

公 告 本

申請日期	87.5.28
案 號	87108292
類 別	C08L63/00, 33/00, COPD 163/00, 133/00

修正
補正 C4
A4
87年7月23日

500760

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	以含游離羧基之聚合物為基質的可硬化組成物
	英 文	Curable composition based on polymers containing free carboxyl groups
二、發明人 創作	姓 名	1.伊莎貝勒.費辛格 2.亞庫司-艾倫.康廷 3.尤根.芬特 4.亞庫司.法蘭克斯
	國 籍	1.法國 2.瑞士 3.德國 4.法國
	住、居所	1.法國 68640 里斯帕荷,費瑞特路 12 號 2.瑞士 1729 波尼芳坦,蒙特庫 3.德國 79102 弗萊堡,查休斯街 100 號 4.法國 68330 胡厄格,阿巴托伊爾 4 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	凡堤寇公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士,4057 巴賽爾城,克律貝街 200 號
	代 表 人 姓 名	1.威納.豪雀斯特 2.馬利歐.葛瑞茲

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

瑞士 國 (地區) 申請專利，申請日期：1997.05.30.案號： 1276/97 ， ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種可硬化組成物，其以含有游離羧基之(A)聚合物與成分(A)之交鏈劑(B)為基質以及使用該組成物塗覆物件之方法。

一種該組成物已描述於EP-A-0697440。該組成物包含作為成分(A)之一種混合物，由(A1)至少一種以丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物所組成，該聚合物每公斤包括平均值0.1至4.0當量的游離羧基，和(A2)至少一種羧基端基聚酯，該聚酯每公斤包括平均值0.2至6當量的游離羧基，成分(A1)構成50至90重量百分比與成分(A2)組成成分(A)之其餘部份。在該組成物中之成分(A)之交鏈劑(B)包括一種或更多的每分子具有二個或更多環氧基之環氧樹脂，選自環羧酸之縮水甘油基酯，三甲醇丙烷之縮水甘油基醚，雙(二甲丙基)醚之縮水甘油基醚及三甲醇丙烷或雙(二甲丙基)醚之縮水甘油基醚衍生物與脂族或環脂族聚異氰酸酯單一或寡聚物之反應產物，於此組成物中游離羧基對環氧基之莫耳比率為0.3至3。組成物亦包含(C)一種加速組成物之成分(A)與成分(B)間之交鏈反應之催化劑及成分(D)一種惰性溶劑。所列舉的組成物具有，尤其，良好的加工特性及產生具有良好牢性之塗層。然而，該等組成物具有甚至於穩定的溫度中僅很少的安定儲性存且因此在實務上只能以兩成分組成物使用的缺點。

JP-A-平成4-161465描述無溶劑可硬化組成物(粉體塗

五、發明說明()

料)，其包括至少兩個2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基之乙烯基聚合物，一種含有游離羧基的化合物，例如，羧基端基聚酯，和用於加速組成物之成分之交鏈反應之催化劑。組成物可被硬化於低溫及被敘述為儲存時特別地安定且可例如以一成分組成物使用。根據該公告，含有2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基之乙烯基聚合物具有至少800的分子量(數目平均)，沒有獲得具有良好功能性質之組成物。

令人驚訝地，現已發現可獲得以含有游離羧基之(A)聚合物與成分(A)之(B)交鏈劑為基質的可硬化組成物，其組成物亦具有非常良好的特性，若所使用的交鏈劑為含有少於800的分子量及每分子包含至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基之化合物。

本發明係有關一種可硬化組成物，其包括下列的成分：

(A) 一種聚合物成分，包括一種或更多的下列成分：

以含有游離羧基之丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物，與羧基端基聚酯；

(B) 一種成分(A)之交鏈劑，選自包括：

(B1) 一種或更多具有少於800的分子量及每分子含有至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基的化合物，及

(B2) 一種混合物，由一種或更多具有少於800的分子量且每分子含有至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環

五、發明說明(3)

-4-基)甲基的化合物，與一種或更多的環氧樹脂，至少總數的60%的(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基及混合物之環氧基為(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基；

(C) 一種加速成分(A)與成分(B)之間的交鏈反應之催化劑，和

(D) 一種成分(A)，(B)與(C)之溶劑；

組成物中游離羧基對(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基和環氧基之總數的莫耳比率為0.3至3。

使用於根據本發明作為交鏈劑之聚(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基化合物較佳具有式(I)：



