



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213457 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100121770

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : **C09D163/00 (2006.01)**

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/23 美國

61/357,644

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；梵加斯 法比歐 阿賈瑞 VARGAS, FABIO AGUIRRE (CO)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

粉末塗料組成物

POWDER COATINGS COMPOSITIONS

(57)摘要

一種固體環氧樹脂粉末塗料組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴樹脂作為一種組份；且其中該固體環氧樹脂粉末塗料組成物可藉由將各種其他組份與二氧化二乙烯基芳烴樹脂摻合或反應而形成。舉例而言，其他組份可包括其他環氧樹脂；酚系樹脂；或單體異氰酸酯及/或聚合異氰酸酯。該粉末塗料組成物或調配物宜例如在基板上提供熔結環氧樹脂塗層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213457 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100121770

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : **C09D163/00 (2006.01)**

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/23 美國

61/357,644

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；梵加斯 法比歐 阿賈瑞 VARGAS, FABIO AGUIRRE (CO)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

粉末塗料組成物

POWDER COATINGS COMPOSITIONS

(57)摘要

一種固體環氧樹脂粉末塗料組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴樹脂作為一種組份；且其中該固體環氧樹脂粉末塗料組成物可藉由將各種其他組份與二氧化二乙烯基芳烴樹脂摻合或反應而形成。舉例而言，其他組份可包括其他環氧樹脂；酚系樹脂；或單體異氰酸酯及/或聚合異氰酸酯。該粉末塗料組成物或調配物宜例如在基板上提供熔結環氧樹脂塗層。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於衍生自二氧化二乙烯基芳烴之固體可固化環氧樹脂粉末塗料組成物，尤其是衍生自二氧化二乙烯基苯之固體可固化環氧樹脂粉末塗料組成物。

【先前技術】

先前技術中已知固體粉末塗料調配物。舉例而言，美國專利第 2,456,408 號描述自環氧樹脂及二酚製備之固體環氧樹脂(SERs)；且 Reinking, J. Poly. Sci. 1963, 7, 2135-2153 描述自環氧樹脂及二酚製備之聚(羥基-醚)(PHEs)。已知組成物若為「固體(solid)」粉末組成物，則該組成物之玻璃轉移溫度(T_g)必須大於約 30°C。

在塗料工業中宜開發基於 SER 及酚系環氧樹脂(PERs)的粉末塗料調配物、粉末塗佈方法及經粉末塗佈之物品，其(i)使塗料之 T_g 提高同時維持調配加工性能；及/或(ii)維持塗料之 T_g 同時改良調配加工性能，而不影響塗料之其他關鍵性質，諸如黏著性及可撓性。

【發明內容】

本發明係關於一種基於二氧化二乙烯基芳烴化合物(諸如二氧化二乙烯基苯(DVBDO))之可固化粉末塗料組成物。舉例而言，該組成物包含固體可固化粉末塗料調配物，其包括(i)至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂；及(ii)至少一種固化組份。

在一具體實例中，組成物為固體可固化粉末塗料調配

物，其包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂。

在另一具體實例中，組成物為固體可固化粉末塗料調配物，其包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含 (i) 固體環氧樹脂與二氧化二乙烯基芳烴化合物之摻合物；或 (ii) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及單體異氰酸酯或聚合異氰酸酯製備之環氧丙酮樹脂；或 (iii) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及二酚製備之酚系硬化劑。

在又一具體實例中，組成物為固體可固化粉末塗料調配物，其包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含固體環氧樹脂與二氧化二乙烯基芳烴化合物之摻合物。

在又一具體實例中，組成物為固體可固化粉末塗料調配物，其包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含自二氧化二乙烯基芳烴化合物及單體異氰酸酯或聚合異氰酸酯製備之環氧丙酮樹脂。

在又一具體實例中，組成物為固體可固化粉末塗料調配物，其包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含自二氧化二乙烯基芳烴化合物及二酚製備之酚系硬化劑。

宜使用上述固體可固化粉末塗料調配物例如在基板上提供熔結環氧樹脂 (fusion-bonded epoxy, FBE) 塗層。

【實施方式】

本發明之固體可固化粉末塗料組成物或調配物一般包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂。本文中「二氧化二乙烯基芳烴樹脂」意謂含有 (i) 二氧化二乙烯基芳烴化合物或 (ii) 衍生自二氧化二乙烯基芳烴化合物之反應產物作為一種組份的混合物。舉例而言，二氧化二乙烯基芳烴樹脂可包含 (但不限於)：(1) 固體環氧樹脂與二氧化二乙烯基芳烴化合物之混合物；(2) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及單體異氰酸酯及/或聚合異氰酸酯製備之固體環氧丙酮樹脂；(3) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物製備之固體環氧樹脂；或 (4) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及二酚製備之酚系樹脂。

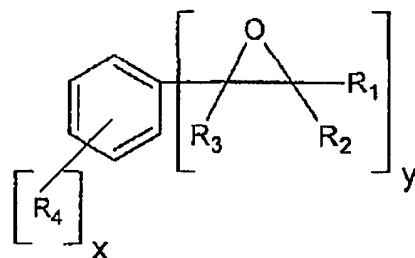
在本發明之固體可固化粉末塗料組成物中，構成塗料組成物之個別組份可為固體或液體，然而，該等組份之混合物使得本發明之最終粉末塗料組成物為如本文所定義之「固體」。

