

發明專利說明書 200307605

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92103411 ※IPC 分類： B32B9/04

※ 申請日期： 92.2.19

壹、發明名稱

(中文) 含有乙烯基矽烷單體之可交聯丙烯矽烷聚合物之製備及用途

(英文) PREPARATION AND USE OF CROSSLINKABLE ACRYLOSILANE POLYMERS CONTAINING VINYL SILANE MONOMERS

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 唐諾 A. 帕奎, 二世

(英文) DONALD A. PAQUET, JR.

住居所地址：(中文) 美國密西根州卓伊市威拉路 2653 號

(英文) 2653 WILLARD DRIVE, TROY, MICHIGAN 48085, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商杜邦股份有限公司

(英文) E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

(英文) 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 馬瑞安 迪 麥克奈海

(英文) MIRIAM D. MECONNAHEY

發明人 2

姓名：(中文) 鍾定愉

(英文) DING YU CHUNG

住居所地址：(中文) 美國密西根州羅徹斯特崗市西克利路 2062 號

(英文) 2062 HICKORY LFAF, ROCHESTER HILLS,
MICHIGAN 48309, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 伊西朵 海桑

(英文) ISIDOR HAZAN

住居所地址：(中文) 美國密西根州南原市法蘭克林 164 路 29900 號

(英文) 29900 FRANKLIN ROAD NO. 164, SOUTHFIELD,
MICHIGAN 48034, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 03 月 11 日；10/095,951

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 03 月 11 日；10/095,951

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係關於可交聯聚合物，特別是關於含有乙烯基矽烷單體之可交聯丙烯矽烷聚合物，及其製備方法。本發明亦關於可用於修整汽車與卡車外部之含有乙烯基矽烷之可交聯丙烯矽烷聚合物之耐酸蝕刻高固體溶劑生成塗佈組合物。

先前技術

具有優異耐酸雨及其他環境污染物蝕刻之含有可交聯薄膜形成丙烯矽烷聚合物之塗佈組合物敘述於美國專利 5,162,426 號 1992 年 11 月 10 日頒予 Hazan 等人。目前此等塗料廣泛用於修整汽車與卡車車身的外部。

雖然該等塗料之功能極佳，惟其製備方法並未提供任何將極便宜乙烯基矽烷單體如乙烯基烷氧矽烷加入丙烯矽烷聚合物分子內之便利方式。乙烯基烷氧矽烷賦與此等塗料目前忽略之某些優點。美國專利 5,886,125 號 1999 年 3 月 23 日頒予 Huybrechts 揭示含有乙烯基烷氧矽烷單體與支鏈脂肪酸之乙烯酯之可交聯共聚物。雖然此等共聚物可產生耐蝕薄膜，惟最好可得含有乙烯基烷氧矽烷單體而不用支鏈脂肪酸之乙烯酯之共聚物。

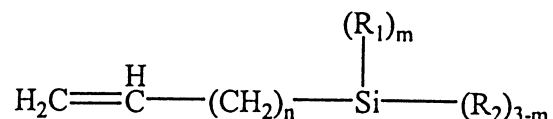
因此，仍有需要新穎化學與便利方法以增加矽烷單體之選擇性，其可用以使此等塗佈組合物之性能最適化，同時可明顯降低成本。

發明內容

本發明提供製備可用於自乙烯基烷氧矽烷單體形成耐酸蝕刻塗佈組合物之可交聯丙烯矽烷聚合物之方法，其包括以本文所示之比例共聚成份A、B及視需要C（定義如下）一起。

由上述方法製成之可交聯丙烯矽烷聚合物組合物亦為本發明之一部分。特定而言，本發明提供自A、B及視需要C衍生之具有重量平均分子量約40,000以下之可交聯聚合組合物，其中：

