

# 公告本

321660

申請日期	83.06.15
案 號	83105397
類 別	C02G 18/02, C02G 3/24 Int.·Cl <sup>6</sup>

A4  
C4  
321660

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可乳化組合物、其可熟化乳液及該可熟化乳液之用途
	英 文	"EMULSIFIABLE COMPOSITIONS, CURABLE EMULSIONS THEREOF AND USES OF SUCH CURABLE EMULSIONS"
二、發明 人	姓 名	1. 丹尼斯·E·費洛伊 2. 理查·J·昆恩
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國康乃狄克州特朗布爾市沙倫路32號 2. 美國康乃狄克州貝索市那許維爾路65號
	姓 名 (名稱)	美商瓩特科技股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓市1300區北馬奇克街1105號
	代 表 人 姓 名	麥可·J·開利

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

321660

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1994.1.14 案號：08/181,949 有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：可乳化組合物、其可熟化乳液及該可熟化乳液之用途)

提供一種非水溶液之可乳化組合物，對其整體概念而言，其包含有一未保護的 (unblocked) 聚異氰酸酯交聯劑和表面活性異氰酸酯反應性物質之實質均相混合物。同時也提供一種實質上為均相、可熟化、水包油 (oil-in-water) 之乳液及製造此乳液的方法，其製造乃是將上述的非水溶液可乳化組合物中的成份進行摻和，然後將此可乳化組合物與依比例的水溶液介質於條件下接觸等步驟，如此可製得實質上為均相，水包油的乳液。此可熟化乳液被發現於各類塗料應用上具特定用途。

## 英文發明摘要 (發明之名稱："EMULSIFIABLE COMPOSITIONS, CURABLE EMULSIONS THEREOF AND USES OF SUCH CURABLE EMULSIONS")

Provided is a non-aqueous, emulsifiable composition which, in its overall concept, comprises a substantially homogenous mixture of an unblocked polyisocyanate crosslinking agent and a surface active isocyanate reactive material. Also provided is a substantially homogeneous, curable, oil-in-water emulsion produced by, as well as a method of producing such by, the steps of admixing the components of the non-aqueous emulsifiable composition as described above and, thereafter, contacting such emulsifiable composition and an aqueous medium in proportions and under conditions so as to result in a substantially homogeneous, oil-in-water emulsion. Such curable emulsions find particular use in a variety of coatings applications.

附註：本案已向

國 (地區) 申請專利、申請日期：

案號：

## 五、發明說明(1)

發明背景發明領域

本發明一般係有關於包含有一聚異氰酸酯交聯劑和一表面活性異氰酸酯反應性物質之實質均相、可乳化的組合物。本發明亦有關於將此實質均相可乳化組合物在水中將其乳化而製得的可熱化乳液，以及所製備的可熱化乳液之用途。

相關技藝的描述

異氰酸酯交聯的系統一般為大家所熟知。舉一實例而言，聚胺基甲酸酯薄膜可以經由以聚醇和聚異氰酸酯交聯劑為主體的塗料組合物來形成。聚胺基甲酸酯塗料可被調配成用來提供具有快速的熱化特徵以及在所形成的薄膜上能夠達到所期望的抗磨擦性、柔曲性、黏著性、抗化學藥品性以及外觀特徵。

由於異氰酸酯與含有活性氫的化合物具有反應性，此化合物包括有水，因此聚胺基甲酸酯可被調配成以二成份有機溶劑為主的系統。單成份系統中，有機溶劑基底和水相（見GB1530021和GB1530022）可以藉由保護劑將異氰酸酯團基保護而調配之。

不論此良好的薄膜是由這些系統中的一些所達成的，特別是以二成份有機溶劑為主的系統，則塗料工業是在很大的壓力下進行以降低環境上所不期望之揮發性有機化合物（VOC）的釋出，其包括有機溶劑介質和一般的保護劑。當然，要如此做的一個方法乃是將一部份或全部的液體有機

（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)

溶劑介質轉變為水。很不幸地，將有機溶劑轉換為水並不是容易的，而且也不是正當的行為，特別是在一般的異氰酸酯交聯劑的例子；因為其不只會與水有反應，而且其是疏水性的以及非分散性的。

有一些研究用來降低聚胺基甲酸酯塗料的VOC則於N.T. Cullen 著的 "Low-VOC Polyurethane Coatings: Current Successes and Promising Developments," American Paint & Coating Journal, 1991年8月19日出版，頁數為44-9及64中有所探討。其中的一個研究乃是將聚胺基甲酸酯與親水性反應性成份進行反應，然後再將此所謂預形成的親水性聚合物分散於水中而可得一水分散性薄膜形聚胺基甲酸酯聚合物。在此研究上的另一變化則揭示於GB1162409，其是在水溶液介質中的同一位置上藉由非反應性界面活性劑的幫助而形成聚胺基甲酸酯。此研究的另一變化則描述於EP-A-0369389，其首先是將異氰酸酯與含有親水性團基的聚醇鏈之混合物進行反應而製得含有殘餘異氰酸酯官能度之低分子量水分散性預聚合物，然後再將此預聚合物分散於水中而使鏈伸展或交聯。將這些預形成的聚合物系統應用於基板上時，則會由於液體介質(水)的揮發作用而能經由物理的乾燥機構首先形成薄膜。雖然此預形成的聚胺基甲酸酯系統可明顯地降低釋出的VOC's，但仍會有應用上及穩定性的問題。因此，由該系統所製得的薄膜會由於預形成聚合物的親水性本性或是於熟化有界面活性劑之殘存而使其有較差的防水性。