在本發明之一廣泛具體實例中，固體可固化粉末塗料調配物包括上述二氧化二乙烯基芳烴樹脂作為一種組份。本發明中使用之二氧化二乙烯基芳烴樹脂調適於形成固體粉末塗料。在一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴樹脂可為環氧官能性樹脂、酚系官能性樹脂或其混合物。在另一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴樹脂可為環氧官能性樹脂；或在又一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴樹脂可為酚系官能性樹脂。

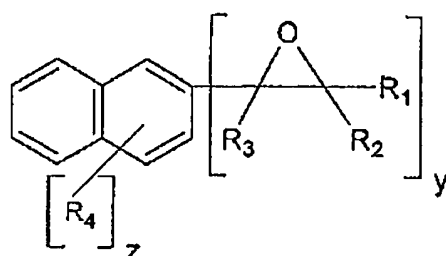
適用於形成本發明之二氧化二乙烯基芳烴樹脂的二氧

化二乙烯基芳烴化合物可包含例如在任何環位置上帶有一個、兩個或兩個以上乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核。舉例而言，二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分可由苯、經取代之苯、(經取代之)並有環之苯或同系鍵結之(經取代之)苯或其混合物組成。二氧化二乙烯基芳烴之二乙烯基苯部分可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由耐 H_2O_2 之基團組成，包括飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基或 $RO-$ (其中 R 可為飽和烷基或芳基)。並有環之苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結之(經取代之)苯可由聯苯、二苯醚及其類似物組成。

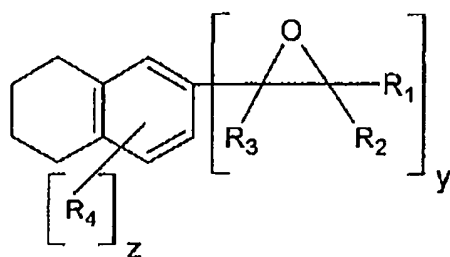
用於製備本發明組成物之二氧化二乙烯基芳烴化合物通常可由如下通用化學結構 I 至 IV 說明：



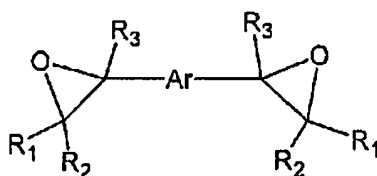
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

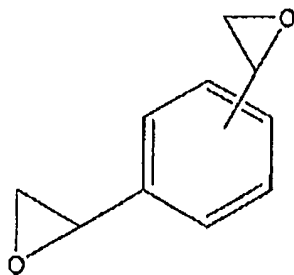
在本發明之二氧化二乙烯基芳烴共聚單體的上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 個別地可為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 之基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基或 RO 基團，其中 R 可為烷基、芳基或芳烷基； x 可為 0 至 4 之整數； y 可為大於或等於 2 之整數； $x+y$ 可為小於或等於 6 之整數； z 可為 0 至 6 之整數；且 $z+y$ 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為芳烴片段，包括例如 1,3-伸苯基。此外， R_4 可為反應性基團，包括環氧基、異氰酸酯基或任何反應性基團，且 z 視取代模式而定可為 0 至 6 之整數。

在一具體實例中，本發明中所用之二氧化二乙烯基芳烴可例如藉由 Marks 等人在 2008 年 12 月 30 日申請之美國臨時專利申請案第 61/141457 號中所述之方法產生，該案以引用的方式併入本文中。適用於本發明之二氧化二乙烯基

芳烴組成物亦揭示於例如美國專利第 2,924,580 號中，該案以引用的方式併入本文中。

在另一具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴可包含例如二氧化二乙烯基苯、二氧化二乙烯基萘、二氧化二乙烯基聯苯、二氧化二乙烯基二苯醚及其混合物。

在本發明之一較佳具體實例中，環氧樹脂調配物中所用之二氧化二乙烯基芳烴化合物可例如為二氧化二乙烯基苯 (DVBDO)。最佳地，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴化合物包括例如由以下結構 V 化學式所說明的 DVBDO：

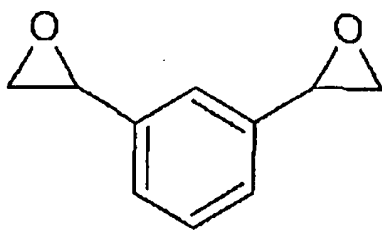


結構 V

上述 DVBDO 化合物之化學式可如下： $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBDO 之分子量為約 162.2；且 DVBDO 之元素分析約為：C: 74.06；H: 6.21；及 O: 19.73，其中環氧當量為約 81 g/mol。

二氧化二乙烯基芳烴，尤其衍生自二乙烯基苯之彼等二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBDO）為相較於習知環氧樹脂而言黏度相對較低但剛性及交聯密度較高的一類二環氧化物。

以下結構 VI 說明適用於本發明之 DVBDO 之較佳化學結構的一具體實例：



結構 VI

以下結構 VII 說明適用於本發明之 DVBD0 之較佳化學結構之另一具體實例：



結構 VII

當藉由此項技術中已知之方法製備 DVBD0 時，有可能獲得三種可能異構體中的一種：鄰位、間位及對位異構體。因此，本發明包括個別的或呈混合物形式的由任一上述結構說明之 DVBD0。上述結構 VI 及 VII 分別顯示 DVBD0 之間位（1,3-DVBD0）異構體及對位異構體。鄰位異構體極少；且通常 DVBD0 大多以間位異構體（結構 VI）：對位異構體（結構 VII）在約 9:1 至約 1:9 範圍內之比率製得。本發明較佳在一具體實例中包括比率範圍為約 6:1 至約 1:6 之結構 VI:結構 VII，且在其他具體實例中，結構 VI:結構 VII 之比率可為約 4:1 至約 1:4 或約 2:1 至約 1:2。