(A)為基於丙烯矽烷聚合物重量約5至75重量%乙烯基烷氧矽烷單體，由以下通式表示



其中R₁為具有1-10個碳原子之芳基或烷基，R₂為可水解基團，m為0或1，及n為0或1-10之正整數；

(B)為基於丙烯矽烷聚合物重量約25至95重量%一個或多個選自丙烯酸酯類所組成之群之可聚合單體；及，

(C)為基於丙烯矽烷聚合物重量約0至70重量%一個或多個除了(a)與(b)以外選自甲基丙烯酸酯類所組成之群之乙烯系不飽和單體、苯乙烯單體及其組合。

本發明之聚合物組合物在極低成本下提供耐溶劑性、耐化學性、硬度、撓性及對各種物質之黏附性之優異平衡。明確而言，該組合物特別可用於調配用作汽車外塗料之耐酸蝕刻溶劑生成塗佈組合物，特別是汽車及卡車之透明塗料/彩色塗層用之透明塗佈組合物。自上述聚合物形成之

塗佈組合物及塗有本文揭示之塗佈組合物之基材亦包含於本發明之範圍內。

實施方式

本發明之新穎方法提供一種將乙烯基烷氧矽烷單體加入丙烯矽烷聚合物之便利方式。如此製備之丙烯矽烷聚合物可用作耐酸蝕刻塗佈組合物之主要薄膜形成成分，其揭示於前述美國專利5,162,426號。該說明以引例方式整個併入本文。

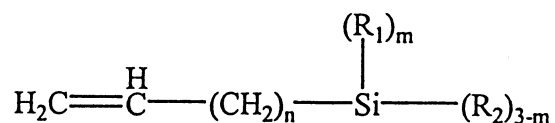
本發明之方法包括共聚合乙烯基烷氧矽烷單體(A)主要地與丙烯酸酯單體(B)及視需要與其他乙烯系不飽和共聚用單體(C)如苯乙烯或甲基丙烯酸酯單體。本文所用之術語“丙烯酸酯”意指丙烯酸之酯類。本文所用之術語“甲基丙烯酸酯”意指甲基丙烯酸之酯類。術語“苯乙烯”意指未經取代苯乙烯單體或在烷基內具有約1-4個碳原子之經烷基取代苯乙烯單體。

在本發明中，須知任何存在附加共聚用單體(C)之量不應太大而不利地影響所欲聚合特性如聚合物轉化速率。較佳的是，任何存在附加共聚用單體(C)之重量%不應太大而降低聚合物轉化速率在約90%以下，較佳為不在97%以下，更佳為不在98-99%轉化速率以下。在一典型具體例中，任何存在附加共聚用單體(C)之重量%不大於存在丙烯酸酯單體(B)之重量%。在一較佳具體例中，僅單體(A)與(B)存在。此可確保100%轉化速率。

如前所述，無便利方式將乙烯基烷氧矽烷單體加入丙烯

矽烷聚合物內，由於與其他單體之共聚合，導致單體對聚合物之不良轉化速率。代替的是，標準實務上使用(甲基)丙烯氧矽烷單體如甲基丙烯氧丙基三甲氧矽烷作為矽烷單體。頃發現當乙烯基烷氧矽烷主要地或者僅與丙烯酸酯單體共聚合時，轉化速率良好而產率又高，因此可提供一種將乙烯基烷氧矽烷加入聚合物之便利方法。然後如此製備之丙烯矽烷聚合物可用作耐酸蝕刻塗佈組合物，特別是，汽車及卡車之透明塗料/彩色塗層用之透明塗佈組合物之主要成分。

較佳的是，根據本發明製備之丙烯矽烷聚合物為基於丙烯矽烷聚合物之全部重量約5-75，較佳為10-50重量%乙烯系不飽和乙烯基烷氧矽烷單體與對應地約25-95，較佳為50-90重量%乙烯系不飽和丙烯酸酯單體及視需要0-70，較佳為0-40重量%選自一個或二個苯乙烯與甲基丙烯酸酯單體之不同乙烯系不飽和單體之聚合產物。可用以製備丙烯矽烷聚合物之乙烯基烷氧矽烷單體的例示例由以下通式表示



