

公告本

申請日期	85. 5. 15.
案 號	85105717
類 別	C09D 163/00

A4
C4

Int.·Cl⁶

313580

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	透明粉末塗料之水性分散液
	英 文	"AQUEOUS DISPERSIONS OF TRANSPARENT POWDER COATING"
二、發明人	姓 名	1.勞倫斯 莎查爾斯基 2.彼德 克拉克 3.賈奇姆 渥特林 4.海納 渥尼曼 1.2.美國 3.4.德國
	國 籍	
	住、居所	1.美國密蘇里州伊斯特龐提市泰波特24646號 2.美國密蘇里州哈特蘭市派克威廣場2696號 3.德國 蒙士特市艾莎斯威格121號 4.德國泰格特市保羅-傑哈得-威格1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯拉克+法本公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國蒙士特市
	代 表 人 姓 名	1.艾卡特·魯曼 2.法蘭茲·溫特

裝
訂
線

313580

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1995.4.10 案號：08/419,296，☐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

五、發明說明(1)

本發明係關於透明粉末塗料之水性分散液，此分散液特別適合作為已蓋覆以水基底塗之車身。

今日，為了塗覆車身之目的，以採用液體塗覆物料較佳。由於其溶劑含量，此等物料造成甚多環境上之問題，此亦適用於使用水基之塗覆物料。

這就是為何近年來增加次數努力試圖採用粉末塗料在塗覆步驟中。然而，迄至目前為止，結果並不令人滿意；尤其，為了獲得均勻外觀，必須提供具有增加厚度之塗層。在另一方面，使用粉末形式之塗覆物料需要不同之施加工業技術。因此，為液體塗覆物料所設計之工廠不能採用於粉末。因此，試圖發展粉末塗料之水性分散液，可採它藉液體塗覆工業技術而處理。

舉例而言，美國專利案4,268,542中揭示採用粉末塗料漿體之方法，此漿體適合於塗覆車輛。在此方法中，首先採一種習知之粉末塗料施加至車身而透明塗覆漿體則施加作為第二塗層。在以丙烯酸酯樹脂為基準之此透明塗覆漿體中，使用離子性增稠劑，它導致所施加之塗層對水份之相當高敏感性，尤其對於縮合。此外，在此等實例之一中，具有自0.5至30%含有縮水甘油基之單體的含量。而且，必須以高焙烘溫度(160°C以上)而操作。

在下列本文中，術語透明粉末塗料分散液和粉末透明塗層係同義而使用。

本發明的一個目的在提供透明粉末塗料的水性分散液，可將它藉習知之液體塗覆工業技術而施加至車身且特別可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

將它甚至在130°C溫度下烘焙。

此目的經由透明粉末塗料的水性分散液予以實現，此水性分散液係由一種固體粉末組份A及一種水性組份B所組成，其中

組份A是透明粉末塗料包含：

- (a) 至少一種含有環氧基團之黏合劑具有自30至45%含有縮水甘油基之單體含量，以自30至35%較佳，且視需要具有乙烯基芳族化合物之含量，以苯乙烯較佳；
- (b) 至少一種交聯劑，以直鏈脂族二羧酸及/或羧基官能之聚酯較佳；及
- (c) 視需要，一般而言，適合透明粉末塗料之催化劑，佐劑，添加劑，例如除氣劑，平整劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑及抗氧化劑；

及

組份B是一種水性分散液包含：

- (a) 至少一種非離子性增稠劑；及
- (b) 視需要，催化劑，佐劑，消泡劑，分散液佐劑，潤濕劑，
以羧基官能之分散劑，抗氧化劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑，少量之溶劑，平整劑，殺生物劑，及/或水保持劑較佳。

經使用於製備分散液而適合固體透明粉末塗料之環氧官能性黏合劑，舉例而言，包括含有環氧基團之聚丙烯酸酯樹脂，此等樹脂經由共聚至少一種乙烯系不飽和單體(其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

中含有至少一個環氧基團在分子中)和至少一種另外乙烯系不飽和單體(其分子中不含環氧基團)可製備，至少一種單體係丙烯酸或甲基丙烯酸的一種酯。此等含有環氧基團之聚丙烯酸酯樹脂，舉例而言自歐洲專利 A-299 420；德國專利 B-22 14 650；德國專利 B-27 49 576；美國專利 4,091,848 及 3,781,379 而熟知。

