



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I814925 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：108138586

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09D167/00 (2006.01)

C09D163/02 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

C09D7/40 (2018.01)

(30)優先權：2018/10/29 美國

62/751,797

2018/12/20 歐洲專利局

18214348.7

2019/02/19 歐洲專利局

19157915.0

(71)申請人：美商湛新美國股份有限公司 (美國) ALLNEX USA INC. (US)

美國

義大利商湛新義大利股份有限公司 (義大利) ALLNEX ITALY SRL (IT)

義大利

(72)發明人：卡維里瑞 羅伯托 CAVALIERI, ROBERTO (IT)；艾斯亞格 凱利斯圖斯烏戈

EZEAGU, CALLISTUS UGOH (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 1195684A

CN 103601872A

US 5043401

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

低烘烤粉末塗料樹脂及塗覆基材的方法

(57)摘要

本發明係關於用於 100°C 至 150°C 之間的低溫固化之粉末塗料組成物。

該粉末塗料組成物包含：a. 羧酸官能性樹脂 A，其為具有羧酸基的聚酯樹脂 A，b. 第一縮水甘油基官能性樹脂 B1，其為具有縮水甘油基的雙酚 A 系的環氧樹脂，c. 第二縮水甘油基官能性樹脂 B2，其為具有縮水甘油基的酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂，及 d. 至少一種熱固性固化觸媒 C。

此粉末塗料組成物可呈現在固化後優良的物理性質的組合，該物理性質諸如平滑度、柔韌性、硬度，及尤其是 MEK 浸漬測試之優秀的耐久性。

The present invention relates to powder coating compositions for low temperature cure between 100°C and 150°C.

The powder coating composition comprises:

- a. a carboxylic acid functional resin A which is a polyester resin A having carboxylic acid groups,
- b. a first glycidyl functional resin B1 which is a bisphenol A based epoxy resin having glycidyl groups,
- c. a second glycidyl functional resin B2 which is a phenol or cresol epoxy novolac resin having glycidyl groups, and
- d. At least one thermosetting curing catalyst C.

Such powder coating composition may exhibit, upon curing, an excellent combination of physical properties such as smoothness, flexibility, hardness and, above all, an outstanding durability for the MEK impregnation test.

【發明摘要】

112年7月5日修正頁

【中文發明名稱】

低烘烤粉末塗料樹脂及塗覆基材的方法

【英文發明名稱】

LOW BAKE POWDER COATING RESINS AND PROCESS FOR
COATING SUBSTRATES

【中文】

本發明係關於用於 100°C 至 150°C 之間的低溫固化之粉末塗料組成物。

該粉末塗料組成物包含：

- a. 羧酸官能性樹脂 A，其為具有羧酸基的聚酯樹脂 A，
- b. 第一縮水甘油基官能性樹脂 B1，其為具有縮水甘油基的雙酚 A 系的環氧樹脂，
- c. 第二縮水甘油基官能性樹脂 B2，其為具有縮水甘油基的酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂，及
- d. 至少一種熱固性固化觸媒 C。

此粉末塗料組成物可呈現在固化後優良的物理性質的組合，該物理性質諸如平滑度、柔韌性、硬度，及尤其是 MEK 浸漬測試之優秀的耐久性。

【英文】

The present invention relates to powder coating compositions for low temperature cure between 100°C and 150°C.

The powder coating composition comprises:

- a. a carboxylic acid functional resin A which is a polyester resin A having carboxylic acid groups,
- b. a first glycidyl functional resin B1 which is a bisphenol A based epoxy resin having glycidyl groups,
- c. a second glycidyl functional resin B2 which is a phenol or cresol epoxy novolac resin having glycidyl groups, and
- d. At least one thermosetting curing catalyst C.

Such powder coating composition may exhibit, upon curing, an excellent combination of physical properties such as smoothness, flexibility, hardness and, above all, an outstanding durability for the MEK impregnation test.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

112年7月5日修正頁

【中文發明名稱】

低烘烤粉末塗料樹脂及塗覆基材的方法

【英文發明名稱】LOW BAKE POWDER COATING RESINS AND PROCESS FOR
COATING SUBSTRATES**【技術領域】**

【0001】本發明係關於用於低溫固化之粉末塗料組成物，其包括含有羧酸基的聚酯樹脂、可與羧酸基反應之環氧樹脂、及熱固性固化觸媒。

【0002】這些熱固性粉末塗料係設計來用於塗覆熱敏感性基材，諸如木材、纖維板、纖維-玻璃、組裝的金屬材料、及不能抵擋固化習知粉末塗料組成物所需過度的熱/時間條件的其他材料。本發明的粉末塗料組成物，當在低於 150°C 的溫度下固化，能產生呈現高光澤、平滑表面以及優秀柔韌性(flexibility)和耐溶劑性的成品。

【0003】再者，本發明的粉末塗料組成物，當與不同反應性的特定的粉末塗料組成物組合時，仍然在這些低溫固化的條件下，能提供低光澤表面塗層，並維持相當的柔韌性和耐溶劑性。近年來，乾燥的、細微分割的、且在室溫下自由流動的固體材料之粉末塗料組成物，比起液體塗料組成物，更獲得相當多的歡迎。

【0004】目前，熱固性粉末塗料組成物一般在相當高溫下固化，如至少 150°C，或至少 160°C 以上。低於此推薦的溫度，塗層會有較差的外觀以及較差的物理及化學性質。因為此限制的結果，粉末塗料組成物一般無法使用於塗覆熱敏感性基材，如

木材及塑料或含有熱敏感性組件的組裝的金屬件。熱敏感性基材或組件皆需要低固化溫度，較佳為低於 140 °C，以避免顯著的劣化或變形。低溫固化粉末組成物亦想要用於耐熱基材，諸如金屬，因為其可減少製造時間及成本(需要較少的能量去獲致完全固化)。

【先前技術】

【0005】低溫熱固性粉末塗料組成物已被提出作為此問題的解決方案已有數年之久。

【0006】例如 WO 96/24628 描述基於自雙酚 A 系環氧樹脂與預熱之環氧化的酚甲醛樹脂在高溫下反應所獲得的特定環氧樹脂之粉末塗料組成物。加入酚甲醛(酚醛清漆)環氧化樹脂，以降低樹脂(反應性稀釋物)的黏度，並改善塗料的流出。

【0007】相反地，環氧樹脂的物理摻合顯示出：不提供類似於實施例 2(好的)相對於比較樣品 3 所記錄的柔韌性/機械性要求。

【0008】WO 2004067650 描述用於輻射可固化粉末塗料之樹脂。在相對低溫(140 °C下 30 分鐘)熔化後，完成輻射固化，但此可固化組成物需要特別的設備來提供輻射固化(需要配備 UV 或電子束的烤箱)。

【0009】WO 2016012252、WO 2016012253 及 WO 2016012254 描述用於低光澤應用的粉末塗料，其得自組合基於具有羧酸基的聚酯樹脂與雙酚 A 系環氧樹脂之不同反應性的兩種粉末塗料。當其能在 160 °C 固化時，該粉末組成物被視為「低烘烤」。