在本發明之另一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴可

含有一定量（諸如小於約 20 wt%）之經取代之芳烴。經取代之芳烴之量及結構視自二乙烯基芳烴前驅體製備二氧化二乙烯基芳烴所用之方法而定。舉例而言，藉由二乙基苯（DEB）之脫氫反應所製備之二乙烯基苯可含有一定量之乙基乙烯基苯（EVB）及 DEB。EVB 一旦與過氧化氫反應，即產生一氧化乙基乙烯基苯，而 DEB 保持不變。此等化合物之存在可使二氧化二乙烯基芳烴之環氧當量（如由 ASTM D-1652 所量測）增加至大於純化合物之環氧當量之值，但可在環氧樹脂部分為 0 至 99% 之含量下使用。

在一具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴包含例如 DVBD0，即一種低黏度液體環氧樹脂。用於本發明方法中之二氧化二乙烯基芳烴在 25°C 下之黏度一般在約 0.001 Pa s 至約 0.1 Pa s、較佳在約 0.01 Pa s 至約 0.05 Pa s，且更佳在約 0.01 Pa s 至約 0.025 Pa s 之範圍內。

本發明之二氧化二乙烯基芳烴之熱穩定性足以允許該二氧化二乙烯基芳烴在中等溫度（例如約 100°C 至約 200°C 之溫度）下調配或加工達至數小時（例如至少約 2 小時），而不會發生低聚合反應或同元聚合反應。在調配或加工期間低聚合反應或同元聚合反應會因黏度或膠凝（交聯）實質上增加（例如大於 50 倍）而明顯。本發明之二氧化二乙烯基芳烴具有足夠之熱穩定性以使得二氧化二乙烯基芳烴在上述中等溫度下調配或加工期間黏度或膠凝不會有實質性增加。

適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴的另一適宜性質

為其剛性。二氧化二乙烯基芳烴之剛性性質使用 Bicerano 在 *Prediction of Polymer Properties*, Dekker, New York, 1993 中所述之方法根據不包括側鏈之二氧化物的旋轉自由度計算值來量測。本發明中所用之二氧化二乙烯基芳烴之剛性一般可在約 6 至約 10、較佳約 6 至約 9、且更佳約 6 至約 8 旋轉自由度的範圍內。

二氧化二乙烯基苯本發明之粉末塗料調配物中之濃度將視調配中所使用之其他調配成份而定，且將視其他調配成份之濃度而定。一般而言，本發明中作為調配物之組份 (a) 使用之氧化二乙烯基芳烴之濃度一般以總組成物之重量計，在一具體實例中可為約 0.5 重量% (wt%) 至約 99 wt%；在另一具體實例中為約 1 wt% 至約 98 wt%；在又一具體實例中為約 2 wt% 至約 95 wt%；且在又一具體實例中為約 5 wt% 至約 90 wt%。

在另一具體實例中，本發明之環氧樹脂粉末塗料組成物包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴化合物；與 (b) 至少一種固體環氧樹脂的摻合物。作為此具體實例之組份 (a) 的二氧化二乙烯基芳烴化合物與上文所述之二氧化二乙烯基芳烴化合物相同。一般而言，本發明中用來形成摻合物之二氧化二乙烯基芳烴化合物之量可在約 0.1 wt% 至約 50 wt% 之範圍內；且一般而言，用於製備本發明之摻合物之固體環氧樹脂之量可在約 99.9 wt% 至約 50 wt% 之範圍內。

作為構成本發明粉末塗料組成物之二氧化二乙烯基芳烴樹脂摻合物之組份 (b) 的固體環氧樹脂可包括例如熟習此項技術者已知之固體環氧樹脂。「固體環氧樹脂 (solid epoxy resin)」或「SER」在本文中定義為一般具有大於約 30°C 之 Tg 的環氧官能性樹脂。一般而言，適用於本發明之 SER 為例如藉由用諸如二酚之二官能化合物、單體異氰酸酯及 / 或聚合異氰酸酯來提高較低分子量液體環氧樹脂 (LER) 的分子量而製造之較高分子量 (MW) 高級環氧樹脂。

舉例而言，適用於本發明之 LER 樹脂包括多種環氧化合物。典型地，環氧化合物為環氧樹脂，其亦稱為聚環氧化物。本文中適用之聚環氧化物可為單體（例如雙酚 A 之二縮水甘油醚、酚醛清漆基環氧樹脂及參-環氧樹脂）、較高分子量之高級樹脂（例如用雙酚 A 提高分子量之雙酚 A 之二縮水甘油醚）或聚合不飽和單環氧化物（例如丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚等）、同元聚合物或共聚物。最理想地，環氧化合物平均每分子含有至少一個側位或末端 1,2-環氧基（亦即鄰位環氧基）。

適用聚環氧化物之實例包括多元醇及多元酚之聚縮水甘油醚；聚縮水甘油胺；聚縮水甘油醯胺；聚縮水甘油醯亞胺；聚縮水甘油乙內醯脲；聚縮水甘油硫醚；環氧化脂肪酸或乾性油、環氧化聚烯烴、環氧化二不飽和酸酯；環氧化不飽和聚酯；及其混合物。聚環氧化物亦可藉由使二縮水甘油醚與異氰酸酯反應以便獲得含有脲唑烷酮結構之