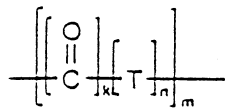
於式(I)中，R為式(II)的基：



指標k與n各自獨立為0或1；m為2或高於2之整數，

及T在下式之各m基中

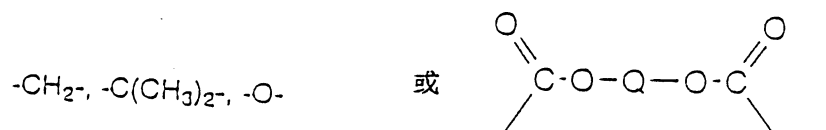
五、發明說明 (4)



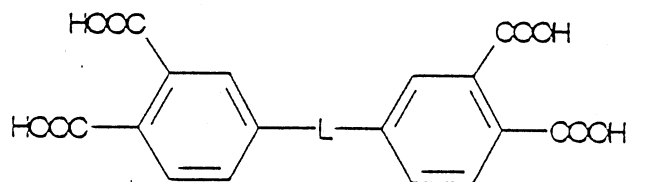
各自獨立相當於式 -O-， -NH-或 -N<，及 R^1 為 m - 價有機基，其具有 28 至 800 減 $m \cdot (101 + 28 \cdot K + \text{MGT} \cdot n)$ 的分子量，較佳為 28 至 600 減 $m \cdot (101 + 28 \cdot k + \text{MGT} \cdot n)$ 的分子量，MGT 相當於基 T 之平均分子量。 R^1 可包含，尤其是，碳原子與氫原子及亦需要可選擇之氧原子和 / 或氮原子。

其適合於當作新穎組成物之交鏈劑的聚 (2-氧基 -1,3-二氧戊烷 -4-基) 甲基化合物的較佳實例為，尤其是，直鏈或支鏈以及環多元羧酸，典型為脂族二羧酸，特別是脂族 $C_3 - C_{12}$ 二羧酸，例如丙二酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸或癸二酸之 (2-氧基 -1,3-二氧戊烷 -4-基) 甲酯。在此申請案中，環多元羧酸之 (2-氧基 -1,3-二氧戊烷 -4-基) 甲酯將被認為是具有至少兩個羧基之羧酸的聚 [(2-氧基 -1,3-二氧戊烷 -4-基)] 甲酯，其分子包括至少一個環系，較佳係 5 至 14 環碳原子。在此情形中羧基可為直接鍵結至環系之原子，例如在苯或萘的多元羧酸衍生物之情形。然而，羧基亦可只與羧酸分子之非環結構元素之原子結合，例如，在鄰 -，間 - 或對 - 苯二乙酸之情形。合適的羧酸可於其分子中僅包含單一環系亦或兩個或更多的環系，其系統經由合適的原子基稠合或連結，例如經由下式其中一種的基：

五、發明說明 (5)



其中 Q 為包含 2 至 15 個碳原子之 2-價有機基。根據本發明合適的環多元羧酸之聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]酯包括二羧酸之酯，典型為酞酸，異酞酸，對-酞酸，2,5-二甲基酞酸，萘-2,6-二羧酸，萘-1,8-二羧酸，萘-2,3-二羧酸，苯醚-4,4'-二羧酸，苯醚-2,2'-二羧酸，四氫酞酸，2,5-二氫酞酸，四氫酞酸，甲基四氫酞酸，六氫酞酸，甲基六氫酞酸，內向亞甲基六氫酞酸，六氫對酞酸，六氫異酞酸，噻吩-2,5-二羧酸，呋喃-2,5-二羧酸，呋喃-3,4-二羧酸，吡啶-3,4-二羧酸，或較高官能性羧酸，如 1,2,3-苯三羧酸(半苯六酸)，1,2,4-苯三羧酸(苯-[1,2,4]-三羧酸)，1,3,5-苯三羧酸(苯均三酸)，1,2,3,4-苯四羧酸(苯偏四甲酸)，1,2,4,5-苯四羧酸(苯均四酸)，1,2,3,5-苯四羧酸，苯五羧酸和苯六羧酸(苯六酸)，萘四羧酸，北四羧酸或下式之四羧酸之酯：



其中 L 為 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{O}-$ ，特別是二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸之酯，以及所列舉之包含部份或完全水合

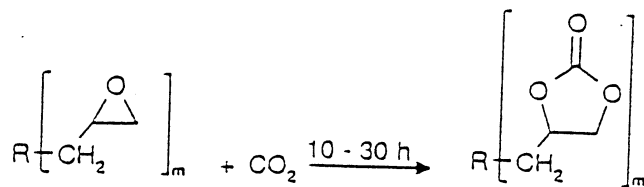
五、發明說明 (6)