【0010】WO 2018007373 描述低溫可固化粉末塗料組成物，其包含多酸官能性聚酯成分 A、多環氧官能性成分 B、多酐官能性成分 C 及熱固性固化觸媒 D。此組成物需要多酐官能性成分 C 的存在作為塑化劑，較昂貴，且僅對聚酯與環氧硬化劑的特定組合才有效。

【0011】WO 2018150038 描述用於低溫固化之含有(半)結晶性成分的粉末塗料組成物。其黏合劑包含至少 3 種成分：非晶的聚酯樹脂、(半)結晶性樹脂及環氧樹脂，該環氧樹脂典型為雙酚 A 及酚酚醛清漆環氧樹脂。該(半)結晶性樹脂的存在，對於塗料的處理有負面影響，其較難在擠製後凝固及被研磨。再者，最終的粉末塗料組成物在通常條件下儲存期間，傾向產生團塊。

【發明內容】

【0012】本發明之一目的係提供一種能在低溫下熱固化之粉末塗料組成物(「低烘烤」組成物)，其能在此及之後所定義的低溫下固化之後產生呈現優良耐溶劑性的塗層，即使是以溶劑飽和。再者，在固化該粉末塗料組成物之後所獲得的膜，可具有優良的物理性質組合，該物理性質諸如平滑性、柔韌性(凹壓)、硬度及抗黃化。

【0013】目前很驚訝地發現：基於包含具有末端羧酸基之至少一種聚酯樹脂、雙酚 A 環氧樹脂與酚或甲酚環氧樹脂之至少一特定組合、及固化觸媒之混合物之黏合劑的可熱固化的粉末塗料組成物，在固化後能呈現物理性質的優異組合，該物理性質諸如平滑度、柔韌性、硬度、及尤其是 MEK 浸漬測試之優秀的耐久性。

【0014】因此，提供一種用於低溫固化之粉末塗料組成物，其包含：

- a. 羧酸官能性樹脂 A，其為具有羧酸基的聚酯樹脂 A，
- b. 第一縮水甘油基官能性樹脂 B1，其為基於具有縮水甘油基的雙酚 A 系的環氧樹脂，
- c. 第二縮水甘油基官能性樹脂 B2，其為具有縮水甘油基的酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂，及
- d. 至少一種熱固性固化觸媒 C。

【0015】在另一本發明的態樣，該粉末塗料組成物與具有相同類型但不同反應性的第二組成物進行組合，以提供無光塗料。

【0016】因此，以上定義的組成物與包含以下的粉末塗料以乾摻合進行混合：

- a. 至少一種含有羧酸基的聚酯樹脂 D，
- b. 至少一種雙酚 A 系的環氧樹脂 E1，
- c. 選擇性至少一種酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2，及
- d. 選擇性一種熱固性固化觸媒 F。

【0017】此修改的粉末塗料組成物能提供低溫、低光澤(無光)、非常平滑、良好耐溶劑的及柔韌的粉末塗料。

【0018】

定義

【0019】「低溫固化」的意思係表示在低於 150℃的溫度下固化，例如 100℃至 150℃。固化溫度較佳為低於 140℃，例如 100℃至 140℃。在這些溫度下施用及固化，本發明的塗料組成物能獲致非常平滑、高光澤成品、證明良好耐溶劑性及柔韌性。

【0020】「樹脂」一般係具有能經由涉及其官能基之反應而進行固化或交聯之官能基的聚合物，該反應係藉由熱(熱固性組成物)及/或輻射(對於可輻射固化組成物)引發，經由形成永久共價(交聯)鍵而將聚合物鏈連接在一起，而產生固化的樹脂。

【0021】「官能基」係表示在分子內的原子之共價鍵結的基，諸如例如羧酸基(-COOH)、羥基(-OH)或環氧乙烷(oxirane)(或稱縮水甘油基(glycidyl)或環氧化物(epoxide))基，其能與另一分子的官能基反應。例如羧酸官能性聚酯樹脂含有羧酸官能基，其能與另一分子的官能基(例如含有環氧基的環氧樹脂)反應。

【0022】用來對樹脂或熱固性粉末塗料組成物定義特徵的術語「非晶的」及「結晶的」(有時包含「半結晶的」)，係該領域所使用的非正式的術語，其表示相關的樹脂或熱固性粉末塗料組成物關於結晶度之佔優勢的特徵。非晶的樹脂不具有熔點(T_m)，因為其在一溫度的範圍內熔化，而結晶的樹脂一般具有 T_m 。非晶的樹脂一般以其 T_g 定義。在結晶的樹脂具有 T_g 的情況時，其 T_g 低於其 T_m 。「 T_g 」在此表示玻璃轉換溫度。 T_g 係藉由在此所述的DSC(微差掃描熱量法)測量。

【0023】本發明之熱固性粉末塗料組成物係使用熱進行固化，可稱為「熱固化」，例如使用IR(紅外光)燈。為了澄清，術語熱固化不包括輻射固化，諸如紫外光(UV)或電子束引發的固化。

【0024】可熱固化的粉末塗料組成物係施用在一標的物上，例如物品上，在熱固化後在基材上形成膜或塗層。當組成物含有顏料時，此塗料一般可稱為漆。

【0025】「混合物」或「物理混合物」表示將 2 種以上成分帶在一起所獲得的組成物，而沒有化學轉換及/或沒有涉及例如各成分間的化學反應發生的製程。例如「乾摻合」混合物係藉由 2 種成分或粉末組成物的物理混合物而沒有施加熱所獲得。

【0026】含有官能性樹脂且(當固化觸媒存在時)這些官能性樹脂在固化時(即交聯時)一起反應而形成固化的組成物之組成物，時常稱為塗料組成物的黏合成分。可將其他成分(如顏料、流動添加劑等)加入至黏合劑，以形成施加在目標物上的最終組成物，以在固化後形成在目標物上的塗層。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0027】

聚酯樹脂 A

【0028】本發明含有羧酸基的聚酯 A 係為羧酸官能性聚酯的聚酯樹脂。其一般藉由將多元醇與二酸及/或其酐反應，以形成經官能性聚酯，然後與多元有機羧酸(多羧酸)及/或其酐反應所獲得。

【0029】本發明含有羧酸基的聚酯樹脂 A 一般具有至少 50，較佳為至少 60，更佳為至少 65 mg KOH/g 的酸數。

【0030】此第一聚酯樹脂 A 的酸數一般為至多 90，較佳為至多 80，更佳為至多 75 mg KOH/g。

【0031】此聚酯樹脂 A 有利地係具有少於 10 mg KOH/g 的經數。

【0032】聚酯 A 的二酸組分一般係由 50 至 90 莫耳百分比的對苯二甲酸及 0 至 40 莫耳百分比的另一種二酸組分所構成，該另一種二酸組分係選自一種以上的脂肪族、環脂族及/或芳香族二酸，諸如間苯二甲酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、鄰苯二甲酸酐、1,4-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、十一烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸或對應的酐及其任何混合物。

