

(10)

公告本

85年10月8日 補充

申請日期	84. 6. 6
案 號	84105657
類 別	C09D 161/00

Int. Cl⁶A4
C4 修正

314541

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚酯樹脂粉末塗覆組成物
	英 文	POLYESTER RESIN POWDER COATING COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	約翰.瑞蘭
	國 籍	英 國
	住、居所	英國DH01 5GL杜漢比提米奧蘭路12號
三、申請人	姓 名 (名稱)	迪歐克塞專業有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國W14 0QL倫敦鐵匠路137-143號
	代 表 人 姓 名	約翰.狄瑞克.傑克森

裝

訂

線

314541

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

英 國(地區) 申請專利，申請日期：1994.6.28. 案號：GB9412908.7 ☐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(一)

本發明係關於主要成分是聚酯樹脂的粉末塗料組合物，更特定言之，本發明係關於某些有機鈦或有機鋁化合物在硬化聚酯樹脂粉末塗覆組成物上之用途。

有愈來愈多包含粉末狀熱固性組合物的塗覆組合物被用來製造耐久性和裝飾效果極佳的磨光塗料。一般被稱為粉末塗覆組成物的這類組成物通常都是以聚酯樹脂為主要成分，而這些聚酯樹脂則是由多元醇和多元酸的反應製備得，而且，可以調整其中醇和酸的莫耳比例，使所產生的樹脂中的羥基數目多於酸基數目（富含羥基之樹脂）；或是使所產生的樹脂中的酸基數目多於羥基的數目（富含羧基之樹脂）。

通常都是以一種異氰脲酸酯，如異氰脲酸縮水甘油酯(TGIC)來交聯富含羧基的樹脂使其硬化，以便製得理想上適合用於外表的可耐久性塗料。然而，現今社會却希望能減少異氰脲酸縮水甘油酯的用量。

已知由富含羧基的樹脂與環氧樹脂，如主要成分是雙酚A的樹脂的交聯反應，可製得通常被稱為是雜化樹脂的多種樹脂。然而，這些樹脂並不具備與由和異氰脲酸縮水甘油酯交聯所產生的那些樹脂相同的性質，或是外用的耐久性。

也可以藉由讓富含羥基的樹脂與異氰酸酯進行交聯來製備得外用耐久性良好的塗料。可以利用例如己內醯胺來保護這些異氰酸酯，以避免它們與聚酯過早發生反應。然

五、發明說明(2)

而，現今在塗料工業界中有一個共同的趨勢，亦即，如果可能的話，避免使用經己內鹽胺保護的異氰酸酯。

本案共同審查中的英國專利申請案 GB 9408430.8號揭示了一種採用由三烷醇胺所衍生得的特定有機鈦或有機鋅化合物，來硬化聚酯粉末塗料的方法。

令人感到意外地，現在已發現某些由單烷醇胺或是二烷醇胺與三烷醇胺所衍生得的有機鈦或有機鋅化合物，可以作為硬化聚酯粉末塗料組成物的試劑。

因此，一種硬化粉末塗覆組成物的方法，此方法包括了讓一種聚酯樹脂和一種有機鈦化合物或一種有機鋅化合物反應，而這些化合物則是由鈦或鋅的原酸酯，或是鈦或鋅的縮合原酸酯，與三烷醇胺以及二烷醇胺或單鏈烷醇胺反應所得的產物，在此反應產物中，三烷醇胺基與鈦或鋅原子的比例是在 0.5:1 到 1.5:1 之間，而單烷醇胺基或二烷醇胺基與鈦或鋅原子的比例則是在 0.2:1 到 2.0:1 之間。

可以用於本發明的方法中的聚酯樹脂，可以是那些被形容為富含羥基的樹脂或是那些被形容為是富含羧基的樹脂。它們可以是在任何適合的已知方法，由多元羧酸，或是它們可酯化的衍生物製備得。

可以用來製備它們的多元酸包括芳香族酸、環脂肪族或脂肪族羧酸，如對酞酸、異酞酸、酞酸、三苯六羧酸、苯均四酸、六氫基酞酸、己二酸和癸二酸。這些酸與一元醇的酯，如對酞酸二甲酯或酸酐，如酞酸酐，也可以取代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (3)

