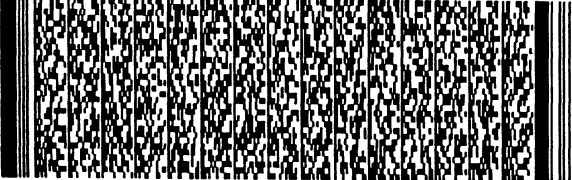


申請日期：88.7.2	案號：88101581
類別：281.15/02	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		570946
一、 發明名稱	中文	聚合組合物，其製備方法及用途
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 傑佛瑞 L. 安德森 2. 亞倫 J. 培卡利克 3. 愛德渥 透卡斯
	姓名 (英文)	1. Jeffrey L. Anderson 2. Alan J. Pekarik 3. Edward Tokas
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國威斯康新州53406, 瑞斯尼, 國王海灣路4901 2. 美國威斯康新州53151, 新柏林, 南尼可拉大道4951 3. 美國威斯康新州53401, 瑞斯尼, 密西根大道2946
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. S. C. 強生行銷股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. S. C. JOHNSON COMMERCIAL MARKETS, INC.,
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國威斯康新州53177-0902, 史達特易泛特, 第16街8310
	代表人 姓名 (中文)	1. 喬安娜 布萊德
	代表人 姓名 (英文)	1.
		

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

1997/11/12 08/967,848

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

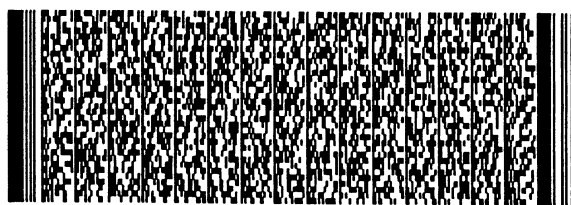
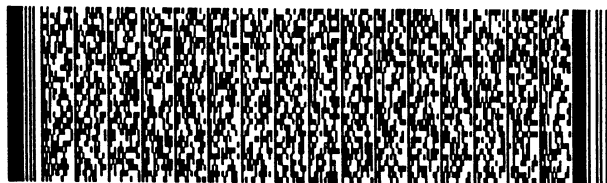


五、發明說明 (1)

本發明有關於聚合組合物，其為高度官能化之聚合物，有相當高之分子量，且實質上沒有凝膠。再者，當其用於水相溶液中時，可提供相當低之溶液黏度。本發明亦有關於此種聚合組合物之製備。本發明之聚合組合物特別適合於用作聚合載體樹脂或相容化添加劑，或可用於套印漆(overprint varnishes)、油墨、色素分散液、粉末塗層、黏著劑、及其類似物。本發明亦有關於降低光澤之丙烯酸環氧混雜粉末塗層及其製備方法，包括本發明聚合組合物之粉末塗層組合物，以及100%固體樹脂油墨。

具有 $A(BA)_n$ 結構之嵌段共聚物的聚合組合物是習知的。例如，美國專利第5,362,819號敘述一種ABA可硬化嵌段共聚物，A嵌段為一不飽合聚酯，最好有單個、或較差者有二個羥基、羧酸基或胺基之末端基，B嵌段為玻璃轉移溫度(T_g)為 0°C 或以下之一可揉性(flexible)聚合物。此可揉性聚合物包括由共軛二烯單體及聚醚或飽合聚酯所製得者，以酯基、醯胺基、尿素基、或胺酯基(urethane group)而和A嵌段連接。

美國專利第4,347,339號敘述一水溶性陰離子嵌段共聚物，具有含胺基官能基(大部分的官能基是四級胺基)之一第一聚合物嵌段，以及一含胺基官能基(大部分的官能基是非四級胺基)之一第二聚合物嵌段。此聚合物嵌段可以架橋而與其他聚合物連接，但最好是以和第二聚合物嵌段之胺基官能基反應之第一聚合物嵌段中的官能基(如氯或環氧基)來連接。



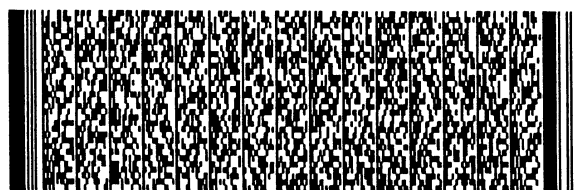
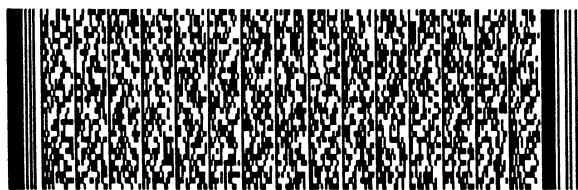
五、發明說明 (2)

美國專利第4,851,474號敘述含至少一聚酯嵌段和一彈性聚合物嵌段的一嵌段共聚物，如一個或多個共軛二烯之聚合物。此彈性嵌段被官能化以導入只有末端官能基，即，每個聚合嵌段不多於2個官能基。

美國專利第5,008,334號敘述含有ABA嵌段共聚物之樹脂，A嵌段為二醇和一個或多個二環氧化合物之一反應產物，而B嵌段為一環氧端化、羧酸端化之聚丁二烯或聚丁二烯/丙烯腈共聚物。由(i)二醇和至少一個二環氧化合物之反應產物以及(ii)ABA嵌段共聚物的混合物之樹脂所製得之胺類樹脂，被用於電鍍(electrocoating)配方。

美國專利第5,314,954號敘述芳香族聚酯-聚苯乙烯嵌段共聚物，其由以下步驟製得：由具末端官能基(如羥基、胺基、或羧酸基)之苯乙烯聚合物與過量之芳香族二鹵素化二羧酸進行聚縮合反應，然後使所得之縮合產物與芳香族二羥基化合物進行界面(interfacial)聚合。此芳香族聚酯-聚苯乙烯嵌段共聚物具有最少量的未共聚合苯乙烯，可用於光學儀器的製造。

美國專利第5,384,184號中揭露一種聚酯嵌段共聚物，可提供彈性紗(yarn)，具有高彈性回復率及高耐熱性。此聚酯嵌段共聚物包括(A) 30至90重量%的聚酯片斷，其包括作為主酸成份的苯二羧酸，以及作為主要乙二醇(glycol)成份的二醇(diols)，其在羥基之間具有5至12個碳原子，以及(B) 70至10重量%之聚酯片斷，其包括作為主酸成份的芳香族二羧酸，以及作為主要乙二醇



五、發明說明 (3)

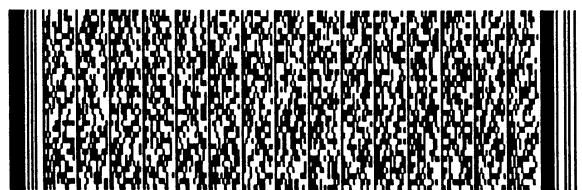
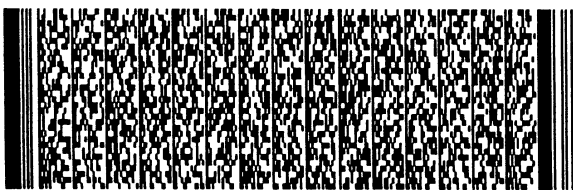
(glycol) 成份的乙二醇、三甲基二醇、四甲基二醇、或1,4-環己烷二甲醇。

美國專利第5,496,876號敘述一聚醚醯胺嵌段共聚物，由具反應性末端基之聚醯胺聚合物和具反應性末端基之聚醚序列經共聚縮合反應而構成。這此聚醚醯胺嵌段共聚物與一苯乙烯/二烯共聚物摻合，而形成熱塑性聚合組合物。

美國專利第4,180,528號敘述一種ABA型嵌段共聚物，A嵌段為加成聚合物，B嵌段為線性飽合聚酯。A嵌段和B嵌段是由加成聚合而結合的。

歐洲專利號0687690/A敘述一高溫聚合方法，以製備具有相當低分子量的末端不飽合寡聚物。其中更揭露，具有羧酸基之末端不飽合寡聚物可與具兩個或多個醇官能基之多官能基醇類反應，而形成聚酯。然而，並沒有揭露具有相當高官能基之末端不飽合寡聚物。

聚合組合物之一種特別用途是作為100%固體樹脂。100%固體樹脂組合物具有許多可能的應用。例如，粉末塗佈製程是習知的，且通常是熔合塗佈製程 (fusion-coating process)，在此製程中，粉末顆粒被熔合或熔化。由於粉末塗佈製程中大致上是沒有揮發性物質的，所以通常是很良好的製程。將粉末塗佈製程中所使用之粉末(「塗佈粉末」)塗佈在基材表面上，熔化或熔合以形成連續性的塗層，冷卻以使所得之塗層硬化。熱可使粉末熔化以使粉末固結(consolidate)成為塗膜，或可使粉



五、發明說明 (4)

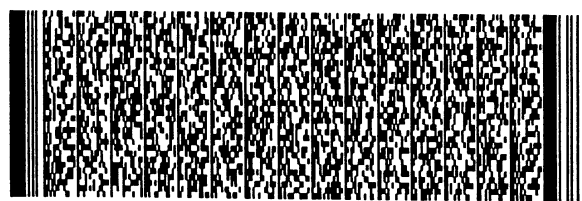
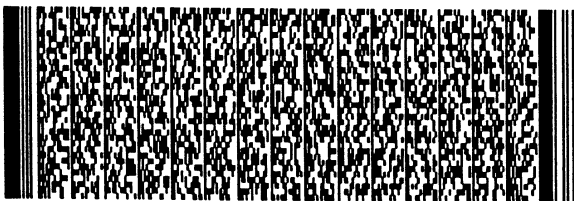
末彼此反應(如同在聚合或固化製程中)以使粉末固結成為塗膜。

一種塗佈粉末在其配方中使用酸官能化之丙烯酸樹脂。此丙烯酸配方通常與環氧樹脂配合，以製備出已知的丙烯酸環氧混雜粉末塗層(acrylic epoxy hybrid powder coating)。為此目的而使用之此種丙烯酸樹脂之一個例子是SCX-819，由S.C. Johnson Polymer, Sturtevant, Wisconsin所得，在市場上廣泛地被使用。然而，藉由尋找方法以使丙烯酸混雜物光澤度降低，而不犧牲機械性質，丙烯酸的用途可延伸到其他的粉末塗層應用，例如發展成具有良好的揉曲性及良好的聚酯相容性之100%固體樹脂聚合物。

100%固體樹脂組合物之另一種可能用途是作為塑膠添加劑。塑膠添加劑通常用於塑膠工業。添加劑為用作相容劑、增稠劑、塑化劑、用來改進擠壓流變學(rheology)和擠壓出之產物性質的共擠壓添加劑。固體樹脂亦已用作熱熔添加劑。