【0033】多元有機羧酸係指包含至少 3 個羧酸基的有機化合物。多元有機羧酸可以酸形式、酐形式或以酸及酐的混合物使用。聚酯 A 的多元有機酸一般以聚酯 A 的全部酸及/或酐的 5 至 20 莫耳百分比存在。多元有機酸較佳係選自偏苯三甲酸、焦蜜石酸、偏苯三甲酸酐和焦蜜石酸酐及其任何混合物。偏苯三甲酸酐為最佳。

【0034】本發明之羧酸官能性聚酯樹脂 A 較佳係由每莫耳羥基官能性聚酯有至少 1、更佳為至少 1.5 莫耳之多元有機羧酸的酐之酐基的開環反應所製備。

【0035】有利地，第一聚酯 A 的官能度係高於 2.0，較佳為 2.3，更佳為 2.5(官能度係定義為每分子的酸基平均數，如「計算的 M_n 」/(56100/AV))。

【0036】第一聚酯 A 的多元醇組分可含有 2 個 OH 基，例如二醇，或至少 3 個 OH 基，諸如例如丙三醇。

【0037】此二醇可由 40 至 100 莫耳百分比的新戊二醇及 0 至 60 莫耳百分比的另一種二醇組分所構成，該另一種二醇組分選自一種以上脂肪族及/或環脂族二醇，諸如乙二醇、二乙二醇、

1,3 丙二醇，丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、氫化雙酚 A、新戊二醇的羥基新戊酸酯(hydroxypivalate)、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷(ditrimethylolpropane)、新戊四醇。

【0038】本發明之羧官能性聚酯樹脂 A 有利地具有以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的數量平均分子量(Mn)為至少 1000，較佳為至少 1400。此聚酯樹脂 A 的 Mn 較佳為至多 10000，更特別地為至多 5000，其係以 GPC 測定(在 35℃下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0039】有利地，本發明之羧官能性聚酯樹脂 A 為非晶聚酯。曾提及的半結晶聚酯在合成期間及粉末塗料調配時，較難處理。較難凝固及較難在鑄塑後研磨樹脂，同樣地較難在塗料製備期間，困難去使塗層凝固及後續的研磨期間。後來的儲存期間，塗料傾向於產生團塊。

【0040】本發明之羧官能性聚酯樹脂 A 有利地具有 30 至 90℃的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10℃的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。較佳為此聚酯樹脂 A 具有 40℃以上的玻璃轉換溫度，更佳為 45℃以上。

【0041】本發明之羧官能性聚酯樹脂 A 有利地具有布氏(Brookfield)錐板黏度範圍為 1000 至 10000 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 175℃下測量。

【0042】

成分 B1：雙酚 A 環氧樹脂

【0043】成分 B1 為環氧樹脂，其可得自雙酚 A 與表氯醇的反應。此雙酚 A 系環氧樹脂可由雙酚 A 與表氯醇的反應所製備，其中過量的表氯醇決定環氧樹脂的數量平均分子量(W.G. Potter: Epoxide Resins, Springer-Verlag，紐約，1970 年；Y. Tanaka 等人編著: Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker，紐約，1973 年，第 2 章，第 9-134 頁)。

【0044】商業可獲得的雙酚 A 系環氧樹脂的例子：

D.E.R. 661、D.E.R. 6116、D.E.R. 662、D.E.R. 663、D.E.R. 671 得自 Dow Chemical /Olin; Araldite GT 7004、Araldite GT 6248、Araldite GT 7071、Araldite GT 7072 得自 Huntsman /Jana; KD-211E、KD-211G、YD-012、KD-242G 得自 Kukdo，Epotec epoxy YD901 及 YD901H 得自 Aditya Birla Chemicals。

【0045】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂成分 B1 為縮水甘油基官能性。較佳其環氧當量重為至少 450，較佳為至少 465，更佳為至少 500 克/當量。雙酚 A 系環氧樹脂 B1 的環氧當量重較佳為至多 725，更佳為至多 675，甚至更佳為至多 575 克/當量。

【0046】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 B1 有利地具有數量平均分子量(M_n)為至少 500，較佳為至少 700，較佳為至少 1000，其係以凝膠滲透層析術(GPC)所測定。此雙酚 A 系環氧樹脂 B1 的 M_n 較佳為至多 3000，更特別為至多 2000，其係以 GPC 所測定(在 35°C 下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0047】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 B1 有利地具有 30 至 45°C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10°C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。較佳為此雙酚 A 系環氧樹脂 B1 具有 34°C 以上的玻璃轉換溫度，更佳為 36°C 以上。

【0048】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 B1 有利地具有布氏錐板黏度範圍為 300 至 1500 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 150°C 下測量。

【0049】有利地，雙酚 A 系環氧樹脂 B1 的官能度係低於 2.0 (官能度係定義為每分子的酸基平均數，如「計算的 Mn」/EEW)。

【0050】

成分 B2

【0051】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂成分 B2 係關於具有縮水甘油官能基的環氧酚醛清漆樹脂。

【0052】酚、甲酚、間苯二酚、二甲苯酚、萘酚酚醛清漆可由甲醛與酚、甲酚等之任一者之酸催化縮合反應所製備。酚醛清漆與表氯醇的環氧化作用提供環氧酚醛清漆。

【0053】商業上可購得之環氧酚醛清漆樹脂的例子為 Araldite GY280、Kukdo YDCN 500-90P、YDCN-500-80P。

【0054】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 較佳具有至少 190 克/當量之環氧當量重。較佳為其具有 190 至 230 克/當量之間的環氧當量重。

【0055】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 有利地具有至少 700、較佳為至少 1200 之數量平均分子量(Mn)，其係以凝膠滲透層析術(GPC)所測定。此酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 的 Mn 較佳為至多 2000，更特別為至多 1800，其係以 GPC 測定(在 35°C 下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0056】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 有利地具有 38 至 53°C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10°C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。較佳為此酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 具有 41°C 以上的玻璃轉換溫度，更佳為 43°C 以上。酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 的玻璃轉換溫度較佳為高於雙酚 A 系環氧樹脂之一者。

【0057】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 有利地具有布氏錐板黏度範圍為 1500 至 5000 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 150°C 下測量。

【0058】有利地，酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 B2 的官能度係包含在 3.0 至 6.0 之間(官能度係定義為每分子的縮水甘油基的平均數，如「計算的 Mn」/EEW)。

【0059】有利地，雙酚 A 環氧樹脂(B1 樹脂中環氧基的莫耳數)的當量與酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂(B2 中環氧基的莫耳數)的當量之間的比率，係包含在 70/30 至 55/45 之間。有利地，聚酯 A 的羧酸基的當量(在樹脂 A 中的羧基的莫耳數)與成分 B 的當量(即在 B1 及 B2 中的環氧基的總和)之間的比率，係包含在 25/75 至 55/45 之間，較佳為在 25/75 至 45/55 之間。