(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)

在揭示於 GB-A-2018796 和 US4663377 中的另一研究中，包含 (a) 親水性異氰酸酯官能基寡聚物和 (b) 聚異氰酸酯的可乳化聚異氰酸酯混合物之製備乃是將異氰酸酯與諸如親水性聚醚醇進行部份的反應而得。可熟化塗料和黏著劑組合物是藉由結合該聚異氰酸酯乳液與分離式水溶液樹脂而形成的。然而這些參考文獻中的可乳化聚異氰酸酯混合物只具有少量的異氰酸酯含量，主要是因為當聚異氰酸酯與聚醚進行部份反應時，會有一些異氰酸酯團基分解，而且也由於在乳化作用期間或乳化作用之後會與水進行反應而也使得一些異氰酸酯團基分解。可預期地，低異氰酸酯含量將會嚴重降低這些聚異氰酸酯混合物在塗料組合物中做為有效交聯劑的能力。因此，這些聚異氰酸酯乳液由於其異氰酸酯團基會與水進行反應而有穩定性的問題，特別是指親水性成份 (a)。

一類似研究則揭示於 US5202377 中，包含 (a) 親水性四級異氰酸酯官能基寡聚物和 (b) 具有四級異氰酸酯團基之聚異氰酸酯的可乳化聚異氰酸酯混合物的形成乃是藉由將含有四級異氰酸酯團基的聚異氰酸酯與親水性聚醚進行部份反應而得。塗料組合物的形成乃是結合 (i) 該聚異氰酸酯乳液與 (ii) 含有異氰酸酯反應性官能度之薄膜形聚合物的分離式水溶液、乳液或是分散體。這些可乳化混合物由於四級異氰酸酯團基的較低反應性而能製得比 US4663377 更為穩定的乳液。不論其四級異氰酸酯團基的低反應性，由這些乳液所製得的塗料仍然會有低異氰酸酯含量和穩定

(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 )

性的問題。

另一用來降低異氰酸酯交聯系統中之VOC的研究則揭示於US5075370中。此參考文獻則揭示了一種包含一水溶液和／或表面活性異氰酸酯反應性樹脂(陰離子烯烴聚醇)分散體於其中的水溶液塗料組合物，其是將一特定相當低黏度液態未保護聚異氰酸酯交聯劑乳化。所揭示的水溶液塗料組合物的製備乃是將異氰酸酯交聯劑乳化於異氰酸酯反應性樹脂的水溶液和／或分散體中而得。然而頃發現當系統是依據US5075370中的技術來製備時(異氰酸酯進入於水性樹脂溶液／分散體中之乳化作用)，則異氰酸酯無法適當地結合於樹脂溶液／分散體中，而且也無法製得可令人接受的乳液。在一短時間之後，二相系統的結果是模糊的，且含有微泡及具有少的光澤或不具光澤，而且由此系統所得的薄膜也顯示出差的外觀特徵。

為了前文所述的所有目的，前文所提到的所有參考文獻一起併入本文中供參考。

#### 發明摘要

令人訝異地已發現當使用與US5075370中不同的步驟時則可得優越的結果，由此方法可製得可熟化油於水中的乳液，其包含將非水溶液實質均相的可乳化組合物與水接觸做為其最後的步驟。與以上所提及技藝之系統不同的是，由本發明方法所製得的乳液實質上為均相的。在靜置時，其不會分離成二相，而且在膠凝作用前有相當長的適用期。在熟化時，從根據本發明所製得可熟化乳液而得的薄膜

## 五、發明說明(5)

會比由根據 US5075370 之方法所製得可熟化系統中而得的薄膜在物理或外觀上有令人驚訝的改善。因此，藉由適當的選擇乳液成份，則所製得的薄膜將具有優越的透明性和光澤，而且只含有少量或不含有微泡。

根據本發明最廣泛的標的，在此提供一非水溶液、可乳化組合物，在整體概念上而言，其包含：

- (1) 未保護的聚異氰酸酯交聯劑；和
- (2) 表面活性異氰酸酯反應性物質

之實質均相混合物。可任意選擇地，該可乳化組合物也可包含一種或多種用來溶解水可分散的表面活性異氰酸酯物質之中和劑，相當少量的有機溶劑、熟化催化劑以其它熟知的輔助劑以及適用於特別的最終用途的添加劑。

本發明同時也提供一種可熟化、水包油的乳液，此乳液包含了具有實質均相乳化的水溶液介質，而其中的非水溶液可乳化組合物則如前文所述。

本發明可進一步提供一用來製備此可熟化、水包油乳液的方法，包含有下列的步驟：

- (a) 將如前文所述的非水溶液可乳化組合物之成份進行摻和，然後
- (b) 將此可乳化組合物與依比例的水溶液介質於條件下接觸，如此可製得實質均相的水包油的乳液。