100%固體樹脂油墨是色素成份的混合物，或者是溶在100%固體樹脂載劑成份中。100%固體樹脂油墨通常是用於印字(letterpress)、乾式平板(dry offset)、石印(lithography)、以及用於乾式影印(xerography)之色調劑(toner)。

高度官能化之聚合組合物(例如嵌段共聚物)是較佳的，特別是用作上述的用途中，而且最好是具有高度酸官



五、發明說明 (5)

能基以及高分子量，但不容易凝膠者。

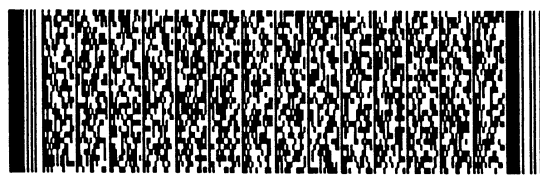
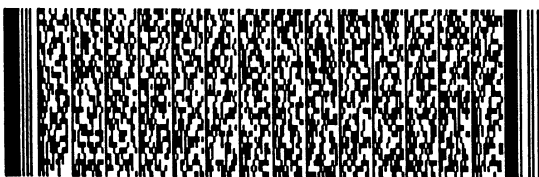
本發明有關於一種聚合組合物，其包括A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物之每一聚合物鏈具有約2至3個官能基，以和A聚合物之該反應性官能基共反應。最好，實質上B聚合物之所有共反應性官能基都被共反應。更佳的情況是，A聚合物之反應性官能基是縮合反應性官能基。

通常，A聚合物和B聚合物之莫耳比為約3:1至約2:1.7。較佳的情況是，當B聚合物是兩官能基時，則A聚合物和B聚合物之莫耳比為約2:1至約2:1.7，以兩聚合物之數目平均分子量(Mn)為基準。當B聚合物是三官能基時，則A聚合物和B聚合物之莫耳比為約3:1。

縮合反應性官能基最好是羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、或胺基。在較佳具體實施例中，A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。更佳的情況是，A聚合物是低分子量苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基苯乙烯聚合物。

在另一具體實施例中，A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。在此情況下，A聚合物最好為低分子量之苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物。

最好B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、聚有機矽氧烷、和聚醚所組成



五、發明說明 (6)

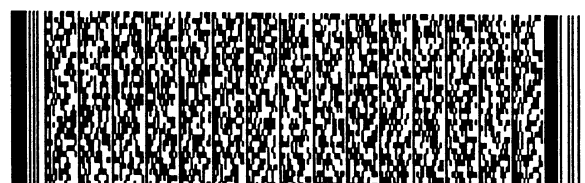
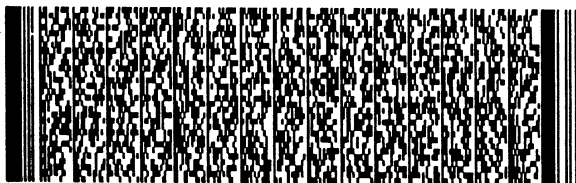
之族群中。而且最好B聚合物之共反應性官能基為羥基、環氧基、噁唑啉基、或胺基。

本發明之聚合組合物是高度官能化之聚合物，有相當高之分子量，且出乎意料地沒有凝膠情形或凝膠顆粒。此聚合組合物具有寬的分子量分佈，可增進其利用性及性能(performance characteristics)。

本發明之另一具體實施例是有關於本發明聚合組合物作為100%固體樹脂組合物之使用。此100%固體樹脂組合物包括粉末塗層、塑膠添加劑、熱熔黏著劑、100%固體樹脂油墨、及其類似物，但不受此限。本發明之另一具體實施例是有關於藉由將本發明固體樹脂組合物加入粉末塗層中，而將由丙烯酸環氧混雜粉末塗層所製得之膜的光澤性降低的一種方法。

本發明所使用之聚合組合物之A聚合物是一加成聚合物，每個聚合物具有3.5或更多之反應性官能基。官能基化加成聚合物之製備，對於熟習此技藝人士是已知的。

最好，A聚合物之反應性官能基是縮合反應性官能基。較佳之縮合反應性官能基包括羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、或胺基。羧基和羥基官能基是最好的。羧基酸酐表示如 $-C(=O)OC(=O)-$ 所示之二價官能基，其中兩個自由價電子是鍵結或連接於加成聚合物主鏈上的，或者表示如 $R-C(=O)OC(=O)-$ 所示之單價自由基，其中R為具1-30碳原子之烷基、具6-20矽原子之芳基、具7-20碳原子之芳烷

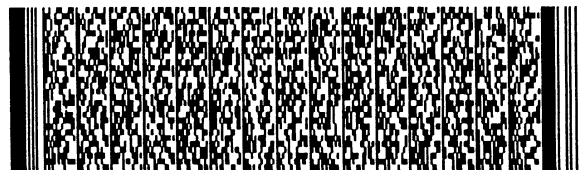


五、發明說明 (7)

基、或具7-20碳原子之烷芳基。磺基是由 $-SO_2OH$ 所示之自由基，酯化之氧基羰基是 $-C(=O)O-R$ 所示，其中R之定義同上，如，烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、或烷芳氧基羰基。

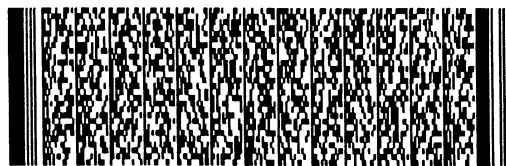
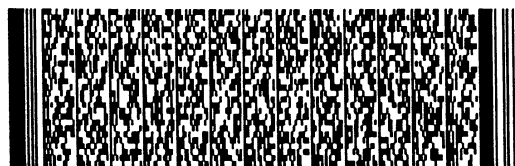
加成聚合物為鏈成長(chain-growth)聚合反應之產物，是由乙烯不飽合單體而製得的。這些化合物是習知的，包括例如 C_2 至 C_{20} 之烯類、 C_3 至 C_{20} 烷二烯(alkadienes)、 C_5 至 C_{20} 烷三烯(alkatrienes)、 C_5 至 C_{20} 環烯烴類、乙烯取代之芳香類、丙烯酸或甲基丙烯酸、 C_1 至 C_{20} 之丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、 C_6 至 C_{20} 之丙烯酸或甲基丙烯酸的芳基酯、 C_7 至 C_{20} 之丙烯酸或甲基丙烯酸的芳烷基酯、及其類似物。

更特別的是，此乙烯不飽合單體包括，但不限於乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、1-戊烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、6-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、丙二烯(allene)、丁二烯、異戊烯、氯丁二烯(chloroprene)、1,5-己二烯、1,3,5-己三烯、乙炔(acetylene)、環戊二烯、二環戊二烯、原冰片烯(norbornene)、原冰片二烯(norbornadiene)、甲基原冰片烯、環己烯、苯乙烯、 α -氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯基苯、苯基乙炔、1-苯基-1,3-丁二烯、乙烯萘、4-甲基苯乙烯、4-氧基-3-甲基苯乙烯、4-氯苯乙烯、3,4-二甲基- α 甲基苯乙烯、3-溴-4-甲基- α 甲基苯



五、發明說明 (8)

乙烯、2,5-二氯苯乙烯、4-氟苯乙烯、3-碘苯乙烯、4-氯基苯乙烯、4-乙烯苯甲酸、4-乙醯氧基苯乙烯、4-乙烯基苄基醇、3-羥基苯乙烯、1,4-二羥基苯乙烯、3-硝基苯乙烯、2-胺基苯乙烯、4-N,N-二甲基胺基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、4-氯-1-乙烯萘、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醛 (acrolein)、甲基丙烯醛 (methacrolein)、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺 (acrylamide)、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸原冰片烯基酯 (norbornenyl acrylate)、二丙烯酸原冰片烷基酯 (norbornyl diacrylate)、丙烯酸2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl acrylate)、甲基丙烯酸2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate)、丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯醇、丙氧基化丙烯醇、乙氧基化丙烯醇、丙烯酸縮水甘油基酯 (glycidyl acrylate)、甲基丙烯酸縮水甘油基酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸三甲氧基矽基氧基丙基酯、丙烯酸二環戊烯基酯、丙烯酸環己基酯、丙烯酸2-甲苯基乙酯、N,N-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸異丙基酯、丙烯酸乙酯、 α -氯丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 β -二甲基胺基乙酯、N-甲基甲基丙烯醯胺 (N-methyl methacrylamide)、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、新戊烷基乙二醇二丙烯酸 (neopentyl glycol diacrylate)、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-甲基環己酯、甲基丙烯酸 β -溴基乙



五、發明說明 (9)

酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸
 新戊基酯、甲基丙烯酸丁酯、氯丙烯酸、甲基氯丙烯酸、
 丙烯酸己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸3-甲基-1-丁酯
 (3-methyl-1-butyl acrylate)、丙烯酸2-乙氧基乙酯、
 丙烯酸苯酯、丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、丙烯酸2-甲氧基
 乙酯、丙烯酸異癸酯、三丙烯酸五異戊四醇三丙烯酸酯
 (pentaerythritol triacrylate)、丙烯酸甲氧基聚(亞乙
 基氧基)₁₂ 酯 [methoxy poly(ethyleneoxy)₁₂ acrylate]、
 丙烯酸三癸氧基聚(亞乙基氧基)₋₁₂ 酯、氯丙烯腈、丙烯酸
 二氯異丙酯、乙基丙烯腈(ethacrylonitrile)、N-苯基丙
 烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-環己基丙烯醯胺、氯乙
 烯、氯亞乙烯、氟化亞乙烯、氟乙烯、氟亞乙烯、三氯乙
 烷、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯
 酯(vinyl benzoate)、vinyl butyral、氯乙酸乙烯酯、
 乙酸異丙烯酯、甲酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、己酸乙
 烯酯、油酸乙烯酯、己二酸乙烯酯、甲基乙烯酮、甲基異
 丙烯酮、甲基 α -氯乙烯酮、乙基乙烯酮、羥基甲基乙烯
 酮、氯甲基乙烯基酮、二乙酸亞丙烯基酯、甲基乙烯酯
 醚、異丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基
 醚、2-甲氧基乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、甲氧基
 乙氧基乙基乙烯基醚、羥基乙基乙烯基醚、胺基乙基乙烯
 基醚、 α -甲基乙烯基甲基醚、二乙烯基醚、乙二醇或二
 乙二醇之二乙烯基醚或者三乙醇胺環己基乙烯基醚、苄基
 乙烯基醚、苯乙基乙烯基醚、甲酚基乙烯基醚、羥基苯基



五、發明說明 (10)