【0060】在本發明中，重要的是使用環氧樹脂 B1 及 B2 兩種類型與聚酯樹脂 A 之組合。可觀察到：各別的樹脂 B1 及 B2 的物理混合物，相較於先前技術所教示之使用具有在高溫下反應之後而化學結合的酚醛清漆與雙酚 A 部分之環氧樹脂，能提供較好的結果。樹脂 B1 及 B2 的物理混合物允許選擇成分之較寬廣的自由度、較低的成本及較簡易的製造，並可提供就所獲致的性質而言較好的結果。

【0061】

觸媒 C

【0062】熱固性固化觸媒 C 可選自於由胺、咪唑、膦、銨鹽、膦鹽、封端胺或膦觸媒、包封的觸媒及其組合，較佳為芳基鹵化膦和咪唑的組合所組成之群組，更佳為乙基三苯基溴化膦與 2-甲基咪唑。

【0063】在黏合劑中的熱固性固化觸媒 C 的總百分比在 0.8 至 3% 之間。當使用觸媒組合時，2 種觸媒之間的比率可在 0/100 至 100/0 之間。

【0064】在一具體實施例中，本發明之粉末塗料組成物不包括具有算術平均酸數 15 至 80 mg KOH/g 之結晶或半結晶之含羧基的聚酯樹脂。更佳為，本發明之組成物不包括結晶或半結晶之含羧基的聚酯樹脂。(半)結晶樹脂的存在對塗料的處理有負面影響，會導致組成物更難以在擠製之後凝固，更難以被研磨。再者，包含(半)結晶樹脂的最終粉末塗料組成物，傾向於在通常條件下儲存期間產生團塊。

【0065】在此具體實施例中，平均酸數係由個別的聚酯樹脂成分之酸數及其在結晶或半結晶之含羧基的聚酯樹脂中的比例

所計算。本發明之組成物所排除之含羧基之結晶或半結晶的聚酯樹脂，為基於多羧酸及多元醇的那些。多羧酸例如係具有 2 至 22 個亞甲基的線性脂肪族二羧酸及/或以所使用的所有多羧酸的總量計至少 85 莫耳%-量的對苯二甲酸/間苯二甲酸。可使用多元醇，例如尤其是具有 2 至 10 個 C 原子的(環)脂肪族醇。排除的(半)結晶或結晶的聚酯樹脂的實施例，為由多羧酸(諸如琥珀酸及/或其酐或衍生物)及多元醇(如 1,4-丁二醇)所製成的那些。

【0066】

選擇性聚酯樹脂 D

【0067】選擇性聚酯樹脂 D 典型為含羧酸基的聚酯。其典型可由多元醇與二酸及/或其酐反應，以形成羥基官能性聚酯，其然後與多元有機羧酸(多羧酸)及/或其酐反應而獲得。

【0068】較佳為，此聚酯樹脂 D 具有至多 40 mg KOH/g 之酸數。本發明含羧酸基之聚酯 D 一般具有酸數至多 30，較佳為至多 25，更佳為至多 22 mg KOH/g。此聚酯 D 的酸數一般係至少 10，較佳為至少 14，更佳為至少 17 mg KOH/g。

【0069】有利地，此聚酯 D 具有羥基數少於 7 mg KOH/g。

【0070】聚酯 D 的二酸組分一般由 70 至 100 莫耳百分比的對苯二甲酸及 0 至 30 莫耳百分比的另一種二酸組分所構成，該另一種二酸組分係選自一種以上的脂肪族、環脂族及/或芳香族二酸，諸如間苯二甲酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、鄰苯二甲酸酐、1,4-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、十一烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸或對應的酐及其任何混合物。

【0071】多元有機羧酸係指包含至少 3 個羧酸基的有機化合物。聚酯 D 的多元有機酸一般以聚酯 D 的總酸及/或酐的 0 至 2 莫耳百分比存在。多元酸或酐較佳係選自偏苯三甲酸、焦蜜石酸、偏苯三甲酸酐和焦蜜石酸酐及其任何混合物。偏苯三甲酸酐為最佳。

【0072】第二聚酯 D 的多元醇組分可係二元醇(diol)，例如二醇(glycol)、或三元醇，諸如丙三醇。

【0073】此二醇可由 70 至 100 莫耳百分比的新戊二醇及 0 至 30 莫耳百分比的另一種二醇組分所構成，該另一種二醇組分選自一種以上脂肪族及/或環脂族二醇，諸如乙二醇、二乙二醇、1,3 丙二醇，丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、氫化雙酚 A、新戊二醇的羥基新戊酸酯、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、新戊四醇。

【0074】本發明之羧官能性聚酯 D 有利地具有以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的數量平均分子量(Mn)為至少 2000，較佳為至少 3000。此第一聚酯 A 的 Mn 較佳為至多 10000，更特別地為至多 5000，其係以 GPC 測定(在 35°C 下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0075】本發明之羧官能性第二聚酯 D 有利地具有 30 至 90°C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10°C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。較佳為此第二聚酯 D 具有 40°C 以上的玻璃轉換溫度，更佳為 45°C 以上。

【0076】本發明之羧官能性第二聚酯 D 有利地具有布氏錐板黏度範圍為 3000 至 20000 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 200°C 下測量。

【0077】有利地，本發明之羧官能性第二聚酯 D 為非晶聚酯。

【0078】有利地，第二聚酯 D 的官能度係低於 2.2，較佳為 2.1 或 2.0 或 1.8，更佳為低於 1.5（官能度係定義為每分子的酸基平均數，如「計算的 M_n 」/(56100/AV)）。

【0079】

選擇性樹脂 E1

【0080】本發明雙酚 A 系環氧樹脂 E1 為縮水甘油酯基官能性環氧樹脂，其可由雙酚 A 與表氯醇的反應所製備。

【0081】該雙酚 A 系環氧樹脂 E1 可由雙酚 A 與表氯醇的反應所製備，其中過量的表氯醇決定環氧樹脂的數量平均分子量 (W.G. Potter: Epoxide Resins, Springer-Verlag, 紐約, 1970 年; Y. Tanaka 等人編著: Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, 紐約, 1973 年, 第 2 章, 第 9-134 頁)。

【0082】商業可獲得的雙酚 A 系環氧樹脂的例子為 D.E.R. 662、D.E.R. 663、D.E.R. 671 得自 Dow Chemical /Olin; Araldite GT 7004、Araldite GT 6248、Araldite GT 7071、Araldite GT 7072 得自 Huntsman /Jana; KD-211E、KD-211G、YD-012、KD-242G 得自 Kukdo。

【0083】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 E1 較佳為具有環氧當量重至少 450 克/當量。較佳為樹脂 E1 具有環氧當量重至少 450，較佳為至少 465，更佳為至少 500 克/當量。雙酚 E 系環氧樹脂的環氧當量重為至多 725，較佳為至多 675，更佳為至多 575 克/當量。