相當的酸，作為製備聚酯的反應物。

適合的多元醇包括 1,2-乙二醇(乙二醇)、1,3-丙烷二醇、三甲醇基丙烷，新戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、季戊四醇、丙三醇、三(羥乙基)異氰脲酸酯和乙氧基化的雙酚 A (bisphenol A)(2,2-二[4,4'-羥基乙氧基苯基]丙烷)。

本發明的聚酯較好都是有支鏈的，而且，熔點較高。

用來製備聚酯的原料的莫耳比例是經過選定，以確保它們包含有較多的羥基(富含羥基樹脂)或羧基(富含羧基樹脂)。可在市場上購得的典型富含羥基樹脂的羥值是在 20 至 150 毫克 KOH/克之間。就施行本發明而言，較佳的羥值則是在 15 到 100 毫克 KOH/克之間，或更好是在 15 到 60 毫克 KOH/克之間。這些樹脂的酸值通常是在 0 到 15 毫克 KOH/克之間。可在市場上購得之可用於本發明方法中的典型富含羧基樹脂的酸值則是在 15 到 100 毫克 KOH/克之間，或較好是在 15 到 60 毫克 KOH/克之間；而其羥值則是小於 30 毫克 KOH/克，而較好則是小於 10 毫克 KOH/克。

本身是一種聚酯和另一種聚合物的共聚物的樹脂可用於施行本發明，而且，這類的共聚物包括了含羧基之丙烯酸系聚合物的共聚物。

可以用於本發明方法中的鈦和鋇化合物是至少兩種烷醇胺的衍生物。這些烷醇胺有一種是三烷醇胺，它們可以由化學式 $N(ROH)_3$ 來表示，另外還有二鏈烷醇胺 [化學通

五、發明說明(ㄔ)

式 $\text{HN}(\text{ROH})_2$]，或是單烷醇胺 [化學通式 H_2NROH]。在每一個化學式中，R 代表的都是一個二價共價基，較好則是包含有多達 3 個碳原子更好則是 R 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}-$ 。當 R 代表這些基中的一種基時，三烷醇胺就是三乙醇胺或三異丙醇胺；二烷醇胺就是二乙醇胺或二異丙醇胺；而單烷醇胺則是單乙醇胺或單異丙醇胺。可用於本發明中的有機鈦或有機鋅化合物通常，但並非一定是從一種三烷醇胺，以及另一種烷醇胺衍生得，其中每一個烷醇胺中的 R 都代表相同的基。

這些鈦化合物或鋅化合物的特徵為存在於反應產物中的三烷醇胺基和單烷醇胺基，或二烷醇胺基的比例。三烷醇胺基與鈦和鋅原子的比例是在 0.5:1 到 1.5:1 之間，較佳則是在 1.0:1 到 1.5:1 之間。

單烷醇胺基或二烷醇胺基與鈦原子或鋅原子的比例是在 0.2:1 到 2.0:1 之間，較好則又是在 0.3:1 到 1.0:1 之間。

這些有機鈦或有機鋅化合物是烷醇胺與鈦或鋅的原酸酯，或是鈦或鋅的縮合原酸酯的反應產物。這些原酸酯可以由化學式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 代表，而縮合的原酸酯則可以由化學式 $\text{R}'-[\text{OM}(\text{OR}')_2]_x-\text{OR}'$ 表示，其中 M 代表鈦或鋅，R' 則是一個烷基，或是一個包含有一個或多個醚鍵的基，另外 x 則是一個整數。可以利用讓原酸酯進行控制水解的方式來製備縮合的原酸酯。R' 通常可包含有多達 8 個碳原子，較好則是包含有多達 6 個碳原子。x 則較好是在 2 到

五、發明說明(5)

4 之間的整數。原酸酯或縮合原酸酯的適合例子包括有四異丙氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四 (2-乙基六氧基) 鈦、四 (2-乙氧基乙氧基) 鈦、聚酞酸丁酯、四正丙氧基鋅和四正丁氧基鋅。

可以藉由讓選定的烷醇胺與鈦或鋅原酸酯，或縮合原酸酯，依適當的莫耳比例進行反應，接著，再把置換出的醇除去之方式，輕易地製備得有機鈦或有機鋅化合物。舉例來說，讓 3 莫耳的四異丙氧基鈦和 2 莫耳的二乙醇胺，與 3 莫耳的四丙氧基鈦反應，接著，再把所產生的異丙醇除去，便可製得一種適合用於本發明方法中的有機鈦化合物。

