

(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：1997.2.7. 案號：274/97，☒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

五、發明說明 (1)

本發明關於一種環氧樹脂混合物所製作的粉末塗覆組成物，其係提供一適合此種塗覆組成物的環氧樹脂混合物的製備方法。

大多數的粉末塗覆組成物是由環氧樹脂和含有游離羧基基團之聚酯為主要熟化成分，這已是眾所皆知的用途。

以 EP-A-0 299 421 為例，描述了粉末塗覆組成物以固態的環氧樹脂和包含游離羧基基團之聚酯來作為裝飾的用途，使用環氧樹脂作為固態環氧樹脂的反應產物，平均每一個分子具有超過一個終端的環氧基團，例如 2,2-二對-酚甲烷中的二縮水甘油乙醚加上 2,2-二對-酚甲烷產物之縮合物以及單鹽亞胺的二羧酸。環氧樹脂具有相當高在 85°C 以上的熔軟化點，在粉末塗覆組成物的儲存穩定度方面具有較佳的水溶性效果。同時該環氧樹脂具有較低熔點黏度，並且具有較佳的流動性質，因此形成均勻的粉末塗覆表面，而且不會發生所謂的橙皮 (orange-peel) 效應。

如同 EP-A-0 119 164 所記載，粉末塗覆組成物的成分有：

(A)固態環氧樹脂混合物，它是由至少一個的環氧樹脂成分(A1)和一個環氧樹脂成分(A2)所組成，以及

(B)一含有游離羧基基團之聚酯達一定數量，以完全熟化的組成物，

環氧樹脂成分(A1)含有平均大於 2 個環氧官能基的環氧樹脂以及

環氧樹脂成分(A2)含有平均最大不超過 2 個環氧官能

五、發明說明 (2)

基的環氧樹脂。

通常將成分(A2)併入環氧樹脂混合物(A)，例如，二縮水甘油乙醚是以 2,2-二對-酚甲烷為基礎（就是指有 2 個環氧官能基）。該粉末塗覆組成物是用來被覆在金屬容器內層。這些粉末塗覆組成物因為它們的流動性質不佳，較不適用於裝飾用途。

本發明關於一種粉末塗覆組成物，其係加強了下述成分：

(A)固態環氧樹脂混合物係由至少一個環氧樹脂成分(A1)和一個環氧樹脂成分(A2)以及

(B)包含游離游離羧基基團之聚酯並且達到足夠數量以完全熟化的組成物，

其中環氧樹脂成分(A1)包含了一個或以上的環氧樹脂並且總的來說平均具有大於 2 個以上的環氧官能基性質，

其中在粉末塗覆組成物的環氧樹脂成分(A2)是由一個或一個以上高級的環氧樹脂所組成，每一個環氧樹脂平均至少含有 1.2 但小於 1.95 個環氧官能基，並且是與(i)至少一個二縮水甘油化合物同時反應 (ii)至少一個 2,2-二對-酚甲烷化合物以及(iii)至少一個單酚化合物為起始物質的反應產物，且其中另外於混合物之成分(A2)的平均環氧官能基數與環氧樹脂混合物(A)的平均環氧官能基數不同，其最少有 0.05 但小於 0.8 的環氧官能基數。

在室溫下(15 到 25°C)，更高級的環氧樹脂形成的環氧樹脂成分(A2)為固體產物，在理想的似鏈狀的分子結構中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

，在一個或一個以上的單酚和較佳的高級催化劑下，可由一個或一個以上二縮水甘油化合物與一個或一個以上的 2,2-二對-酚甲烷化合物所反應產生。如同一般必須的環氧樹脂更高級的反應個案中，縮水甘油基團中的二縮水甘油成分在此反應中的化學計量必須比酚羥基基團多。單酚在此反應混合物中會導致更高級反應的鏈反應終止，因此，當二縮水甘油，例如，2,2-二對-酚甲烷（平均具有 2 個環氧官能基）的二縮水甘油乙醚，被用來當成起始物質，而更高級的環氧樹脂一般具有小於 2 的平均環氧官能基。當然，在主要的混合物中更高級的環氧樹脂是由許多不同的環氧化合物所組成，特別是二或單縮水甘油化合物。以上所提及平均環氧官能基的數目是指一個分子的高級環氧樹脂所含的環氧群理論平均數目，但並非此混合物中，不同環氧化合物的精確數值和特性。爲了此用途的應用，使用單酚的更高級環氧樹脂的平均環氧官能基數 ($f_{(AvaH)}$) 可依方程式 (1) 來計算：

$$(f_{(AvaH)}) = 2 - (2n_{(MoPh)}/d) \quad (1)$$

此處 $n_{(MoPh)}$ 相當於單酚的莫耳數以製備更高級的環氧樹脂，而 d 是指不同的環氧當量數，它相當於更高級反應時二縮水甘油化合物 (i) 的數量，等量羥基數是相當於 2,2-二對-酚烷類化合物 (ii) 所使用的數量。較佳的是在環氧成分 (A2) 中較高級環氧樹脂具有的平均環氧官能基下限爲 1.4，上限爲 1.9。高級的環氧樹脂具有的平均環氧官能基爲 1.5 至 1.8，特別是 1.55 至 1.65 是更適合。因此那