分子中不含環氧基團之乙烯系不飽和單體的實例是烷基原子團中含有 1 至 20 個碳原子之丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，尤其是丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸 2-乙基己酯及甲基丙烯酸 2-乙基己酯。分子中不含環氧基團之乙烯系不飽和單體的另外實例是醯胺，舉例而言，丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺；乙烯基芳族化合物例如苯乙烯，甲基苯乙烯和乙烯基甲苯；腈類例如丙烯腈和甲基丙烯腈；乙烯基鹵化物和亞乙烯基鹵化物例如氯乙烯和二氯亞乙烯；乙烯基酯類，舉例而言醋酸乙烯酯；及含有羧基之單體，舉例而言，丙烯酸羧乙酯和甲基丙烯酸羧乙酯。

環氧官能性黏合劑之實例是含有環氧基團之聚丙烯酸酯樹脂，其中此等環氧官能性單體以係丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚較佳。

含有環氧基團之聚丙烯酸酯樹脂通常具有自 400 至 2500 之環氧當量(以自 420 至 700 較佳)，自 2000 至 20,000 之數均分子量(以自 3000 至 10,000 較佳)(係經由使用聚苯乙烯標準之凝膠透過色譜法所測定)及自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

(T_G)，以自 40 至 70°C 較佳，自 40 至 60°C 更佳(使用差示掃描量熱法(DSC)所測得)。以約 50°C 最佳。亦可採用兩種或數種丙烯酸酯樹脂之摻合物。

含有環氧基團之聚丙烯酸酯樹脂可依照通常廣為人知之方法經由聚合予以製備。

適當之交聯劑是羧酸，更特定言之，分子中具有 3 至 20 個碳原子之飽和直鏈脂族二羧酸。以使用十二烷-1,12-二羧酸最佳。爲了變更最後透明粉末塗料之性質，視情況可採用其他含有羧基之交聯劑。作爲此類交聯劑之實例，可述及者有飽和支鏈或不飽和直鏈二羧酸及多元羧酸以及具有羧基之聚合物。

另外，透明粉末塗料係適當，其中含有一種環氧官能性交聯劑及一種酸官能性黏合劑。

作爲酸官能性黏合劑，適當實例是酸性聚丙烯酸酯樹脂，其係經由共聚至少一種乙烯系不飽和單體(其分子中含有至少一個酸性基團)與至少一種另外之乙烯系不飽和單體(其分子中不含酸性基團)可製備。

各自之含有環氧基團之黏合劑和含有環氧基團之交聯劑，及各自之含有羧基之黏合劑和含有羧基之交聯劑通常係以下列數量採用因此使每當量的環氧基團有 0.5 至 1.5 當量的羧基，以 0.75 至 1.25 當量者較佳。所存在之羧基基團的數量可經由使用醇中之 KOH 溶液滴定予以測定。

依照本發明，黏合劑含有乙烯基芳族之化合物，特別是苯乙烯。然而，爲了限制裂開形成之危險，該含量不超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

35重量%而以10至25重量%較佳。

固體粉末塗料視需要含有適合於環氧樹脂固化之一種或數種催化劑。適當催化劑是有機酸或無機酸的磷鹽，第四銨化合物，咪唑和咪唑衍生物。通常，此等催化劑係以環氧樹脂與交聯劑的總重量為基準，自0.001重量%至約2重量%之數量採用。

適當磷催化劑的實例是碘化乙基三苯磷，氯化乙基三苯磷，乙基三苯磷硫氰酸酯，乙基三苯磷醋酸酯與醋酸之錯合物，碘化四丁基磷，溴化四丁基磷及四丁基磷醋酸酯與醋酸之錯合物。此等及其他適當之磷催化劑，舉例而言，記述於美國專利案3,477,990和3,341,580等中。

適當之咪唑催化劑，舉例而言，是2-苯乙烯基咪唑，1-苄基-2-甲基咪唑，2-甲基咪唑和2-丁基咪唑。此等及其他咪唑催化劑，舉例而言，記述於比利時專利案第756,693中。

另外，此等固體粉末塗料視情況可含有佐劑及添加劑。此等添加劑經由平整劑，抗氧化劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑，流動協助劑和除氣劑(例如安息香)予以例示。

固體粉末塗料係經由所熟知之方法(舉例而言，參閱德國巴地斯拉克+法本公司之產品資訊，"粉劑塗料"，1990)係經由例如藉一具擠製機，螺旋型捏和機等進行均化和分散。在其製備後，粉末塗料經由研磨並視需要經由篩分和篩選予以製備供分散操作用。