其中 R_1 為具有 1-10 個碳原子之芳基或烷基， R_2 為可水解基團， m 為 0 或 1，及 n 為 0 或 1-10 之正整數。較佳的是， m 為 0， R_2 為 CH_3O 而 n 為 0。

該烷氧矽烷之典型例為乙烯三甲氧矽烷、乙烯甲基二甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、及乙烯參(2-甲氧乙氧基)矽烷等。

可用以製備丙烯矽烷聚合物之丙烯酸單體包括丙烯酸烷酯，其中烷基具有 1-12 個碳原子，較佳為 3-8 個碳原子。該丙烯酸烷酯之典型例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯等。亦可使用環脂肪族丙烯酸酯，例如，丙烯酸異冰片酯、丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸第三丁基環己酯等。亦可使用丙烯酸芳酯，例如，丙烯酸苄酯。亦可使用聚丙烯酸酯單體(較佳為二丙烯酸酯)。該單體之典型例包括二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸環己烷二甲醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、二丙烯酸二尿烷酯、三丙烯酸尿烷酯。亦可使用其他丙烯酸酯單體，如矽烷官能丙烯酸酯如丙烯氧矽烷。當然，上述單體之混合物亦適合。

視需要成分 C 包括甲基丙烯酸烷酯單體如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯等。亦可使用環脂肪族甲基丙烯酸酯，例如，甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸第三菁環己酯等。亦可使用甲基丙烯酸芳酯如甲基丙烯酸苄酯。除了甲基丙烯酸烷酯以外，次要量之其他可聚合單體可用於丙烯矽烷聚合物以達到所欲特性如硬度、耐外觀損壞等之目的。其他單體之典型例

為乙烯芳香族化合物，特別是苯乙烯、甲基苯乙烯等。然而，為了乙烯矽烷之較佳轉化速率起見，成分C不存在。

丙烯矽烷聚合物亦可，較佳包含羥基官能基(基於聚合物之重量，較佳高達約40%)，其可在烷基內具有1-4個碳原子之丙烯酸及甲基丙烯酸羥基烷酯如丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸羥基丁酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁酯等提供。為了上述相同理由，以丙烯酸羥基烷酯較佳。特佳聚合物具有羥基值(藉滴定法；毫克KOH/克)為約20-160。更佳值為約50-130。酸值通常為約20毫克KOH/克以下。

本發明之聚合法較佳可藉傳統游離基聚合技術實施。傳統方法通常以二步驟進行。在第一步驟中，乙烯基烷氧矽烷單體係與有機溶劑或溶劑摻合物於傳統聚合反應器內摻合，並較佳加熱至回流以便容易控制，而在第二步驟中，加入其於單體、附加溶劑、及一般量之傳統聚合引發劑如偶氮或過氧化物引發劑。反應較佳在回流下持續加入單體、溶劑及所需引發劑，直到丙烯矽烷聚合物由所欲分子量形成為止。

根據本發明製備之丙烯矽烷聚合物具有重量平均分子量在約40,000以下，較佳為1,000至30,000。本文所有分子量皆由GPC(凝膠滲透層析術)使用聚苯乙烯作為標準測定。

可用以形成丙烯矽烷聚合物之典型溶劑為石油餾出物；醇類如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、第二丁醇、異丁醇、及丙醇；酮類如丙酮、丁酮、戊酮、己酮、及甲

基乙基酮；醋酸、丙酸及丁酸之烷酯如醋酸乙酯、醋酸丁酯、及醋酸戊酯；醚類如四氫呋喃、二乙醚、及乙二醇與丙二醇單烷酯以及二烷醚類如甲基纖維素與卡必醇；二醇類如以二醇與丙二醇；及其任何混合物。

任何共用之偶氮或過氧化聚合引發劑可用於製備聚合物，但其限制為其在溶劑與單體混合物之溶液內具有溶解度，且在聚合溫度下具有適當半衰期。適當偶氮型引發劑為2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(甲基丁腈)、及1,1'-偶氮雙(氰基環己烷)。適當過氧化基底引發劑為過氧化苯醌、過氧化月桂醌、過氧化特戊酸第三丁酯、過氧化2-乙基己酸第三丁酯等。