乙烯醚、氯苯基乙烯基醚、萘基乙烯基醚、馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二(2-乙基己基)酯、馬來酸酐、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二丙酯、反丁烯二酸二戊酯、乙烯基乙基硫、二乙烯基硫、乙烯基p-甲苯基硫、二乙烯基砷、乙烯基乙基砷、乙烯乙基亞砷、乙烯磺酸、乙烯基硫酸鈉、乙烯基磺胺、乙烯基苯甲醯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯酮、N-乙烯基吡啶、N-(乙烯基苄基)-吡啶、N-(乙烯基苄基)哌啶、1-乙烯基焦油腦(1-vinyl pyrene)、2-異丙烯基呋喃、2-乙烯基二苯並呋喃、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-異丙烯基吡啶、2-乙烯基哌啶、2-乙烯基喹啉、2-乙烯基苯並噁唑(2-vinyl benzoxazole)、4-甲基-5-乙烯基噁唑、乙烯基噁吩、2-異丙烯基噁吩、茛、苯並呋喃(coumarone)、1-氯乙基乙基硫、乙烯基2-乙氧基乙基硫、乙烯基苯基硫、乙烯基2-萘基硫、丙烯基硫醇、二乙烯基亞砷、乙烯基苯基亞砷、乙烯基氯苯基亞砷、甲基乙基亞砷、乙烯基磺酸醯基苯胺(vinyl sulfoanilide)、未受阻及受阻之乙醯基乙醯氧基官能基單體(如，甲基丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯和丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯)、未受阻及受阻之間四甲基異氰酸酯、未受阻及受阻之甲基丙烯酸異氰酸基乙酯、及類似物。

加成聚合物之至少一個乙烯不飽合單體單元必須具有一個反應性官能基，如縮合反應性官能基，最好是羧基、羥基、或環氧基，更佳者為羧基或羥基。酸官能基之乙烯

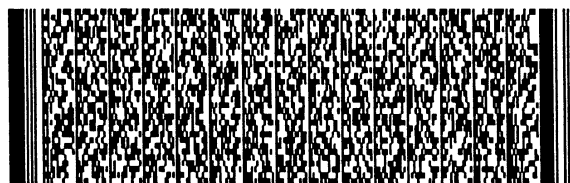
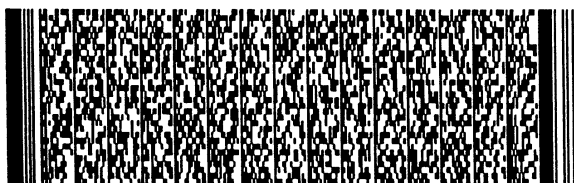


五、發明說明 (11)

不飽合單體之具體例子包括(但不限於)烏頭酸、丙烯酸、 β -羧甲基丙烯酸酯、肉桂酸、巴豆酸、富馬酸、依康酸、馬來酸、甲基丙烯酸、及其混合物。其他適合的為含有所謂的「潛在」(latent)酸部分之某些單體，如環狀酐。適合的環狀酐包括(但不限於)依康酸酐(itaconic anhydride)、馬來酸酐、及其混合物。丙烯酸或甲基丙烯酸之單體是最好的。縮合反應性官能基最好是乙烯不飽合單體之一部分，雖然如果有需要，其也可以是在聚合物形成後再被加入加成聚合物中。

用作本發明A聚合物之加成聚合物，最好是丙烯酸共聚物或苯乙烯/丙烯酸或苯乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，更佳者為苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸共聚物。一般而言，較佳之苯乙烯/丙烯酸加成聚合物包括10至90% w/w之苯乙烯，以及10至90% w/w之丙烯酸。若有需要，苯乙烯可被 α -甲基苯乙烯而取代或與其混合。除非特別說明，在此所用之「%w/w」是總聚合物重量的重量百分比。用作A聚合物之另一較佳加成聚合物是羥基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/羥基丙烯酸酯或苯乙烯/羥基甲基丙烯酸酯共聚物，更佳者為苯乙烯/羥基丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)/丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)共聚物。

可用作本發明聚合組合物中A聚合物的另一加成聚合物是高度分支(hyperbranched)聚合物，如同時審查之美國專利[案號J-2583]，名稱為"Process for Producing Hyperbranched Polymers"，在此併入作為參考。此具有



五、發明說明 (12)

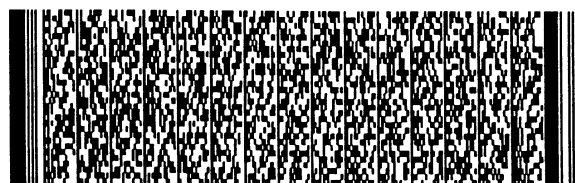
末端乙烯不飽合度的高度分支聚合物，最好是每個高度分支聚合物中有3.5或更多的縮合反應性官能基。

典型上，此加成聚合物是低分子量聚合物， M_n 在約500至約50,000之間，最好是900至3,000之間。如上所述，加成聚合物之縮合反應性官能基必須要為至少3.5或以上，更佳者為約3.5至20之間，再更佳者為3.5至10之間。

加成聚合物之製備對於熟習此技藝人士是已知的，包括氣相聚合、溶液聚合、批式聚合、連續式反應器或反應管聚合、懸浮聚合、和乳化聚合。製備這些加成聚合物之方法敘述於美國專利第4,413,370號、4,529,787號、和4,546,160號中，在此併入作參考。

本發明中所用之聚合組合物之B聚合物具有約2至約3個可與A聚合物之反應性官能基共反應的官能基。雖然任何可與A聚合物之反應性官能基共反應的基團都包括在本發明之範圍內，但B聚合物之較佳官能基包括：羥基、羧基、環氧基、噁唑啉、和胺基。B聚合物可為加成聚合物或縮合聚合物，但最好是縮合聚合物。縮合聚合物可為聚醯胺、聚酯、聚醚、聚胺酯(polyurethane)或類似物。縮合聚合物和加成聚合物一樣，對於熟習此技藝人士都是已知的。例如，聚酯可以過量之二醇及錫觸媒、使用一般的熔合(fusion)方法而製得。聚醯胺可容易地使用熔合方法而製得，不需觸媒。

聚酯或聚醯胺的製備通常需要使用多羧酸。多羧酸的

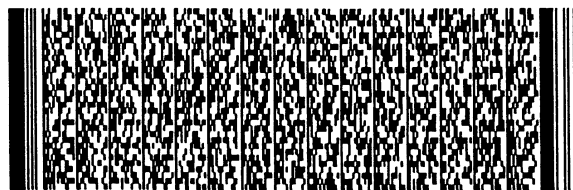


五、發明說明 (13)

具體例子包括(但不限於)肥酸、壬二酸、二苯甲酮四羧酸二酐(benzophenone tetracarboxylic dianhydride)、1,4-環己烷二羧酸酯、chlorendic 酐、二聚體酸、富馬酸、戊二酸、六氫苯二甲酸酐、依康酸、異苯二甲酸、馬來酸或酸酐、苯二甲酸酐、癸二酸、辛二酸、丁二酸、對苯二甲酸、四氫苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、烷鏈丁二酸酐(alkanyl succinic anhydride)、5-鈉代磺基異苯二甲酸、或5-鋰代磺基異苯二甲酸。通常，聚酯二醇可使用下列成份而製得：1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、環己烷二甲醇、二乙二醇、二丙二醇、2,2-二甲基-1,3-戊烷二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇、乙二醇、丙二醇、異戊四醇(pentaerythritol)、三羥甲基乙烷(trimethylol ethane)、三羥甲基丙烷、三(羥基乙基)異三聚氰尿酸[tris(hydroxy ethyl)isocyanurate]、1,6-己二醇、1,5-戊二醇、三乙二醇、四乙二醇、氫化之雙酚A、甘油(glycerin)、2-甲基-1,3-丙二醇、或類似物。

在製備聚醯胺時，聚胺官能基成份可為乙二胺、六甲基二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、異佛耳酮(isophorone)二胺、亞甲基二環己基胺、三甲基六亞甲基二胺、或類似物。

酸起始物是聚合化之脂肪酸，其為單元酸(C18)、二元脂肪酸(C36)和三聚體之混合物，或者為多元脂肪酸(C54或更高)、二羧酸。二羧酸包括脂肪族、環脂肪族、和芳香族二羧酸，例如草酸、戊二酸、丙二酸、肥酸、丁

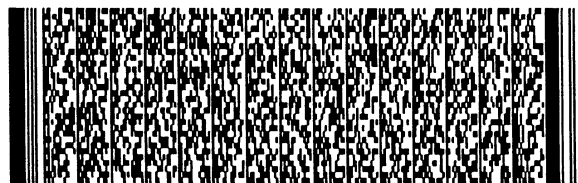


五、發明說明 (14)

二酸、癸二酸、壬二酸、辛二酸、庚二酸、對苯二甲酸、1,4或1,3-環己烷、萘、苯二甲酸、異苯二甲酸、十二烯酸之二羧酸。較佳之二羧酸是具有至少6個碳原子之直鏈脂肪二酸，更佳者為6至約22個碳原子者，例如癸二酸、十二烯酸、和壬二酸之二羧酸。可加入單羧酸以控制分子量。較佳之單羧酸是線性的，並具有2至22個碳原子。更佳者為硬脂酸和油酸。

用於製備聚醯胺所用之二胺可為已知的一個或多個具有2至20碳原子之脂肪族、環脂肪族或芳香族二胺。較佳者為亞烷基二胺，如乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、p-二甲苯二胺、1,6-六亞甲基二胺、環己胺、雙(4-環己胺)甲烷、2,2'-雙(4-環己胺)丙烷、聚二醇二胺、異佛耳酮二胺、m-二甲苯二胺、環己基雙(甲基胺)、聚氧基亞烷基二胺(由Huntsman所售，商品名為Jeffamine)、2-甲基-1,5-戊二胺、1,4-雙-(2-胺基乙基)苯、二聚體二胺、聚醚二胺、甲基五亞甲基二胺、和吡啶。較佳之二胺為碳數2至約20之直鏈脂肪族二胺，特別是乙二胺和六亞甲基二胺，以及環脂肪族二胺，特別是4,4'-亞甲基雙(環己基胺)和吡啶。可加入單胺以控制分子量。較佳之單胺為線性的，碳數2至22。更佳者為硬脂基和油基胺。

縮合聚合物亦可包括單官能基化合物以控制官能基。例如，苯甲酸、p-三級丁基苯甲酸、藜蘆酸(veratric acid)、松脂、月桂酸等單酸，由大豆、亞麻子、tall、