經環氧基封端的寡聚物(例如雙酚 A 之二縮水甘油醚與 MDI 的反應產物)來製造。

自多元酚製備之許多聚環氧化物包括彼等例如美國專利第 4,431,782 號中所揭示者。聚環氧化物可自一元酚、二元酚及三元酚製備，且其可包括酚醛清漆樹脂。聚環氧化物可包括環氧化環烯；以及聚合聚環氧化物，其為丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚之聚合物及共聚物。合適之聚環氧化物揭示於美國專利第 3,804,735 號；第 3,892,819 號；第 3,948,698 號；第 4,014,771 號及第 4,119,609 號；以及 Lee 及 Neville, Handbook of Epoxy Resins, 第 2 章, McGraw Hill, N. Y. (1967) 中。

舉例而言，適用作 LER 之聚環氧化物為具有 150 至 300 之環氧當量 (EEW)；較佳 170 至 200 之 EEW 的多元醇或多元酚之縮水甘油基聚醚；而 SER 具有一般大於約 300 之 EEW。此等 LER 通常藉由使至少 2 莫耳表鹵醇或甘油二鹵醇與 1 莫耳多元醇或多元酚及與該鹵醇合併的足量苛性鹼反應來製備。產物特性在於存在一個以上環氧基，亦即 1,2-環氧基當量大於 1。

除了在此具體實例中使用的 SER 之外，本發明中亦可使用其他環氧樹脂作為可選添加劑，諸如上文所述之 LER 或諸如衍生自環脂族二烯之環氧化物的其他聚環氧化物。可以加熱、陽離子或光引發(例如紫外線引發之固化)方式來固化此等聚環氧化物。Dow 化學公司 (The Dow Chemical Company) 製造及銷售數種環脂族環氧化物，諸如

甲酸 3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己酯；1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷；己二酸雙(7-呋雙環[4.1.0]庚-3-基甲酯；3,4-環氧基環己烷甲酸甲酯；及其混合物。

可在本發明中用作可選添加劑的其他環氧樹脂描述於 Maurice Marks 在 2009 年 12 月 9 日申請之題為「Epoxy Resins Compositions」的美國專利申請案第 61/267947 號中；該案以引用方式併入本文中。

與本發明之二氧化二乙烯基芳烴化合物摻合之固體環氧樹脂宜提供熔融黏度及軟化點比未經改質之環氧樹脂低的經改質之環氧樹脂。此外，來自經改質之環氧樹脂之固化材料的 Tg 高於來自未經改質之環氧樹脂之固化材料的 Tg。

在本發明之此具體實例中，粉末塗料組成物包括二氧化二乙烯基芳烴化合物與固體環氧樹脂之摻合物，諸如當 SER 與 DVBD0 摻合時，所得摻合物之熔融黏度顯著降低(如由 ASTM D-445 所量測)，因此改良所得粉末塗料調配物之流動(如由 ASTM D4242-07 所量測)。

在又一具體實例中，本發明之環氧樹脂粉末塗料組成物包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含藉由使 (i) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴化合物與 (ii) 至少一種單體異氰酸酯及/或聚合異氰酸酯反應而製備的環氧基封端之呋唑烷酮樹脂 (ETOR)。在此具體實例中，生成的反應產物為 ETOR，其適用於製備具有有益性質之平衡的可固化粉末塗料組成物。舉例而言，

基於本發明之 ETOR 的粉末塗料相較於自己知 SER、PER 及 PHE 製備之粉末塗料具有 (1) 較高 Tg 及類似可撓性 (如由 CSA Z245.20-06 所量測); 或 (2) 類似 Tg 及較最高可撓性 (如由 CSA Z245.20-06 所量測)。

作為適用於形成上述具體實例之 ETOR 之組份 (i) 的二氧化二乙烯基芳烴化合物與上述組份 (a) 相同。此外，作為適用於形成此具體實例中之 ETOR (其又適用於形成本發明之粉末塗料組成物) 之組份 (ii) 的單體異氰酸酯及聚合異氰酸酯可包括例如脂族單體異氰酸酯或脂族聚合異氰酸酯；芳族單體異氰酸酯或芳族聚合異氰酸酯；或其混合物。單體異氰酸酯及聚合異氰酸酯之合適實例包括選自甲苯二異氰酸酯、二異氰酸亞甲基二苯酯、伸二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯及其混合物的單體異氰酸酯或聚合異氰酸酯。適用於本發明之其他 ETOR 描述於例如美國專利第 5,112,932 號；及由 Maurice Marks 在 2009 年 11 月 12 日申請之題為「Polyoxazolidone Resins」的美國專利申請案第 61/260667 號中；兩個參考案均以引用方式併入本文中。

本發明中使用之環氧基封端之噁唑烷酮樹脂帶有末端環氧基，其允許該環氧基封端之噁唑烷酮樹脂與固化劑及/或催化劑反應以形成熱固性粉末塗料。一旦交聯，所得熱固性物即具有高 Tg 及/或相同可撓性。

在又一具體實例中，環氧樹脂粉末塗料組成物包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂，其中該二氧化二乙烯基