碳環之酸的衍生物之酯。

根據本發明之較合適的聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]化合物亦包含相當之醚，例如上式(I)之化合物，其中R為式(II)的基，其中k為0與n為1及其中R¹為直鏈或支鏈或環m-價有機基。類似於環多羧基的上述定義，應了解的是術語“環基”意為包含至少一種環系的所有基。其適合於成為新穎組成物之交鏈劑的聚[2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基]酯之較佳實例包括，1,4-雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧)丁烷，2,2-雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧甲基)-1-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧)丁烷，1-[2,2-雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧甲基)丁氧基]-2-(羥基甲基)-2-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧甲基)丁烷與雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基)環己烷。

聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]化合物，該等以如上所列舉者，可經由諳熟該技藝者所習知的方法備製，例如根據US-A-4,835,289，在常壓之二氧化碳氣體流，於在合適的催化物存在下，例如碘化鉀或四丁基銨碘化物，於約130至150℃範圍的溫度藉由加熱相當之聚縮水甘油基化合物。其中適當的話，亦可能不在常壓而於加壓下處理，例如，於0.1至1Mpa之CO₂—壓力。根據下列的反應式進行所述的反應，其中m與R具有上述的定義：

五、發明說明 (7)



根據本發明之特佳組成物，其特徵在式 (I) 的化合物為選自下列的化合物：

含有 4 至 8 個碳原子的脂族二羧酸之 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲酯；

苯二-或苯三羧酸之 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲酯；

環己烷二-和環己烷三羧酸之 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲酯；

1,4-雙-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧基) 丁烷；

2,2-雙-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基)-1-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧基) 丁烷；

1-[2,2-雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-氧甲基) 丁氧基]-2-(羥基甲基)-2-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基) 丁烷，及

雙{[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲基] 氧甲基} 環己烷。

若用於組成物中之成分 (A) 的交鏈劑為一種包含一種或更多的具有少於 800 的分子量及每分子包含至少兩個 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲基之化合物，與包含一種或更多的環氧樹脂的混合物 (B2)，則一雖然環氧樹脂的選擇是不必要的且原則上可任意的只要其溶解於所使用量的溶劑 (D) 中一環氧樹脂較佳為相當於所使用的聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲基] 成分之環氧基成分，即根據上述

五、發明說明(8)

反應式從其可獲得的聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]成分之環氧樹成分。

混合物(B2)作為交鏈劑之用途可特別地有利，無論其是否需要特別調整新穎組成物的反應性。

聚合物成分(A)由一種或更多的下列成分所組成：包含游離羧基之聚合物，其以丙烯酸酯單體與／或甲基丙烯酸單體及羧基端基聚酯為基質。

含游離羧基且以丙烯酸酯單體與／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物較佳為一種或更多的丙烯酸酯及／或甲基丙烯酸酯，較佳為相當於在烷基包含1至8個碳原子之烷基酯，與丙烯酸及／或甲基丙烯酸及視要選擇性之進一步烯鍵式不飽和共聚單體之共聚物。共聚物較佳地具有1,000至3,000之分子量(重量平均Mw)。其玻璃轉化溫度有效為20℃以上及，較佳地，超過30℃。合適的(甲基)丙烯酸酯單體之典型實例為丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸2-乙基己酯及，特別是，甲基丙烯酸C₁-C₄烷基酸，例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。也可使用含矽烷基之(甲基)丙烯酸衍生物。合適的烯鍵式不飽和共聚單體為，例如，丙烯腈與丙烯酸或甲基丙烯酸以及乙烯基化合物。較佳的共聚單體為乙烯基芳族化合物，尤其是苯乙烯之共聚物。極佳的共聚物為甲基丙烯酸，甲基丙烯酸-C₁-C₄烷酯及苯乙烯。上述之聚合物可用已知的方法備製，例如經由溶解於適合的有機溶劑中，尤其是

五、發明說明(9)

於甲苯或於1-甲基-2-丙醇，1-甲基-2-丙基乙酸酯與甲基異丁基酮(如於70/20/10之重量比率)之混合物，在合適的引發劑存在下，例如二異丙苯基過氧化物，及鏈轉移劑，如氫硫基醋酸存下之單體的聚合作用。

用於聚合物成分(A)之羧基端基聚酯通常具有500至5,000的分子量(量平均MW)，較佳係高至3,000，更佳為高至2,000。聚酯較佳為於室溫可流動且其玻璃轉化溫度因此較佳為30℃以下。