本發明另外可提供一塗佈基板的方法，其是將該實質均相的可熟化水包油的乳液施於基板上，然後在周圍環境溫度下或較高溫度下熟化該乳液，視所使用的成份以及最終

(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)

用途而定。

最後，本發明提供一利用熱化薄膜塗佈的物件，其中的薄膜乃衍生自該實質均相、可熱化、水包油的乳液。

本發明各類標的的優點包括如下：

- (1) 本發明的可乳化組合物為實質均相的，且其性質可幫助實質均相可熱化乳液的形成；
- (2) 本發明的可熱化乳液為實質均相的，而且不會分離成二相；
- (3) 本發明的可熱化乳液在膠凝作用之前有長的適用期，因此可提供較長的時間來塗佈一基板；
- (4) 本發明的可熱化乳液可被調配成在室溫下即能有效地熱化，而使其能適用於需要在周圍環境溫度下熱化的應用上，例如馬達重新磨光應用上；
- (5) 本發明的可熱化乳液也可被調配成於較高的溫度下進行熱化，如此可適用於高性能塗料應用上；
- (6) 本發明的可熱化乳液已降低VOC的釋出，因此特別適用於有環境的憂慮或是控制的需要而無法使用高VOC溶劑為主之系統的情況；
- (7) 藉由適當地選擇成份，由可熱化乳液所製得的薄膜甚至比以有機溶劑為主的系統所製得的薄膜具有優越的外觀、物理及抵抗特徵。

這些及其它特徵以及本發明的優點在讀了以下的詳細描述後，將使熟諳此技藝者更容易了解。

### 較佳具體實施例的詳細描述

(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)

如以上所顯示的，在本發明的最廣泛概念上，本發明可提供一種含有如下的實質均相混合物之非水溶液可乳化組合物：

- (1) 未保護的聚異氰酸酯交聯劑；以及
- (2) 表面活性異氰酸酯反應性物質。

### 未保護的聚異氰酸酯交聯劑

聚異氰酸酯交聯劑一般為此技藝中所熟知，而且可被廣泛地使用於單體、寡聚物和／或聚合物形式的塗料組合物中。為了使其能做為有效的交聯劑，聚異氰酸酯必須至少具有二個反應性異氰酸酯團基。

可使用於本發明中做為合適的聚異氰酸酯交聯劑可以是所提到任何包含至少二個反應性異氰酸酯團基之液態或固態有機聚異氰酸酯。此外，此聚異氰酸酯交聯劑所在處或其本身必須是實質的疏水性而且非分散於水中。適合的聚異氰酸酯交聯劑可包含脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族和／或芳香族結合的異氰酸酯團基。也適合使用聚異氰酸酯的混合物。特別佳的是包含脂肪族、環脂肪族和／或芳脂肪族結合聚異氰酸酯的聚異氰酸酯類，包括如下的特定實例，但並非加以限制：

己二異氰酸酯；

2,2,4-三甲基己二異氰酸酯；

2,4,4-三甲基己二異氰酸酯；

間位- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲基二異氰酸酯（由 Cytec Industries Incorporated, West Paterson,

## 五、發明說明(8)

New Jersey所生產的商標登記為 m-TMXDI<sup>®</sup> 脂肪族異氰酸酯為商業上的供應)；

對位- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲基二異氰酸酯(由 Cytec Industries Incorporated, West Paterson,

New Jersey所生產的商標登記為 p-TMXDI<sup>®</sup> 脂肪族異氰酸酯提供之)；

1-異氰酸根絡-3,3,5-三甲基-5-異氰酸根絡甲基環己烷(異二縮參丙酮；isophorone, 縮寫為 IPDI)；

雙(4-異氰酸根絡環己基)甲烷(氫化的 MDI)；

各類二異氰酸酯的縮二脲衍生物，例如包括：己二異氰酸酯(由 Miles Inc., Pittsburgh, Pennsylvania所生產，商標登記為 Desmodur<sup>®</sup> N)；

各類二異氰酸酯的二脲二酮(uretdione)衍生物，例如包括己二異氰酸酯和 IPDI；

各類二異氰酸酯的異三聚氰酸酯衍生物，例如包括己二異氰酸酯(由 Miles Inc., Pittsburgh,

Pennsylvania所生產，商標登記為 Desmodur<sup>®</sup> N3390)

和 IPDI(由 Huls America, Inc., Piscataway, N.J.所生產，商標登記為 IPDI<sup>®</sup> T 1890聚異氰酸酯)；以及

二異氰酸酯與聚醇類的脲加成物，聚醇則如：乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇和其類似物、以及寡聚物和聚合物的聚醇。

較佳的聚異氰酸酯交聯劑為至少具有一非一級的異氰酸酯團基。較佳為脲二異氰酸酯/聚醇加成物，更佳為至少

(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)