隨後可將透明粉末塗料的水性分散液在附以攪拌下，經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

由濕磨或經由引入乾磨之粉末塗料物料而自粉末製備。以溼磨為特佳。

因此，本發明亦係關於以如上述之組份A為基準，製備粉末塗料的水性分散液之方法，依照本發明，將組份A分散入組份B中。組份B係由下列之水性分散液所組成：催化劑，佐劑，消泡劑，抗氧化劑，潤濕劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑，殺生物劑，水保持劑，少量之溶劑及/或分散佐劑而以羧基官能之分散佐劑較佳。

作為另外主要組份，粉末塗料分散液的水性組份B含有至少一種非離子性增稠劑a)。優先使用非離子性締合增稠劑a)。

此等締合增稠劑a)的結構特徵是：

aa) 一種親水性結構，此結構保證在水中之充分溶解度，及

ab) 疏水性基團，此等基團在水介質中能締合相互作用。

所採用之疏水性基團的實例是長鏈烷基原子團，舉例而言，十二烷基，十六烷基或十八烷基等原子團或烷芳基原子團，舉例而言，辛基苯基或壬基苯基等原子團。

所採用之親水性結構最好是聚丙烯酸酯，纖維素醚或特別優先，聚胺基甲酸酯其中含有疏水性基團作為聚合物單元。

最佳之親水性結構是聚胺基甲酸酯其中含有聚醚鏈作為結構單位，以包含聚氧化乙烯較佳。於合成此等聚醚聚胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

基甲酸酯時，使用二及/或聚異氰酸酯，以脂肪族二異氰酸酯較佳，以未經取代之或經烷基取代之1,6-二異脲酸己二酯更佳來相互連接羥基封端之聚醚單位及連接聚醚單位與疏水性端基單位，舉例而言，其可能是單官能之醇及/或具有已述及之長鏈烷基原子團或芳烷基原子團之胺類。

接著分散組份A在組份B中，視情況可進行研磨，將pH值自4.0調節至7.0，以自5.5至6.5較佳及將混合物過濾。

平均粒子大小是在1至25微米間，以小於20微米較佳，以自3至10微米特佳。透明粉末塗料之水性分散液中固體粒子含量是在15至50%間。

在溼磨或併合乾粉末塗料入水中前或後，可將自0至5重量%的消泡劑，羧基官能或非離子型分散液佐劑的銨鹽及/或鹼金屬鹽，潤濕劑及/或增稠劑混合物之摻合物以及其他上述添加劑添加至分散液中。依照本發明，以將消泡劑，分散液佐劑，潤濕劑及/或增稠劑首先分散入水中。然後將少部份的透明粉末塗料攪拌入。然後將消泡劑，分散液佐劑，增稠劑和潤濕劑再度分散入混合物中。最後，將少部份的透明粉末塗料再度攪拌入。

依照本發明，pH值以使用氨或胺類予以調節較佳。此處pH值可起始增加以便形成強鹼性分散液。然而，在數小時或數天內，pH值再度降至上文所指示之數值。

可使用根據本發明之透明粉末塗料的分散液作為底塗上之塗料，以汽車工業方面之底塗較佳。該透明塗料分散液尤其適合於以聚酯，聚胺基甲酸酯樹脂及一種胺基樹脂為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

基準之水溶性塗覆物料。

可將根據本發明之透明粉末塗料的分散液經由自液體塗覆工業技術所熟知之方法而施加。更特定言之，分散液可藉噴塗方法而施加。然而，靜電協助之高速旋轉或氣動式施加亦適合。

在施加至底塗上後，通常將透明粉末塗料之分散液在焙烘前閃蒸掉。此操作首先在室溫下適當進行然後在略升高之溫度下為之。通常，升高之溫度是自40至70°C，以50至65°C較佳。閃蒸係在室溫下予以進行歷自2至10分鐘，以4至8分鐘較佳。閃蒸在升高之溫度下再度進行歷相同時間。

焙烘步驟甚至可在130°C溫度下進行。焙烘可在130至180°C下進行而以135至155°C較佳。

使用根據本發明之方法，可能獲得具有30至50微米厚度之塗層，以自35至45微米較佳。依照先前技藝，當採用透明粉末塗料時，具有可相比擬品質的透明塗層可能僅經由施加具有65至80微米厚度之塗層而獲得。