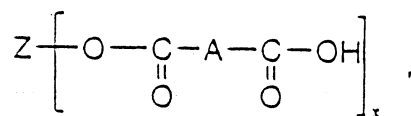
聚合物成分(A)特佳為一種混合物，其包括：

(A1)至少一種以丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物，該聚合物每公斤包括平均0.1至4.0當量的游離羧基，與

(A2)至少一種每公斤包括平均0.2至6當量的游離羧基之羧基端基聚酯。

成分(A1)通常構成50至90重量%聚合物成分(A)及成分(A2)構成剩下的部分。

對於聚合物成分(A)特佳的聚酯為脂族或環脂族1,2-二羧酸之半酯及聚酯多元醇或聚內酯多元醇之半酯，各具有至少2個端基羥基。該等半酯具有下列分子結構：



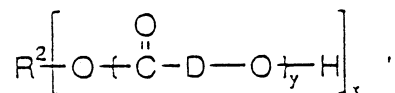
其中Z為不含端基羥基之式Z(OH)_x之聚酯多元醇或聚內酯

五、發明說明(10)

多元醇之基，A為不含1,2-端基羧基之式 $A(COOH)_2$ 的1,2-羧酸之基與其或其形成酯之衍生物，與多元醇產生反應，及x為至少2之整數。x的上限較佳為4。x極佳為2或3。以琥珀酸及尤其是環脂族羧酸，特別是六氫酞酸或六氫苯偏三羧酸為基質之半酯，特別合適當作酸成分。

適合於羧基端基聚酯之備製的聚酯多元醇可為，例如，多官能羧酸之產物，尤其是環脂族或脂族羧酸，如六氫異酞酸，六氫對酞酸，六氫酞酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，與過量之脂族多元醇，特別是二或三元醇，例如乙二醇，丙二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，新戊二醇，異戊二醇，1,6-己二醇，1,7-庚二醇，1,8-辛二醇，甘油，三甲醇乙烷，三甲醇丙烷或環己二醇。較佳使用直鏈脂族羧酸與直鏈脂族二醇，各於脂族鏈中具有5至8個亞甲基。此種聚酯同樣可為商業產品，例如於商標K-Flex R 188和148，國王工業。

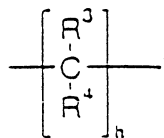
對於新穎組成物之羧基端基聚酯的備製，多元醇 $Z(OH)_x$ 亦可有利確定為聚內酯多元醇，亦即下式之化合物：



其中 R^2 係x-價環或非環多元醇 $R^2(OH)_x$ ，不含其羥基，其作為內酯聚合作用之引發劑使用，x具有任何一個上述x之定義；y為1或高於1之整數，較佳為1至20之

五、發明說明 (11)

整數，更佳為 1 至 10，及 D 相當於下式結構之烷撐基



具有總計最多 12 個碳原子之總數，其中 R^3 及 R^4 各自獨立為氫原子或 $C_1 - C_3$ 烷基及 h 為 5 至 8 之整數。所例舉種類之聚內酯為已知的且記述，尤其，於 GB-A-2 160 534，其內容被視為本說明之部份。特佳地， h 為 5 且 R^3 及 R^4 皆為氫原子。該類的聚己內酯商業上亦可得自 Interlox 化學股份有限公司之商標 CAPA R。

羧基端基聚酯其特佳為羥基端基聚己內酯與順 - 六氫酞酸酐之半酯。

新穎組成物更包括一種用於加速 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲基與羧基之熱反應的催化劑，使得可能於 100 °C 之溫度充份快速硬化反應。催化劑通常為有機胺或胺之衍生物，尤其是三級胺或含氮之雜環化合物。較佳的催化劑係 1,8-重氮雙環 [5,4,0]-7-十一碳烯。其它非常合適的催化劑化合物亦為鎘鹽，例如三丁酯鎘溴化物或乙撐三苯鎘溴化物。催化劑或催化混合物如習知地加入約 3 至 10，較佳係 3 至 6，重量百分比之量。

合適的惰性溶劑之典型實例為三甲苯，乙酸丁酯，異丁醇，1-甲氧基-2-丙醇，1-甲氧基-2-丙基乙酸酯， γ -

五、發明說明 (2)