具有10個重量百分比的NCO含量(以固體為100%為基準)，特別是包含至少一個非一級異氰酸酯團基的二異氰酸酯。特別佳的是具有平均NCO官能度大於2的脲加成物，特別是二異氰酸酯/三羥甲基丙烷加成物。此類化合物中的一特別佳實例為3:1的間位- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲基二異氰酸酯/三羥甲基丙烷加成物，由Cytec Industries Incorporated, West Paterson, New Jersey所生產，商標登記為CYTHANE<sup>®</sup> 3160脂肪族聚異氰酸酯，其具有下列的性質：

非揮發物(重量百分比)	80
NCO含量	11

(以溶液為準的重量百分比)

溶劑(1:1)	醋酸丁酯/甲基乙基甲酮
黏度, 25°C (mPa @ 80%)	12,000-15,000

二異氰酸酯/三羥甲基丙烷加成物的另一實例為3:1的IPDI/三羥甲基丙烷，由Reichhold Chemicals, Research Triangle Park, North Carolina所生產，商標登記為SPENLITE<sup>®</sup> P 25-A4-60脂肪族脲預聚合物。

表面活性異氰酸酯反應性物質

表面活性異氰酸酯反應性物質含有下列二者(i)可以與異氰酸酯團基反應的官能度；以及(ii)可以溶解可於水中分散之表面活性異氰酸酯反應性物質的親水化官能度。在此事件上，於可熟化乳液中，反應性物質可以像界面活性劑的功用將異氰酸酯交聯劑乳化，而在最終的薄膜中，表

## 五、發明說明(10)

面活性物質可藉由其與異氰酸酯交聯劑的反應性而結合於交聯網中，如此會改善其防水性。

較佳的表面活性異氰酸酯反應性物質在本質上會與親水化團基成聚合物，而且異氰酸酯反應官能度會藉由適當的單體選擇或連續地改質而結合於聚合物中。此類實例即是所提及的以羧基官能基乙烯系不飽和單體和羥基官能基乙烯系不飽和單體為主的烯烴共聚物，以多元羧酸和多元醇為主的聚酯類；以聚異氰酸酯、多元醇和羧酸為主的聚脲類；聚環氧酯類及其類似物。可使用本發明中之特別佳者為烯烴共聚物。

如在此所使用的異氰酸酯反應性官能度意指在可熟化乳液的熟化條件下可以與異氰酸酯具有反應性者。該異氰酸酯反應性官能度一般為熟諳塗料技藝者所熟知，最常包括的有包含諸如羥基或氨基官能度的活性氫。羥基則是典型上被使用於塗料中做為異氰酸酯反應性官能度者，而且使用於本發明時也是較佳的。

親水化官能度一般為熟諳塗料技藝者所熟知，最常包括的有陰離子產生、陽離子產生和親水性非離子產生官能度。使用陰離子產生和陽離子產生的意思是指諸如羧基（陰離子產生）或氨基（陽離子產生）的官能度在適當的中和後，本質上可變為親水性。親水性非離子官能度本質上是為親水性的。可存在於異氰酸酯反應性物質中的親水化官能度的量必須至少可部份中和陰離子產生或陽離子產生團基（若存在時），而且必須足夠可溶解掉可於水中分散的異氰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

酸酯反應性物質。

除了前文所提到的羥基外，其它可在中和作用時產生陰離子的合適團基實例包括磺基和磷基。除了前文所提到的氨基外（具有取代和不具取代），其它可在中和作用時產生陽離子的合適團基實例可以是所提到的具有取代和不具取代的磺化團基和具有取代及不具有取代的亞磷酸鹽團基。合適的親水性非離子官能度實例為胺化氧、膦化氧、烷基或芳基磷酸酯和聚醚（聚氧化乙烯）。

可用於大部份應用上之較佳親水化團基為在中和作用時可產生陰離子者，特別是羧基和磺基。特別佳為羧基。

當塗料組合物由本發明的可乳化組合物來調配時，則特別佳者為包含塗料的一級薄膜形成份的異氰酸酯交聯劑和表面活性異氰酸酯反應性物質。在此例子中，表面活性異氰酸酯反應性物質可包含下列的特徵：

數目平均分子量(Mn)從大約1000到大約50000，較佳是從1000到大約12000；

酸數是從大約15到大約150 mg KOH/g樹脂，較佳是從大約20到大約70 mg KOH/g樹脂，特別是從大約20到大約35 mg KOH/g樹脂，以及

羥基的量從大約2.5 wt% 到大約6 wt%，較佳是從大約3 wt% 到大約5 wt%，特別是從大約3.5 wt% 到4.5 wt%（以固體為100%為基準）。

此外，對於室溫熱化系統而言，表面活性異氰酸酯反應性物質須具有低的玻璃轉換溫度(Tg)，較佳為低於0℃。

## 五、發明說明(12)

特別佳的表面活性異氰酸酯反應性物質包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥烷酯以及可任意選擇的在聚合後能符合以上特徵之自由基可聚合單體的共聚物。以前文所提的參考文獻作為一例證時，則此共聚物為熟諳於相關技藝者所熟知而且不須要再進一步地討論。