在本發明方法中所使用的有機鈦或有機鋅化合物的用量多少，尤其是要視所需的聚酯樹脂交聯程度，以及聚酯樹脂的性質而定。一般來說，它們的用量是佔樹脂重量的 2 至 20%，而較好則是用量在 5 至 8% 之間。

在硬化粉末塗料組成物之前，先讓有機鈦或有機鋅化合物與聚酯樹脂完全混合。典型的程序是先讓樹脂和有機鈦或有機鋅化合物，與其他成份，如色料和流動改良劑一起以粉末形式在如 Henschel 混合器的高強度混合器中混合。適合的色料包括：無機色料，如二氧化鈦和氧化鐵；以及有機色料，如碳黑和酞花青。此外，也可以加入無機的補充劑，如硫酸鋇或碳酸鈣，作為色料物系的一部分。可以作為流動性改良劑的化合物包括有矽酮和聚丙烯酸酯，

五、發明說明(6)

如聚丙烯酸丁酯和丁基／己基丙烯酸乙酯共聚物。

混合的粉末接著通常會被送到一部傳統上用於粉末塗料組合物之類型的擠壓器中，如 Buss-ko-kneader PR46。在大約 90℃ 至 120℃ 的溫度下，擠壓器將混合的粉末擠壓形成一種在半熔融狀態下的物質，接著，冷卻擠壓物形成一種易碎的固體，然後，在一部適合的研磨機，如針型研磨機 (pin mill) 中將它們磨成粉末，因而製得一種粉末塗料組成物。通常在使用之前都會先篩析粉末塗料，以確保沒有過大的粒子存在。

在使用的過程中，可以用任何方便的方法將粉末塗料組成物塗覆到要處理的表面上。若要處理的例如是鋁或不銹鋼時，則通常會採用靜電噴霧的方式，因為，即使是在很難塗覆的表面上，此項技術仍能形成一層非常均勻的塗層。另外一種非常有用的技術是摩擦生電噴霧。

然後，加熱塗覆了塗料的表面至足夠高的溫度，使得能夠藉由有機鈦或有機鋅化合物來交聯聚酯樹脂中的自由態羥基或羧基，讓樹脂結合並硬化。能夠讓樹脂硬化的溫度在某種程度上與玻璃轉換溫度，樹脂的軟化點和交聯劑的活性有關，但是，一般則都是在 140℃ 至 220℃ 之間。藉由在此範圍內的溫度下加熱 5 至 30 分鐘，較常見的則是 5 至 20 分鐘，一般就可使樹脂完全硬化。富含羧基的聚合物的典型硬化時間在 160℃ 下是 15 至 20 分鐘在 180℃ 下是 10 至 20 分鐘，而在 200℃ 則是 6 至 10 分鐘。富含羥基的聚合物

五、發明說明 (7)

的典型硬化時間在 1900 °C 下是 15 至 20 分鐘，而在 200 °C 則是 10 至 20 分鐘。

採用多種眾所熟知的測試方法來評估經過加工處理的塗料的品質。典型地都是採用甲基乙基酮雙重摩擦 (double-rub) 測試來測定硬化的程度和反向影響，而彎曲測試則是用來確定交聯的程度，以及用來測定塗料的保持原樣的能力 (integrity) 和它黏附在所塗覆的表面的程度。對硬化過的樹脂而言，經過最後加工的塗料的顏色和光澤也都是很重要的性質。

根據本發明的方法硬化的塗料，經這些方法評估得知其具有不錯的品質。有機鈦和有機鉛化合物都是具有活性的交聯劑，同時，它們都是固體而且揮發性很低。

接下來，將利用下面的實施例來說明本發明。

實施例 1

將三乙醇胺 (447.6 克，3 莫耳) 和二乙醇胺 (105.1 克，1 莫耳) 加到在一個旋轉蒸發器燒瓶中的四異丙氧基鈦 (852 克，3 莫耳) 中，然後，在氮大氣下混合 10 分鐘。在真空下加熱溶液以除去異丙醇，因而產生一種含 17.53 重量 % 鈦的黃色樹脂固體。

實施例 2

將三乙醇胺 (447.6 克，3 莫耳) 和二乙醇胺 (210.2 克，2 莫耳) 加到在一個旋轉蒸發器燒瓶中的四異丙氧基鈦 (852 克，3 莫耳) 中，然後，在氮大氣下混合 10 分鐘。在