丁內酯與甲基異丁基酮 (MIBK)。特佳為使用 1-甲氧基-2-丙醇，1-甲基-2-丙基乙酸酯與 MIBK 之溶劑混合物，較佳於約 70 比 20 比 10 之重量比率。新穎組成物可經由使用較少量之惰性溶劑備製且其因此較佳具有高固體含量，例如於 40 重量比至 70 重量比範圍。

除了所列舉的成分之外，新穎組成物可包括用於漆之額外標準成分，例如顏料，發亮劑，光安定劑，抗氧化劑，流動控制劑，黏著劑，觸變劑，反應性稀釋劑，例如，以液態酐為基質，例如烷基六氫酞酸酐，較佳為甲基六氫酞酸酐等。

新穎組成物具有極佳的儲存安定性。組成物的黏度，例如，通常在於 60℃ 儲存十天期間及於 80℃ 儲存一期期間不改變。

可使用新穎組成物，例如，作為塗層，鑄製樹脂，非浸漬樹脂，層合樹脂，黏著劑或密封物質。因為其良好的儲存安定性，所以其特別合適使用於一成分形式。新穎組成物特佳為使用於汽車清漆，其中其可使用於，例如，作為底漆，填入顏料及／或著色劑，作為發色基基質塗層以及，非顏料，如透明的上塗層。本發明之組成物適合於，例如，製造商的（最初的設備製造）汽車之第一塗層於，如習知溫烤於約 100℃ 至 200℃。

本發明因此亦有關一種塗覆物件之備製，尤其是汽車零件，其包括使用新穎組成物塗覆物件且然後乾燥塗層及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

硬化於 100 至 200℃ 範圍之溫度，較佳係 120 至 180℃。

除非在實例中說明，否則百分比係重量比。於實例中，相同的註腳具有相同的定義，除非特別說明。

實例 1：以甲基丙烯酸酯單體為基質之共聚物（甲基丙烯酸酯成分 1）的備製

單體進料：	重量 [克] 份
- 甲基丙烯酸 (MAA)	30
- 苯乙烯 (St)	20
- 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	30
- 甲基丙烯酸丁酯 (BuMA)	120
- 二異丙苯基過氧化物 (引發劑)	3.0
- 氫硫基醋酸 (鏈轉移劑)	3.5

反應器進料：	
- 甲苯	60 毫升
- 二異丙苯基過氧化物 (引發劑)	3.0 克
- 氫硫基醋酸 (鏈轉移劑)	3.5 克

作為單體進料之混合物以 4 % 氫氧化鈉溶液及以 20 % 氯化鈉溶液洗滌，然後經過無水硫酸鈉乾燥。

將反應器進料放置於配備機械攪拌器，氮氣入口，冷凝器，加熱，溫度計及用於連續加入單體進料的計量泵之反應容器。當以氮氣沖洗時，反應器進料的溫度上升至 110℃，所以甲苯回流。然後經 3 小時期間將單體進料加至反應容器中，在反應容器中之混合物黏度向加入之終端了漸

五、發明說明 (14)

漸增加。加熱混合物再約 6 小時至 110 °C 後，將其冷卻至室溫。甲苯經由蒸發除去且將殘留之共聚物溶解於乙醚中，以己烷沉澱，藉由過濾分離及乾燥。

所獲得的共聚物具有 10330 之分子量 (Mw) (藉由 GPC 使用聚苯乙烯標準品； $M_w/M_n=4.7$)，45.8°C 之玻璃轉化溫度 (Tg-Wert) 且每公斤共聚物含有 1.98 當量之游離羧基。

實例 2：從聚己內酯多元醇與六氫酞酸酐製備半酯

將 100 克之六氫酞酸酐與 1.6 克之四甲基銨氯化物一起放置在配備機械攪拌器，氮氣入口，溫度計之反應容器中且在氮氣下加熱至 135°C。在 2 小時期間逐滴加入 59.97 克之 CAPAR 316 (聚己內酯多元醇，Interox 化學公司，具有 1,000 之分子量及 3.89 當量之羥基 / 每公斤物質)。所獲得的反應產物經冷卻後係為具有 40,500 mPa.s (於 67°C) 之黏度，-19 °C 之 Tg 值及 2.61 當量之游離羧酸 / 每公斤物質的黏稠液體。

實例 3：六氫酞酸雙 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲酯之備製

將 1 莫耳之順-六氫酞酸二縮水甘油基酯 (6.6 當量環氧化合物 / 公斤) 與 0.05 莫耳之碘化鈉加至 500 毫升之 N,N-二甲基甲醯胺。CO₂ 氣體流於 100°C 通過混合物經 8 小時。然後混合物轉變成微黃色。然後於 130 °C 之旋轉蒸發器中除去一半的溶劑。剩下的反應混合物以水洗滌，經過硫酸鈉乾燥且過濾。然後再次於 130 °C 之旋轉蒸發器除去剩下