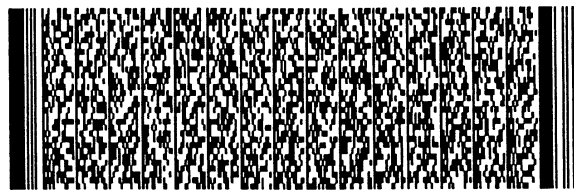
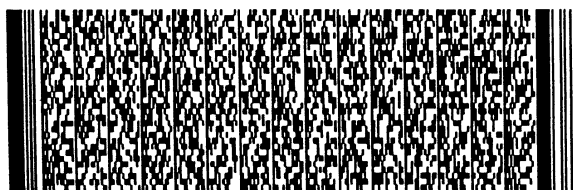


五、發明說明 (15)

和去水蓖麻油(dehydrated castor oils)所製得之脂肪酸可用製備聚酯，而如硬脂胺、牛脂胺和環己胺等單胺，則可用於製備聚醯胺。

較佳的聚醯胺組合物使用耐綸型單體，如己二酸和2-甲基-1,5-戊烷二胺或二聚物酸型單體，使用二聚物酸與異佛耳酮二胺。較佳之聚酯單體包括異苯二甲酸和二羧酸環己基酯，以及一般的二醇，如3-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、和環己烷二羥甲基(cyclohexane dimethylol)。

本發明之聚合組合物可由上述之A和B聚合物在反應溫度進行聚合反應一段時間而得到。最好此反應是逐步成長(step growth)聚合反應，亦即，縮合聚合反應。本發明之另一具體實施例是有關於藉由反應A聚合物和B聚合物而製備聚合組合物的方法，其中A聚合物是加成聚合物，每個聚合物鏈有3.5或更多的反應性官能基(最好是縮合反應性官能基)，B聚合物則是每個聚合物鏈有約2至約3個官能基，而可與A聚合物之反應性官能基共反應。反應的溫度和時間，最好是足夠於使得實質上B聚合物上所有的共反應性官能基都反應，而形成聚合組合物。最好，當B聚合物是二官能基的，則A聚合物和B聚合物之莫耳比是約2:1至2:1.7。當B聚合物是三官能基的，則A聚合物和B聚合物之莫耳比最好是約3:1。當使用二官能基和三官能基之B聚合物混合物時，較佳之摻合比率對於熟習此技藝人士是很容易知道的。



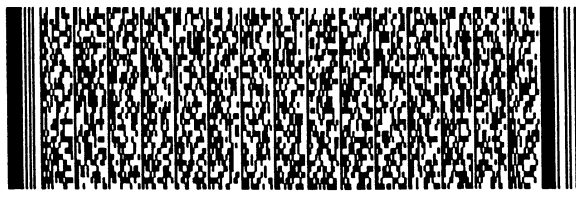
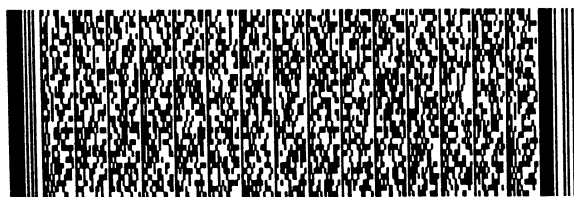
五、發明說明 (16)

反應溫度和時間，依A和B聚合物而定。例如，若A和B之縮合是藉由酯化，則反應溫度可達到 240°C ，而若縮合反應是藉由胺酯(urethane)鍵結之形成，則可使用室溫。製備聚合組合物之方法的反應溫度，通常是在約 -50°C 至約 300°C ，最好是在 150°C 至 240°C 。反應溫度不應該超過A聚合物或B聚合物的分解溫度。一般而言，維持反應溫度達0.5至約6小時。

若有需要，在製備本發明之聚合組合物時，可使用溶劑和觸媒。溶劑和觸媒的使用，對於熟習此技藝人士是已知的。A和B聚合物要彼此相容以提供足夠的混合，這是很重要的。如果聚合物不相容，則可使用溶劑或階段添加聚合物來克服。當不能使用高溫時，熟習此技藝人士所知之溶劑，對於控制黏度及提供適當混合也是有用的。此外，少量溶劑可用於溶解反應產物，例如二甲苯，以將水共沸出(azeotrope off)。

本發明之聚合組合物的分子量通常是寬的。高重量平均分子量(Mw)及z-平均分子量(Mz)是可能的，但數目平均分子量(Mn)通常不高。本發明使用之聚合組合物最好是由低分子量聚合物在實質上沒有凝膠(gel)的情況下製得的高分子量聚合組合物。不是基於理論基礎的，相信反應聚合物之官能基是沒有凝膠的原因。

本發明之聚合組合物可為嵌段共聚物的形式，例如ABA嵌段共聚物。然而，本發明之聚合組合物並不限於嵌段共聚物，也可以是高度分支或複雜的聚合物(不被認為



五、發明說明 (17)

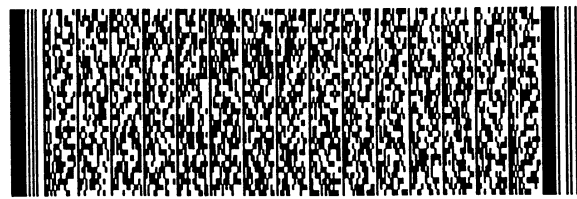
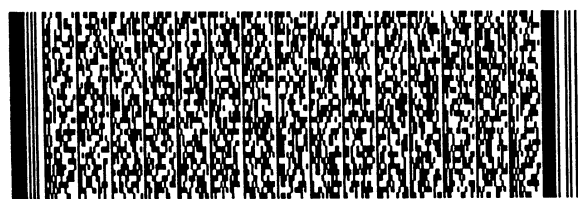
是嵌段聚合物)。

通常，本發明使用之聚合組合物的重量平均分子量為約4,000至約250,000之間，較佳者為約5,000至約50,000之間，係使用聚苯乙烯標準品以凝膠穿透層析法測得。此外，具有酸官能基之較佳的聚合組合物，一般具有約40至200之間的酸價。對於熟習此技藝人士很明顯地，本發明聚合組合物之玻璃轉移溫度(Tg)，可藉由改變A和B聚合物之單體成份而很容易改變。一般而言，平均Tg是 -50°C 至 120°C ，Tg的型式通常可由最終用途而決定。

工業應用度

本發明有關於工業上有用之聚合組合物的製備。本發明之聚合組合物可提供比單獨之A或B聚合物或者A和B聚合物之摻合物還好的性質。本發明之聚合組合物可不使用溶劑(neat)、溶於溶劑中、溶於水中、或者可在有適量殘留官能基(如羧基)的存在下作為乳化聚合物之聚合載體，上述任何一者均可用作塗層之成份，例如套印漆或地板最後塗漆(floor finishes)、色素分散液、油墨、黏著劑或乳化聚合物。

本發明之聚合組合物亦可作為塑膠添加劑。因此，本發明之另一具體實施例有關於將將一相容化量之本發明聚合組合物加入一種或多種塑膠中以其相容化的方法。本發明之聚合組合物亦可應用在藉由將聚合組合物塗在至少一基材之至少一表面上而黏著兩個或多個基材的方法中，而使該表面黏到第二基材之表面上。此聚合組合物亦可用



五、發明說明 (18)

作100%固體樹脂。亦可用作用於乾式影印等之例如粉末塗層組合物、熱熔黏著劑、塑膠黏著劑、固體樹脂油墨等。本發明聚合組合物之其他相關用途對於熟習該項技術者是很明顯的。

本發明之粉末塗層組合物包括至少一上述之聚合組合物，選擇性的一著色劑或色素，以及選擇性的一交聯劑。最好有色素和交聯劑的存在。應用於粉末塗層組合物中之著色劑和交聯劑對於熟習該項技術者是容易得到的。本發明之粉末塗層組合物亦可包括潤溼劑、去泡劑、UV吸收劑、抗氧化劑、及其類似物。

本發明100%固體樹脂油墨包括上述之聚合組合物以及一著色劑或色素。用於本發明100%固體樹脂油墨之著色劑或色素對於熟習該項技術者是習知的。本發明100%固體樹脂油墨亦可用於將此樹脂塗在一基材上，將該樹脂熔化於其上。此油墨之一特別用途包括乾式影印。

藉由以下之實驗細節，可更瞭解本發明。然而，熟習此技藝人士可很容易知道，所討論之方法和結果僅是用作說明之用，並非用來限制本發明。

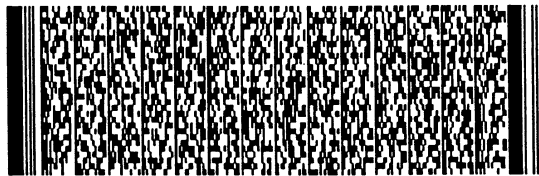
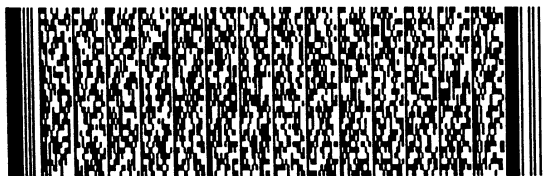
實驗細節

"A" 聚合物

具有羧酸官能基之苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸樹脂的製備

"A" 聚合物(1)

在連續式攪拌槽反應器(CSTR)中，使22%之苯乙烯、



五、發明說明 (19)

45%之 α -甲基苯乙烯、和33%之丙烯酸在20%二甲苯中，加入3 mole百分比之起始劑，於490°F(254°C)下，進行聚合12分鐘。接著，除去溶劑及任何未反應的單體。

所得之苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸樹脂之數目平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、和z平均分子量(Mz)分別為1170、1770、和2590。聚合物之數目平均羧酸官能基(Fn)、重量平均羧酸官能基(Fw)、酸價(固體)、玻璃轉移溫度(Tg)(開始及中點)，則列於表1。

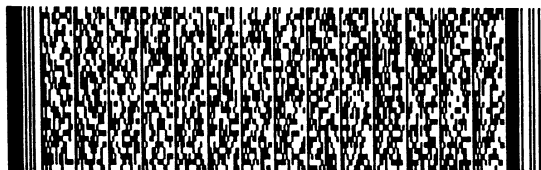
"A" 聚合物(2-4)

苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸樹脂之製備方法與A聚合物1的製法類似。此樹脂之成份和性質，以及A聚合物1的成份和性質皆列於表1。

羥基官能基丙烯酸的製備

"A" 聚合物(5)

將甲基丙烯酸甲酯(27%)、丙烯酸丁酯(15%)和丙烯酸2-羥基乙酯(58%)溶解於20%乙酸丁酯中，在實質上與美國專利第4,546,160號所述者類似的方式、於450°F下聚合15分鐘。接著將反應產物在ethyl diglyme中還原至51%固體。所得之羥基官能基丙烯酸具有1180之數目平均分子量，每個鏈具有5.28之羥基官能基。