與於上述丙烯矽烷聚合物之成分一致，本文所用之丙烯矽烷聚合物之例含有下列組份：約10-90重量%一個或多個非官能性丙烯酸酯如丙烯酸丁酯、丙烯酸異冰片酯及其混合物，約5-30重量%羥基官能性丙烯酸烷酯，及5-50重量%乙烯基烷氧矽烷。目前較佳之一聚合物含有約30%乙烯基三甲氧矽烷、20%丙烯酸羥基丙酯、10%丙烯酸丁酯及40%丙烯酸異冰片酯。

根據本發明方法製備之丙烯矽烷聚合物，其亦形成部分本發明，較佳用作耐酸蝕刻塗佈組合物中之主要薄膜形成成分。

亦形成部分本發明之該塗佈組合物含有丙烯矽烷聚合物、非水性分散性聚合物，稱為(NAD)聚合物，及交聯劑之薄膜形成成分之組合，其組合可提供對環境空氣污染酸蝕

刻之改良耐性且不容易通常與矽烷塗料相關之破裂。

此等塗佈組合物可用於修整汽車與卡車車身之外部。端視其用途而定，本發明組合物可提供一種塗料，其具有耐久性、對底塗料具有優異黏著性、不會破裂、其透明度不會在長期暴露氣候狀況下惡化、且長期提供優異光澤及吸引人之外觀。而且，由於對環境化學侵襲所造成之蝕刻之耐性，塗佈組合物亦提供優於傳統所用之塗佈組合物之顯著改良。因此，塗佈組合物可提供汽車或卡車外部修整，使其具有高度魅力及醒目美觀，包括高光澤及DOI（影像區別性），且對光澤之失去及由環境化學侵襲所造成之蝕刻亦有耐性。

典型鋼製汽車或卡車車身具有若干塗層。鋼通常首先塗佈無機防鏽鋅或磷酸鐵層，其上塗敷底漆塗料，其通常為電塗底漆或可為修復底漆。典型電塗底漆包含陰極沉積的環氧改質樹脂，其係與聚異氰酸酯交聯。典型修復底漆包含醇酸樹脂。視需要而定，底漆表面塗料劑可塗佈在底漆塗料上以提供底塗料對底漆塗料之較佳外觀及/或改良黏著性。上顏色底塗料或彩色塗料再塗敷至底漆表面塗料劑上。典型底塗料包含顏料，在金屬塗層的情況下其可包含金屬片，及聚酯或丙烯酸基尿烷作為薄膜形成鍵合劑。然後透明外塗料（透明塗料）塗敷至上顏色底塗料（彩色塗料）上。彩色塗料與透明塗料較佳分別塗敷成具有厚度為約0.1-3密耳及1.0-5.0密耳。本發明之塗佈組合物，端視顏料或其他傳統成分而定，可用作底塗料、透明塗料或底漆。然而

，特佳組合物可用作透明外塗料以防止環境化學侵襲至整個塗層。本發明之透明塗料組合物可塗敷在本發明之底塗料組合物上。

本發明之塗佈組合物之薄膜形成部分包含聚合成分，稱為“鍵合劑”或“鍵合劑固體”，並被溶解、乳化或分散於有機溶劑液態載體內。鍵合劑固體通常包括全部組合物之所有正常固體聚合非液態成分。通常，觸媒、顏料、及非聚合化學添加劑如安定劑不被視為鍵合劑固體之一部分。除了顏料以外之非鍵合劑固體之量不超過組合物之約5重量%。在此項揭示中，術語鍵合劑包括丙烯矽烷聚合物、NAD聚合物、交聯劑及所有其他視需要薄膜形成聚合物。