芳烴樹脂包含藉由使 (A) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (B) 至少一種二酚反應所製備的酚系硬化劑。在此具體實例中，藉由使 (A) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴化合物與 (B) 至少一種二酚反應而形成之所得反應產物為適用於製備可固化粉末塗料組成物之羥基官能聚醚。本發明之新穎羥基官能聚醚相較於自己知 SER、PER 及 PHE 製備之粉末塗料使粉末塗料之 Tg 增加，如由 CSA Z245.20-06 所量測。

作為上述具體實例之組份 (A) 的二氧化二乙烯基芳烴化合物與上文所述之組份 (a) 相同。適用於形成上述具體實例中之羥基官能聚醚（其又適用於製備本發明之粉末塗料調配物）且作為組份 (B) 之二酚可包含此項技術中熟知之任何二酚，諸如雙酚 A、雙酚 F、四溴雙酚 A 及其混合物。在一較佳具體實例中，適用於本發明組成物之二酚包含雙酚 A。可在本發明中使用之其他二酚描述於 Maurice Marks 在 2008 年 12 月 30 日申請之題為「Hydroxyl-Functional Polyethers and a Preparation Process Therefor」的美國專利申請案第 61/141465 號中；該案以引用方式併入本文中。

可適用於本發明之粉末塗料調配物的其他可選組份為通常用於熟習此項技術者已知之塗料調配物中的組份。舉例而言，可選組份可包含可添加至組成物以提高塗覆性（例如表面張力改質劑或流動助劑）、可靠性（例如助黏劑）、反應速率、反應選擇性及/或催化劑壽命的化合物。

可添加至本發明之塗料組成物中之可選添加劑的實例包括諸如不同於二氧化二乙烯基芳烴化合物之環氧樹脂的

其他樹脂、稀釋劑、穩定劑、填充劑、塑化劑、催化劑去活化劑及其類似物；及其混合物。在反應期間或在回收反應產物之前可將此類可選添加劑添加至反應混合物中。

本發明中使用之可選添加劑之濃度一般可在 0 wt% 至約 99 wt%、較佳在約 0.001 wt% 至約 95 wt%、更佳在約 0.01 wt% 至約 10 wt%、且最佳在約 0.05 wt% 至約 5 wt% 範圍內。

在本發明之一廣泛具體實例中，固體可固化粉末塗料調配物包括固化組份作為一種組份。舉例而言，當二氧化二乙烯基芳烴樹脂為環氧官能性樹脂時，固化組份可為環氧固化劑、環氧固化催化劑或其混合物。在另一具體實例中，當二氧化二乙烯基芳烴樹脂為酚系官能性樹脂時，固化組份可為環氧樹脂、環氧樹脂與固化催化劑之摻合物，或其混合物。本發明中使用之固化組份適於形成固體粉末塗料。

適用於本發明之固化組份包括例如與二氧化二乙烯基芳烴樹脂之反應性基團反應的化合物。舉例而言，在二氧化二乙烯基芳烴樹脂為環氧官能性樹脂之情況下，固化組份為環氧固化劑（亦稱為硬化劑或交聯劑）且可具有催化性或共反應性。形成固化組份之此類化合物適用於製備本發明之可固化粉末塗料組成物，且可為具有與環氧樹脂之環氧基有反應性之活性基團的任何化合物。舉例而言，適用於本發明之固化劑包括含氮化合物，諸如胺及其衍生物；含氧化合物，諸如羧酸封端之聚酯、酸酐、酚醛樹脂、胺甲醛樹脂、苯酚、雙酚 A 及甲酚酚醛清漆、酚系封端之

環氧樹脂；及催化固化劑，諸如三級胺、路易斯酸、路易斯鹼及兩種或兩種以上上述固化劑之組合。

合適固化組份亦可包括（但不限於）雙氰胺、其衍生物及加合物，諸如鄰甲苯基雙胍（OTB）；含胺基化合物、咪唑及咪唑加合物、酚系樹脂，諸如雙酚 A 基酚系樹脂、苯酚酚醛清漆酚系樹脂或甲酚酚醛清漆酚系樹脂；羧基官能性樹脂，諸如聚酯樹脂及丙烯酸樹脂、封端異氰酸酯、酸酐及其他物質。

聚胺、雙氰胺、二胺基二苯基砜及其異構體、胺基苯甲酸酯、各種酸酐、苯酚酚醛清漆樹脂及甲酚酚醛清漆樹脂（例如）可用作本發明中之固化組份，但本發明不侷限於使用此等化合物。

在另一具體實例中，在二氧化二乙烯基芳烴樹脂為酚系官能性樹脂之情況下，固化組份可包括諸如上文所述之環氧樹脂，或與固化催化劑組合之環氧樹脂。舉例而言，適用於製備本發明之可固化粉末塗料組成物的固化催化劑可包括例如咪唑衍生物、三級胺及有機金屬鹽。較佳地，所使用之固化催化劑之量以本發明之可固化粉末塗料組成物之總重量計為 0 至約 20 重量份。

一般而言，本發明中使用之固化組份之量可在約 0.01 wt% 至約 20 wt% 範圍內。

本發明之可固化環氧粉末塗料樹脂組成物亦可含有諸如以下之添加劑：填充劑、染料、顏料、搖變減黏劑、光引發劑、內涵催化劑、抑制劑、調節特定加工性或塗佈性

之添加劑，諸如調流劑、促進劑、乾燥添加劑、界面活性劑、助黏劑、流動性控制劑、穩定劑、幫助加工之添加劑；增韌劑、及阻燃劑；及粉末塗料之製造、塗覆或適當效能所需之任何其他物質。本發明之可固化粉末塗料組成物中使用之可選添加劑之量視最終調配物而定一般可為 0 wt% 至約 70 wt%。