【0084】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 E1 有利地具有數量平均分子量(Mn)為至少 500，較佳為至少 1000，其係以凝膠滲透層析術(GPC)所測定。此雙酚 A 系環氧樹脂 E1 的 Mn 較佳為至多 3000，更特別為至多 2000，其係以 GPC 所測定(在 30℃ 下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0085】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 E1 有利地具有 30 至 45℃ 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10℃ 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。較佳為此雙酚 A 系環氧樹脂 E1 具有 34℃ 以上的玻璃轉換溫度，更佳為 36℃ 以上。

【0086】本發明之雙酚 A 系環氧樹脂 E1 有利地具有布氏錐板黏度範圍為 300 至 1500 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 150℃ 下測量。

【0087】有利地，雙酚 A 系環氧樹脂 E1 的官能度係低於 2.0 (官能度係定義為每分子的酸基平均數，如「計算的 Mn」/EEW)。

【0088】

選擇性樹脂 E2

【0089】本發明之選擇性酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 係具有縮水甘油基官能度的環氧酚醛清漆樹脂。

【0090】酚、甲酚、間苯二酚、二甲苯酚、萘酚酚醛清漆可由甲醛與酚、甲酚等之任一者之酸催化縮合反應所製備。酚醛清漆與表氯醇的環氧化作用提供環氧酚醛清漆。

【0091】商業上可購得之環氧酚醛清漆樹脂的例子為 Araldite GY280、Kukdo YDCN 500-90P、YDCN-500-80P。

【0092】樹脂 E2 較佳具有至少 190 克/當量之環氧當量重。較佳為其具有 190 至 230 克/當量之間的環氧當量重。

【0093】本發明之樹脂 E2 有利地具有至少 700，較佳為至少 1200 之數量平均分子量(Mn)，其係以凝膠滲透層析術(GPC)所測定。此酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 的 Mn 較佳為至多 2000，更特別為至多 1800，其係以 GPC 測定(在 35°C 下，使用聚苯乙烯標準品，並使用四氫呋喃作為溶析液)。

【0094】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 有利地具有 38 至 53°C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10°C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。

【0095】較佳為此酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 具有 41°C 以上的玻璃轉換溫度，更佳為 43°C 以上。酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 的玻璃轉換溫度較佳為高於雙酚 A 系環氧樹脂 E1 之一者。

【0096】本發明之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 有利地具有布氏錐板黏度範圍為 1500 至 5000 mPa.s，其係依據 ASTM D4287-88，在 150°C 下測量。

【0097】有利地，酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 的官能度係包含在 3.0 至 6.0 之間(官能度係定義為每分子的縮水甘油基的平均數，如「計算的 Mn」/EEW)。

【0098】有利地，雙酚 A 環氧樹脂 E1 的當量與酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2 的當量之間的比率，係在 100/0 至 90/10 之間。

【0099】有利地，聚酯 D 的羧酸基的當量與成分 E (E1+E2) 的當量之間的比率，係在 45/55 至 55/45 之間。

【0100】**選擇性觸媒 F**

【0101】熱固性固化觸媒 F 可選自於由胺、咪唑、磷、鉍鹽、鎘鹽、封端胺或磷觸媒、包封的觸媒及其組合所組成之群組，較佳為芳基鹵化鎘和咪唑的組合，更佳為乙基三苯基溴化鎘與 2-甲基咪唑。

【0102】在黏合劑中的熱固性固化觸媒 F 的總百分比在 0 至 0.5% 之間。有利地，基於成分 A、B(B1+B2)及 C 的粉末塗料與基於成分 D、E(E1+E2)及 F 的粉末塗料之間的重量比率係包含在 70/30 至 40/60 之間。

【0103】有利地，以如上所定義之乾摻合混合物所獲得的最終塗層的光澤在 60° 係低於 40%。

【0104】本發明的聚酯樹脂 A 及 D 可使用本領域所熟知的習知酯化技術製備。

【0105】較佳以由一個以上反應步驟所組成的程序製備聚酯。對於這些聚酯的製備，其使用配備有攪拌器、惰性氣體(氮)入口、熱電偶、連接至水冷卻冷凝器的蒸餾管柱、水分離器及真空連接管之習知反應器。製備聚酯所使用的酯化條件係習知的，也就是可使用反應物之 0.0 至 0.50 重量%之量的標準酯化觸媒，諸如二丁基氧化錫、二月桂酸二丁基錫、三辛酸正丁基錫、單丁基氧化錫、草酸錫、硫酸或磺酸，且選擇性可使用反應物之 0 至 1 重量%之量的顏色安定劑，例如亞磷酸酯型和亞磷酸酯型安定劑，諸如亞磷酸三丁酯，亞磷酸三苯酯。酯化之進行係一般在 130°C 逐漸增加到 190 至 250°C 的溫度下，首先在常壓下，然後需要時在每個製程步驟結束時減壓，同時維持

這些操作條件，直到獲得具有所欲羥基及/或酸數的聚酯。酯化程度係藉由測定在反應過程中所形成的水量及所獲得的聚酯的性質，例如羥基數、酸數及黏度來監控。在將其排出時及/或在粉末塗料之製備時、在擠製或混合期間，可將包括觸媒之最終添加劑加入反應器中。

【0106】藉由使用現成用於預混合粉末漆料組分之機械混合程序，來乾摻合環氧樹脂，而可獲得熱固性環氧成分 B1、B2、E1 及 E2。藉由諸如 Buss Ko-Kneter 或 APV-擠製機之擠製，亦可摻合雙酚 A 環氧樹脂及酚醛清漆環氧樹脂兩者。

【0107】可將額外成分加入到第二物理混合物成分 D、E1、E2、F 及/或加入到包含 A、B1、B2 及 C 的第一物理混合物。

【0108】除了以上所述的成分外，本發明範圍內的組成物亦可包含一種以上的以下成分：諸如流動控制劑，例如 ADDITOL® P 896、MODAFLOW® P 6000 (ALLNEX)、RESIFLOW® P-67 及 PV5 (WORLEE)、ACRONAL® 4F、ACRONAL® 8820 (BASF)、BYK360 及 BYK®361 (BYK Chemie)；脫氣劑，諸如 Benzoin (BASF)；填料；UV-光吸收劑，諸如 TINUVIN®900 (BASF)；受阻胺光安定劑，諸如 TINUVIN®144 (BASF)；其他安定劑，諸如 TINUVIN®312 及 1130 (BASF)；抗氧化劑，諸如 IRGANOX®1010 (BASF)；亞磷酸酯型和亞磷酸酯型安定劑，如 IRGAFOS®168 (BASF)、ULTRANOX® 626 (ADDIVANT)或 HOSTANOX® P-EPQ (CLARIANT)；顏料及染料。

【0109】可製備有顏色及透明的漆。可利用各種的染料及顏料於本發明的組成物中。可用的顏料及染料的實施例為：金屬

氧化物，諸如二氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅等；金屬氫氧化物；金屬粉末；硫化物；硫酸鹽；碳酸鹽；矽酸酯(鹽)，諸如矽酸鉍；碳黑；滑石；瓷土；重晶石；鐵藍；鉛藍；有機紅；有機栗色(organic maroons)等。

