

申請日期	90.1.30
案 號	90101825
類 別	209D133/66, 404D167/00



A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	熱固性塗裝材料
	英 文	Thermosetting coating materials
二、發明 創作人	姓 名	一、安德烈亞斯·卡普藍博士 瑞 士 Dr. rer. nat. Andreas KAPLAN SCHWEIZ
	國 籍	瑞士 7000 庫爾市米森塔街 29 號 Wiesentalstrasse 29, CH-7000 Chur, SCHWEIZ
	住、居所	二、阿爾貝特·萊希 瑞 士 Dipl.-Chem. HTL Albert REICH SCHWEIZ
		瑞士 7014 特里恩市維蘇拉 Visura, CH-7014 Trin, SCHWEIZ
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商 EMS 化學股份有限公司 EMS-CHEMIE AG
	國 籍	瑞 士 SCHWEIZ
	住、居所 (事務所)	瑞士 7013 多瑪特 / 埃姆斯河賴興瑙爾街 Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat / Ems, SCHWEIZ
	代 表 人 姓 名	一、路得維希·洛赫 二、彼得·邁爾博士 Ludwig Locher Dr. Peter Meier

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

2000 年 1 月 31 日 100 04 136.1

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀
面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1.)

本發明係關於一種熱固性塗裝材料，其包含一羧基官能聚酯或一聚丙烯酸酯以及一特殊選擇之交聯劑，一受遮蔽之 β -羥烷基醯胺。

含有羧基官能之聚酯與 β -羥烷基醯胺之粉體塗料係已長久習知用於黏結劑。

US 4,801,680 中敘述以羧基官能聚酯與 β -羥烷基醯胺為基礎之粉體塗料，該聚酯之 Tg 範圍在 30°C 至 85°C 之間，酸值大約為 20 至 85 而 β -羥烷基醯胺當量對羧酸當量之當量比之範圍在 0.6 至 1.6:1 之間。

以羧基官能聚酯及 / 或羧基官能聚丙烯酸酯與 β -羥烷基醯胺為基礎之毒物學上安全之粉體塗料展示了非常好之外部安定性，而其因此適合於戶外使用。所用之 β -羥烷基醯胺每一分子應該包含至少兩個 β -羥烷基醯胺基，亦即二官能。

然而，今日所使用係主要為較高官能之 β -羥烷基醯胺，例如四官能 β -羥烷基醯胺之雙[N,N'-二(β -羥乙基)]-己二醯胺以及雙[N,N'-二(β -羥丙基)]-己二醯胺。

含有較高官能(四或更多)之 β -羥烷基醯胺作為硬化劑之粉體塗料仍有某些與表面缺陷相關之缺點。塗層較厚之情況下仍引起部分流動性不足以及脫泡性不足之問題。

US 5,216,090 中敘述以羧基官能聚酯及 / 或羧基官能聚丙烯酸酯與二官能及更高官能之 β -羥烷基醯胺混合物

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2.)

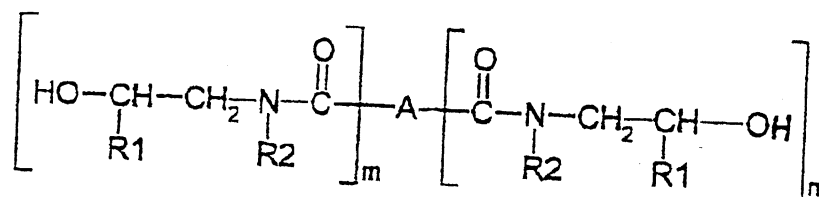
為基礎之粉體塗料，其明顯指出改善之流動控制與脫泡性。

本發明之目的係在於部分遮蔽 β - 羥烷基醯胺之羥基以便能控制其官能度而改善粉體塗料之流動控制與脫泡性，該粉體塗料係以這些改良之 β - 羥烷基醯胺與羧基官能聚酯及 / 或羧基官能聚丙烯酸酯為基礎。