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明 (5)

限最好為 2:1。如果二縮水甘油乙醚的混合物使用不同的 m 值則二縮水甘油乙醚和 2,2-二對-酚烷類化合物的比率下限值將介於上述所指出的 m 值之間。舉例來說，環氧樹脂混合物約百分之三十三莫耳的二縮水甘油乙醚在公式 (I) 中， $m=1$ 以及另外百分之六十六莫耳的二縮水甘油乙醚在公式 (I) 中， $m=0$ ，可滿意地使用當 2,2-二對-酚烷類化合物的化學計量比為 2:1 至 1.5:1。

較佳的單酚(iii)以更進一步反應的特別酚類，含有一種或一種以上，例如 2 個 C_1 - C_{12} 烷基取代物或一個 C_6 - C_{10} 芳基取代物，例如，乙基、 n -丙基、異丙基、 n -丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、 n -戊基、異戊基、三級戊基、新戊基、 n -己基、異己基及相關的庚基和辛基取代物，特別是三級丁基、壬基、十二烷基或苯基。特別偏好的則是單- C_1 - C_8 烷基苯酚，特別是單- C_3 - C_8 烷基苯酚，特別是符合的對-烷基苯酚和 p -苯基苯酚。較佳的選擇特別是單- C_4 - C_8 烷基苯酚，再來特別的是對-苯酚。製備高級的環氧樹脂的環氧樹脂成分(A2) 所需的單酚莫耳數有賴於所需的樹脂平均環氧官能基數和使用的二縮水甘油和 2,2-二對-酚烷類化合物量。例如我們可以根據上述方程式 (I) 來決定，在二縮水甘油和 2,2-二對-酚烷類化合物的混合物中，每一過量的化學當量的環氧群約 0.40 至 0.025 莫耳。

在更高級的混合物中，化合物(i)、(ii)和(iii)最好在約 130 至 200°C 溫度下反應，特別是 150 至 185°C，在習常的高級催化劑存在下，例如，2-苯基-咪唑，它是一個高級催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

化劑，無法以溫度去活化，N-N-乙基-甲基六氫吡啶碘化物或三丁基胺，它是一種高級催化劑靠加熱至 175°C 以上時可以溫度去活化，因此在上述案例中最低的反應溫度上限不可超過 175°C。

樹脂成分(A1)總體來說，具有一大於 2 的平均環氧官能基，而且可包括可以是液態或、較佳的固態的任何環氧樹脂，在室溫下具有 2 或大於 2 的平均環氧官能基，一般來說每一莫耳含有平均 2 或大於 2 莫耳的環氧基團，例如，符合的聚縮水甘油乙醚或聚縮水甘油酯。特別適合的成分(A1)的樹脂為：

(A1.1)三縮水甘油異三聚氰酸鹽；

(A1.2)苯-[1,2,4]-三羧酸三縮水甘油酯；

(A1.3)六氫化三苯六羧酸三縮水甘油酯；

(A1.4)固態混合相包括

第一個成分是由

(A1.4.1)三苯六羧酸三縮水甘油酯，

(A1.4.2)六氫化三苯六羧酸三縮水甘油酯和

(A1.4.3)要素(A1.4.1)和(A1.4.2)的混合物中所選
出

第二個成分是由

(A1.4.4)對酞酸二縮水甘油酯，

(A1.4.5)六氫化對酞酸二縮水甘油酯和

(A1.4.6)要素(A1.4.4)和(A1.4.5)的混合物中所選
出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

(A1.5)環氧苯酚酚醛清漆

(A1.6)環氧甲酚酚醛清漆和

(A1.7)二莫耳或二莫耳以上樹脂(A1.1)、(A1.2)、
(A1.3)、(A1.4)、(A1.5)和(A1.6)的混合物。

固態混合物(A1.4)中所提到的是以至少一個環氧樹脂成分為基礎，在室溫下為固態，而且至少一個環氧樹脂成分在室溫下為液態。關於混合相中的種類和製備均被描述過，例如，在 EP-A-0536085 中。

較佳的是(A1.5)環氧苯酚酚醛清漆和(A1.6)環氧甲酚酚醛清漆，特別是後者，因為在其他事物中，它們並不會引起環氧成分(A2)的 T_g 值（玻璃傳導溫度）下降，也因此導致環氧樹脂混合物(A)具有特別高的軟化溫度，它對已完成粉末塗覆組成物的儲存穩定度上具有正面的效果。

環氧樹脂混合物 (A) 若需要，亦包含少量例如小於百分之十五重量百分比全部混合物 (A)，或較佳的固態環氧樹脂作為環氧成分 (A1) 和 (A2)，例如傳統的 2,2-二對-酚甲烷的二縮水甘油酯。添加此種其他的環氧樹脂，有時是無可避免的。因為一些商品添加物中含有該種樹脂，以做為粉末塗覆組成物，例如習常的試劑用來修飾表面張力的粉末塗覆組成物，靠著降低局部不同的表面張力，能防止例如在完全熟化的粉末樹脂塗覆過程中形成坑洞。

本發明的具體實施例，環氧樹脂混合物 (A) 是由下列方法取得的產物：

a)高級樹脂的起始物質(i)、(ii)、(iii)在至少 130℃的溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