【0110】熱固性粉末組成物通常含有少於 50 重量%的這些額外成分。

【0111】本發明組成物的成分可在混合機或摻合機(例如轉筒混合機)藉由乾摻合進行混合。然後預混物一般可在單螺桿擠製機(諸如 BUSS-Ko-Kneter)或雙螺桿擠製機(諸如 PRISM 或 APV)中，在溫度範圍 50 至 120°C 下均化。當冷卻後，擠製物一般研磨成粒徑在 10 至 150 μm 範圍內的粉末。可使用粉末槍(諸如靜電 CORONA 槍)或摩擦帶電 TRIBO 噴槍，將粉末化的組成物沉積在基材上。另一方面，也可使用熟知的粉末沉積方法，諸如流體化床技術。在沉積之後，通常以包括 IR 之不同加熱方法將粉末加熱至 100 至 150°C 之間的溫度，較佳為約 130°C，以使粒子流動並熔凝在一起，以在基材表面上形成平滑、均勻、連續、無坑洞的塗層。

【0112】本發明之熱固性粉末組成物可提供優秀的流動，並可獲致具光澤至低光澤塗層，優良的機械性質及耐溶劑性。

【0113】其中所使用的塗層材料為本發明熱固性粉末塗料組成物之整個或部分經塗覆的基材，亦為本發明之標的。

【0114】

方法

【0115】

1. 酸數

【0116】將其量經精確秤重的樹脂置於 250 ml 錐形瓶中。然後添加 50 至 60 ml 的四氫呋喃。溫和加熱溶液直到樹脂完全溶解，並確保溶液不要沸騰。將溶液冷卻至室溫，然後在以標準氫氧化鉀滴定直到終點之前，添加 3 滴酚酞。如下，計算酸數：

$$\text{酸數}(\text{mg KOH/g}) = \text{mL} \times N * 56.1/\text{g}$$

g = 樹脂質量

N = 氫氧化鉀溶液的當量濃度

【0117】

2. 黏度

【0118】對高黏度聚酯的黏度測定，依據 ASTM D 4287，使用黏度計 Brookfield CAP 2000(可變換速率)來測量黏度。選擇所需的溫度及速率。將少量的樹脂樣品置於加熱板上，使得當錐體下降時，少量過量會沿邊緣漫出。開始心軸的旋轉。藉由上升及下降錐體數次，將樣品完全除氣，同時停止錐體的旋轉按鈕。一旦完全除氣，然後讀取讀數。重複此程序，直到獲得可再現的最高穩定讀值。

【0119】

3. 以 DSC 測得之 T_g

【0120】在此所記錄的 T_g 值係在 DSC 曲線的傾斜點所測定的中間點 T_g 。DSC 曲線係使用 10 °C/分鐘之加熱速率測定。

【0121】

4. 以 GPC 測得之分子量

【0122】重量及數量平均分子量及聚合物之分子量分布係使用以下測定：在具有折射率(RI)偵測器之 HPLC Perkin-Elmer 上，以凝膠滲透層析術(GPC)，在 35 °C 使用 HPLC 等級之四氫

呋喃作為溶析液，三個 PLgel 管柱 100-1000-10000 A (300x7.8 mm) 5 微米，使用聚苯乙烯標準品(分子量範圍 162 至 96000 道耳吞)之 Polymer Standards Services (PSS)，在每個樣品添加甲苯作為流動標記峰。

【0123】

5. 官能度

【0124】官能度係定義為每分子的平均酸數或平均縮水甘油基數，如以 $Mn/(56100/AV)$ 或 Mn/EEW 計算。

【0125】

6. 環氧當量重(EEW)

【0126】環氧當量重係含有剛好一莫耳環氧基之環氧化合物的重量，以 g/mol 表示。

【0127】將經精確秤重之等於 0.7 至 0.8 毫環氧當量之量的樹脂置入 250 ml 錐形瓶。然後添加 20 ml 二氯甲烷。溫和加熱溶液直到樹脂完全溶解，並確保溶液不要沸騰。將溶液冷卻至室溫，然後用量筒添加約 0.5 至 1 克的溴化四乙銨粉末及 4 至 6 滴的結晶紫指示劑(由藍至綠的顏色變化)。

【0128】然後，立即在磁攪拌下，以 0.1N 的過氯酸溶液滴定，直到到達終點。

【0129】

計算

環氧化物當量重 = $(P * 1000) / ((V - V_o) * N)$ 克/環氧當量

其中

V = 使用來滴定樣品的 0.1N 的過氯酸溶液的 ml

V_o = 使用來滴定空白溶液的 0.1N 的過氯酸溶液的 ml

N = 過氯酸的當量濃度

P = 樣品重，以克表示

實施例

實施例 1 聚酯 A：

【0130】將 1194.8 份新戊二醇及 285.8 份的二乙二醇置入配備有攪拌器、連接至水冷卻冷凝器的蒸餾管柱、氮氣入口、附接至溫度調節器的溫度計之常規四頸圓底燒瓶。在氮氣下攪拌時，加熱燒瓶內容物至大約 140°C 的溫度，在此點添加 1914.1 份的對苯二甲酸、206.3 份的己二酸及 4.0 份的草酸錫。在大氣壓下於 240°C，持續反應，直到約 95% 的理論量的水被蒸發，而獲得透明羥基官能化的預聚合物。

【0131】在 200 °C 下，將 3.2 份的亞磷酸三苯酯添加至第一步驟的預聚合物，並在 235°C 溫度下逐漸施加 50 mm Hg 之真空。一旦到達目標酸值及黏度，將聚酯冷卻到 200°C，添加 414 份偏苯三甲酸酐，52.6 份三苯基-乙基-溴化磷(BETP)。在 60 分鐘後，獲得以下特徵：

酸值 69.5 mg KOH/g

布氏(錐/板) 4800 mPa.s，在 175°C 下

T_g (DSC) 53°C

分子量分布： M_n 2051/ M_w 6217，官能度：2.6

實施例 2 聚酯 E：

【0132】將 1489.7 份新戊二醇、72.0 份乙二醇和 8.6 份三羥甲基丙烷置入配備有攪拌器、連接至水冷卻冷凝器的蒸餾管柱、氮氣入口、附接至溫度調節器的溫度計之常規四頸圓底燒瓶。在氮氣下攪拌時，加熱燒瓶內容物至大約 140°C 的溫度，在

此點添加 2340 份對苯二甲酸和 9.0 份參辛酸丁基錫。在大氣壓下於 240℃持續反應，直到約 95%的理論量的水被蒸發，而獲得透明羥基官能化的預聚合物。

【0133】在 200℃下，將 247.7 份己二酸和 3.2 份亞磷酸三苯酯添加至第一步驟的預聚合物，並在 3 小時後逐漸施加 50 mm Hg 之真空。一旦到達目標酸值及黏度，將聚酯冷卻到 200℃，獲得以下特徵：