五、發明說明 (20)

A 聚合物	% STY/AMA/AA	Mn	Mw	Mz	Fn	Fw	酸價	Tg (起點 / 中點)
1	22/45/33	1060	1607	2360	5.08	7.71	267	75/81
2	22/45/33	1180	1810	2700	5.72	8.78	266	79/85
3	13/55/32	988	1459	2124	4.74		265	77/85
4	22/45/33	1003	1512	2231	4.72	7.12	264	73/83

STY - 苯乙烯
AMS - α -甲基苯乙烯
AA - 丙烯酸

表 1



五、發明說明 (21)

"B" 聚合物

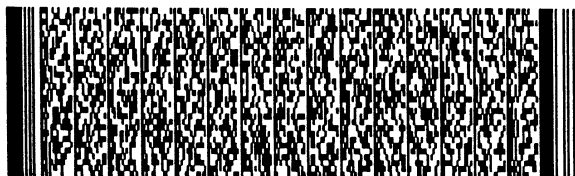
聚酯聚合物之製備

"B" 聚合物(1)

將2-甲基-1,3-丙二醇(43.06份; 21.53磅; 9.77公斤)、異苯二甲酸(47.65份; 23.83磅; 10.81公斤)和Fascat 4100 (由Elf atochem chemical得來之錫觸媒)(0.08份; 0.04磅; 0.20公斤)置於一反應器中, 在氮氣下反應而得到聚酯。加熱到210°C, 同時將管柱之頂部維持於100°C或以下。持續反應, 直到酸價小於5為止, 然後冷卻到150°C, 靜置過夜。第二天將反應物再加熱至150°C, 接著將1,4-環己烷二羧酸酯(24.69份; 12.35磅; 5.60公斤)及Fascat 4100 (0.02份; 0.01磅; 0.005公斤)加入反應物中。然後將反應物加熱至220°C, 同時維持氮毯(nitrogen blanket)。將管柱維持在100°C或以下, 反應持續到酸價達5或以下。所得之聚酯樹脂之數目平均分子量(Mn)為3023, 重量平均分子量(Mw)為6486, z平均分子量(Mz)為10,720。所測得之Tg, 開始時為8°C, 中點時為14°C。

"B" 聚合物(2-6)

聚酯樹脂之製備方法和B聚合物1類似, 但改變聚酯成份和/或成份之莫耳比率。B聚酯(1-6)之成份、莫耳比率、Mn、Mw、Mz和Tg(起點/中點)如以下表2所示。



五、發明說明 (22)

表 2

B 聚合物	組成	莫耳比率	Mn	Mw	Mz	Tg °C (起點 / 中點)
1	MPDIol / 異苯二甲酸 / CHDA	10/6/3	3023	6486	10720	8/14
2	Esterdiol 204 / 異苯二甲酸	4/3	1294	1975	2893	1/6
3	CHDM / 壬二酸	7/6	2695	5756	9556	-48/-42
4	新戊二醇 / 馬來酸酐 / 肥酸	13/3/9	2432	4851	8347	-40/-37
5	Esterdiol 204 / CHDM / 異苯二甲酸	5/3/7	2332	4452	7055	25/31
6	同上 (5%過量乙二醇)	5/3/7	2427	4442	6958	24/29

CHDA - 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid (1,4-環己烷二羧酸)
 CHDM - 1,4-cyclohexane dimethanol (1,4-環己烷二甲醇)
 MPDIol - 2-methyl-1,3-propane diol (2-甲基-1,3-丙二醇), 由 ARCO Chemical, Newton Square, PA. 而得
 Esterdiol 204 - 由 Union Carbide, Danbury, CT. 而得



五、發明說明 (23)

聚醯胺樹脂之製備

"B" 聚合物(7)

將Sylvodym T-18 二聚體酸(C36 二聚體酸，由Arizona Chemical 而得)(77.198 份)、Kemamine P-990D(硬脂基胺，由Witco Chemical 而得)(4.150 份)、和Dow Corning 200(一種矽酮消泡劑)(0.002 份)置於一反應器中，在氮氣下加熱至130℃。接著，將異佛耳酮二胺(16.140 份)和Dytek A (由E. I. DuPont de Nemours 而得)(2-甲基-1,5-戊二胺)(7.340 份)之混合物加入反應混合物中，同時將溫度維持在130℃至135℃。通入氮氣下，將反應混合物慢慢加熱至約220℃，維持於此溫度直到實質上所有理論水都除去。得到胺官能基之聚醯胺。Mn=3160(理論值)；鹼值=31；Tg=6/12℃。

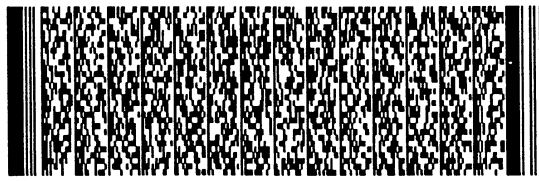
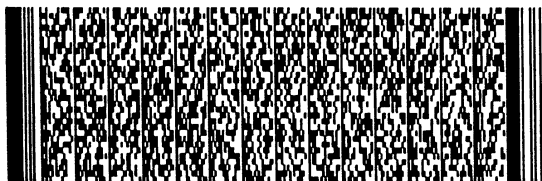
"B" 聚合物(8)

將Sylvodym T-18 二聚體酸(76.598 份)、環己胺(1.500 份)、和Dow Corning 200(0.002 份)置於一反應器中，加熱至130℃。接著，將異佛耳酮二胺(26.700 份)加入反應器中，同時將溫度維持在130℃至135℃。然後將反應混合物慢慢加熱至約220℃，通入氮氣以除去水。維持於反應溫度直到實質上所有水被除去，得到聚醯胺。Mn=3184(理論值)；鹼值=29；Tg=29/38℃。

聚胺酯B 聚合物之製備

"B" 聚合物(9)

將ethyl diglyme (EDG)(600.3g)和2-甲基-1,3-丙二



五、發明說明 (24)

醇(MPD)(146.4g)加入2升之四頸反應瓶中。反應瓶設有攪拌器、N₂入口、熱電偶、及冷凝器、並有捕捉裝置(trap)以收集水。混合物在氮氣下加熱至150℃，以除去任何過量的水或溶劑不純物。約1小時後，使反應冷卻至30℃，除去氮氣。然後將四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMxDI)(454.2g)經由加入漏斗、以約每秒1滴得速率、在3小時內加入反應混合物中，滴加時的反應溫度維持在80℃。回收聚胺酯寡聚物。M_n=2582(理論值)。

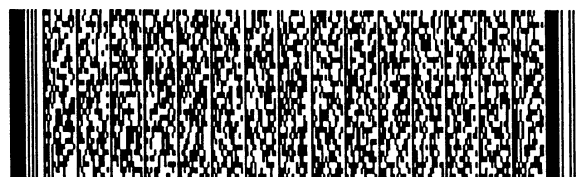
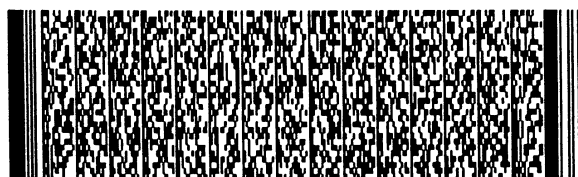
聚合組合物之製備

實施例1

將聚酯樹脂、B聚合物(1)、(963.0g)加入反應瓶中，加熱至150℃。將A聚合物(1)、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸樹脂、(541.7g)於15分鐘內慢慢加入，然後加入二甲苯(45g)。使捕捉裝置中充滿二甲苯，以在反應瓶中維持3%二甲苯，同時將反應混合物加熱至230℃以除去水。反應進行6.5小時。所得聚合組合物之M_w為26,180，M_n為3,444，M_z為109,000，T_g為25/36℃(起點/中點)。

實施例2-11

以苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸樹脂之A聚合物以及聚酯樹脂之B聚合物，以和實施例1類似的方法，製備出各種聚合組合物。這些聚合組合物之成份和各種性質列於以下之表3。



五、發明說明 (25)

實施例	A 聚合物	B 聚合物	莫耳比率 B/A	% B	酸價	Mn	Mw	Mz	Tg °C 起點 /mp
2	3	2	1/2	40	140	1655	4261	9619	40/51
3	1	3	1/2	48	116	2618	16770	62610	5/17
4	1	4	1/2	55	116	2824	95260	864200	-2/8
5	1	5	1.2/2	58	102	2345	8378	20450	47/56
6	1	6	1.2/2	58	93	2723	11550	33320	48/56
7	1	1	1/2	59	102	2715	20440	91990	40/45
8	1	1	1.25/2	65	72	3719	36310	382800	22/27
9	2	1	1.25/2	62	83	3008	23000	102900	31/40
10	2	1	1.4/2	65	72	3845	44700	234800	21/31
11	2	1	1.62/2	69	62	4327	139300	4015000	19/28
12	1	+	1/3	34	148	2318	207000	2327000	3/19

+ Tone 1320 triol - 由 Union Carbide, Danbury, CT. 而得之一種聚己內酮
mp - 中點

表 3



五、發明說明 (26)

實施例13

由A聚合物(5)、羥基官能基之丙烯酸、B聚合物(9)、聚胺酯寡聚物而製備聚合組合物。對於設有氮氣入口、冷凝器、攪拌器、和熱電偶之一升四頸反應瓶，加入263.7g之B聚合物(9)。然後加入6滴之二丁基錫二月桂酸酯(dibutyl tin dilaurate; DBTDL)。將溶液預加熱至70℃，接著慢慢逐滴加入A聚合物(5)。待所有A聚合物(5)加入後，將反應溫度增加至85℃，使反應約4.5小時。所得溶液為深黃色。 $M_n=2646$ ； $M_w=6411$ ； $M_z=17290$ ；OH值=58。

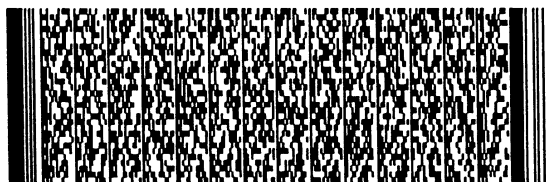
實施例14

由A聚合物(4)(即苯乙烯/丙烯酸樹脂)和B聚合物(8)(聚醯胺樹脂)，來製備聚合組合物。將A聚合物樹脂(38.85份)置於反應器中，然後在氮氣、攪拌下加熱至180℃。接著於180℃下加入B聚合物(8)(61.85份)。然後將混合物加熱至220℃，維持至水份被除去。然後將溫度升高至230℃，收集聚合組合物。 $M_n=2799$ ； $M_w=26990$ ； $M_z=93660$ ； $T_g=42/62$ ℃； $AV=80$ 。