本發明之塗佈組合物適合包含約40-90重量%鍵合劑及對應地含有約10-60重量%有機溶劑或另外液態載體。較佳的是，塗佈組合物為高固體組合物，其含有約50-80重量%鍵合劑及20-50重量%液態載體。本發明之塗料亦較佳為低VOC塗佈組合物，其意指一塗料，其包括每升(每加崙5磅)組合物低於0.6公斤有機溶劑，如ASTM D3960提供之程序所測定。塗佈組合物之鍵合劑較佳為具有約20-80重量%薄膜形成丙烯矽烷聚合物、10-40重量% NAD聚合物、約10-70重量%交聯劑之摻合物。較佳塗佈組合物為其中鍵合劑為具有約40-70重量%丙烯矽烷聚合物、10-30重量% NAD聚合物、及10-50重量%交聯劑之摻合物者。

鍵合劑之薄膜形成丙烯矽烷部分包含上述丙烯矽烷聚合物。該聚合物可使用極便宜乙烯基烷氧矽烷單體而不會不

利地影響塗料之耐久性及其對化學與環境氣候之耐性。目前可製造塗佈組合物，其對化學與環境侵襲具有高度耐性，同時可降低塗敷成本。

適當的是，上述丙烯矽烷聚合物為此部分塗佈組合物中之丙烯矽烷聚合物之唯一聚合物。視需要而定，可使用具有前述丙烯矽烷聚合物與其他丙烯矽烷聚合物之摻合物。此等丙烯矽烷聚合物之特定例揭示於美國專利5,162,426號，其係以引例方式事先併入。

除了丙烯矽烷聚合物以外，其他薄膜形成及/或交聯溶液聚合物亦可包括於本案中。其例包括習知丙烯酸類、纖維素、氨基塑料、尿烷、聚酯、環氧樹脂或其混合物。

一較佳視需要薄膜形成聚合物為多元醇，例如，聚合化單體之丙烯多元醇溶液聚合物。該單體可包括任何上述丙烯酸烷酯及/或對應甲基丙烯酸酯，此外，任何上述丙烯酸羥基烷酯及/或對應甲基丙烯酸酯。適當丙烯酸烷酯為以上例示者。適當甲基丙烯酸烷酯為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸月桂酯等。多元醇聚合物較佳具有羥基數為約50-200及重量平均分子量為約1,000-200,000及較佳為約1,000-20,000。

爲了在多元醇內提供羥基官能度，高達約90%較佳為20至50重量%多元醇包含羥基官能聚合化單體。適當單體包括甲基丙烯酸及丙烯酸羥基烷酯，例如，上述丙烯酸羥基

烷酯。

適當甲基丙烯酸羥基烷酯為甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁酯等。

其他可聚合非含有羥基單體可以高達約90重量%，較佳為50-80重量%之量包含於多元醇聚合物成分內。該可聚合單體包括例如苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯醯胺、羥甲基甲基丙烯醯胺、羥甲基丙烯醯胺等，及其混合物。

丙烯多元醇聚合物之一例包含約10-20重量%苯乙烯、40-60重量%在烷基內具有1-6個碳原子之甲基丙烯酸或丙烯酸烷酯、及10-50重量%在烷基內具有1-4個碳原子之丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯。一該聚合物含有約15重量%苯乙烯、約29重量%甲基丙烯酸異丁酯、約20重量%丙烯酸2-乙基己酯、及約36重量%丙基丙烯酸羥酯。

除了上述聚合成分以外，本發明塗佈組合物之主要成分為非水性分散(NAD)聚合物，亦知為微凝膠體、非水性膠乳、及聚合物膠體。NAD聚合物具有特性為分散於有機介質內之聚合粒子，該粒子係藉空間安定化安定。空間安定化係藉接附，通常為吸附溶劑化聚合或寡聚層在粒子介質界面完成。一般認為提供空間障壁層之問題有兩部分：第一，選擇包含環繞各粒子之溶劑化物護套之可溶性聚合物，第二，接附或支撐此聚合物至粒子表面之方法。通常，NAD聚合物為成塊或接枝共聚物，其中一成分為可溶性安定化部份及其他部分，時常稱為支撐部分，在連續相內為