酸值 19.4mg KOH/g

布氏(錐/板)8400 mPa.s，在 200℃下

T_g (DSC)53℃

分子量分布：Mn:3800,Mw:12962

官能度：1.3

雙酚 A 環氧樹脂類型：

環氧當量重：525 克/當量

布氏(錐/板)700 mPa.s，在 150℃下

T_g (DSC)38℃

分子量分布：Mn:720,Mw:2317

官能度：1.4

甲酚酚醛清漆環氧樹脂(Cresol novolac epoxy)：

環氧當量重：205 克/當量

布氏(錐/板)2400mPa.s，在 150℃下

T_g (DSC)45.5℃

分子量分布：Mn:853,Mw:2767

官能度：4.2

【0134】然後，將如上所說明的聚酯及環氧樹脂調配成如下所述配方之粉末：

白漆配方

黏合劑	72.7
Kronos TR2160	25.3
Modaflow P 6000	1.3
安息香	0.7

【0135】不同粉末配方的黏合劑組成物提供於下表。

【0136】首先在袋內乾摻合不同固體成分，然後使用 ZSK-30P 擠製機，在速率 450 rpm 及擠製溫度約 100 °C 下，在熔體中均化，而製備粉末。然後，冷卻經均化的混合物，並以 Vortisiv 研磨。隨後過篩粉末，以獲得小於 200 篩目的粒徑。藉由靜電沉積，使用 GEMA – Optiflex-2 噴槍，將因而獲得的粉末沉積在 MDF 或 Q-Panel CRS (0.02 英吋 X 3 英吋 X 5 英吋)上。將膜厚約 3 密耳(大約 70 微米)之板進行 IR 固化或轉移至空氣換氣的烤箱，其中固化係在 125°C 的溫度下進行 15 分鐘。

【0137】粉末塗料配方(成分及量)係記錄在表 1。

【0138】[表 1]

列	成分	粉末 1	粉末 2	粉末 3	粉末 4R	粉末 5R
1	聚酯 1	50	50	50	50	
2	2 甲基咪唑	0.55	0.4	0.3	0.3	
3	WO96/24628 實施例 6 的聚酯					37
4	雙酚 A 環氧類型	42	42	42	50	
5	甲酚酚醛清漆環氧樹脂	8	8	8		
6	WO96/24628 實施例 1 的環氧樹脂					33
7	MODAFLOW P 6000	1.8	1.8	1.8	1.8	1
8	安息香	1	1	1	0.5	
9	1,3-苯氧基-2-丙醇 98%					1
10	二氧化鈦 KRONOS TR 2160	35	35	35	35	28
11	總合	138.35	138.2	1338.18	137.6	100

【0139】[表 2]

列	比率	粉末 1	粉末 2	粉末 3	粉末 4R
1	羧酸基當量/環氧基當量之比率	34/66	34/66	34/66	39/61
2	雙酚 A 環氧化物當量/酚醛清漆當量之比率	67/33	67/33	67/33	100/0
3	黏合劑中總觸媒的%	1.3	1.2	1.1	1.1

【0140】由本發明(粉末 1、粉末 2、粉末 3)及比較例(粉末 4R 及 5R)之黏合劑所獲得之完成的塗層的漆特徵提供於表 2。

【0141】[表 3]

列	性質	粉末 1	粉末 2	粉末 3	粉末 4R	粉末 5R
1	凝膠時間，在 200°C	30	31	32	31	
2	凝膠時間，在 180°C	35				107
3	丸狀物流動(pill flow)	41	44	47	43	
4	MEK 50 DLR (10@125)	3	3	3	1	
5	衝擊力(F): 10 @125°C	20	20	20	0	
6	愛理遜凹壓(Erichsen cupping)DIN 53156， 在 140°C 下 20 分鐘 mm	10.7				7.5
7	光澤，在(60°) 10'在 125°C	104	104	104	104	
8	平滑度(MDF) PCI	7	7	7	7	

【0142】在同一表中，提供作為比較例(粉末 4R 及粉末 5R)之完成的塗層的漆性質，該等塗層獲得自黏合劑 a)但排除甲酚酚醛清漆環氧樹脂，或得自 WO96/24628 所述的實施例之基於雙酚 A 環氧化物與液態環氧酚醛清漆之組合。

【0143】列 1 及列 2：指出特定於 200°C 及 180°C 下所測量的凝膠時間。

【0144】列 3：指出在 140°C 下所測量的熔體流動，以 mm 表示，其中短流動係關連到強的橘皮皺(orange peel)，而長流動則代表較平滑的塗層。

【0145】列 4：指出對 MEK 的抗性，其對應到以浸泡有害處影響的 MEK 之棉花墊，在 50 次雙重摩擦運動(去及回)之後的固化膜的表面外觀(1 = 差 至 4 = 優良)。

【0146】列 5：指出依據 ASTM D2794 的逆向衝擊強度。不使塗層破裂的最高衝擊以 kg·cm 記錄。

【0147】列 6：指出依據 DIN53156 之愛理遜凹壓。

【0148】列 7：指出粉末塗層在 60° 的光澤。

【0149】列 8：指出視覺評等，其中 10 代表非常平滑高光澤塗層，1 代表 60° 光澤值減少的強烈橘皮皺塗層。

【0150】本發明之粉末(粉末 1、粉末 2 及粉末 3)在 125°C 固化 10 分鐘，產生具有非常良好流動及耐溶劑性之美好平滑塗層。

【0151】除了具有相當於粉末 4R 塗層的光澤及流動之外，本發明之粉末塗料組成物提供了優良的耐溶劑性及柔韌性，其在低溫下無法由目前使用的標準商業聚酯系粉末達到。

【0152】已作了額外測試來修改聚酯 A/環氧化物 B1+B2 的比率，及使用不同的百分比及觸媒 C。

【0153】[表 4]

列	成分	粉末 6	粉末 7	粉末 8	粉末 9
1	聚酯 1	65.6	65.6	65.9	45.5
2	2 甲基-咪唑	1.2			
3	溴化三苯基-乙基-鎘		0.7		0.5
4	雙酚 A 環氧類型	28.9	28.9	28.6	45.5
5	甲酚酚醛清漆環氧樹脂	5.5	5.5	5.5	9
6	MODAFLOW P 6000	1.8	1.8	1.8	1.8
7	安息香	1	1	1	1
8	二氧化鈦 KRONOS TR 2160	35	35	35	35
9	總合	139.0	138.5	137.8	138.3

【0154】[表 5]

列	比率	粉末 6	粉末 7	粉末 8	粉末 9
1	羧酸基當量/環氧基當量之比率	50/50	50/50	50/50	30/70
2	雙酚 A 環氧化物當量/酚醛清漆環氧化物當量之比率	67/33	67/33	67/33	67/33
3	黏合劑中總觸媒之%	2.2	1.7	1.0	1.2

【0155】[表 6]