實施例15

聚合組合物之製備方式與實施例14類似，但苯乙烯/丙烯酸樹脂(即A聚合物)是39.03份，而B聚合物是B聚合物(7)。 $M_n=2939$ ； $M_w=24,300$ ； $M_z=87,920$ ； $T_g=30/46$ ℃； $AV=38$ 。

實施例16



五、發明說明 (27)

聚合組合物之製備是由A聚合物(4)以及聚氧化丙烯 (polypropylene oxide)(PPO 425, 由Dow Chemical, Midlord, Michigan 而得)之B聚合物所製得。B聚合物之數目平均分子量(Mn)為639, 官能基為每莫耳2羥基。A聚合物和B聚合物是以2比1之莫耳比率、無溶劑及觸媒存在下而反應的, 溫度為約210°C至238°C。所得聚合組合物之Mn為1688, Mw為5945, Mz為17,120, 酸價(固體)為164, Tg為45/55°C(起點/中點)。

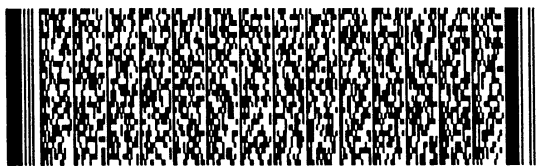
實施例17

聚合組合物是以類似於實施例16之方法而製備, 但B聚合物是聚氧化丙烯(PPO 1000, 由Dow Chemical 而得), 數目平均分子量(Mn)為1256。B聚合物之官能基為每莫耳2羥基, 嵌段共聚物合成溫度之範圍為約215°C至234°C。所得聚合組合物之Mn為1861, Mw為8251, Mz為24510, 酸價(固體)為131, Tg為-2/10°C(起點/中點)。

實施例18

聚合組合物是以類似於實施例16之方法而製備, 但B聚合物是聚氧化丙烯(PPO 4000, 由Dow Chemical 而得), 數目平均分子量(Mn)為3479。B聚合物之官能基為每莫耳2羥基。聚合組合物合成溫度之範圍為約220°C至240°C, 以甲苯作溶劑。所得聚合組合物之Mn為2520, Mw為17,340, Mz為45,190, 酸價(固體)為62.89, Tg為-54/-46°C(起點/中點)。

實施例19



五、發明說明 (28)

聚合組合物是以類似於實施例16之方法而製備，但B聚合物是聚氧化乙烯(poly(ethylene oxide)(PEO 200，由Dow Chemical而得)，數目平均分子量(Mn)為377。B聚合物之官能基為每莫耳2羥基。聚合組合物合成溫度之範圍為約200°C至220°C。所得聚合組合物之Mn為1601，Mw為5219，Mz為15350，酸價(固體)為180.8，Tg為59/67°C(起點/中點)。

實施例20

聚合組合物是以類似於實施例16之方法而製備，但B聚合物是聚氧化乙烯(PEO 600，由Dow Chemical而得)，數目平均分子量(Mn)為882。B聚合物之官能基為每莫耳2羥基。聚合組合物合成溫度之範圍為約200°C至220°C。所得聚合組合物之Mn為1819，Mw為6784，Mz為17,730，酸價(固體)為156.7，Tg為18/27°C(起點/中點)。

實施例21

聚合組合物是以類似於實施例16之方法而製備，但B聚合物是聚(丙烯-β-氧化乙烯)[poly(propylene-β-ethylene oxide)](Pluronic 123，由BASF而得)，數目平均分子量(Mn)為4333。B聚合物之官能基為每莫耳2羥基。聚合組合物合成溫度之範圍為約200°C至230°C。所得聚合組合物之Mn為3074，Mw為23,710，Mz為46,970，酸價(固體)為50.2，Tg為-61/-53°C(起點/中點)。

使用表A所述之A聚合物和表B所述之B聚合物來製備其他聚合組合物。



五、發明說明 (29)

表 A

A 聚合物	組成	官能基	AV*	Mn	Mw	Tg	FN
I	苯乙烯 Acrylic ^a	羧基	277	923	1637	45	4.56
II	苯乙烯 Acrylic ^b	羧基	269	1116	1779	67	5.35
III	STY/AA	羧基	289	1000	1526	65	5.15
IV	STY/AMS/AA	羧基	264	1003	1512	71	4.72
V	MMA/AA	羧基	339	1121	1753	36	6.77
VI	C-14 α -烯烴 MA _n	酸酐基	-	2327	-	-	7.9
VII	STY/MMA/GMA	環氧基	-	2200	-	-	3.8
VIII	Acrylic ^c	羥基	-	1400	-	-	3.5
IX	MMA/BA/HEA	羥基	-	1180	-	-	5.28

^a Joncryl 682 , 由 SC Johnson Polymer, Racine, Wisconsin 而得

^b Morez 300 , 由 Morton International, Chicago, Illinois 而得

^c Joncryl 569 , 由 SC Johnson Polymer 而得

* 酸價, 以聚合固體為基準

STY - 苯乙烯; AA - 丙烯酸; AMS - α -甲基苯乙烯;

MMA - 甲基丙烯酸甲酯; MA_n - 馬來酸酐; GMA - 甲基丙烯酸縮水甘油酯;

BA - 丙烯酸丁酯; HEA - 丙烯酸羥基乙酯



五、發明說明 (30)

表 B

B 聚合物	組成	官能基	Mn	FN
I	線性聚酯 ^a	1° 羥基	1000	2
II	分支聚酯 ^b	1° 羥基	900	3
III	線性聚酯	羧基	1700	2
IV	線性聚胺酯	異氰基	2500	2
V	線性二聚體酸聚醯胺	1° 胺基	4028	2
VI	線性二聚體酸聚醯胺	噁唑啉基	3776	2
VII	線性己二酸耐綸	1° 胺基	1020	2
VIII	線性聚丙二醇 ^c	2° 羥基	425	2
IX	環氧樹脂 ^d	環氧基	600	2
X	聚醚二胺 ^e	1° 胺基	600	2

^a Rucoflex 1015-120[®] , 由 RUCO Polymer Corp, Hicksville, New York 而得

^b Tone 0310[®] , 由 Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut 而得

^c Polyglycol P425[®] , 由 Dow Chemical Co., Midland, Michigan 而得

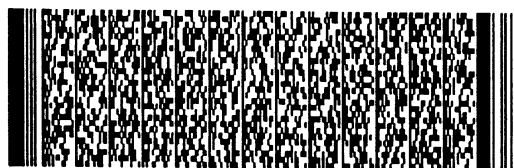
^d EPON 836[®] , 由 Shell Chemical Co., Houston, Texas 而得

^e Jeffamine ED 600[®] , 由 Huntsman Corp., Houston, Texas 而得

實施例 I

以整體熱製程製備聚合組合物

將468g之具有羧基官能基之苯乙烯丙烯酸聚合物(A聚合物I)置於1000ml之四頸瓶中，四頸瓶設有攪拌器、氮氣通入管、和設有Dean Stark trap之冷凝管反應器。將其於150-180°C下加熱以熔化。然後加入140.4g具有一級(1



五、發明說明 (31)

°) 羥基之分支聚酯聚合物(B聚合物II)，以達到莫耳比率3A:1B。然後將溫度升高至220°C，直到8.4g之水被除去。然後將產物倒入淺盤上以冷卻。最終產物敘述於表C。

實施例II-VI

以和實施例I實質上類似的方式製備數種聚合組合物，反應溫度界於220-240°C，使用如表C所示之A和B聚合物。

實施例VII

以溶劑迴流方式製備聚合組合物

將518.3g之具有羧基官能基之甲基丙烯酸甲酯聚合物(A聚合物V)置於1000ml之四頸瓶中，四頸瓶設有攪拌器、氮氣通入管、和設有Dean Stark trap之冷凝管反應器。將其於150-180°C下加熱以融化，開始攪拌。然後加入96.9g具有二級(2°)羥基官能基之線性聚氧化丙烯(B聚合物VIII)以及13.6g之甲基n-戊基酮(methyl n-amyl ketone; MAK)。然後將反應器進行階段加熱，於180°C下加熱1小時，於200°C下加熱1小時，最後於220°C下加熱1小時。然後將產物倒入淺盤上以冷卻。使用水-MAK迴流，除去10.6g之水。

實施例VIII和IX

以和實施例VII實質上類似的方式製備兩種聚合組合物，但MAK以二甲苯取代，使用表C所示之A和B聚合物。

實施例X

以溶劑方式製備聚合組合物



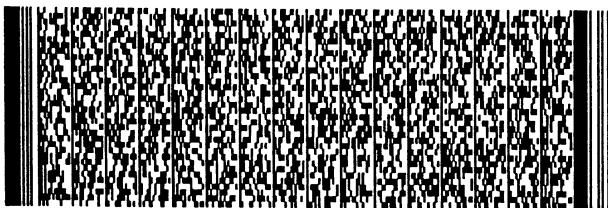
五、發明說明 (32)

將222.2g之50%具有羧基官能基之苯乙烯/丙烯酸聚合物(聚合物III)和50%二乙二醇二乙醚的溶液置於1000ml之四頸瓶中，四頸瓶設有攪拌器、氮氣毯、和冷凝器。攪拌開始後，加入277.8g之50%具有異氰酸根官能基之線性聚胺酯聚合物(B聚合物IV)和50%二乙二醇二乙醚的溶液。混合5分鐘後，加入0.25g之Matacure T12(由Air Products catalyst而得)，溫度升高至65°C，維持4小時。然後將產物倒入瓶上冷卻。

實施例XI-XIV

以和實施例X實質上類似的方式製備數種聚合組合物，溫度界於125°C至190°C之間，使用表C所示之A和B聚合物。

實施例I-XIV中所得聚合組合物之A聚合物和B聚合物的組成和性質，列於表C。



五、發明說明 (33)

表 C

實施例	A 聚合物	B 聚合物	莫耳比率 A:B	Wt. % B	Mn	Mw	Mz	起點 T _g	最終之官能度
I	I	II	3:1	23	1703	9566	36210	18	153 AV
II	I	I	2:1	29	1751	7506	22840	-6	143 AV
III	I	VI	2:1	66	2087	8369	22420	ND	70 AV
IV	I	V	2:1	71	2982	11810	22430	ND	55 AV
V	VIII	III	2:1	38	2609	62120	1,714,000	ND	ND
VI	IV	VII	2:1	34	ND	ND	ND	76	140 AV
VII	V	VIII	2:1	16	1699	5996	18760	26	250 AV
VIII	I	VIII	2:1	18	1292	3194	6696	26	176 AV
IX	II	VIII	2:1	16	1534	4401	11220	38	173 AV
X	III	IV	2:1	56	1385	4228	9618	ND	ND
XI	VII	III	2:1	33	2288	5590	10150	ND	ND
XII	IX	IV	2:1	53	2646	6411	17290	-29	ND
XIII	VI	X	2:1	12	ND	ND	ND	ND	300 AV
XIV	IV	IX	2:1	24	1485	5609	ND	ND	155 AV