五、發明說明 (5)

的溶劑。所得產物為高黏度黃色液體。滴定測定顯示其包含 0.03 當量 / 公斤之未反應環氧基。

實例 4 :

藉由使用小剪力強度混合下列成分備製澄清清漆溶液 :

成分	量 (克)
實例 1 之甲基丙烯酸酯成分	6.500
實例 2 之半酯	3.500
六氫酞酸雙 (2-氧基 -1,3-二氧戊環 -4-基) 甲酯	4.145
1,8-重氮雙環 [5,4,0]7-十一碳烯 (催化劑)	0.753
溶劑 LMG XI	13.150
紫外線吸收劑 (Tinuvin® 400)	0.280
抗氧化劑 (Tinuvin® 123)	0.146
流動控制劑 (Byk® 300)	0.050

清漆溶液之固體含量為 55 重量 % , 根據 Hoppler 之黏度於 25℃ 為 300 mPa.s。澄清的清漆塗覆於鋁基質為 35 微米之 % 厚度。在表 1 所示之條件下硬化清漆後 , 其具有之特性亦陳述於該表中 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

表 1

硬化[溫度℃／時間分]	160/45	150/60	140/75
Erichsen 深抽試驗 (DIN 53156)[毫米]	10.0	10.0	10.0
衝擊強度 R (Al/Al) [公斤.公分] ⁴)	160	160	160
硬度(根據Persoz)[s]	192	182	192
丙酮測試 ⁵)	3	3	3

⁴) 衝擊強度經由從特定高度投下已知質量之模子於經塗覆基質測定。指定值係為於塗覆層保持無損害的產物之模子質量(公斤)和最高高度(公分)，即於10倍延長處無發現裂縫。"R"表示模子碰撞於非面對塗層側。

⁵) 丙酮測試依照摩擦力測試進行：以丙酮浸漬羊毛棉紗布且來回摩擦塗覆部分二十次。結果係根據下列五種(DIN53320)等級評估：0 = 無改變；1 = 變慢，不能用手

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

指甲刮破；2 = 很難刮破，羊毛棉可被著色；3 = 柔軟，可輕易刮破；4 = 開始脫落或溶解；5 = 完全溶解。

實例 5：

藉由使用小剪力強度混合下列成分備製澄清的清漆溶液：

成分	量 (克)
實例 1 之甲基丙烯酸酯成分	13.000
實例 2 之半酯	7.000
實例 3 之六氫酞酸雙 (2-氧基 -1,3-二氧戊環 -4-基) 甲酯	6.134
順 -六氫酞酸二縮水甘油基酯 (6.6當量環氧化合物)	1.666
1,8-重氮二環 [5,4,0]7-十一碳烯 (催化劑)	1.390
溶劑 LMG XI	21.000
紫外線吸收劑 (Tinuvin® 400)	0.556
抗氧化劑 (Tinuvin® 123)	0.278
流動控制劑 (Byk® 300)	0.098

於此組成物中，六氫酞酸雙 (2-氧基 -1,3-二氧戊環 -4-基) 甲酯與順 -六氫酞酸二縮水甘油基酯於 75至 25之比率，以 (2-氧基 -1,3-二氧戊環 -4-基) 甲基與環氧基為基質。

清漆溶液之固體含量為 59.3重量%，根據 Hoppler 之黏度於 25℃ 為 535 mPa.s。將澄清清漆塗覆在鋁基質上為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

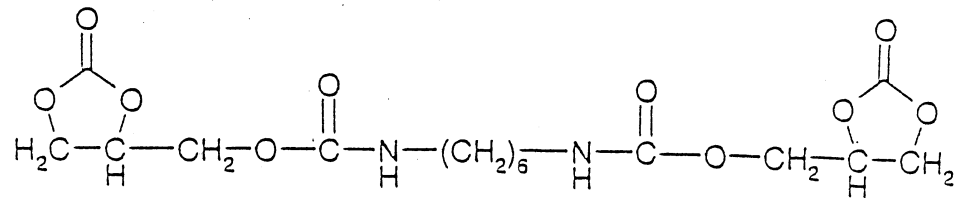
五、發明說明 (8)