在一較佳具體實例中，本發明之組成物可包括填充劑。可用於本發明中之填充劑可包括例如矽灰石、重晶石、雲母、長石、滑石、碳酸鈣；及顏料，諸如二氧化鈦、碳黑、鐵氧化物、氧化鉻、有機顏料及染料。

用於製備本發明之可固化粉末塗料組成物的方法包括混合或摻合：(I) 已先前如上所述製備之至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂；(II) 如上所述之至少一種固化組份；及 (III) 視情況，在添加時對可固化粉末塗料組成物之性質無害的任何上述所需的可選分類調配添加劑或成份。可在混合過程中或在混合之前將任何可選添加劑（例如填充劑）添加至組成物中以形成組成物。

在製備本發明之可固化粉末塗料組成物時，在形成可固化組成物之條件下藉由此項技術中已知之方式將上述組份混合在一起。可藉由以任何順序將組成物之所有組份混合在一起製備本發明之可固化粉末塗料組成物。在能夠製備具有所要性質之有效粉末塗料組成物之溫度下典型地混合及分散本發明之可固化粉末塗料組成物之所有組份。相較於先前技術之組成物，由本發明之粉末塗料組成物製成

之固化產物具有較佳之性質之平衡。

如由 ASTM D4242-07 所量測，藉由本發明方法製備之所得粉末塗料調配物的流動一般比使用類似之雙酚 A 二縮水甘油醚樹脂製備的相應調配物低至少百分之 5（%），較佳至少 10%，且最佳至少 20%。

如使用微差掃描熱量測定法（DSC）藉由玻璃轉移溫度（T_g）所量測，本發明之固化粉末塗料調配物之 T_g 一般比使用類似之雙酚 A 二縮水甘油醚樹脂製備的相應調配物高至少 3%，較佳至少 4%，且最佳至少 5%。

將含有至少一種本發明之二氧化二乙烯基芳烴樹脂的可固化粉末塗料環氧樹脂組成物用於在各種基板上製備塗層。舉例而言，可藉由諸如靜電噴塗、流體化床、電磁刷塗、粉末雲或在電磁裝填粉末之情況存在或不存在下藉由用習知粉末噴塗設備將粉末噴塗至預熱基板上（此方法亦稱為熔結法）的任何熟知方法將可固化粉末塗料組成物塗覆至基板上。

可根據行業中實踐的典型方法來固化本發明之可固化粉末塗料組成物。舉例而言，可在預定溫度下固化本發明之可熱固性或可固化粉末塗料組成物並持續足以固化該組成物之一段預定時間且該固化可如熟習粉末塗料之技術者已知視調配物中所用之硬化劑而定。典型地，一般在約 10°C 至約 300°C、較佳約 50°C 至約 275°C、更佳約 75°C 至約 250°C、且最佳約 100°C 至約 240°C 之範圍內的溫度下進行固化。在另一具體實例中，使用熱、輻射或能源之組合，固

化溫度一般可在大致環境溫度固化（例如約 20℃）至高溫固化（例如約 100℃至約 250℃）範圍內。

如一般所知，視固化劑及可固化樹脂組成物中之組份而定，固化時間一般可在數秒至若干小時範圍內。典型地，固化時間可為例如 1 分鐘至 30 分鐘。

可以一步或多步固化可固化組成物，或可在初始固化循環之後使用不同溫度或能源後固化可固化組成物。

使用 TA 儀器 DSC Q100 來量測固化塗料之 T_g。可進行自 30℃至 150℃之 10℃/分鐘之溫度勻變且考慮熱流曲線之半高來量測 T_g。本發明之熱固性塗料產物一旦交聯即具有高 T_g 及/或良好可撓性，如由 CSA Z245.20-06 所量測。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明，但不視為限制其範疇。

在以下實施例中，使用各種術語及名稱，諸如：

「SER」表示固體環氧樹脂。

「DVBDO」表示二氧化二乙烯基苯。

「FBE」表示熔結環氧樹脂。

「EEW」表示環氧當量。

「BA」表示雙酚 A。

「BADGE」表示雙酚 A 二縮水甘油醚。

「MDI」表示二異氰酸亞甲基二苯酯。

DER 664UE 為可購自 Dow 化學公司之固體環氧樹脂，其環氧當量為 915 公克/當量，在 150℃下黏度為 6030

mPa-s，且 T_g 為 60°C 。

DER 669E 為可購自 Dow 化學公司之固體環氧樹脂，其環氧當量為 3200 公克/當量。

DEH 87 為可購自 Dow 化學公司之酚系固化劑，其酚系當量為 460 公克/當量，在 150°C 下黏度為 1330 mPa-s，且 T_g 為 50°C 。

Epicure P 101 為可購自 Hexion 之咪唑液體環氧樹脂化合物固化劑。

Modaflow Powder III 為調流劑且可購自 Solutia 公司。

Minspar 7 為由 IMERYS 生產之研磨長石。

Cab-O-Sil M5 為由 CABOT 生產之未經處理之煙霧狀二氧化矽。

Amicure CG 1200 為可購自 Air Products & Chemicals 公司的雙氰胺 (dicy)。

在以下實施例中，使用標準分析設備及方法，諸如：

藉由平行板流變儀在 150°C 之溫度及 10 s^{-1} 之頻率下量測熔融黏度 (η)。

使用 Miller 及 Macosko 之方法計算數目平均分子量 (M_n)