須注意的是，在作為諸如電極淤積上的應用時，一般的親水化官能度為陽離子產生者。在此例子中特別佳的是氨基，而且如前文所述有相類似的限制(除非酸數轉變以用來與氨基成等當量)，其可在此應用上使用於形成可熟化乳液時用於表面活性異氰酸酯反應性物質上。

雖然聚異氰酸酯交聯劑和表面活性異氰酸酯反應性物質可以不同的量存在於可乳化組合物，但是當這些成份包含連續形成的塗料之一級薄膜形成份時，則存在於可乳化組合物中的較佳量是使NCO:NCO反應性官能度比例的範圍從大約0.5:1到大約2:1，特別是從大約0.8:1到大約1.2:1的範圍。

### 非必要成份

如較早所顯示的，可乳化組合物也可包含額外的組份，例如用來溶解可於水中分散之表面活性異氰酸酯物質的中和劑，熟化催化劑和相當少量的有機溶劑。

當陰離子產生團基存在於異氰酸酯反應性物質時，可用來做為中和劑的任何鹼須可以產生一陰離子表面活性物質。正常而言，鹼須可以將羧基轉化成羧酸鹽陰離子而被用來做為中和劑，其包括有機和無機鹼，如：氫氧化鈉和氫

(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)

氯化鉀、碳酸鈉和碳酸鉀、以及諸如氨、一級、二級和三級氨的氨類。

相似地，當陽離子產生團基存在於異氰酸酯反應性物質中時，則可用來做為中和劑的任何酸須可產生一陽離子表面活性物質。

如下文進一步地詳細討論，當使用的中和劑可存在於可乳化組合物中時，則水溶液介質進入可乳化組合物時會被乳化或是二者一起被乳化。在任何例子中，中和劑的總量必須至少足夠用來溶解可於水中分散的表面活性異氰酸酯反應性物質。

用於異氰酸酯之熟化催化劑為熟諳於相關的塗料技藝者所熟知。較佳為有機金屬催化劑，特別是有機化合物，如：二丁錫二-2-乙基己酸鹽、二丁錫二異辛基順式丁烯二酸鹽、二苳錫二-2-乙基己酸鹽、二丁錫二月桂酸鹽、二甲錫二月桂酸鹽、四丁基二乙酸二錫氧烷(tetrabutyl diacetoxystannoxane)、四甲基二乙氧基二錫氧烷、四丙基二乙氧基二錫氧烷、二丁錫二氯及其類似物。

存在於可乳化組合物中之有機溶劑一般可以不同的成份存在。例如，許多的塗料成份並不是以100%固體基準來販售，而是在適當溶劑中以較低的固體含量來販售。較佳的是並無添加其它有機溶劑或須要去添加其它有機溶劑於可乳化組合物(或乳液)中而能達可令人接受的結果。

視其最終用途而定，本發明的可乳化組合物也可包含典型使用於塗料工業的其它熟知輔助劑和添加劑，例如包括



## 五、發明說明(14)

：發泡抑制劑、平整幫助劑、顏料、顏料分散幫助劑、染料、U.V.吸收劑以及其它的穩定化添加劑及其類似物。該其它添加劑為熟諳相關技藝者所熟知，而且不需要做進一步的討論。

### 用來製備可熟化乳液之方法及該製備的可熟化乳液

如上所述，實質均相、可熟化、水包油的乳液乃是根據本發明以下列步驟來製備：

- (a) 將如上所述的非水溶液可乳化組合物的成份進行摻和作用，然後
- (b) 將該可乳化組合物與依比例的水溶液介質在條件下接觸，如此可製得實質均相、水包油的乳液。

事實上，為了得到改善的結果之一關鍵標的乃是首先要製備可乳化組合物，然後再將可乳化組合物與水溶液介質進行連續的混合，如此可製得一實質均相水包油的乳液。乳液也可以利用任何種類熟知的技術來製備，較佳的製備法乃是在混合物的條件下將水溶液介質以連續或分批添加於可乳化組合物中一直到相逆轉產生。此時可再添加額外的水溶液介質以調節乳液到所期望的固體含量和黏度。

在前文中所提到的步驟中，中和劑（假若有使用時）可包含一部份的可乳化組合物（表面活性異氰酸酯反應性物質的預中和作用）和／或一部份的水溶液介質（在乳化作用過程中的中和作用）。在任一例子中，在整體上為了溶解可於水中分散的表面活性異氰酸酯反應性物質，須有足夠的中和劑存在。

## 五、發明說明(15)

水溶液介質可單獨包含水或是可如上所述包含其它諸如中和劑的成份。除了中和劑外，水溶液介質也可包含一般適用於最終用途之任何一種輔助劑和添加劑，以及少量與水相容的有機溶劑以便能簡易地行乳化作用或調節黏度，雖然這不是好的。較佳的是任何該額外的組份須結合於可乳化成份中；也就是說，較佳是指水溶液介質只包含水，或是包含水和一中和劑。