本發明參照各實例予以更詳細敘述如下：

1. 製備丙烯酸酯樹脂

將21.1份的二甲苯饋送入一只容器中並加熱至130°C。在130°C下，於4小時之一段時間內，經由兩個分開之進料容器添加引發劑：4.5份之TBPEH(過乙基己酸第三-丁酯)入具有4.86份之二甲苯的混合物中；及各單體：10.78份之甲基丙烯酸甲酯，25.5份之甲基丙烯酸正丁酯，17.39份之苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

乙烯及23.95份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。然後將混合物加熱至180°C及將溶劑在減壓(<100毫巴)下汽提出。

2. 製備透明粉末塗料

將77.5份之丙烯酸酯樹脂，18.8份之十二烷二羧酸(酸性硬化劑)，2份之「天奴維英」(Tinuvin) 1130(紫外光吸收劑)，0.9份之「天奴維英」144 (HALS)，0.4份之「艾狄妥爾」(Additol) XL 490(平整劑)及0.4份之安息香(除氣劑)在一具「罕謝爾」(Henschel)流體混合器上密切混合及將混合物在一具「巴士」(BUSS) PLK 46型擠壓機中擠出，在一具「和梭哈瓦」(Hosohawa) ACM 2型研磨機中研磨及藉一只125微米篩予以篩選。

3. 製備分散液

將0.6份之「特洛開得」(Troykyd) D777(消泡劑)，0.6份之「奧羅丹」(Orotan) 731 K(分散液佐劑)，0.06份之「梭而發羅爾」(Surfinol) TWN 6(潤濕劑)及16.5份之RM8(羅姆&哈斯公司，非離子性，締合之以聚胺基甲酸酯為基之增稠劑分散入400份的脫去礦質之水中。其後，將94份之透明粉末塗料分成小部份予以攪拌入。將另外0.6份之「特洛開得」D777，0.6份之「奧羅丹」731 K，0.06份之「梭而發羅爾」TMN 6和16.5份之RM8分散入該混合物中。最後將49份之透明粉末塗料分成小部份予以攪拌入。將物料在一具砂磨中研磨歷3.5小時。最後所測得之平均粒子大小是4微米。將該物料通過一50微米過濾器過濾，最後，添加0.05%「巴克」(Byk) 345(平整劑)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

4. 施加分散液

藉一支轉子型噴槍，將漿體施加至塗覆有一種水基底漆之鋼板上。將金屬板在室溫下閃蒸歷5分鐘及在60℃下閃蒸歷5分鐘。其後，持鋼板在140℃溫度下焙烘歷30分鐘。

產生具有40微米塗層厚度之高光澤透明塗層薄膜，此薄膜具有抗MEK性(>100雙銜程)。

該透明塗層薄膜具有良好之抗冷凝性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：透明粉末塗料之水性分散液)

本發明係關於透明粉末塗料之水性分散液，此水性分散液係由一種固體粉末組份A和一種水性組份B所組成，其中

組份A是透明粉末塗料，其包含：

- (a) 至少一種含有環氧基之黏合劑，其具有30至45%含有縮水甘油基之單體含量，以30至35%較佳，且視需要具有乙烯基芳族化合物含量，以苯乙烯較佳；
- (b) 至少一種交聯劑，以直鏈脂族二羧酸及/或羧基官能性之聚酯較佳；及
- (c) 視需要使用典型上供透明粉末塗料用之催化劑，佐劑，添加劑，例如除氣劑，平整劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑及抗氧化劑；

英文發明摘要(發明之名稱："AQUEOUS DISPERSIONS OF TRANSPARENT POWDER COATING")

The present invention relates to an aqueous dispersion of a transparent powder coating, consisting of a solid powder component A and an aqueous component B, wherein

component A is a transparent powder coating comprising

- (a) at least one epoxy group-containing binder having a content of glycidyl-containing monomers of from 30 to 45 %, preferably from 30 to 35 %, and optionally having a content of vinylaromatic compounds, preferably styrene;
- (b) at least one crosslinking agent, preferably straight-chain aliphatic dicarboxylic acids and/or carboxy-functional polyesters; and
- (c) optionally catalysts, adjuvants, additives typical for transparent powder coatings, such as deaerating agents, levelling agents, UV absorbers, radical scavengers and antioxidants;

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

及

組份B是一種水性分散液，其包含：

- (a) 至少一種非離子性增稠劑，以非離子性締合增稠劑較佳，及
- (b) 視需要使用之催化劑，佐劑，消泡劑，分散佐劑，潤濕劑，以羧基官能性分散劑較佳，抗氧化劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑，殺生物劑，少量溶劑及/或水保持劑。

本申請案之進一步主題是製備透明粉末塗料分散液之方法，及其於車體上之用途。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

and

component B is an aqueous dispersion comprising

- (a) at least one nonionic thickener, preferably a nonionic associative thickener, and
- (b) optionally catalysts, adjuvants, defoamers, dispersion adjuvants, wetting agents, preferably carboxy-functional dispersants, antioxidants, UV absorbers, radical scavengers, biocides, small amounts of solvents and/or water retaining agents.