30微米之層厚度。清漆於表 2 所指示之條件硬化後，其具有亦陳述於該表之性質：

表 2

硬化[溫度℃／時間分]	160/30	150/30	140/65
Erichsen 深抽試驗 (DIN 53156)[毫米]	10.0	10.0	10.0
衝擊強度 R (Al/Al) [公斤.公分] ⁴)	160	160	160
硬度(根據 Persoz)[s]	216	221	218
丙酮測試 ⁵)	3	3	3

實例 6：一種具有下式交鏈劑之備製



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (9)

30克 (0.254莫耳)甘油環碳酸酯 (根據美國專利 US-A-2,915,525製造)與 21.37克 (0.127莫耳)六亞甲基二異氰酸酯一起在反應容器中於 82℃ 加熱。混合物留在此溫度 15分鐘且所獲得的黏稠產物具有 404之分子量及 72%之純度 (經由 HPLC測試測定)。

實例 7：

經由使用小剪力強度混合下列成分備製澄清的清漆溶液：

成分	量 (克)
實例 1 之 甲基丙烯酸酯成分	6.500
實例 2 之 半酯	3.500
根據實例 6 之 交聯劑	4.450
1,8-重氮二環 [5,4,0]7-十一碳烯 (催化劑)	0.723
溶劑 LMG XI	8.500
溶劑 γ -丁內酯	4.450
紫外線吸收劑 (Tinuvin® 400)	0.289
抗氧化劑 (Tinuvin® 123)	0.145
流動控制劑 (Byk® 300)	0.031

清漆溶液之固體含量為 48.5 (理論上為 54.7) 重量 %。
將澄清的清漆塗覆於鋁基質上為 20微米之厚度。清漆於表 3 所示條件下硬化之後，其具有亦陳述於該表之性質：

訂線

五、發明說明 (70)

表 3

硬化 [溫度 °C / 時間 分]	160 / 60
Erichsen 深抽試驗 (DIN 53156) [毫米]	10.0
衝擊強度 R (A1/A1) [公斤 . 公分] ⁴)	160
硬度 (根據 Persoz) [s]	193
丙酮測試 ⁵)	3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

以含游離羧基之聚合物為基質的可硬化組成物

一種可硬化組成物，其包括下列成分：

(A) 一種聚合物成分，包括一種或更多的下列成分：

以含有游離羧基之丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物，與羧基端基聚酯；

(B) 一種成分(A)之交鏈劑，選自包括：

(B1) 一種或更多具有少於800的分子量及每分子含有至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基的化合物，及

(B2) 一種混合物，由一種或更多具有少於800的分子

英文發明摘要（發明之名稱：Curable composition based on polymers containing free carboxyl groups）

Curable compositions, which comprise the following components:

(A) a polymer component consisting of one or more than one of the following components: polymers based on acrylate monomers and/or methacrylate monomers containing free carboxyl groups, and carboxyl-terminated polyesters;

(B) a crosslinker for component (A) selected from the group consisting of:

(B1) one or more than one compound having a molecular weight of less than 800 and containing at least two (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl groups per molecule, and

(B2) a mixture consisting of one or more than one compound having a molecular weight of less than 800 and containing at least two (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methyl groups per molecule, and of one or more than one epoxy resin, at least 60 percent of the total number of (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl groups and epoxy groups of the mixture being (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl groups;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

量且每分子含有至少兩個 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基的化合物，與一種或更多的環氧樹脂，至少總數的 60% 的 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基及混合物之環氧基為 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基；

(C) 加速成分 (A)與成分 (B)之間的交鏈反應之催化劑，和 (D) 成分 (A)，(B)與 (C)之溶劑；

組成物中游離羧基對 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基和環氧基之總數的莫耳比率為 0.3至 3，

具有特佳的儲存安定性且因此適合使用於一成分形式，例如塗覆劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(C). a catalyst for accelerating the crosslinking reaction between the components (A) and (B), and

(D) a solvent for the components (A), (B) and (C);

the molar ratio of free carboxyl groups to the total number of (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl groups and epoxy groups in the composition being from 0.3 to 3,

have particularly good storage stability and are therefore suitable for use in one-component form, for example as coating agents.