藉由以上的步驟，所製得的實質均相、可熱化、水包油的乳液已發現可被使用於各類的領域中，包括塗料和黏著劑應用。無任何結構或理論束縛，可相信的是由該乳液和由該乳液所得的薄膜之優越性質乃是藉由以上所描述之添加順序而能達成於乳液中有單一大結構的直接結果。

### 塗料組合物

本發明之可熱化乳液主要使用於塗料工業上，例如自動原始設備生產(OEM)、工業維修、電極澱積而且特別是室溫熱化自動重新磨光應用。同時也可以使用於建築、線圈、罐子、塑膠和木材塗佈應用上。可熱化乳液也可用於清潔塗覆應用上，或是可包含一顏料而用於其它應用上。

對本發明之可熱化乳液之一特別佳的應用為室溫熱化、自動重新磨光清潔塗覆。

由本發明之可熱化乳液所得的塗料也可以任何所期望的行為應用於各類的基板上，例如滾輪塗佈、噴、刷、灑、流動塗佈、浸漬、靜電噴射以及電泳法。視最終的使用用途而定，塗料可被調配成室溫或是高溫熱化系統。例如，

(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)

對於重新磨光塗料應用上而言，可將塗料調配成室溫熟化，然而對於自動原始設備生產(OEM)應用則塗料將被調配成在較高溫度下熟化，典型溫度為125℃。

本發明中更為一般性的討論則將藉由下列所描述提供的特定實例做進一步的例證，但不對以上所描述的發明加以限制。

### 實例

#### 實例1

#### 表面活性異氰酸酯反應性物質的製造

將聚胺基甲酸酯級丙二醇單甲基醚醋酸酯(655克)在氮氣下加入於裝置有一攪拌器、迴流冷凝管和溫度計的5升反應瓶中，並且在油浴中將溫度加熱到90℃。將包含丙烯酸丁酯(48.38 wt%)、丙烯酸2-羥基乙酯(21.07 wt%)、甲基丙烯酸甲酯(20.46 wt%)和1-辛硫醇(0.96 wt%)的單體進料混合物在235分鐘內使用活塞流量馬達將其添加到反應器中。在此時間內，反應混合物的溫度最高可達101℃。在額外的40分鐘之後，將2,2'-雙偶氮甲基丁腈於脲級丙二醇單甲基醚醋酸酯之20 wt%溶液10.3克加入於反應瓶中，並且將反應混合物在溫度92℃到98℃之間再攪拌86分鐘而製得羧基官能基異氰酸酯反應性物質做為其反應產物。產物的固體含量由盤式固體法(在105℃下於鋁盤中加熱1.00克的樣品1小時)測定為72.0 wt%。物質所具有的酸數為28 mg KOH/g 樹脂(由滴定法得)。在校正產物的酸度後，羥基的量為3.5 wt%(以100%固體為基準)。藉由

## 五、發明說明(17)

高壓大小排斥層析法(HPSEC)測得產物相對於聚苯乙烯標準物的數目平均分均分子量為7200，聚合度分佈為2.5。

可熟化乳液A的製造

在6.8克由上述所製造的表面活性異氰酸酯反應性物質中，於攪拌下以所列的順序加入下列成份而可製得可乳化組合物：

0.25克三乙胺

二丁錫二月桂酸鹽於聚胺基甲酸酯級丙二醇單甲基醚酯酸酯中之10 wt%溶液0.41克，以及

4.0克的CYTHANE<sup>®</sup> 3160脂肪族聚異氰酸酯樹脂（在1:1的甲基乙基甲酮/醋酸正丁酯的混合物中有80 wt%固體）。

在室溫下於此可乳化組合物中加入8部份的水（總共為15.5克），在每一次添加後將所得混合物攪拌而可得一實質均相水包油的可熟化系統。可熟化乳液A含有30 wt%的非揮發性成份以及1:1的NCO/OH當量比。揮發性有機化合物(VOC)所存在的量為不超過1.0 lb/gal。

可熟化乳液A表現出乳色外觀，藍色色澤和均勻稠度，且具有的膠凝時間超過8小時。

可熟化乳液B, C和D的製造

可熟化乳液B, C, D的製造方法與可熟化乳液A相同，其組份如下所列。每一個乳液的NCO/OH當量比為1:1。

(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)

可熟化乳液：	B	C	D
表面活性物質(克)	6.8	6.8	6.8
三乙胺	0.25	0.25	0.25
10%二丁錫二月桂酸鹽溶液於 丙二醇單甲基醚醋酸酯中(克)	0.42	0.37	---
1%二丁錫二月桂酸鹽溶液於 丙二醇單甲基醚醋酸酯中(克)	---	---	0.14
異氰酸酯(克)			
SPENLITE <sup>®</sup> P25-A4-60	5.7	---	---
IPDI <sup>®</sup> T1890	---	3.5	---
DESMODUR <sup>®</sup> N3390	---	---	2.2
水(克)(最後加入)	14.5	13.8	13.6
膠凝時間(小時)	8+	2.5	4.0
外觀	乳狀	乳狀	乳狀
色澤	藍色	---	---
稠度	均勻	均勻	微砂狀