A further subject of the application is a process for preparing the dispersion of transparent powder coating, and its use for vehicle bodies.

六、申請專利範圍

1. 一種透明粉末塗料之水性分散液，其係由固體粉末組份A和水性組份B所組成，其中

組份A是透明粉末塗料，其包含：

- (a) 至少一種含有環氧基之聚丙烯酯黏合劑，其具有佔黏合劑重之30至45重量%的含至少一種環氧基之至少一種乙烯性不飽和單體，以及佔黏合劑重之自55至70重量%的分子中不含環氧基之至少一種另外的乙烯性不飽和單體，其中，至少一種單體係丙烯酸或甲基丙烯酸之酯類，而佔黏合劑重之至多35重量%之分子中不含環氧基之單體係為乙烯芳族化合物；
- (b) 至少一種交聯劑，其係選自「含羧基」劑者；及
- (c) 視需要使用一般供透明粉末塗料用之催化劑，助劑，添加劑，例如除氣劑，平整劑，紫外光吸收劑，游離基清除劑及抗氧化劑；

及

組份B是一種水性分散液，其包含：

- (a) 至少一種非離子性增稠劑，其包含親水性骨架及選自「長鏈烷基、烷芳基」之疏水基，且為可於水性介質中產生締合交互作用者；及
- (b) 視需要使用之催化劑，助劑，消泡劑，潤濕劑，分散助劑，

其中該分散液係包含用以調整固體含量為15至50%之選定水量。

2. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其乙烯基芳族化合物之含量，以組份Aa)為基準是至多35

(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

重量%。

3. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其中該成份Ab包含直鏈脂族二羧酸及/或羧官能性聚酯。
4. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其中該成份Bb包含羧官能性分散劑，抗氧化劑，UV吸收劑，自由基去除劑，生物消除劑，小量之溶劑，整平劑，中和劑如胺及/或留持水之試劑。
5. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其pH值係在4.0與7.0之間。
6. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其pH值係在5.5與6.5之間。
7. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其中該成份Ab包含自10至25重量%之乙烯芳族化合物。
8. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其中粒子大小係至多20微米。
9. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，其中粒子大小自3至10微米。
10. 一種製備根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液之方法，其包含：
 - I. 製備一種由固體、粉末組份A和水性組份B組成之分散液，其中組份A係一種透明粉末塗料，且包含
 - (a)至少一種含有環氧基之聚丙烯酯黏合劑，其具有佔黏合劑重之30至45重量%的含至少一種環氧基之至少一種乙烯性不飽和單體，以及佔黏合劑重之自55

(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

至70重量%的分子中不含環氧基之至少一種另外的
乙烯性不飽和單體，其中，至少一種單體係丙烯酸
或甲基丙烯酸之酯類，而佔黏合劑重之至多35重量
%之分子中不含環氧基之單體係為乙烯芳族化合
物；

- (b)至少一種交聯劑，其係選自「含羧基」劑者；及
(c)視需要使用一般供透明粉末塗料用之催化劑，助
劑，添加劑，例如除氣劑，平整劑，紫外光吸收
劑，游離基清除劑及抗氧化劑；

及

組份B是一種水性分散液，其包含：

- (a)至少一種非離子性增稠劑，其包含親水性骨架及選
自「長鏈烷基、烷芳基」之疏水基，且為可於水性
介質中產生締合交互作用者；及
(b)視需要使用之催化劑，助劑，消泡劑，潤濕劑，分
散助劑，
其中該分散液係包含用以調整固體含量為15至50%
之選定水量，

II. 視需要地研磨由組份A及B製備之分散液，

III. 調節分散液之pH值至4.0到7.0並過濾之。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中步驟II係以濕式
研磨進行。
12. 根據申請專利範圍第1項之透明粉末塗料之水性分散液，
係用於藉靜電輔助之高速旋轉或氣動式塗覆，以施加於
由金屬板及/或塑膠所製成之塗漆和未經塗漆之車身。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