五、發明說明 (8)

真空下加熱溶液以除去異丙醇，因而產生一種含 16.37 重量 % 鈦的黃色樹脂固體。。

實施例 3

將三乙醇胺 (74.6 克，0.5 莫耳) 和二乙醇胺 (10.2 克，0.17 莫耳) 加到在一個旋轉蒸發器燒瓶中的四異丙氧基鈦 (142 克，0.5 莫耳) 中，然後，在氮大氣下混合 5 分鐘。在真空下加熱溶液以除去異丙醇，因而產生一種含 19.01 重量 % 鈦的黃色樹脂固體。

實施例 4

將三乙醇胺 (74.6 克，0.5 莫耳) 和二乙醇胺 (20.3 克，0.33 莫耳) 加到在一個旋轉蒸發器燒瓶中的四異丙氧基鈦 (142 克，0.5 莫耳) 中，然後，在氮大氣下混合 5 分鐘。在真空下加熱溶液以除去異丙醇，因而產生一種含 17.54 重量 % 鈦的黃色樹脂固體。

實施例 5

反應活性測試

利用一種膠凝時間測試 (gel time test)，便可簡單地測知有機鈦或有機鉛交聯劑對聚酯樹脂的反應活性大小。利用一套碾鉢和碾杵，將 7 分的交聯劑與 93 分的聚酯樹脂碾磨混合在一起 (見表 1)。接下來，把大約 0.7 克的此混合物放在一個受到恆溫控制的加熱鋁塊凹處。溫度則是預先設定在 200℃。以一支調雞尾酒的木製調酒棒來攪拌熔融的混合物，並且，以秒為單位記錄下發生膠凝 (熔

五、發明說明 (9)

融抽絲快速地抽回 (snapback of molten thread)) 的時間。如果在 360 秒之內膠凝都沒有發生，則記錄下 360 秒之後的外觀，並且將它描述於表 2 中。

表 1

樹 脂	OH 值	酸 值	在 165℃ 下的黏度
Uralac P2400(1)	30-45	30-37 毫 克 / KOH / 克.	700dPa.s
Uralac P2115(1)		最多 10 毫 克 / KOH / 克	550dPa.s
Neocrest P660(2)		28-40 毫 克 / KOH / 克	

(1) 由 D S M 樹 脂 供 應

(2) 由 Zeneca 樹 脂 供 應

表 2

實 施 例 的 產 品	在 200℃ 下的 膠 凝 時 間 (秒)		
	P 2114	P 2400	P 660
1	210	190	155
2	沒 有 膠 凝	325	200
3	255	180	270

五、發明說明 (10)

4	270	240	285
---	-----	-----	-----

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

314541

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

聚酯樹脂粉末塗覆組成物

一種硬化粉末塗覆組成物的方法，此方法包括了讓一種聚酯樹脂和一種鈦或鋯的烷醇胺衍生物進行反應。而此種衍生物是由鈦或鋯的原酸酯，或是鈦或鋯的縮合原酸酯，與三烷醇胺以及二烷醇胺或單烷醇胺反應所得的產物。在此反應產物中，三烷醇胺基與鈦或鋯原子的比例是在0.5:1到1.5:1之間，而單烷醇胺基或二烷醇胺基與鈦或鋯原子的比例則是在0.2:1到2.0:1之間。這些反應產物較佳為乙醇胺或是異丙醇胺的衍生物，而且，可以用於硬化富含羧基的樹脂，或是富含羥基的樹脂。

英文發明摘要(發明之名稱: POLYESTER RESIN POWDER COATING COMPOSITIONS)