度下反應，較佳的溫度是從 160℃ 到 190℃，在高級的催化劑存在下，無法以溫度去活性，特別是當 2-甲基咪唑存在時。

b)當反應完全後，在 130℃ 左右的溫度下將環氧樹脂成分(A1)加入產物並且

c)在該溫度下，使產生的環氧樹脂混合物均勻。

此混合均勻物質最好不要超過 1 個小時，特別是不要超過 30 分鐘，使均質，例如 15 分鐘的時間是最特別適合的。

進一步的反應可直接依步驟(b)將(a)所獲得的高級樹脂降溫到 130℃ 左右，然後繼續步驟(b)。環氧樹脂成分(A2)亦可個別製備而且稍後較佳的反應溫度約為 130℃ 左右與成分(A1)混合，最好二者一起熔化並且均質化。

本發明更佳的具體實施例為依下列方法製作的產物環氧樹脂混合物 (A)：

a)高級樹脂的起始物質(i)、(ii)、(iii)在 160℃ 到 170℃ 的溫度下反應，較好的溫度約 165℃ 左右，在高級催化劑存在下可以熱度去活性，特別是當三丁基胺存在下。

b)當反應完全後，加熱到 180℃ 左右催化劑會被去活性，在此溫度下將環氧樹脂成分(A1)加入反應產物中並且

c)在該溫度下產生的環氧樹脂混合物均質化。

在此例中，同樣的，均質化的時間最好不要超過 1 個小時，特別是不要超過 30 分鐘，例如 15 分鐘。

本發明亦是有關環氧樹脂混合物的製備方法：

五、發明說明 (9)

a)高級樹脂的起始物質(i)、(ii)、(iii)在 160℃到 170℃的溫度下反應，較好的溫度約 165℃左右，在高級催化劑存在下可以熱度去活性，特別是當三丁基胺存在下。

b)當反應完全後，加熱到 180℃左右催化劑會被去活性，在此溫度下將環氧樹脂成分(A1)加入反應產物中並且

c)在該溫度下產生的環氧樹脂混合物均質化。

如果需要的話，亦可加入添加物，比如，舉例來說上述所提到用來修飾表面張力的試劑，特別是上述步驟 b)所提的方法。

整體來說，較佳的環氧樹脂混合物(A)具有 2 個以下的平均環氧官能基數，環氧樹脂混合物的“平均環氧官能基數” $f_{(Mix)}$ 是由 i 個環氧樹脂所組成，在本應用中是指由 1 個產物、i 個環氧樹脂的平均官能數 f_i 及混合物中個別莫耳數 n_i 及所有 i 個環氧樹脂的總莫耳數所形成的商數，也就是由方程式(2)所獲得的數值：

$$f(Mix) = \frac{\sum (f_i n_i)}{\sum (n_i)} \quad (2)。$$

環氧樹脂混合物 (A) 的平均環氧官能基數主要為 1.6 到 1.9 之間，較主要的是在 1.65 到 1.80 之間。尤其根據本發明的粉末塗覆組成物中包含的環氧樹脂混合物 (A) 具有一平均環氧官能基約 1.75，在流動特性和物理性質上具有傑出的平衡。

依本發明原有包含游離的羧基基團的聚酯適合當做粉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

末塗覆組成物的成分(B)。較佳的聚酯具有一酸值(以每一公克聚酯所需的 KOH 毫克數表之)從 10 到 100。分子量為 4000 到 15000，主要從 6500 到 11000 (重量平均分子量 Mw，以 GPC 測量，以聚苯乙烯校正)。聚酯中 Mw 與 Mn 的比通常在 2 到 10 之間。室溫下，聚酯為固態，玻璃轉化溫度在 35 到 120°C 之間，較佳的溫度在 40 到 80°C 之間。

此種聚酯眾所皆知，例如在 US-A-3 397254 和 EP-A-0 600 546 中明白清楚的揭示了參考文獻。它們是含有二羧酸的多元醇和選擇性的多功能羧酸或相關的羧酸酐。

合適的多元醇包括例如乙二醇、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、甘油、己三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、丁四醇、季戊四醇、環己二醇、二羥甲基環己烷。

合適的二羧酸包括例如異酞酸、對酞酸、酞酸、甲基酞酸、四氫酞酸、甲基四氫酞酸，例如 4-甲基四氫酞酸、環己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、反-丁烯乙酸、順-丁烯乙酸和聯苯二羧酸等等，合適的三羧酸包括脂肪族的三羧酸，例如 1,2,3-丙烷三羧酸，芳香族的三羧酸例如苯均三酸、苯-[1,2,4]-三羧酸和半苯酸及環脂肪族的三羧酸，例如 6-甲基環六-4-烯-1,2,3-三羧酸，合適的四羧酸包括苯四甲酸和二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸。

市售的聚酯普通都是由新戊二醇和/或三羥甲基丙烷做為主要的酒精成分，並且由己二酸和/或對酞酸和/或異酞酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