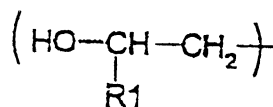
該目的係根據申請專利範圍第 1 項所述之特徵而達成。附屬項則顯示有利之發展。

如此，根據本發明提議之一種熱固性塗裝材料，其結合羧基官能聚酯及 / 或聚丙烯酸酯以及作為硬化劑而特殊選擇之 β - 羥烷基醯胺。 β - 羥烷基醯胺係根據本發明構成，而使一部分羥基受到化學遮蔽，但須至少存有兩個自由 OH 基以形成最終粉體塗料之聚合物。

該方面優先將 β - 羥烷基醯胺定義成通式 I，



R1 為氫或 C1 - C5 烷基且 R2 為



(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

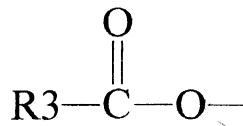
訂

線

五、發明說明 (3.)

其中，R1 具有上述意義，而且此通式 I 之 β -羥烷基醯胺中一或二個 OH 基係受到遮蔽。先前技藝至今所習知之所有能遮蔽羥基之可能物本身都能考慮用作遮蔽劑。這方面優先以酯基進行遮蔽。酯基（化學式 II）置換 OH 上之氫原子而優先被選擇。

II



II 中之 R3 為氫，或飽和或不飽和之脂肪族或環脂肪族或芳香族基團，最高達 60 個碳原子，該基團能含有附加之羧基或聚合體，例如聚酯或聚丙烯酸酯。

通式 I 中，A 為化學鍵或是衍生自飽和、不飽和或芳香族烴基之一單價或多價有機基，其具有 2 至 20 個碳原子之置換烴基，m 為 1 至 2，n 為 0 至 2 且 m+n 至少為 2。

優先的有：

- 雙 [N,N'-二 (β -羥乙基)] - 己二醯胺
- 雙 [N,N'-二 (β -羥丙基)] - 己二醯胺

藉由加熱中以烷醇胺置換對應的二羧酸酯，產生根據化學式 I 之 β -羥烷基醯胺之結果係習知之。

適合生產化學式 I 之 β -羥烷基醯胺之羧基官能化合物為一元或多元脂肪族（飽和或不飽和）、環脂肪族（飽和或不飽和）或芳香族羧酸，最高達 61 個碳原子，該酸含有一級、二級或三級羧基，優先為最高達 22 個碳原子之一元

五、發明說明 (4.)

飽和脂肪族羧酸。特別優先的為乙酸。這些羧酸之氯化物也是合適的。此外，含有羧基之聚合體也合適，諸如將進一步敘述之羧基官能聚酯或羧基官能聚丙烯酸酯。

根據所習知關於聚酯技術現狀（酯化及 / 或酯交換），適合生產粉體塗料之羧基官能聚酯能依照縮合方法而生產。如有必要，諸如二丁基氧化物或四丁基鈦之合適觸媒也能使用。

羧基官能之共聚酯之酸組成主要含有芳香族多元羧酸，例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、苯均四酸、偏苯三羧酸、3,6-二氯鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸以及所能取得的酸之酸酐、氯化物或酯類。其主要含有至少 50 莫耳百分比，優先為 80 莫耳百分比之對苯二甲酸及 / 或間苯二甲酸。其餘的酸（莫耳百分比差可高達 100）包括脂肪族及 / 或環脂肪族之多元酸，例如 1,4-環己烷二羧酸、四氫化鄰苯二甲酸、六氫化甲橋對苯二甲酸、六氯化鄰苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、己二酸、十二烷二羧酸、丁二酸、順丁烯二酸或二聚體脂肪酸。如有必要，也能使用羧基羧酸及 / 或內酯，例如 12-羧基硬脂酸、 ϵ -己內酯或新戊二醇之羧基特戊酸酯。

一元羧酸，例如苯甲酸、三丁基苯甲酸、六氫化苯甲酸與飽和脂肪族一元羧酸也可能少量使用。

所提及之適當醇組成可以是脂肪族二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基丙二醇-1,3（新戊二醇）、2,5-己二

五、發明說明（5.）

醇、1,6-己二醇、2,2-〔雙-（4-羥基環己基）〕丙烷、1,4-二羥甲基環己烷、二乙二醇、二丙二醇及 2,2-雙-〔4-（2-羥基）〕苯基丙烷。多元醇也能少量使用，例如丙三醇、己三醇、季戊四醇、山梨糖醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷及三（2-羥基）三聚異氰酸酯。