於 BONDERITE<sup>®</sup> 100 ED-11有底塗之鋼條上製造可熟化乳液 A-D 的 Drawdowns，使用 #52 線材塗覆機應用器，該鋼條係 Advanced Coating Technologies, Southfield, MI 的產物。可得類似乾式薄膜厚度 25 到 75 微米的濕式薄膜厚度為 100 到 300 微米。可將薄膜在如下所顯示的於室溫下熟化(表 1，塗料 E, F, G 和 H) 或是在高於室溫下熟化(表 2，塗料 I, J 和 K)，如此可製得高色澤塗料。外觀，薄膜性質和塗料的抗阻性質均摘述於表 1 和表 2 中。

五、發明說明 (19)

表 1  
室溫熱化塗料的性質

塗料	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
可熱化乳液	A	B	C	D
薄膜厚度 (mils)	1.1	1.2	1.1	1.3
薄膜厚度 (mm)	0.028	0.030	0.028	0.033
NCO/OH比例	1:1	1:1	1:1	1:1
25℃ 下 3 天後				
努普硬度 (knoop Hardness)	3.9	8.8	5.1	1.3
MEK 擦拭 (Mar/移去)	180/200+	200+	200+	200+
反應掉的 RCO (%)	53	59	49	82
在 25℃ 下 7 天後				
努普硬度	7.1	10.3	7.7	1.5
MEK 雙重擦拭	200+	200+	200+	200+
反應掉的 NCO (%)	73	70	63	89
薄膜外觀	清澈	清澈	清澈	清澈
	無起泡	無起泡	無起泡	無起泡
	無小孔	無小孔	無小孔	無小孔
抗濕度性 (60℃)	>30天	---	---	---
水中浸漬 (60℃)				
鉛筆硬度 (最初)	F-H	---	---	---
鉛筆硬度 (24小時)	F-H	---	---	---
抗酸 / 鹼性				
10% 硫酸 (6 小時)	無效應	---	---	---
5% 氫氧化鈉 (24小時)	無效應	---	---	---
乾燥時間				
不剝落 (小時)	1.0-1.5	---	---	---
通過乾燥 (小時)	3.25-3.5	---	---	---

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 20 )

表 2

由可熟化乳液 A 之高於室溫熟化塗料的性質

薄膜厚度 (mils)	1.4		
薄膜厚度 (mm)	0.036		
NCO/OH 比例	1:1		
塗料	I	J	K
熟化	30分鐘 / 120°C	30分鐘 / 60°C	30分鐘 / 60°C 然後在室溫下 7 天
努普硬度	14.8	3	11.5
MEK 擦拭 (Mar/移去)	200+	160/200+	200+

實例 2

可熟化乳液 L 的製備與乳液 A 相同而且有相同的組份，其中所不同的是首先是先將水和三乙胺結合在一起，然後再添加於其餘組份的混合物中。NCO/OH 當量比例為 1:1。

根據前文實例 1 所描述的步驟所製備之可熟化乳液 L 的 drawdown，將所得的薄膜在室溫下熟化 10 天而可得薄膜厚度為 1.5 mils (0.038 mm)。所得的乾燥薄膜是清澈的，不具有砂礫、起泡或孔洞，具有的努普硬度為 5.0，且經得起 200+MEK 的雙重擦拭。

比較性實例 1

以前文所述實例 1 之相同方法來製備表面活性反應性物質，不同的是所使用的溶劑為醋酸丁酯。將此物質遵照前文所提的 US5075370 中第 8 列，第 27 至 40 行所揭示的步驟將其分散於水 / 氨水溶液中。利用將羥基官能基物質加入

(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)

於水中並利用揮發性物質的共沸作用而將醋酸丁酯除去。有時候，將相等於共沸水的量之水量回加於混合物中。重覆共沸步驟直到醋酸丁酯被除去。剩餘物的 $n_D$ 為7，所以不須要再添加額外的氨水溶液。所得的水溶液產物中具有固體含量為25.8%。

US5075370中所教授的方法企圖加入如下所列的組份量來製備一可熟化乳液：

(1) 水溶液產物(克)	20.5
(2) 水(克)	3.38
(3) 10%二丁錫二月桂酸鹽溶液	
於丙二醇單甲基醚醋酸酯中	0.42
(4) CYTHANE <sup>®</sup> 3160(80%固體)(克)	4.0

首先將以上的水溶液產物與額外的水結合，然後再加入聚異氰酸酯組份和熟化催化劑。NCO/OH當量比為1:1，非揮發性成份含量為30個重量百分比。

嘗試使用水攪拌和使用高切變空氣攪拌機來攪和以上的組份。然而二種方法均會產生具有少許砂礫量的乳白色兩相系統。當攪拌停止時，可得兩層明顯的相層。因為調配兩相的特性，使其無法製造該drawdown。

比較性實例2

藉由重覆前文所提的US5075370中第8列，第8到40行所揭示的步驟來製備水分散的羧基官能基物質"G"。在此方法中所得到的水溶液產物具有的固體含量為24.2%。

如US5075370中所教授的方法企圖加入如下所列的組份

(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)