不溶性並吸附或吸收於分散相內。為了增加分散性聚合物之安定性，特別是強溶劑，或為了確保安定劑不會被解吸或移位，支撐基可共價地鍵結至粒子。此可藉加入反應基如可在分散性聚合物如羧酸內與互補基團反應之縮水甘油基於支撐基內完成。

在此組合物之NAD聚合物中，由空間障壁層包覆之分散相或粒子稱為“巨分子聚合物”或“核心”。形成空間障壁層接附至此核心之安定劑稱為“巨單體鏈”或“臂”。

NAD聚合物解決裂開與矽烷塗料相關之問題。為了減少裂開至所欲最低量，此等NAD聚合物必須以較通常用於其他目的如流動控制劑更高之量使用。分散性聚合物通常之用量為組合物內全部鍵合劑之10-60重量%，較佳為15-40重量%，更佳為20-30重量%。組合物內之矽烷化合物對分散性聚合物成分之比率適當為5:1至1:2，較佳為4:1至1:1。此分散性聚合物於組合物內之相當高濃度可因反應基於分散性聚合物之臂內之存在而成為可能，該反應基使聚合物可與系統之連續相相容。

NAD聚合物，基於NAD聚合物之重量，含有約10-90重量%，較佳為50-80重量%具有重量平均分子量為約50,000-500,000之高分子量核心。較佳平均粒子大小為0.1至0.5微米。接附至核心之臂構成約90-10重量%，較佳為20-50重量% NAD聚合物，並具有重量平均分子量為約1,000-30,000，較佳為1000-10,000。

較佳的是，NAD聚合物之巨分子核心係由聚合化乙烯系

不飽和單體所組成。適當單體包括苯乙烯、丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯、乙烯系不飽和單羧酸、及/或含有矽烷之單體。該單體如甲基丙烯酸甲酯促成高T_g (轉移玻璃溫度) NAD聚合物，而該“軟化”單體如丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯促成低T_g分散性聚合物。其他視需要單體為丙烯酸或甲基丙烯酸羥基烷酯或丙烯腈。須知該官能基如羥基可與矽烷基於丙烯矽烷聚合物內反應以在組合物內產生更多鍵合。若希望交聯核心時，可使用互相交聯之丙烯酸烯丙酯或甲基丙烯酸烯丙酯或可使用環氧官能單體如丙烯酸或甲基丙烯酸縮水甘油酯，其可與單羧酸官能乙烯系不飽和單體反應以交聯核心。

或者，核心可含有矽烷官能度供交聯目的，其官能度可藉小量一個或多個上述含有矽烷單體對薄膜形成丙烯矽烷聚合物提供。適當的是，矽烷官能度為核心內交聯之首要或主要手段，較佳為唯一手段。適當為約2-10%，較佳為約低於5%構成巨分子核心之單體為可在其間交聯之矽烷單體。因此，交聯作用由矽氧烷鍵合(-Si-O-Si-)發生。此矽氧烷交聯使核心在固化前成為非交聯聚合物供應用期間之良好流動，導致良好外觀。核心在固化時暴露至溼度及熱度及/或在固化後暴露至環境中溼度時，可在固化期間或之後交聯。矽烷存在於核心內之另一優點為固化之薄膜不會在暴露至溼度時變紅，該項變紅發現在矽烷不存在下會發生。

本發明所用之NAD聚合物的較佳特徵為具有反應性之巨

單體臂，即，此等臂具有許多反應性基團，稱為“交聯官能度”，其被採用以與本發明組合物之丙烯矽烷聚合物反應。尚未明確獲知此等官能基團之何部分實際上與丙烯矽烷聚合物反應，尤其是附加薄膜形成鍵合劑存在時，由於在組合物之烘焙與固化期間會發生許多複雜反應設定。然而，一般認為此等官能度在臂中之實質部分，較佳為其主要部分，實際上與組合物之薄膜形成劑反應與交聯。若附加薄膜形成聚合物存在時，例如，多元醇存在時，臂可與薄膜形成聚合物而非丙烯矽烷聚合物反應。適當的是，約3-30%構成巨單體臂之單體具有反應性交聯官能基。較佳的是約10-20%單體具有該反應性基。