列	性質	粉末 6	粉末 7	粉末 8	粉末 9
1	凝膠時間，在 200°C	28	29	38	28
2	凝膠時間，在 140°C	100	99	160	97
3	丸狀物流動	39	38	45	37
4	MEK 50 DLR (10 @125)	3.5	3.5	3.5	3.5
5	衝擊(F): 10 @125°C	20	20	10	20
6	愛理遜凹壓 DIN 53156，在 140°C 下 20 分鐘 mm				
7	光澤，在 (60°) 125°C 下 10 分鐘	102	103	103	101
8	平滑度(MDF) PCI	6	8	9	6

【0156】在此低溫下，粉末 1 與經選擇之類似於基於白漆配方的粉末塗料之組合，亦能提供無光澤塗層。

【0157】
白漆配方

黏合劑	73.0
Kronos TR2160	25.0
Modaflow P 6000	1.3
安息香	0.7

【0158】表 7 顯示粉末 10 的細節(成分及量)

【0159】[表 7]

列	成分	粉末 10
1	聚酯 2	84.0
2	標準(雙酚 A)環氧化物	18.0
3	MODAFLOW P 6000	1.8
4	安息香	1.0
5	二氧化鈦 KRONOS TR 2160	35.0
6	總合	139.8

【0160】粉末 10 類似地被製備，並在 200℃測試其凝膠時間，發現長超過 600 秒。

【0161】當將粉末塗料組成物 10 以不同比率與粉末 1 進行乾摻合，令人驚訝地發現：可獲致低光澤程度而仍保持非常良好流動及耐溶劑性，如表 8 所記錄。

【0162】[表 8]

列		粉末 11	粉末 12	粉末 13	粉末 14
1	粉末 1 份數	50	60	70	80
2	粉末 10 份數	50	40	30	20
3	IR 固化，在 125°C 下 10 分鐘				
4	撐體	MDF	MDF	MDF	MDF
5	光澤，在 60°	31	35	37	67
6	平滑度 PCI	8	8	8	7
7	MEK 50 DLR	3	3	3	3

【0163】列 6：指出要求用於無光澤塗層之粉末塗層在 60° 之光澤。

【0164】在 2 種成分粉末間之寬廣比率範圍內，光澤、平滑度及耐溶劑性皆相當穩定。

【0165】將粉末塗料組成物 1 以特徵為羧基與環氧基之間的修改比率及不同類型及百分比的觸媒 C 之粉末塗料組成物 6、7、8 及 9 之任何者取代，可觀察到類似的行為。

【0166】[表 9]

列		粉末 15	粉末 16	粉末 17	粉末 18
1	粉末 6 份數	50			
1'	粉末 7 份數		50		
1''	粉末 8 份數			50	
1'''	粉末 9 份數				50
2	粉末 10 份數	50	50	50	50
3	IR 固化，在 125°C 下 10 分鐘				
4	撐體	MDF	MDF	MDF	MDF
5	光澤，在 60°	35	36	36	34
6	平滑度 PCI	8	8	9	8
7	MEK 50 DLR	3	3	3	3.5

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

112年7月5日修正本

【請求項 1】一種在 100 °C 至 150 °C 間之低溫下固化的粉末塗料組成物，其包含：

a. 羧酸官能性樹脂 A，其為具有羧酸基之聚酯樹脂 A，

b. 第一縮水甘油基官能性樹脂 B1，其為具有縮水甘油基之雙酚 A 系環氧樹脂，且其得自雙酚 A 與表氯醇的反應，

c. 第二縮水甘油基官能性樹脂 B2，其為具有縮水甘油基之酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂，及

d. 至少一種熱固性固化觸媒 C；

其中雙酚 A 環氧樹脂的當量(在 B1 樹脂中的環氧基的莫耳數)與酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂的當量(在 B2 中的環氧基的莫耳數)之比率係在 70/30 至 55/45 之間。

【請求項 2】如請求項 1 之粉末塗料組成物，其中該組成物不包括含有算術平均酸數 15 至 80 mg KOH/g 之羧基的結晶或半結晶聚酯樹脂。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該聚酯樹脂 A 具有一種以上的以下特徵：

a. 該聚酯樹脂 A 具有至少 50 mg KOH/g 之酸數，及/或少於 10 mg KOH/g 之羥基數，

b. 該聚酯樹脂 A 之以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的數量平均分子量(Mn)係至少 1000，

c. 該聚酯樹脂 A 係非晶樹脂，且其玻璃轉換溫度係包含在 30 至 90 °C 之間，

d.該聚酯樹脂 A 之官能度係至少 2.0。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B1 具有至少一種以下特徵：

a.該環氧樹脂 B1 的環氧當量重係至少 450 克/當量，

b.該環氧樹脂 B1 之以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的數量平均分子量(M_n)係至少 500。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B1 具有 30 至 45 °C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10 °C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B1 的官能度係低於 2.0(官能度係定義為每分子的平均縮水甘油基數，如「計算的 M_n 」/EEW)。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B2 的環氧當量重係至少 190 克/當量。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B2 之以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的數量平均分子量(M_n)係至少 700。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B2 具有 38 至 53 °C 的玻璃轉換溫度，其係依據 ASTM D3418，以每分鐘 10 °C 的加熱梯度，以微差掃描熱量法(DSC)測量。

【請求項 10】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中該環氧樹脂 B2 的官能度係包含在 3.0 至 6.0 之間(官能度係定義為每分子的平均縮水甘油基數，如「計算的 M_n 」/EEW)。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中聚酯 A 之羧酸基的當量(在樹脂 A 中的羧基的莫耳數)與成分 B 的當量(即在 B1 及 B2 中的環氧基的總和)之比率係在 25/75 至 55/45 之間。

【請求項 12】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其中聚酯 A 之羧酸基的當量(在樹脂 A 中的羧基的莫耳數)與成分 B 的當量(即在 B1 及 B2 中的環氧基的總和)之比率係在 25/75 至 45/55 之間。

【請求項 13】如請求項 1 或 2 之粉末塗料組成物，其與包含以下之粉末塗料以乾摻合進行混合：

- a.至少一種含羧酸基的聚酯樹脂 D，
- b.至少一種雙酚 A 系的環氧樹脂 E1，
- c.選擇性至少一種酚或甲酚環氧酚醛清漆樹脂 E2，

及

- d.選擇性一種熱固性固化觸媒 F。

【請求項 14】如請求項 13 之粉末塗料組成物，其中將包含 D、E1、E2(若存在)、F(若存在)之塗料組成物與包含 A、B1、B2 及 C 成分之粉末塗料組成物的物理混合物進行固化，提供具有在 60° 低於 40%之光澤的無光澤塗層。

【請求項 15】一種塗覆基材的方法，其包含下述步驟：以如請求項 1 至 14 中任一項之粉末塗料組成物，塗覆該基材的至少一表面，並加熱經塗覆的基材，以熱固化其上的塗層，而形成在該基材上的塗料組成物黏著層。

【請求項 16】一種經塗覆的物品，其係經以如請求項 1 至 14 中任一項之粉末塗料組成物部分或完全塗覆。