ND = 未測得； AV = 酸價

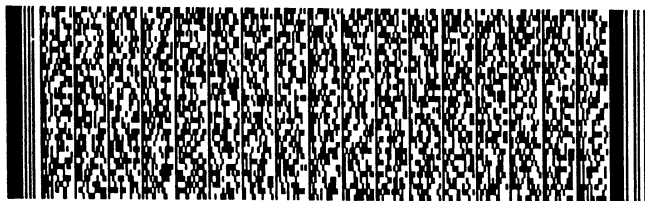


五、發明說明 (34)

粉末塗層

如下所示，當將本發明聚合組合物加入丙烯酸環氧混雜粉末塗層中時，所得之粉末塗層顯現出良好的特性。特別是，由含有PPO(聚氧化丙烯)作為B成份之聚合組合物而製得之粉末塗層是較佳的。本發明之粉末塗層對於降低光澤度顯現出出乎意外的性質，而仍能保持完整的塗佈揉曲性。而一般用來降低光澤度的方法都會犧牲揉曲性。目前在粉末塗層製程中用來降低光澤度的技術，並不能在不損害其他膜性質的情況下，仍能維持揉曲性。本發明聚合組合物則可使光澤度降低，而不致犧牲揉曲性、硬度、腐蝕性、和耐U.V.性。

實施例PC-1至PC-5的配方是將本發明聚合組合物用作丙烯酸/環氧混雜塗佈粉末之改進劑的例子。此外，亦製備出比較例PC-CM-1至PC-CM-5。實施例和比較例之粉末塗層分別列於以下表D1和D2。



五、發明說明 (35)

表 D1

作為粉末塗層之改進劑的聚合組合物					
成分	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5
Polym. Comp. (Ex. 17)	3.20				
Polym. Comp. (Ex. 16)		3.26			
Polym. Comp. (Ex. VII)			3.27	4.62	6.1
SCX-819 ¹	26.98	26.18	26.18	24.06	21.6
Shell 2002 ²	31.32	32.05	32.03	32.81	33.7
Modaflow III ³	1.01	1.01	1.00	1.00	1.0
Benzoin	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3
R-960 ⁴	36.99	37.00	36.98	36.97	37.0
NXJ-60 ⁵	0.20	0.20	0.24	0.24	0.2
總重	100	100	100	100	10
測試					
Golss 60 (deg)	42	42	56	27	2
Gloss 20 (deg)	9	9	18	6	
Impact-D (in-lb)	160	160	160	160	16
Impact-R (in-lb)	40	60	20	20	8
凝膠時間 (secs)	46	43	—	—	



五、發明說明 (36)

表 D2

比較例					
成分	PC-CM-1	PC-CM-2	PC-CM-3	PC-CM-4	PC-CM-5
聚氧化丙烯(Mn 425)	0.50	0.75	0.49	—	
SCX-819 ¹	31.2	31.12	30.72	22.17	26.0
Shell 2002 ²	30.00	29.93	29.53	34.75	32.4
Modaflow III ³	1.00	1.00	0.98	1.00	1.0
Benzoin	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3
R-960 ⁴	36.8	36.70	36.23	36.94	37.0
NXJ-60 ⁵	0.20	0.20	0.20	0.25	0.2
Resin L	—	—	1.55	—	
Joncryl 682 ⁶	—	—	—	4.59	3.0
總重	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0
測試					
Golss 60 (deg)	90	90	71	29	7
Gloss 20 (deg)	63	60	32	6	3
Impact-D (in-lb)	160	160	50	80	16
Impact-R (in-lb)	40	30	<10	<10	4
凝膠時間(secs)	54	53	53	45	4

1 SCX-819-丙烯酸樹脂，由 S.C. Johnson Polymer, Sturtevant, Wisconsin 而得

2 Shell 2002-環氧樹脂，由 Shell Oil Company, Huston, Texas 而得

3 Modaflow III-流動劑，由 Solutia, Inc., St. Louis, Missouri 而得

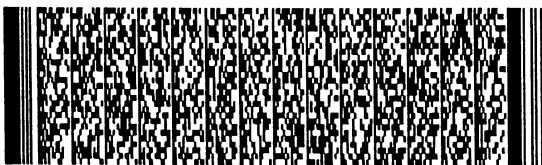
4 R-960-TiO₂ 色素，由 DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware 而得

5 NXJ-60-催化劑，由 Synthron, Morgantown, North Carolina 而得

6 Joncryl 682-丙烯酸樹脂，由 S.C. Johnson Polymer 而得

7 Resin-L-與聚合物 A(1) 類似之一種苯乙烯丙烯酸樹脂

粉末塗層組合物是以下述方式而製備：首先，將所有樹脂在一 Vitamix 摻合器中預研磨以降低顆粒大小。接著，將所有成份在一袋子中一起稱重，以手劇烈搖動以混合。將此預混合之粉末在 Buss PLK-46 擠壓機上擠壓，第 1 區設定為 60 °C，第 2 區設定為 110 °C。將擠出物在冷輥 (chill roll) 中剝成片狀，以木槌打碎。以使 Bantam 壓磨



五、發明說明 (37)

機(0.027 篩，設有液態氮冷卻)研磨片狀物。研磨之後，以140 網目篩來過篩。將粉末在不同膜構造下置於 Bonderite 1000 嵌板(panel)上，於190 °C 下固化20 分鐘。

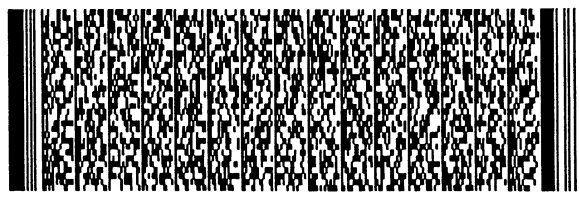
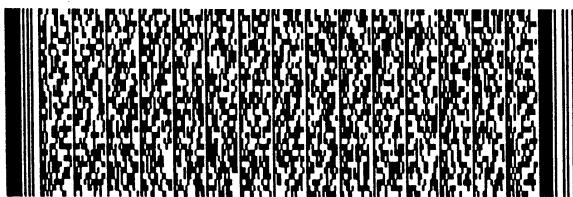
使用Byk Chemie 光澤度計來測量所得塗層之60 ° 和20 ° 光澤度。以熟習此技術者所熟知的直接"D" 和反式"R" 衝擊性技術來測量衝擊性。

在丙烯酸環氧混雜粉末塗層中使用本發明之聚合組合物，發現塗層之光澤度降低，而仍能維持物理性質。結果顯示添加量最好是4% 過量，雖然亦可使用較低量。

僅使用Joncryl 682(一種丙烯酸/ 苯乙烯/ α - 甲基苯乙烯樹脂，由S. C. Johnson Polymer, Sturtevant, Wisconsin 而得)之比較例(PC-CM-4 和PC-CM-5)顯示較低的光澤度，但不能像本發明組合物一樣維持良好的耐衝擊性。

僅使用聚氧化丙烯之實施例(PC-CM-1 和PC-CM-2)，並不會使丙烯酸混雜物之光澤度降低。同時使用分別加入的聚氧化丙烯和苯乙烯丙烯酸樹脂(樹脂L)之實施例(PC-CM-3)顯示出光澤度有略微降低，以及耐衝擊性減少。結果顯示本發明聚合組合物可用於降低丙烯環氧混雜粉末塗層之光澤度，特別是含有高酸價聚合組合物的組合物。

本發明之聚合組合物亦可用作製備粉末塗層組合物時之單獨黏著劑(stand-alone binder)。實施例PC-6 至PC-9 敘述於表E。



五、發明說明 (38)

表 E

粉末塗層內之聚合組合物				
成分	PC-6	PC-7	PC-8	PC-9
Polym. Comp. A	28.94			
Polym. Comp. B		27.74		
Polym. Comp. C			31.51	31.4
Shell 2002 ²	32.56	33.77	29.97	29.9
Modaflow III ³	1.01	1.01	1.00	1.0
Benzoin	0.30	0.30	0.30	0.3
R-960 ⁴	0.20	0.20	26.97	36.9
NXJ-60 ⁵	36.99	36.98	0.25	0.3
總重	100.00	100.00	100.00	100.0
測試				
Golss 60 (deg)	95	93	97	9
Gloss 20 (deg)	75	71	78	7
Impact-D (in-lb)	60	160	20	2
Impact-R (in-lb)	<10	<10	<10	<1
凝膠時間 (secs)	60	51	68	4

Polym. Comp. A. - A 聚合物 Ex. 1 和 Esterdiol 204/CHDM/IPA 之 B 聚合物，莫耳比率為 5/3/7 (42% 丙烯酸)

Polym. Comp. B - A 聚合物 Ex. 1 和 MPD/IPA/CHDA 之 B 聚合物，莫耳比率為 10/6/3 (47% 丙烯酸)

Polym. Comp. C - A 聚合物 1 和 NPG/IPA/肥酸之 B 聚合物，莫耳比率為 12/8/3 (39% 丙烯酸)

CHDM - 環己烷二甲醇；IPA - 異苯二甲酸；CHDA - 環己烷二羧酸；NPG - 新戊二醇；MPD - 2-甲基-1,3-丙二醇；Esterdiol 204 為一種乙二醇，由 Union Carbide, Danbury, Connecticut 所得

1 SCX-819 由 S.C. Johnson Polymer, Sturtevant, Wisconsin 所得之丙烯酸樹脂

2 Shell 2002-由 Shell Oil Company, Houston, Texas 所得之環氧樹脂

3 Modaflow III-由 Solutia, Inc., St. Louis, Missouri 所得流動劑

4 R-960-TiO₂ 由 DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware 所得之色素

5 NXJ-60 由 Synthron, Morgantown, North Carolina 所得之觸媒



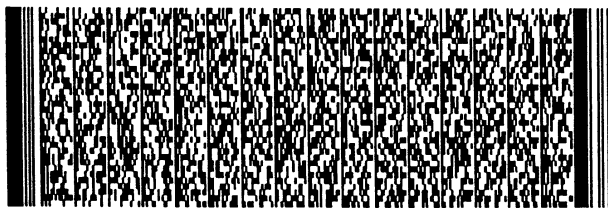
五、發明說明 (39)

結果顯示，本發明之聚合組合物可在環氧混雜粉末塗層組合物中作為單獨黏著劑。一般預期，當聚合組合物中有高量丙烯酸A聚合物摻合時，會導致非常低的光澤度及非常差的衝擊性，然而，聚合組合物中有40%之丙烯酸A聚合物時，結果仍令人吃驚。