量來製備一可熟化乳液：

- |  |      |
|--|------|
| (1) 水溶液產物(克)   | 14.5 |
| (2) 水(克)   | 3.5  |
| (3) DESMODUR <sup>®</sup> N3390聚異氰酸酯<br>(50%固體於Solvesso 100中)(克) | 4.0  |

首先將水溶液產物和額外的水相結合，然後再加入聚異氰酸酯組份。NCO/OH當量比為1:1，而非揮發性物質含量為25個重量百分比。

然而所得的乳液(乳液M)並不會膠凝，其為非均勻性且非穩定性的乳液，在室溫下置於1到2小時後會有嚴重的沉澱現象。

如實例1來製備二個drawdown乳液M以及如前表3所述加以熟化。外觀，薄膜性質和所得薄膜的抗阻性質均摘述於表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

表 3

根據 US5075370 所製備之薄膜性質

薄膜厚度 (mils)	1.40	
薄膜厚度 (mm)	0.025	
NCO/OH比例	1:1	
塗料	<u>N</u>	<u>O</u>
熟化	室溫下9天	30分鐘 / 125℃
薄膜外觀	模糊的 微小泡	模糊的 微小泡
MEK擦拭 (Mar/移去)	200+	200+
色澤 60°	14	4
20°	3	1

由比較性實例 1 和 2 可看出，由 US5075370 所揭示的方法無法製得可令人接受的乳液及薄膜。

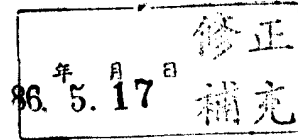
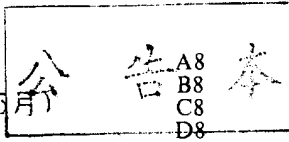
雖然本發明是以參考文獻及特定的較佳具體實施例來描述，但很明顯的，也可被熟諳此技藝中做各類變化或改質，而不會脫離如附加專利中所定義的本發明範圍。

(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

1. 一種可熟化、水包油乳液，其包含具有可實質均相乳化於其中之非水溶液實質上均相可乳化組合物的水溶液介質，而該可乳化組合物包含(1)未保護的聚異氰酸酯交聯劑，其含有至少2個反應性異氰酸酯團基，至少其中一個為非一級異氰酸酯團基，而其本身在水中為實質上疏水性且不可分散；和(2)表面活性之異氰酸酯反應性物質，的混合物，  
其中該表面活性異氰酸酯反應性物質含有異氰酸酯反應性官能度、親水化官能度而且在本質上為聚合物，且未保護聚異氰酸酯交聯劑和表面活性異氰酸酯反應性物質所存在的量乃是指異氰酸酯：異氰酸酯反應性官能度之比例範圍從0.5:1到2:1。
2. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液，其中該未保護聚異氰酸酯交聯劑含有二異氰酸酯和聚醇的聚胺基甲酸酯加成物。
3. 根據申請專利範圍第2項之可熟化、水包油乳液，其中該聚醇為三羥甲基丙烷。
4. 根據申請專利範圍第2項之可熟化、水包油乳液，其中的二異氰酸酯含有至少一個非一級異氰酸酯團基。
5. 根據申請專利範圍第4項之可熟化、水包油乳液，其中該二異氰酸酯為間位- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲基二異氰酸酯。
6. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液，其中該未保護的聚異氰酸酯交聯劑具有的NCO含量為至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

- 10重量百分比(以100%的固體為基準),而且平均NCO官能度大於2。
7. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液,其中該異氰酸酯反應性官能度含有羥基。
  8. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液,其中該親水化官能度選自陰離子產生官能度和陽離子產生官能度。
  9. 根據申請專利範圍第8項之可熟化、水包油乳液,對親水化官能度而言可另外含有一中和劑。
  10. 根據申請專利範圍第8項之可熟化、水包油乳液,其中該親水化官能度為氨。
  11. 根據申請專利範圍第8項之可熟化、水包油乳液,其中該親水化官能度為羧基。
  12. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液,其中的表面活性異氰酸酯反應性物質具有下列的特徵:  
數目平均分子量從1000到50000,  
酸數從15到150 mg/KOH/g樹脂;而且羥基的量從2.5 wt%到6 wt%(以100%固體為基準)。
  13. 根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液,其中的表面活性異氰酸酯反應性物質為烯烴系聚合物。
  14. 一種用來製備實質均相、可熟化、水包油之乳液的方法,其包含下列的步驟:  
(a) 將(1)未保護的聚異氰酸酯交聯劑,其含有至少2個反應性異氰酸酯團基,至少其中一個為非一級異

(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

羧酸酯團基，而其本身在水中為實質上疏水性且不可分散；和(2)表面活性異羧酸酯反應性物質進行摻和而製得一非水溶液，實質均相的可乳化組合物，然後

(b) 將可乳化組合物與依比例的水溶液介質在條件下接觸，如此可製得一實質均相、水包油的乳液。

15. 一種塗料組合物，其含有根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液。

16. 一種室溫熟化、自動重新磨光清潔塗覆組合物，其含有根據申請專利範圍第1項之可熟化、水包油乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