和/或苯-[1,2,4]-三羧酸做為酸的主要成分，依本發明所產生的粉末塗覆組成物由不具苯-[1,2,4]-三羧酸的聚酯所形成，通常具有很好的流動性質。

依本發明所產生的粉末塗覆組成物成分 A 和成分 B 的數量為較佳地自由羧酸基團和環氧基團的比例為 0.5:1 到 2:1 之間，較佳地是 0.8:1 到 1.2:1，特別是接近 1:1。較佳地，含游離羧酸基團的聚酯和環氧樹脂的重量比為 $70 \pm 5:30 \pm 5$ ， $60 \pm 5:40 \pm 5$ 或 $50 \pm 5:50 \pm 5$ ($70/30:60/40$ 及 $50/50$ 雜交系統)。

依本發明所產生的粉末塗覆組成物在習常表面塗覆工廠亦包含另外的添加物，例如輕度安定劑、染料、色素，例如二氧化鈦，除氣劑例如安息香和/或流體促進劑。

本發明的粉末塗覆組成物很容易製造，將成分 (A) 及成分 (B) 及其他成分混合即可，例如在球狀碾機，另一個可能是由包括一起熔化，混合並均質化組成物所組成，例如使用擠出機器例如 Buss 捏製機，冷卻並將產生的塊狀物研磨成粉末。完成的較佳地粉末塗覆混合物具有的粒子大小在 0.015 至 $500\mu\text{m}$ 之間，特別是在 10 到 $100\mu\text{m}$ 之間。

在應用到商品的塗覆上時，粉末塗覆組成物熟化的溫度至少將近 100°C ，較佳地溫度為 150 到 250°C ，熟化的時間約 5 到 60 分鐘。任何物質在熟化的溫度下必須是穩定的，特別是陶器、玻璃和金屬適合塗覆。

例一：

將 709.15 公克(與 3.766 環氧等價) 具有二縮水甘油乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

醚的 2,2-二對-酚甲烷導入 1.5 公升五頸燒瓶，以鋼製攪拌器、抽真空器、回流冷凝器、一緊密的溫度計及可控溫設備相連一邊攪拌並加熱至 100℃，然後一邊加入 240.85 公克(與 2.112 羥基等價)2,2-二對-酚甲烷及 50 公克(與 0.333 羥基等價)的對-三級-丁酚，溫度維持在 100℃直到 2,2-二對-酚甲烷溶解為止。然後在 100℃下加入約 2.85 公克含 1% 2-苯基咪唑的 n-丁醇做為高級催化劑，在 1 小時內將溫度增加到 180℃，然後將混合物維持在該溫度下 1 小時 42 分。依取得的樹脂樣本來決定環氧基當量(EEWp)，熔解軟化點及 Höppler 黏度。樹脂 (樹脂 E1) 具有環氧當量(EEWp)800 (EEW 理論值 757)，熔解軟化點為 92.6℃(以 FP800 熔解測溫系統測量)，Höppler 黏度為 350mPa's(依據 DIN 53015, 25℃/40%的丁甲醇)。樹脂的平均環氧官能基數 $f_{(AvaH)}$ 為 1.6，理論平均分子量為 1211。然後將樹脂冷卻到約 130℃並個別加入 4.7%的樹脂 E1A 和 10.2%的樹脂 E1B 環氧甲酚酚醛清漆 (Araldite^R ECN 1299，分子量為 1270；環氧當量約為 231，平均環氧官能基數為 5.4)。

與依 EP-A-0 119164 所製備的粉末塗覆組成物相比較，含有傳統高級 2,2-二對-酚甲烷的二縮水甘油乙醚樹脂的 EEWp 亦為 800。產生的方式如前所述，以 718.75 公克(與 3.817 公克環氧價)含有二縮水甘油乙醚的 2,2-二對-酚甲烷及 281.25 公克(2.466 羥基等價)的 2,2-二對-酚甲烷在約 2.85 公克 2-苯基咪唑催化劑存在下反應，但未加入對-三級丁酚。樹脂(樹脂 V1)具有環氧當量(EEWp)800(EEW 理論值為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

740)，熔化軟化點為 103.4℃(以 FP800 熔解測溫系統測量)，Höppler 黏度為 650mPa·s(依據 DIN 53015, 25℃/40%的丁甲醇)。樹脂的平均環氧官能基數 $f_{(AvaH)}$ 為 2，理論平均分子量為 1480。然後將樹脂冷卻到約 130℃並個別加入 0% 樹脂(樹脂 V1N)；4.7%樹脂 (樹脂 V1A)及 10.2%樹脂(樹脂 V1B)的環氧甲酚酚醛清漆 (Araldite^R ECN 1299，分子量為 1270；環氧當量約為 231，平均環氧官能基數為 5.4)。環氧樹脂混合物 E1A、E1B 及 V1A 和 V1B 具有下列性質：

樹脂	重量百分比 ECN 1299	$f_{(Mix)}$	熔解軟化點 [°C]
E1A	4.7	1.78	92.8
E1B	10.2	1.97	93.1
V1A	4.7	2.20	103.8
V1B	10.2	2.39	103.1

每一案例中使用四種樹脂混合物及樹脂 V1N 的任何一種，五種粉末塗覆組成物 PL-E1A、PL-E1B、PL-V1N、PL-V1A、PL-V1B 具有的成分及製備如下表所示 (數量以公克計算)：

