巰基官能基矽烷及一種磺酸官能基化合物之混合物。

7. 根據申請專利範圍第6項之塗料組合物，其中該磺酸官能基化合物係選自對-甲苯磺酸及十二烷基苯磺酸。

8. 根據申請專利範圍第7項之塗料組合物，其中成份(c)包含 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷及對-甲苯磺酸。

9. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，另包含

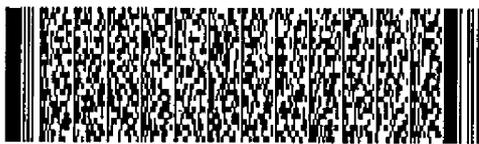


## 六、申請專利範圍

(d) 一種樹脂，其包含一選自羥基及胺之官能基。

10. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其係用以塗覆一基底。

11. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其係用於表面再製工業中。



## 六、申請專利範圍

1. 一種塗料組合物，包含：

(a) 5至60重量%之一或多種噁唑啉官能基化合物，

(b) 30至70重量%之一或多種異氰酸酯官能基化合物，

及

(c) 0.3至4重量%之一或多種巰基官能基化合物，以上重量百分比係基於載劑固體總重。

2. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中成份(a)包含一或多種噁唑啉官能基化合物，其選自單環噁唑啉官能基化合物、雙環噁唑啉官能基化合物、及彼等之混合物。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(b)包含一或多種具有異三聚氰酸酯結構之異氰酸酯。

4. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(c)包含一種巰基官能基矽烷。

5. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其中該巰基官能基矽烷包含 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其中成份(c)包含一種巰基官能基矽烷及一種磺酸官能基化合物之混合物。

7. 根據申請專利範圍第6項之塗料組合物，其中該磺酸官能基化合物係選自對-甲苯磺酸及十二烷基苯磺酸。

8. 根據申請專利範圍第7項之塗料組合物，其中成份(c)包含 $\gamma$ -巰基-丙基-三甲氧基矽烷及對-甲苯磺酸。

9. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，另包含