二醇或多元醇之替代上，環氧化合物也能使用。優先上，醇組成中的新戊二醇及 / 或丙二醇部分相對於全部酸至少總計 50 莫耳百分比。

適於生產粉體塗料之羧基官能聚丙烯酸酯具有 10 - 300 (mg KOH / g) 之酸值，藉由單體混合物之共聚合而生產，該單體混合物包含：

- a) 重量上 0 至 70 份之（甲基）丙烯酸甲酯，
 - b) 重量上 0 至 60 份之丙烯酸及 / 或甲基丙烯酸之（環）烷基酯，烷基或環烷基中有 2 至 18 個碳原子，
 - c) 重量上 0 至 90 份的乙烯芳香基，
 - d) 重量上 1 至 60 份的烯烴不飽和羧酸，
- 組成 a) 至 d) 之總重量為 100 份。

單體 b) 之情況中，優先上丙烯酸或甲基丙烯酸之（環）烷基酯之（環）烷基中有 2 至 18 個碳原子。適合或優先上適合之單體 b) 例如為甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯及甲基丙烯酸硬脂

五、發明說明 (6.)

酞。

單體 c)，例如苯乙烯、乙烯基甲苯及 β -乙基苯乙烯係可被考慮。

d)的例子有丙烯酸與甲基丙烯酸，其也是優先使用的，還有丁烯酸、甲叉丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸及甲基順丁烯二酸。

根據平常的自由基聚合法，例如溶液、乳液、粒狀或塊狀聚合法，共聚物之生產能藉由例證所示之單體 a) 至 d) 之共聚合而達成。自由基生成劑與如有必要時的分子量調整劑之存在下，單體於溫度 60 至 160°C 共聚合，優先為 80 至 150°C。

羧基官能之聚丙烯酸酯共聚物之生產結果導致惰性溶劑。適合之溶劑諸如芳香基，例如苯、甲苯、二甲苯；酯類，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸庚酯、乙酸甲基乙二醇酯、乙酸乙基乙二醇酯、乙酸甲氧基丙酯；醚類，例如四氫呋喃、二氧雜環己烷、二甘醇二甲醚；酮類，例如丙酮、丁酮、甲基異丁基甲酮、甲基正戊基甲酮、甲基異戊基甲酮或此種溶劑之任何混合物。

共聚物之生產能以連續式或斷續式來達成。正常上，均一旦連續地將單體混合物與起始劑計量送入聚合反應器，同時連續取出對應量之聚合物。以此方式，化學上幾乎均一之共聚物能優先生產。以一定速度將反應混合物送入攪拌機器而不取出聚合物，也能生產化學上幾乎均一之共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7.)

例如在習知種類之溶劑中也能生產部分單體而其餘的單體與輔助物能個別或一起導入此受體中。

聚合通常於大氣壓下發生，但也能在高達 25 巴之壓力下進行。起始劑之用量相對於單體之總量為 0.05 至 15 重量百分比。

適合之起始劑為一般的自由基起動劑，例如脂肪族偶氮化合物，如偶氮二異丁腈、偶氮 - 雙 - 2 - 甲基戊腈、1,1' - 偶氮 - 雙 - 1 - 環己烷腈及 2,2' - 偶氮 - 雙 - 異丁酸烷基酯；對稱二醯基過氧化物，例如乙醯、丙醯或丁醯過氧化物，具有溴基、硝基、甲基或甲氧基置換之過氧化苯甲醯，過氧化月桂醯；對稱過氧化二碳酸鹽，如過氧化苯甲酸三丁基；過氧化氫類，如三丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫；二烷基過氧化物，如二異丙苯過氧化物、三丁基異丙苯過氧化物或雙三丁基過氧化物的二烷基過氧化物。

生產期間能使用一般之調整劑，以便調整共聚物之分子量。例證中可能提及的有巰基丙酸、三月桂基硫醇、正月桂基硫醇或二異丙基黃原二硫化物。能添加的調整劑用量相對於單體總量為 0.1 至 10 重量百分比。

然後共聚合期間所發生之共聚物溶液可以流入，而不用進一步進行蒸發或脫泡過程，該過程中溶劑於例如蒸發擠壓機或噴霧乾燥機中在約 120 至 160°C 與 100 至 300 毫巴的真空度下被除去，並得到根據本發明所使用之共聚物。