六、申請專利範圍

1. 一種可硬化組成物，其包括下列成分：

(A) 一種聚合物成分，包括一種或更多的下列成分：

以含有游離羧基之丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物，與羧基端基聚酯；

(B) 一種成分(A)之交鏈劑，選自包括：

(B1) 一種或更多具有少於800的分子量及每分子含有至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基的化合物，及

(B2) 一種混合物，由一種或更多具有少於800的分子量且每分子含有至少兩個(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基的化合物，與一種或更多的環氧樹脂，至少總數的60%的(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基及混合物之環氧基為(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基；

(C) 加速成分(A)與成分(B)之間的交鏈反應之催化劑，其係以基於成分(A)和(B)之3至10重量%的量存在，和

(D) 成分(A)，(B)與(C)之溶劑，其以30至60重量%的量存在；

組成物中游離羧基對(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基和環氧基之總數的莫耳比率為0.3:1至3:1，且成分

(A)和(B)一起以40至70重量%之量存在。

2. 根據申請專利範圍第1項的組成物，其中成分(B)包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

式 (I) 之 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲基成分：



其中

m 係 2 或大於 2 之整數，及

R 係式 (II) 之基：

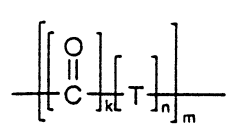


其中

k 和

n 各自獨立為 0 或 1 及其中

T 在下式各 m 基中



各自獨立相當於式 -O-，-NH-或 -K<之基，及

R¹ 係為具有 20 至 800 減 m · (101 + 28 · k + MGT · n) 之 m - 價

有機基，其中

MGT 相當於基 T 之分子量。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的組成物，其中聚合物成分 (A)

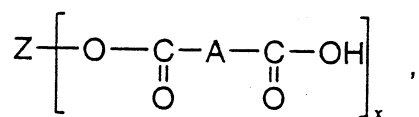
為一種係混合物，其包括：

六、申請專利範圍

(A1)至少一種以丙烯酸酯樹脂單體及／或甲基丙烯酸酯單體為基質的聚合物，該聚合物每公斤包括平均0.1至4.0當量的游離羧基，與

(A2)至少一種羧基端基聚酯，該聚酯每公斤包括平均0.2至6當量的游離羧基。

- 4.根據申請專利範圍第1項的組成物，其中聚合物成分(A)包括一種具有500至5,000之分子量(平均重量Mw)及小於30℃之玻璃轉化溫度且其具有下式之半酯：



其中

Z為式Z(OH)_x不含其之端基羥基之聚酯多元醇或聚內酯多元醇的基，

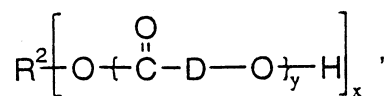
A為式A(COOH)₂不含其之1,2-端基羧基之1,2-羧酸之基，及

x為至少2之整數。

- 5.根據申請專利範圍第4項的組成物，其中A為環脂族1,2-羧酸之基。

- 6.根據申請專利範圍第4項的組成物，其中Z為下式之聚內酯多元醇之基：

六、申請專利範圍



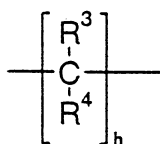
其中

R^2 為 x -價引發劑聚醇 $R^2(OH)_x$ 不含其之羟基之基，

x 為具有根據申請專利範圍第 4 項中的定義，

y 為 1 或高於 1 之整數，及

D 為下列結構之烷撐基



具有至多 12 個碳原子之總數，其中

R^3 與

R^4 各自獨立為氫原子或 $C_1 - C_3$ 烷基，及

h 為 5 到 8 之整數。

7. 根據申請專利範圍第 6 項的組成物，其中

h 為 5，及

R^3 與

R^4 皆為氫原子。

8. 根據申請專利範圍第 6 項的組成物，其中

x 為 2 或 3。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的組成物，其中成分 (B) 包括

一種或更多選自下列之化合物：

含有 4 至 8 個碳原子的脂族二羧酸之 (2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基) 甲酯；

六、申請專利範圍

苯二-或苯三羧酸之(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯；
環己烷二-和環己烷三羧酸之(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯；

1,4-雙-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧基)丁烷；

2,2-雙-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基)-1-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧基)丁烷；

1-[2,2-雙(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基)丁氧基]-2-(經甲基)-2-(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基氧甲基)丁烷，及

雙{[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]氧甲基}環己烷。

10. 根據申請專利範圍第1項的組成物，其中使用於成分(A)的交鏈劑完全為聚[(2-氧基-1,3-二氧戊環-4基)甲基]化合物。

11. 一種塗覆物件之方法，其包括使用根據請專利範圍第1項的組成物塗覆物件，乾燥塗覆層及於100至200℃範圍的溫度將其硬化。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中物件為汽車零件。

13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中塗覆層係於120至180℃範圍的溫度被硬化。