組成	PL-E1A	PL-E1B	PL-V1N	PL-V1A	PL-V1B
樹脂 E1A	46.22	---	---	---	---
樹脂 E1B	---	43.37	---	---	---
樹脂 V1N	---	---	49.05	---	---
樹脂 V1A	---	---	---	46.22	---
樹脂 V1B	---	---	---	---	43.37
Uralac P2127	48.78	51.63	45.95	48.78	51.63
Araldite GT 3032	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
安息香	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
二氧化鈦色素	50	50	50	50	50

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (、))

Uralac^R P2127 為市售的聚酯，由 DSM (NL) 公司所生產，主要成分為苯-[1,2,4]-三羧酸及新戊二醇/二甲醇環己烷，具有一分子量 (Mw；GPC 測量，經聚苯乙烯校正) 約 6750，酸值約為 82mg KOH/g；Araldite GT 3032 為一種修飾粉末塗覆組成物表面張力的試劑，含有 90% 的雙重功能的環氧樹脂。在所有的粉末塗覆組成物中，樹脂及聚酯均以化學計量調配。

首先將組成物先行混合然後輔以雙螺旋形擠出物擠出 (PRISM TSE 16 PC)，在 110℃ 下進一步混合。以冷卻滾筒將擠出物冷卻，並分解成團塊狀。其次以 Retch 公司的離心碾機磨碎成細粉末狀，再以 100μm 濾篩過濾。使用 ESB 的靜電噴霧槍將粉末放到 60μm 厚的 Q 板，厚度為 0.8mm。將板子放到烘箱中加熱到 200℃，以熔解並完全熟化塗覆物。

以“波掃描”輪廓測定器 (Byk-Gardener) 來檢查表面構造的表面組織結構。檢查的 k 參數 (長波) 依下表所示：

	PL-E1A	PL-E1B	PL-V1N	PL-V1A	PL-V1B
樹脂	E1A	E1B	V1N	V1A	V1B
樹脂的 $f_{(AvaH/Mix)}$	1.78	1.97	2.00	2.20	2.39
k (長波)	33.5	43.7	59.1	54.5	55.3
影響強度 r [kg/cm]	---	>160	>160	---	---
Erichsen 測試 [mm]	---	9.1	9.4	---	---

影響強度 r (反面) 大小是由在底面有一直徑 20mm 的球，依指定的高度並以底面為主的塗覆表面的反面滴下重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

量約 2 公斤的染料來決定。上述所給的數值是指染料以公斤計算，測試高度為公分，對塗覆無害的數值，Erichsen 測試是依照 DIN 53156 進行。K 值（長波）大於 50 代表是一個不平坦的表面（橙皮效應）並且具有較不充分的流動特性，然而數值在 30 區域代表是一個非常平坦的表面，並且具有很好的流動特性。依本發明所製作的 PL-E1A 和 PL-E1B 粉末塗覆組成物的流動特性及此塗覆組成物的表面構造實際上都比 PL-V1N、PL-V1A 和 PL-V1B 混合物好。這是真的，特別是比較粉末塗覆組成物 PL-E1B 與 PL-V1N，雖然這兩種粉末塗覆組成物都是以環氧樹脂為主，實際上並具有相同的平均環氧官能基數。依本發明製造的 PL-E1B 粉末塗覆組成物亦具有物理特性，完全與粉末塗覆組成物 PL-V1N 相同。

例二：

在例一中主要描述，1,714.1 公克（與 3.806 公克環氧等價）含有二縮水甘油乙醚的 2,2-二對-酚甲烷，235.9 公克（與 2.069 公克羥基等價）的 2,2-二對-酚甲烷和 50 公克（與 0.333 公克羥基等價）的對-三級丁酚，在含有 0.715 公克的 20% N,N-乙基甲基六氫吡啶碘化物在乙醇的溶液中做為高級的催化劑，樹脂（樹脂 E2）具有環氧當量（EEW_p）714（EEW_{理論值}為 712），熔化軟化點為 86.4℃（以 FP800 熔解測溫系統測量），Höppler 黏度為 275mPa's（依據 DIN 53015, 25℃/40%的丁甲醇）。150℃時的熔化黏度（ICI Ebrecht）約為 11.4 泊。樹脂的平均環氧官能基數 $f_{(AvaH)}$ 為

五、發明說明 (16)

1.62，理論平均分子量為 1153。在約 130℃時個別加入 2.35%樹脂（樹脂 E2A）；4.2%樹脂（樹脂 E2B）及 10%樹脂（樹脂 E2C）的環氧甲酚酚醛清漆（Araldite[®] ECN 1299，分子量為 1270；環氧當量約為 235，平均環氧官能基數為 5.4）。

環氧樹脂混合物 E2A、E2B、E2C 具有下列特性：

樹脂	重量百分比 ECN 1299	f _(M_{ox})	熔解軟化點 [°C]	熔點黏度 (ICI Ebrecht) [泊]
E2A	2.35	1.70	86.5	11.6
E2B	4.2	1.76	85.8	12.0
E2C	10	1.96	87.2	12.4

每一案例中使用三種樹脂混合物中的一種，六種粉末塗覆組成物 PLA-E2A、PLA-E2B、PLA-E3C 及 PLB-E2A、PLB-E2B、PLA-E3C 具有下表所列的組成（數量來計算）：