β - 羥烷基醯胺當量對羧酸當量之當量比範圍在 0.6 至 1.6 : 1 之間。

五、發明說明（8.）

一般的顏料及 / 或填料及 / 或助劑係可能用於粉體塗料之生產。

該相關助劑選自之群組有促進劑、流動控制與脫泡劑、熱 - 、UV - 及 / 或 HALS 安定劑及 / 或摩擦助劑，如有需要也用消光劑，例如蠟。

優先上粉體塗料於熔化爐產生，全部配方之成份於溫度 60 至 140°C 間一同擠壓。擠壓過的材料然後冷卻、磨碎並且篩選至粒子大小少於 90 μm 。原則上，其他方法也適用於生產粉體塗料，例如於溶液中混合配方成份，然後以沉澱或蒸餾來除去溶劑。

根據本發明之粉體塗料之應用係根據粉體塗料一般所使用之方法來達成，例如藉由靜電噴霧裝置（電暈或摩擦電）或根據流體床法。

測定塗裝金屬片之流動，其薄膜厚度大約 60 μm 。使用 1 - 5 分級作為量測基礎，1 為流動最佳而 5 為最差。

測定塗裝金屬片之脫泡，其薄膜厚度由 30 增加至 200 μm 。最初發生針孔之薄膜厚度則視為脫泡極限。

比較例

560.5 克 Grilesta P 810（UCB 公司之羧基官能共聚物（B），其酸值 33 [mg KOH / g]，且 Tg 約 60°C）、29.5 克 Primid XL 552（EMS 化學股份有限公司之雙 [N,N' - 二（ β - 羥乙基）] - 己二醯胺（CH））、400 克 Kronos CI 2160（Kronos 公司之 TiO₂（D））、8 克 Resiflow PV88（以聚丙

五、發明說明 (9.)

烯酸酯為基礎之流動控制劑，Worleé 化學有限公司之產品)、以及 2 克安息香，其於 Henschel 混合機中以 700 rpm 乾式混合 30 秒，然後於表面溫度 100°C 的 Buss 公司之捏合機 (PLK 46) 使用螺桿轉速 150 rpm 之冷卻螺桿擠壓。擠壓出之材料經冷卻、磨碎並且篩選至小於 90 μ m。

粉體塗料以靜電 (電暈或摩擦電) 施用於鋁片 (Q 板 AL-36 5005 H 14 / 08 (0.8 mm)) 並置於電爐內 15 分鐘以 180°C 焙烤溫度而使之硬化。

實例一

羥值 700 mg KOH / g 之 320 克 (1 莫耳) 雙 [N,N' - 二 (β - 羥乙基)] - 己二醯胺於 130°C 時熔化。於 130°C 攪拌期間，1 小時內將 60 克醋酸 (100%) 滴入熔融物質中。於 130°C 反應 30 分鐘後，在相同溫度下施用 300 毫巴之真空度並且取出反應所生成的水。將熔融物質冷卻然後粉碎。產物之羥值為 525 mg KOH / g。

實例二

554.6 克 Grilesta P 810 (UCB 公司之羧基官能共聚物 (B)，其酸值 33 [mg KOH / g]，且 Tg 約 60°C)、35.4 克實例一之產物、400 克 Kronos CI 2160 (Kronos 公司之 TiO₂ (D))、8 克 Resiflow PV88 (以聚丙烯酸酯為基礎之流動控制劑，Worleé 化學有限公司之產品)、以及 2 克安息香，其於 Henschel 混合機中以 700 rpm 乾式混合 30 秒，然後於

五、發明說明(10.)