黏著劑

如上所述，本發明100%固體樹脂聚合組合物可用作熱熔黏著劑。將本發明100%固體樹脂黏著劑組合物塗佈在18點起泡板(blister board)之塗黏土側上。塗層之測試結果顯示，當將黏著劑拉起時，100%纖維裂開(100% fiber tear)。比較聚酯是易碎的，當將黏著劑拉起時，時常會碎掉。

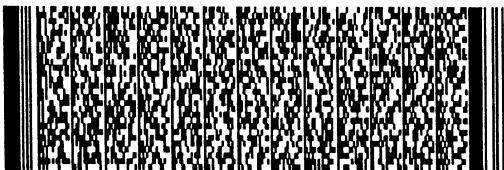
本發明之其他變化和修改，對於熟習此項技藝者是明顯的。本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚合組合物，其製備方法及用途)

本發明揭露一種實質上非凝膠的聚合組合物，包括A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物之每一聚合物鏈具有約2至3個官能基，以和A聚合物之該反應性官能基共反應。亦揭露一種製備此聚合組合物、粉末塗層、和由此聚合組合物所製得之100%固體油墨樹脂的方法，以及一種使用此聚合組合物來降低粉末塗層之光澤度的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種實質上非凝膠的聚合組合物，包括A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物則具有實質上可全部與上述A聚合物之反應性官能基共反應之共反應性官能基，其中A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1至2:1.7。

2. 如申請專利範圍第1項所述之聚合組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有2個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為2:1至2:1.7。

3. 如申請專利範圍第1項所述之聚合組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有3個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1。

4. 如申請專利範圍第2或第3項之任一項所述之聚合組合物，其中該A聚合物之反應性官能基為一縮合反應性官能基，擇自由羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、胺基、及其混合物所組成之族群中。

5. 如申請專利範圍第2或第3項之任一項所述之聚合組合物，其中該B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、聚有機矽氧烷、和聚醚所組成之族群中。

6. 如申請專利範圍第5項所述之聚合組合物，其中該B聚合物之該共反應性官能基為羥基、羧基、環氧基、噁唑啉基、酯基、胺基、異氰酸基、或其混合物。

7. 如申請專利範圍第6項所述之聚合組合物，其中該A



六、申請專利範圍

聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。

8. 如申請專利範圍第7項所述之聚合組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基-苯乙烯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

9. 如申請專利範圍第6項所述之聚合組合物，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。

10. 如申請專利範圍第9項所述之聚合組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

11. 一種製備一實質上非凝膠的聚合組合物之方法，該方法包括在一溫度下使A聚合物和B聚合物反應一段足夠時間以形成該實質上非凝膠的聚合組合物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物則具有實質上可全部與上述A聚合物之反應性官能基共反應之共反應性官能基，其中A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1至2:1.7。

12. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有2個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為2:1至2:1.7。

13. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有3個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1。

14. 如申請專利範圍第12或13項之任一項所述之方法，其中該溫度在 -50°C 至 300°C 之間。

15. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該A聚合



六、申請專利範圍

物之反應性官能基為一縮合反應性官能基，擇自由羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、胺基、及其混合物所組成之族群中。

16. 如申請專利範圍第15項所述之方法，其中該B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、矽酮、和聚醚所組成之族群中。

17. 如申請專利範圍第16項所述之方法，其中該B聚合物之該共反應性官能基為羥基、羧基、環氧基、噁唑啉基、酯基、胺基、異氰酸基、或其混合物。

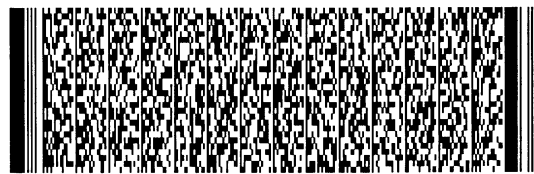
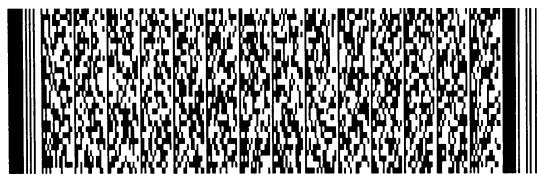
18. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。

19. 如申請專利範圍第18項所述之方法，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基-苯乙烯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

20. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。

21. 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該A聚合物為苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

22. 一種粉末塗層組合物，包括：(i)一實質上非凝膠的聚合組合物，其為A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物則具有實質上可全部與上述A聚合物之反應性官能基共反應之共反應性官能基，其中A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1至2:1.7；(ii)選擇性的一交聯



六、申請專利範圍

劑；(iii)選擇性的一著色劑；以及(iv)選擇性的一環氧樹脂。

23. 如申請專利範圍第22項所述之粉末塗層組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有2個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為2:1至2:1.7。

24. 如申請專利範圍第22項所述之粉末塗層組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有3個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1。

25. 如申請專利範圍第23或第24項之任一項所述之粉末塗層組合物，其中該A聚合物之反應性官能基為一縮合反應性官能基，擇自由羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、胺基、及其混合物所組成之族群中。

26. 如申請專利範圍第23或第24項之任一項所述之粉末塗層組合物，其中該B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、聚有機矽氧烷、和聚醚所組成之族群中。

27. 如申請專利範圍第26項所述之粉末塗層組合物，其中該B聚合物之該共反應性官能基為羥基、羧基、環氧基、噁唑啉基、酯基、胺基、異氰酸基、或其混合物。

28. 如申請專利範圍第27項所述之粉末塗層組合物，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。

29. 如申請專利範圍第28項所述之粉末塗層組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基-苯乙烯聚合



六、申請專利範圍

物，其 M_n 在500至50,000的範圍內。

30. 如申請專利範圍第27項所述之粉末塗層組合物，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。

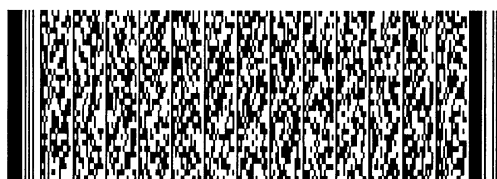
31. 如申請專利範圍第30項所述之粉末塗層組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物，其 M_n 在500至50,000的範圍內。

32. 一種100%固體樹脂油墨組合物，包括：(i) 一實質上非凝膠的聚合組合物，包括A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能基的一加成聚合物，B聚合物則具有實質上可全部與上述A聚合物之反應性官能基共反應之共反應性官能基，其中A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1至2:1.7；以及(ii) 一著色劑。

33. 如申請專利範圍第32項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有2個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為2:1至2:1.7。

34. 如申請專利範圍第32項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有3個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1。

35. 如申請專利範圍第33或第34項之任一項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該A聚合物之反應性官能基為一縮合反應性官能基，擇自由羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、胺基、及其混合物所組成之族群中。



六、申請專利範圍

36. 如申請專利範圍第33或第34項之任一項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、聚有機矽氧烷、和聚醚所組成之族群中。

37. 如申請專利範圍第36項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該B聚合物之該共反應性官能基為羥基、羧基、環氧基、噁唑啉基、酯基、胺基、異氰酸基、或其混合物。

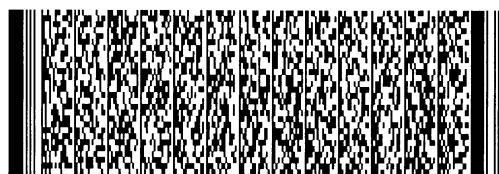
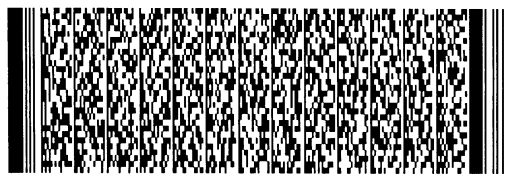
38. 如申請專利範圍第37項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。

39. 如申請專利範圍第38項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基-苯乙烯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

40. 如申請專利範圍第37項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。

41. 如申請專利範圍第40項所述之100%固體樹脂油墨組合物，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

42. 一種製備一降低光澤度之丙烯酸環氧混雜粉末塗層的方法，包括混合(i)一聚合組合物，其包括一實質上非凝膠的聚合組合物，包括A聚合物和B聚合物的反應產物，A聚合物是每一聚合物鏈具有3.5或更多之反應性官能



六、申請專利範圍

基的一加成聚合物，B聚合物則具有實質上可全部與上述A聚合物之反應性官能基共反應之共反應性官能基，其中A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1至2:1.7；(ii)一環氧樹脂；以及(iii)一丙烯酸樹脂。

43. 如申請專利範圍第42項所述之方法，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有2個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為2:1至2:1.7。

44. 如申請專利範圍第42項所述之方法，其中B聚合物之每一聚合物鏈具有3個官能基，且A聚合物和B聚合物之莫耳比為3:1。

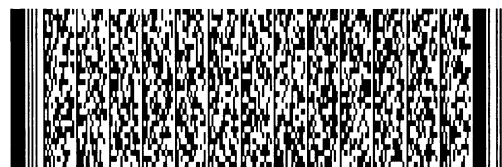
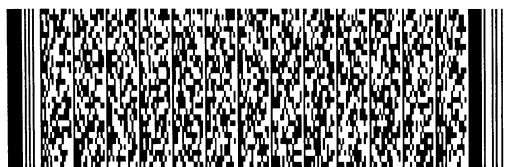
45. 如申請專利範圍第43或第44項之任一項所述之方法，其中該A聚合物之反應性官能基為一縮合反應性官能基，擇自由羧基、羥基、環氧基、異氰酸基、羧基酸酐基、磺基、酯化之氧基羰基、胺基、及其混合物所組成之族群中。

46. 如申請專利範圍第43或第44項之任一項所述之方法，其中該B聚合物為一縮合聚合物，擇自由聚醯胺、聚酯、環氧化合物、聚胺酯、聚有機矽氧烷、和聚醚所組成之族群中。

47. 如申請專利範圍第46項所述之方法，其中該B聚合物之該共反應性官能基為羥基、羧基、環氧基、噁唑啉基、酯基、胺基、異氰酸基、或其混合物。

48. 如申請專利範圍第47項所述之方法，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羧基官能基。

49. 如申請專利範圍第48項所述之方法，其中該A聚合



六、申請專利範圍

物為一苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基-苯乙烯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

50. 如申請專利範圍第47項所述之方法，其中該A聚合物之每一聚合物鏈具有3.5或更多的羥基官能基。

51. 如申請專利範圍第50項所述之方法，其中該A聚合物為一苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯聚合物，其Mn在500至50,000的範圍內。