組成	PLA-E2A	PLA-E2B	PLA-E2C	PLB-E2A	PLB-E2B	PLB-E2C
樹脂 E2A	35.29	---	---	27.82	---	---
樹脂 E2B	---	34.58	---	---	27.29	---
樹脂 E2C	---	---	32.13	---	---	25.05
Uralac P2610	59.71	60.42	62.87			
Uralac P5170				67.18	67.81	69.95
Araldite GT 3032	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
安息香	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
二氧化鈦色素	50	50	50	50	50	50

Uralac[®] P2610 為市售的聚酯，由 DSM 所生產，主要成分為酞酸/異酞酸/己二酸/苯-[1,2,4]-三羧酸和新戊二醇/丙二醇，分子量約為 9280 (Mw，以 GPC 測量，經聚苯乙烯校正) 及酸值為 55mg KOH/g；Uralac[®] P5170 為由 DSM 所生產之聚酯，主要成分為酞酸/異酞酸/己二酸及新戊二醇

五、發明說明 (1)

/三羥甲基丙烷，分子量為約 11000 (Mw，以 GPC 測量，經聚苯乙烯校正)， 酸值為 38mg KOH/g。所有的粉末塗覆組成物中樹脂和聚酯均以化學計量配製。

粉末塗覆組成物的配置過程如例一所示，表面構造的表面組織結構以波掃描輪廓測定器 (Byk-Gardener) 檢查，檢查的 k 參數 (長波) 如下表。

	PLA-E2A	PLA-E2B	PLA-E2C	PLB-E2A	PLB-E2B	PLB-E2C
樹脂的 $f_{(AvaH/Miz)}$	1.70	1.76	1.96	1.70	1.76	1.96
k (長波)	35.9	34.7	44.2	20.7	20.8	29.0
影響強度 r [cm kg]	<160	>160	>160	>160	>160	>160
Erichsen 測試 [mm]	10.3	9.9	10.0	10.2	10.7	10.1

例三：

例一的主要描述中，1,713.22 公克 (與 3.787 公克環氧等價) 含二縮水甘油乙醚的 2,2-二對-酚甲烷，235.71 公克 (與 2.067 公克羥基等價) 的 2,2-二對-酚甲烷和 51.07 公克 (與 0.340 公克羥基等價) 的對-三級丁酚和 2.85 公克含有 1%2-苯基咪唑的 n-丁醇做為高級的催化劑，在 100℃ 混合，在取得樹脂樣本前加熱至 180℃1 小時 35 分鐘。樹脂 (樹脂 E3)具有環氧當量 (EEWp) 769(EEW 理論值為 725)， 熔化軟化點為 89.9℃ (以 FP800 熔解測溫系統測量)， Höppler 黏度為 325mPa's (依據 DIN 53015, 25℃/40%的丁甲醇)。150℃時的熔化黏度 (ICI Ebrecht) 約為 16.5 泊。樹脂的平均環氧官能基數 $f_{(AvaH)}$ 為 1.61，理論平均分子量為 1167。0.04%樹脂 E3 中游離單酚，由氣體色層微量分析法分析。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

依比較的目的來看，相當於樹脂 E3 的樹脂製備方法類似 EP-1-0299421 的方法。首次混合了 714.8 公克（與 3.791 公克環氧等價）二縮水甘油醚的 2,2-二對-酚甲烷，235.7 公克（與 2.071 公克羥基等價）的 2,2-二對-酚甲烷和 2.85 公克含有 1%2-苯基咪唑的 n-丁醇做為高級的催化劑，在 100℃混合，在一小時的過程中將混合物加熱至 180℃，並維持該溫度 45 分鐘。含高級的二縮水甘油醚的 2,2-二對-酚甲烷具有環氧當量 (EEWp) 546 (EEW 理論值為 549)，熔化軟化點為 84.8℃（以 FP800 熔解測溫系統測量），在 150℃時的熔化黏度 (ICI Ebrecht) 約為 11.4 泊，加入 0.333 莫耳的對-三級丁酚到樹脂中。將產生的混合物加熱至 178℃，20 分鐘。然後不再加熱，攪拌 17 分鐘，產生的樹脂 V3 具有環氧當量 (EEWp) 725 (EEW 理論值為 725)，熔化軟化點為 88.1℃（以 FP800 熔解測溫系統測量），150℃時的熔化黏度 (ICI Ebrecht) 約為 13.8 泊。樹脂的平均環氧官能基數 $f_{(AvaH)}$ 為 1.61，理論平均分子量為 1167。0.6%游離對-三級-丁酚的樹脂 V3 是利用氣體色層微量分析法分析，與 0.04%的樹脂相較，其數值太高無法被接受。

在約 130℃的溫度下依上述所述的環氧 E3 比例，加入環氧甲醛酚醛清漆 (Araldite® ECN 1299，分子量約為 1270；環氧當量為 235，平均環氧官能基數為 5.4) 至 2.35%，可獲得環氧 E3A，使用該種樹脂粉末塗覆組成物 PL-E3A 是依例一中的主要描述所製備，具有下列組成：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

組成	數量 [g]
Uralac P2127	48.23
樹脂 E3A	46.77
Araldite GT 3032	5.00
二氧化鈦色素	50
安息香	0.30