使用混合物之倒數加權規則 (inverse weight rule) 來計算混合物 T_g 及 M_n ，以使對於混合物性質 P 、組份重量分率 w_i 及組份性質 P_i ：

$$1/P = w_1/P_1 + w_2/P_2。$$

使用如下之混合物對數規則來計算混合物熔融黏度：

$$\ln(\eta) = w_1 \ln(\eta_1) + w_2 \ln(\eta_2)。$$

自粉末塗料組成物製造熱固性物之通用方法

自本發明之粉末塗料製造熱固性產物之通用方法之一具體實例可為如下：在半分析天平中稱重本發明之調配物且在高強度混合器 PRIZM PILOT 3 中以 2300 rpm 預摻合 30 秒。隨後在 400 rpm 下在 PRIZM 24 mm 擠壓機之進料區中使用 35℃、在擠壓機之中間區中使用 70℃且在擠壓機之頭部使用 90℃使預摻合之材料經由該擠壓機經受擠壓。將經擠壓之材料饋入冷硬軋輥 (chilled roll) 中，隨後通過軋碎機，將該冷硬材料軋碎成薄片。隨後將軋碎之薄片饋入 Hosokawa Micropul ACM-2 研磨機中並粉碎成平均粒度為約 43 微米之粉末。

塗覆粉末塗料至基板上之通用方法

將本發明之粉末塗料組成物塗覆於基板上之通用方法之一具體實例可為如下：藉由用鋼砂對錨定特徵 (anchoring profile) 介於 2.5 密耳與 4.5 密耳之間的白合金表面 (white metal finish) 進行珠粒噴擊來製備 1 吋×6 吋×5/8 吋 (2.5×15.0×1.6 公分) 冷軋鋼棒。接著在對流烘箱中將鋼棒預熱至 242℃持續 30 分鐘。隨後將該等棒自烘箱中取出且立即浸漬於含粉末塗料之流體化床中。控制浸漬時間以在棒上提供塗層，其中該塗層之厚度在 14 密耳與 16 密耳之間。隨後將經塗佈之棒送回 242℃之烘箱中。在烘箱中歷時 2 分鐘之後，移出該等棒，使其在烘箱外在環境溫度下冷卻 2 分鐘，接著浸漬於亦處於環境溫度下之流動水浴中直至冷

卻。

比較實施例 A

在此比較實施例 A 中，使用 SER 及酚系樹脂製備熔結環氧樹脂 (FBE) 粉末塗料調配物。藉由使 512 g DER 664UE 與 262 g DEH 87 酚系固化劑、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、206 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製備 FBE 粉末塗料調配物。將如由 CSA Z245.20-06 規定之鋼棒加熱至 242°C，隨後將鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 88°C 之 Tg。

比較實施例 B

在此比較實施例 B 中，使用噁唑烷酮 SER 及雙氰胺製備 FBE 粉末塗料調配物。藉由使 745 g 自 2 莫耳 BADGE 及 1 莫耳 MDI 製備之噁唑烷酮固體環氧樹脂與 39 g 雙氰胺 (Amicure CG 1200)、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、196 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製備 FBE 粉末塗料調配物。將鋼棒加熱至 242°C，隨後將該鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 173°C 之 Tg。

比較實施例 C

在此比較實施例 C 中，使用 SER 及雙氰胺製備 FBE 粉末塗料調配物。藉由使 766 g DER 664UE 與 18 g 雙氰胺 (Amicure CG 1200)、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、196 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製

備 FBE 粉末塗料調配物。將 CSA Z245.20-06 鋼棒加熱至 242°C，隨後將該鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 103°C 之 T_g 。

實施例 1

在此實施例 1 中，使用 SER 及雙酚 A-DVBDO 酚系樹脂製備 FBE 粉末塗料調配物。藉由使 602 g DER 664UE 與 175 g BA-DVBDO 酚系硬化劑（在 150°C 下黏度為 460 mPa-s，且 T_g 為 52°C）、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、203 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製備 FBE 粉末塗料調配物。將鋼棒加熱至 242°C，隨後將該鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 93°C 之 T_g 。

實施例 2

在此實施例 2 中，使用 DVBDO-噁唑烷酮 SER 及雙氰胺製備 FBE 粉末塗料調配物。藉由使 733 g 自 2 莫耳 DVBDO 及 1 莫耳 MDI 製備之噁唑烷酮環氧樹脂與 51 g Amicure CG 1200、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、195 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製備 FBE 粉末塗料調配物。將鋼棒加熱至 242°C，隨後將該鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 196°C 之 T_g 。

實施例 3

在此實施例 3 中，將 SER 與 DVBDO 摻合。向混合容器中添加 240 g D.E.R. 669E 環氧樹脂及 24 g DVBDO。將

所得混合物在攪拌下加熱以確保得到均勻摻合物。所得 SER 摻合物之環氧當量 (EEW) 為 715 公克/當量， M_n 為 1,430 公克/莫耳，且 T_g 為 63°C 。

實施例 4

在此實施例 4 中，使用 SER-DVBDO 摻合物及雙氰胺製備 FBE 粉末塗料調配物。藉由使 761 g 實施例 3 中製備之 SER 與 22 g Amicure CG 1200、10 g Epicure P 101、10 g Modaflow Powder III、196 g Minspar 7 及 5 g Cab-O-Sil M5 混配來製備 FBE 粉末塗料調配物。將鋼棒加熱至 180°C ，隨後將該鋼棒浸入以上所得粉末塗料調配物中，以在鋼棒上得到 FBE 塗層。該 FBE 塗層展示 110°C 之 T_g 。