NAD聚合物之臂應牢固地支撐至巨分子核心。為此理由，臂最好被共價鍵支撐。支撐作用必須在其與薄膜形成劑聚合物反應後充分將臂固定於NAD聚合物。

如上所示，NAD聚合物之臂或巨單體可藉形成此技藝稱為空間障壁層來防止核心絮凝化。此等臂，通常對照於巨單體核心，至少暫時可溶合於組合物之有機溶劑載體或介質。因此，其可呈現鏈伸長構型因而其交聯官能基可相對地容易與含有薄膜形成矽烷聚合物之矽烷基反應。該等臂基於巨單體之重量，適當包含約5-30重量%，較佳為10-20重量%聚合化乙烯系不飽和羥基、環氧化物、矽烷、酸、酐、異氰酸酯、醯胺或其他含有交聯官能度單體，及基於巨單體之重量，包含約70-95重量%至少一個其他聚合化乙烯系不飽和單體而無該交聯官能度。較佳的是，交聯度為

含有羥基、矽烷或環氧樹脂之單體，因為該反應性基團可用於一成分包裝系統內。當交聯官能度為酸、酐或異氰酸酯時，通常需要以分散性聚合物於第一包裝件內而丙烯酸矽烷於第二包裝件內之二成份包裝系統。上述交聯官能度之組合亦適當，但須知羥基與矽烷基具有有限的相容性，最好不要在相同巨單體鏈上。

例如，接附至核心之巨單體臂可含有在烷基內各具有1-12個碳原子之甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷酯，以及丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯或含有乙烯系不飽和單羧酸之單體供支撐及/或交聯。典型含有單體之有用羥基為上述丙烯酸或甲基丙烯酸羥基烷酯。

具有羥基官能度之NAD聚合物之較佳組合物包含由約25重量%丙烯酸羥基乙酯、約4重量%甲基丙烯酸、約46.5重量%甲基丙烯酸甲酯、約18重量%丙烯酸甲酯、約1.5重量%甲基丙烯酸縮水甘油酯及約5重量%苯乙烯所組成之核心。接附至核心之巨單體含有97.3重量%預聚合物及約2.7重量%甲基丙烯酸縮水甘油酯，後者供交聯或支撐。較佳預聚合物含有約28重量%甲基丙烯酸丁酯、約15重量%甲基丙烯酸乙酯、約30重量%丙烯酸丁酯、約10重量%丙烯酸羥基乙酯、約2重量%丙烯酸及約15重量%苯乙烯。

NAD聚合物可由傳統已知程序製成。例如，頃揭示該聚合物可由在粒子之空間安定劑存在下於有機溶劑內單體之分散游離基聚合方法製成。此程序基本上作為聚合單體於惰性溶劑內之一說明，其中在溶解的兩性安定劑存在下單

體可溶解但所得聚合物無法溶解。該等程序已經廣泛揭示於專利與非專利文件內，例如，參照上述引例，有關一般分散的聚合物，或美國專利4,220,679號及漆料與表面塗料：理論與實踐，ed. R. Lambourne (Ellis Horwood Limited 1987)。巨單體臂可藉鈷催化特殊鏈轉移(SCT)聚合、基團轉移聚合(GTP)或游離基聚合製備。分散性聚合物可解決與矽烷塗料相關之裂開問題。