A method of curing a powder coating composition comprises reacting a polyester resin with an alkanolamine derivative of titanium or zirconium. This derivative is the reaction product of an orthoester or a condensed orthoester of titanium or zirconium with a trialkanolamine and with a dialkanolamine or a monoalkanolamine. In the reaction product the ratio of trialkanolamino radicals to Ti or Zr atoms is from 0.5:1 to 1.5:1 and the ratio of monoalkanolamino radicals or dialkanolamino radicals to Ti or Zr atoms is from 0.2:1 to 2.0:1. The reaction products are preferably derivatives of ethanolamines or isopropanolamines and can be used to cure carboxyl-rich resins or hydroxyl-rich resins.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種硬化粉末塗覆組成物的方法，此方法包括於 140℃ 至 220℃ 的溫度範圍，一聚酯樹脂為酸的酯類選自對酞酸、異酞酸、酞酸、三苯六羧酸、苯均四酸、六氫酞酸、己二酸和癸二酸，且此聚酯樹脂為選自 (a) 具有經值範圍為每克 20 至 150 毫克 KOH 及具有酸值範圍為每克 0 至 15 毫克 KOH 之富含經基聚酯樹脂，及 (b) 具有酸值範圍為每克 15 至 100 毫克 KOH 及脂具有經值範圍為每克低於 30 毫克 KOH 之富含羧基聚酯樹脂，此聚酯樹脂與一為交聯劑之金屬烷醇胺衍生物反應，此金屬烷醇胺衍生物為具化學式 $M(OR')_4$ 的原酸酯，其中 M 代表選自鈦和鋯的金屬及 R' 為含有由 1 至 6 個碳原子之烷基，與第一種烷醇胺及第二種烷醇胺的反應產物，第一種烷醇胺係為具化學式 $N(ROH)_3$ 之三烷醇胺，其中 R 為 $-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，第二種烷醇胺係選自具化學式 $HN(ROH)_2$ 之二烷醇胺，及具化學式 H_2NROH 之單烷醇胺，在兩個化學式中 R 為 $-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，此反應產物包含衍生自第一種烷醇胺之三烷醇胺基，及衍生自第二種烷醇胺的烷醇胺基，且此反應產物具有三烷醇胺基對金屬原子的比例範圍為 0.5:1 至 1.5:1，及烷醇胺基對金屬原子的比例範圍為 0.3:1 至 1.0:1，及若需要時此粉末塗覆組成物含有色料、補充劑及流動性改良劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 R 於此方法中所使用的每一個烷醇胺中代表相同的二價基。

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中三烷醇胺基對鈦或鋅原子的比例為由1.0:1至1.5:1。

4. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該聚酯樹脂為一多元醇的酯選自1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、三甲基醇丙烷、新戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、季戊四醇、丙三醇、三(經乙基)異氰脲酸酯或乙氧基化的雙酚A。

5. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中金屬烷醇胺衍生物的存在量範圍為基於樹脂重量的2至20%重量。

6. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該粉末塗覆組成物被硬化期間為5至30分鐘的範圍。

7. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該色料係選自二氧化鈦、氧化鐵、碳黑和酞花青。

8. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該流動性改良劑係選自矽酮、聚丙烯酸丁酯，及丙烯酸丁酯和丙烯酸乙己酯。

9. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中先將聚酯樹脂與金屬烷醇胺衍生物混合，且在溫度90℃至120℃下擠壓所形成的混合物，及接著磨成粉末。

10. 一種適合用為粉末塗料的組成物，其包含一聚酯樹脂混合物，該聚酯樹脂為酸的酯類選自對酞酸、異酞酸、酞酸、三苯六羧酸、苯均四酸、六氫酞酸、己二酸和癸二酸，且此聚酯樹脂為選自(a)具有經值範圍為每克20至150毫克KOH及具有酸值範圍為每克0至15毫克KOH之富

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

含羥基聚酯樹脂，及(b)具有酸值範圍為每克15至100毫克KOH及具有羥值範圍為每克低於30毫克KOH之富含羧基聚酯樹脂，及一為交聯劑之金屬烷醇胺衍生物，此金屬烷醇胺衍生物為具化學式 $M(OR')_4$ 的原酸酯，其中M代表選自鈦和鋇的金屬及 R' 為含有由1至6個碳原子之烷基，與第一種烷醇胺及第二種烷醇胺的反應產物，第一種烷醇胺係為具化學式 $N(ROH)_3$ 之三烷醇胺，其中R為 $-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，第二種烷醇胺係選自具化學式 $HN(ROH)_2$ 之二烷醇胺，及具化學式 H_2NROH 之單烷醇胺，在兩個化學式中R為 $-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，此反應產物包含衍生自第一種烷醇胺的三烷醇胺基，及衍生自第二種烷醇胺的烷醇胺基，且此反應產物具有三烷醇胺基對金屬原子的比例範圍為0.5:1至1.5:1，及烷醇胺基對金屬原子的比例範圍為0.3:1至1.0:1，及若需要時此粉末塗覆組成物含有色料、補充劑及流動性改良劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