表面溫度 100°C 之 Buss 公司之捏合機 (PLK 46) 使用螺桿轉速 150 rpm 之冷卻螺桿擠壓。擠壓出之材料經冷卻、磨碎並且篩選至小於 90 μm 。

粉體塗料以靜電 (電暈或摩擦電) 施用於鋁片 (Q 板 AL-36 5005 H 14/08 (0.8 mm)) 並置於電爐內 15 分鐘以 180°C 焙烤溫度使之硬化。

表一顯示粉體塗料性質。

表一

	膠化時間 (秒) 根據 200°C 時 之 DIN 55990	逆衝擊 (英吋・英磅) 根據 ASTM D2794	流動性等級 1 - 5	脫泡極限 (μm)
比較例	90	160	3	80
實例二	155	160	1	120

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 熱固性塗裝材料)

本發明係關於一種熱固性塗裝材料，其包含一羧基官能聚酯、部分羥基受到化學遮蔽之 β - 羥烷基 / 醯胺、及 / 或填料及 / 或熱安定劑及 / 或摩擦助劑及 / 或進一步之助劑，例如流動控制與脫泡劑。

英文發明摘要 (發明之名稱： Thermosetting coating materials)

The invention relates to a thermosetting coating material comprising a carboxyl-functional polyester, a β - hydroxyalkylamide, in which a part of the hydroxyl groups is chemically masked, and / or fillers and / or heat stabilisers and / or triboadditives and / or further additives, such as e.g. flow control and degassing agents.

(請先閱讀背面之注意事項再填
本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

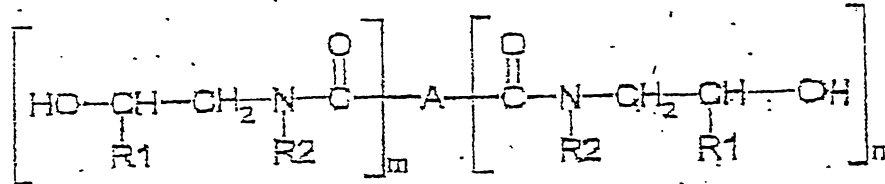
中華民國 95 年 3 月 10 日修(更)正替換頁

第 090101825 號專利案申請專利範圍修正本

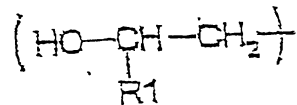
1. 一種熱固性塗裝材料，其包含

(A) 一由脂肪族及 / 或環脂肪族多元醇與脂肪族及 / 或環脂肪族及 / 或芳香族聚羧酸及酸酐之縮合反應所產生之羧基官能聚酯，該聚酯具有 30°C 至 80°C 範圍之 Tg 與大約 20 至 100 (mg KOH / g) 之酸值，及 / 或包含由不飽和化合物聚合所產生之羧基官能聚丙烯酸酯，該聚丙烯酸酯具有 20 至 300 (mg KOH / g) 之酸值，以及

(B) β - 羥烷基醯胺以化學式 I 定義，



R1 為氫或 C1 - C5 烷基且 R2 為



R1 具有以上提及之意義且一或二個 OH 基受到遮蔽，而 A 為化學鍵或是衍生自飽和、不飽和或芳香族烴基之一單價或多價有機基，其具有 2 至 20 個碳原子之置換烴基，m 為 1 至 2，n 為 0 至 2 且 m+n 至少為 2， β - 羥烷基醯胺當量對羧酸當量之當量比範圍在 0.6 至 1.6 : 1 之間，且如有必要，則有顏料及 / 或填料及 / 或熱安定劑及 / 或摩擦助劑及 / 或進一步之助劑，例如流

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

動控制與脫泡劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之熱固性塗裝材料，其特徵為，OH 基受到 $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_3$ 遮蔽， R_3 為氫，或一飽和或不飽和之脂肪族或環脂肪族或芳香族基團，其最高達 60 個碳原子，該基團能含有附加之羧基或聚合體，例如聚酯或聚丙烯酸酯。
3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之熱固性塗裝材料，其特徵為，根據化學式 II 之優先之 β -羥烷基醯胺為
 - 雙 $[N,N'-二(\beta-羥乙基)]-己二醯胺$ ，
 - 雙 $[N,N'-二(\beta-羥丙基)]-己二醯胺$ 。
4. 一種生產粉體塗料之方法，其特徵為，在熔化爐中生產一受擠壓之材料，根據申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之塗裝材料與附加之一般顏料及 / 或填料及 / 或助劑之全部配方之成份於溫度 60 至 140°C 之間一同擠壓，然後該受擠壓之材料經冷卻、磨碎並且篩選至粒子大小小於 90 μm 。
5. 一種保護層，其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之塗裝材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線