上述的樹脂 E3、V3 和 V3A 及粉末塗覆組成物 PL-E3A 的特性及 k 參數 (長波) 如下表所示：

樹脂	製備方法	f(AvaH)	熔解軟化點 [°C]	黏度 [泊]	k 值 長波	游離丁基酚的重量 百分比
E3	本發明	1.61	89.9	16.6	---	0.04
V3	EPA-299 421	1.61	88.1	13.8	----	0.6
E3A		1.7	89.9	16.4	29	---

例四：

96.13 公克環氧樹脂的粉末如例二所得的樹脂 E2 (平均環氧官能基數約 1.6；熔化軟化點為 86.4°C) 和 3.87 公克的 Araldite PT910 粉末 (苯-[1,2,4]-三羧酸三縮甘油酯和對-酞酸二縮水甘油酯的固體混合層具有環氧當量 147 和平均環氧官能基數為 2.2) 混合產生樹脂 E4，具有平均環氧官能基數為 1.69，使用該樹脂，依例一的主要描述製備的粉末塗覆組成物 PL-E4 (60:40 雜交) 具有下述組成：

組成	數量 [g]
Crylcoat 350	59.44
樹脂 E4	35.56
Araldite GT 3032	5.00
二氧化鈦色素	50
安息香	0.30

Crylcoat[®] 350 為市售的聚酯，由 UCB 公司生產，主

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (50)

要成分為對酞酸/異酞酸/苯-[1,2,4]-三羧酸及新戊二醛；分子量 Mw；以 GPC 測量，以聚苯乙烯校正為 9100，酸值為 50mg KOH/g。在 180°C 時膠化時間為 2 分鐘 5 秒。可以使用於 0.8mm 厚的 Q 板，使用 ESB 靜電噴霧槍並加熱至 200°C 15 分鐘，以熟化，具有下述特性：

衝擊強度 r [cm kg]	>160
Erichsen 測試 [mm]	10.0
光澤為 60°/20°	99/94

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

粉末塗覆組成物

一種粉末塗覆組成物，其包括

(A)固態環氧樹脂混合物係由至少一個環氧樹脂成分 (A1)和一個環氧樹脂成分 (A2) 以及

(B)包含游離羧基基團之聚酯並且達到足夠數量以完全熟化的組成物，

其中環氧樹脂成分 (A1) 包含了一個或以上的環氧樹脂並且總的來說平均具有大於 2 個以上的環氧官能基性質，

其中在粉末塗覆組成物的環氧樹脂成分 (A2) 是由一個或一個以上高級的環氧樹脂所組成，每一個環氧樹脂平

英文發明摘要（發明之名稱：POWDER COATING COMPOSITION

)

A powder coating composition comprising

(A) a solid epoxy resin mixture that comprises at least one epoxy resin component (A1) and one epoxy resin component (A2) and

(B) a free-carboxyl-group-containing polyester in an amount sufficient for the full cure of the composition,

in which the epoxy resin component (A1) consists of one or more epoxy resins and has overall a mean epoxy functionality that is greater than 2,

wherein the epoxy resin component (A2) consists of one or more advanced epoxy resins each of which has a mean epoxy functionality of at least 1.2 but less than 1.95 and is the product of a reaction in which (i) at least one diglycidyl compound is simultaneously reacted with (ii) at least one bisphenol compound and (iii) at least one monophenol as starting materials, and the difference between the mean epoxy functionality of the epoxy resin mixture (A) and the mean epoxy functionality of component (A2) of the mixture is at least 0.05 but less than 0.8, exhibits *inter alia* good flow behaviour combined with good mechanical properties.

四、中文發明摘要（發明之名稱：

均至少含有 1.2 但小於 1.95 個環氧官能基，並且是與(i)至少一個二縮水甘油化合物同時反應(ii)至少一個 2,2-二對-酚甲烷化合物以及(iii)至少一個單酚化合物為起始物質的反應產物，且混合物之成分(A2)的平均環氧官能基數與環氧樹脂混合物(A)的平均環氧官能基數不同，其最少有 0.05 但小於 0.8 的環氧官能基數，具有好的流動性質伴隨好的機能性質。

英文發明摘要（發明之名稱：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線



六、申請專利範圍

1. 一種粉末塗覆組成物，其包括

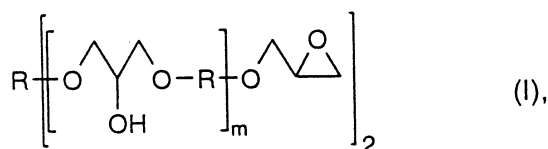
(A) 固態環氧樹脂混合物係由至少一個環氧樹脂成分 (A1) 和一個環氧樹脂成分 (A2) 以及

(B) 包含游離羧基基團之聚酯並且達到足夠數量以完全熟化的組成物，

其中環氧樹脂成分 (A1) 包含了一個或以上的環氧樹脂並且總的來說平均具有大於 2 個以上的環氧官能基性質，

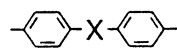
其中在粉末塗覆組成物的環氧樹脂成分 (A2) 是由一個或一個以上高級的環氧樹脂所組成，每一個環氧樹脂平均至少含有 1.2 但小於 1.95 個環氧官能基，並且是與 (i) 至少一個二縮水甘油化合物同時反應 (ii) 至少一個 2,2-二對-酚甲烷化合物以及 (iii) 至少一個單酚化合物為起始物質的反應產物，且混合物之成分 (A2) 的平均環氧官能基數與環氧樹脂混合物 (A) 的平均環氧官能基數不同，其最少有 0.05 但小於 0.8 的環氧官能基數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中該環氧樹脂成分 (A2) 的更高級的環氧樹脂，是一個或一個以上二縮水甘油化合物公式 (I) 的反應產物：