表 I-結果

實施例	環氧樹脂	硬化劑	調配物黏度 (mPa·s， 150°C 下)	% Δ 黏度(對 照組對比實 施例)	固化 $T_g(^{\circ}\text{C})$	% ΔT_g (對 照組對比 實施例)
比較實施例 A	DER 664UE	DEH 87	3170		88	
實施例 1	DER 664UE	BA-DVBDO	2560	-19	93	+6
比較實施例 B	BADGE-MDI	雙氰胺			173	
實施例 2	DVBDO-MDI	雙氰胺			196	+13
比較實施例 C	DER 664UE	雙氰胺			103	
實施例 4	DER 669E + DVBDO	雙氰胺			110	+7

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100121770

※申請日：100.6.22

※IPC 分類：C09D 163/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

粉末塗料組成物

POWDER COATINGS COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

一種固體環氧樹脂粉末塗料組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴樹脂作為一種組份；且其中該固體環氧樹脂粉末塗料組成物可藉由將各種其他組份與二氧化二乙烯基芳烴樹脂摻合或反應而形成。舉例而言，其他組份可包括其他環氧樹脂；酚系樹脂；或單體異氰酸酯及/或聚合異氰酸酯。該粉末塗料組成物或調配物宜例如在基板上提供熔結環氧樹脂塗層。

三、英文發明摘要：

A solid epoxy resin powder coating composition which includes a divinylarene dioxide resin as one component; and wherein the solid epoxy resin powder coating composition can be formed by blending or reacting various other components with the divinylarene dioxide resin. For example, other components can include other epoxy resins; phenolic resins; or monomeric and/or polymeric isocyanates. The

201213457

powder coating composition or formulation may advantageously provide, for example, a Fusion Bonded Epoxy coating on a substrate.

七、申請專利範圍：

1.一種組成物，其包含固體可固化粉末塗料調配物，其包括 (i) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂；及 (ii) 至少一種固化組份。

2.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂為環氧官能性樹脂、酚系官能性樹脂或其混合物。

3.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂為環氧官能性樹脂；且其中該固化組份包含環氧固化劑、環氧固化催化劑或其混合物。

4.如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂為酚系官能性樹脂；且其中該固化組份包含環氧樹脂、環氧樹脂與固化催化劑之摻合物，或其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴樹脂包含 (i) 固體環氧樹脂與二氧化二乙烯基芳烴化合物之摻合物；或 (ii) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及單體異氰酸酯或聚合異氰酸酯製備之環氧噁唑烷酮樹脂；或 (iii) 自二氧化二乙烯基芳烴化合物及二酚製備之酚系硬化劑。

6.如前述申請專利範圍中任一項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴化合物包含二氧化二乙烯基苯。

7.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該固體環氧樹脂包含自化學計算量過量之雙酚 A 二縮水甘油醚及雙酚 A 製備之環氧樹脂，其具有大於約 30°C 之 T_g。

8.如申請專利範圍第5項之組成物，其中該環氧𪗇唑烷酮樹脂包含化學計算量過量之二氧化二乙烯基苯與選自甲苯二異氰酸酯、二異氰酸亞甲基二苯酯、仲二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯及其混合物的單體異氰酸酯或聚合異氰酸酯的反應產物。

9.如申請專利範圍第5項之組成物，其中該酚系硬化劑包含二氧化二乙烯基苯與化學計算量過量的選自由雙酚A、四溴雙酚A、雙酚F、氫醌、間苯二酚、聯苯酚及其混合物組成之群之二酚的反應產物。

10.如申請專利範圍第3項或申請專利範圍第4項之組成物，其中該催化劑包含咪唑。

11.如申請專利範圍第1項之組成物，其中該固化組份包含酚系樹脂、或胺、或環氧樹脂。

12.如申請專利範圍第1項之組成物，其中該固化組份包含雙酚A型酚系樹脂或雙氰胺。

13.如申請專利範圍第1項之組成物，其中該粉末塗料包含熔結環氧樹脂塗料組成物。

14.一種至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂之用途，其係用於形成供製造可固化粉末塗料組成物用之固體粉末塗料調配物。

15.一種固化塗料，其包含如申請專利範圍第1項之固化組成物。

16.一種物品，其係由如申請專利範圍第1項之組成物製成。

17.如申請專利範圍第 16 項之物品，其包含經塗佈之基板，其中該基板上之塗料包含固體二氧化二乙烯基芳烴樹脂。

18.一種製備組成物之方法，其包含將 (i) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂與 (ii) 至少一種固化組份混合以形成固體可固化粉末塗料調配物。

19.一種製備固化塗料之方法，其包含在約 10°C 至約 300°C 之溫度下固化如申請專利範圍第 1 項之組成物。

八、圖式：

無

17.如申請專利範圍第 16 項之物品，其包含經塗佈之基板，其中該基板上之塗料包含固體二氧化二乙烯基芳烴樹脂。

18.一種製備組成物之方法，其包含將 (i) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴樹脂與 (ii) 至少一種固化組份混合以形成固體可固化粉末塗料調配物。

19.一種製備固化塗料之方法，其包含在約 10°C 至約 300°C 之溫度下固化如申請專利範圍第 1 項之組成物。

八、圖式：

無

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