六、申請專利範圍

其中 R 相當於方程式



每一個 R 群中的 X 是各自獨立為 $>\text{CH}_2$ 或 $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ，而 m 是指數字 0 到 1。

3. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中該單酚化合物 (iii) 是由 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基酚和 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基酚族群所選出。

4. 如申請專利範圍第 3 項之粉末塗覆組成物，其中該化合物 (iii) 是 p- $\text{C}_3\text{-C}_8$ 烷基酚或 p-苯酚。

5. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中環氧樹脂混合物 (A) 的成分 (A1) 是由一種或一種以上的下列族群所組成：

(A1.1) 三縮水甘油異三聚氰酸鹽；

(A1.2) 苯-[1,2,4]-三羧酸三縮水甘油酯；

(A1.3) 六氫化三苯六羧酸三縮水甘油酯；

(A1.4) 固態混合相，其包括

第一個成分是由

(A1.4.1) 三苯六羧酸三縮水甘油酯，

(A1.4.2) 六氫化三苯六羧酸三縮水甘油酯和

(A1.4.3) 要素 (A1.4.1) 和 (A1.4.2) 的混合物
中所選出且

第二個成分是由

(A1.4.4) 對酞酸二縮水甘油酯，

(A1.4.5) 六氫化對酞酸二縮水甘油酯和

(A1.4.6) 要素 (A1.4.4) 和 (A1.4.5) 的混合物

六、申請專利範圍

中所選出；

(A1.5) 環氧苯酚酚醛清漆

(A1.6) 環氧甲酚酚醛清漆和

(A1.7) 二莫耳或二莫耳以上樹脂 (A1.1)、(A1.2)、
(A1.3)、(A1.4)、(A1.5) 和 (A1.6) 的混合
物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之粉末塗覆組成物，其中環
氧樹脂混合物 (A) 的成分 (A1) 是由一種或一種以上的下
列族群所組成：

(A1.5) 環氧苯酚酚醛清漆；

(A1.6) 環氧甲酚酚醛清漆。

7. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中環
氧樹脂混合物 (A) 是依下列方法所獲得：

a)高級樹脂的起始物質 (i)、(ii)、(iii)在至少 130℃的
溫度下反應，較佳的溫度是從 160℃到 190℃，在高級的催
化劑存在下，無法以溫度去活性，特別是當 2-甲基咪唑存
在時，

b)當反應完全後，在 130℃左右的溫度下將環氧樹脂
成分 (A1) 加入產物並且

c) 在該溫度下，使產生的環氧樹脂混合物均質化。

8. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中環
氧樹脂混合物 (A) 是依下列方法所獲得：

a)高級樹脂的起始物質 (i)、(ii)、(iii)在 160℃到 170
℃的溫度下反應，在高級催化劑存在下可以熱度去活性，

六、申請專利範圍

b)當反應完全後，加熱到 180℃左右催化劑會被去活性，在此溫度下將環氧樹脂成分 (A1) 加入反應產物中並且

c)在該溫度下產生的環氧樹脂混合物均質化。

9. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其中該環氧樹脂混合物具有小於 2 的平均環氧官能基數。

10. 如申請專利範圍第 9 項之粉末塗覆組成物，其中該環氧樹脂混合物的平均環氧官能基數為 1.65 到 1.80。

11. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其包括游離羧基基團的聚酯和環氧樹脂的重量比為 $70\pm5:30\pm5$ ， $60\pm5:40\pm5$ 或 $50\pm5:50\pm5$ 。

12. 如申請專利範圍第 1 項之粉末塗覆組成物，其包括不以苯-[1,2,4]]-二羧酸酐為基礎的聚酯。

13. 一種製備環氧樹脂混合物的方法，其中同時地：

a) (i) 至少一種二縮水化合物由 170℃的溫度起反應並且和

(ii) 至少一種 2,2-二對-酚甲烷化合物和

(iii) 至少一種單酚

在高級催化劑存在下可以溫度去活性，

b) 當反應完全後，催化劑在加熱至 180℃左右被去活性，並且在該溫度下，將申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂成分 (A1) 加入產物中，並且

c) 在該溫度下，將產生的環氧樹脂混合物均質化。

公告本

90.11.20

申請日期	87.2.5
案 號	87101498
類 別	C09D5/05, 163/00

A4
C4

515830

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	粉末塗覆組成物
	英 文	POWDER COATING COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.尤根 芬特 2.伊莎貝爾 費辛格 3.克莉斯汀 波格特
	國 籍	1.德國 2.法國 3.瑞士
	住、居所	1.德國 79102 弗萊堡.查蘇伊斯街 100 號 2.法國 68640 里斯帕荷.費瑞特路 12 號 3.瑞士 1807 伯內.香波薩福克斯 5 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線