視需要而定，本發明塗佈組合物可進一步包括，特別是與視需要多元醇聚合物之結合，一附加交聯劑，例如，任何傳統上有用的烷化噻胺甲醛交聯劑。可使用之典型烷化噻胺甲醛交聯劑為，例如，局部或完全烷化的傳統單體或聚合烷化噻胺甲醛樹脂。一有用交聯劑為甲基化及丁基化或異丁基化噻胺甲醛樹脂，其具有聚合度為約1-3。通常，此噻胺甲醛樹脂含有約50%丁基化基團或異丁基化基團及50%甲基化基團。該交聯劑通常具有數目平均分子量為約300-600及重量平均分子量為約500-1500。商用樹脂之例為Cymel[®] 1168，Cymel[®] 1161，Cymel[®] 1158，Resimine[®] 4514及Resimine[®] 354。較佳的是，交聯劑之用量為基於鍵合劑之重量約5-50重量%。其他涵蓋的交聯劑為尿甲醛、苯并醯胺甲醛及成塊聚異氰酸酯或任何前述交聯劑之可相容混合物。

上述塗佈組合物可調配成具有延長置放期間之一成分包裝系統。

關於二成分系統，多官能有機異氰酸酯可用作交聯劑而

不受特殊限制，只要異氰酸酯化合物在一個分子內具有至少二個異氰酸酯基即可。較佳異氰酸酯成分為每分子具有2-3個異氰酸酯基之異氰酸酯化合物。多官能有機異氰酸酯之典型例為，例如，1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、四甲基伸二甲苯二異氰酸酯，及其類似物。亦可使用二異氰酸酯之三聚物，如固體之六亞甲基二異氰酸酯(異氰酸酯)之三聚物，商品名稱為Desmodur[®] N-3390、固體之異佛爾酮二異氰酸酯(異氰酸酯)之三聚物，商品名稱為Desmodur[®] Z-4470等。亦可使用聚異氰酸酯官能加成物，其係自任何前述有機聚異氰酸酯及多元醇所形成。可使用多元醇如三羥甲基鏈烷如三羥甲基丙烷或乙烷。一有用加成物為四甲基伸二甲苯二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之反應產物並以商品名稱為Cythane[®] 3160銷售。當本發明之可交聯樹脂用於外部塗佈時，由耐候性與耐發黃性觀點而言，使用脂肪族或環脂族異氰酸酯較佳為使用芳香族異氰酸酯。

通常加入觸媒以催化矽烷聚合物之矽烷部分與其本身及組合物之其他成分包括分散性聚合物之交聯。典型該觸媒為二月桂酸二丁基錫酯、二醋酸二丁基錫酯、二氧化二丁基錫酯、二辛酸二丁基錫酯、辛酸錫酯、鈦酸鋁、鋁螯合物、鋇螯合物等。第三胺及酸或其組合亦可用於催化矽烷鍵合。較佳的是，此等觸媒之用量為基於鍵合劑之重量約0.1-5.0%。

此外，塗佈組合物可包含結構聚合物、STAR聚合物或溶劑可逆聚合物(SRP)。

為了改良由本發明塗佈組合物所製成之透明漆層之耐候性，紫外線光安定劑或紫外線光安定劑之組合可加入之量為基於鍵合劑之重量約0.1-5重量%。該安定劑包括紫外線光吸收劑、篩網、淬火劑、及特定受阻胺光安定劑。此外，抗氧化劑可加入基於基於鍵合劑之重量約0.1-5重量%。

可用之典型紫外線光安定劑包括二苯甲酮、三唑、三吡啶、苯甲酸酯、受阻胺及其混合物。紫外線安定劑之特定例揭示於美國專利4,591,533號，其整個揭示以引例方式併入本文。

組合物亦可包括其他傳統調配添加劑如流動控制劑，例如，Resiflow[®] S (聚丙烯酸丁酯)、BYK[®] 320及325 (高分子量聚丙烯酸酯)；流變控制劑如發烟矽；水淨化劑如四矽酸鹽、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

當本發明組合物用作透明塗料(表面塗料)在上顏料彩色塗料(底塗料)上以便提供彩色塗料/透明塗料漆層時，少量顏料可加入透明塗料內以消除漆層中之不宜顏色如發黃。

本發明組合物亦可上顏料並作為彩色塗料或作為單一塗料，甚至作為底漆或底漆表面塗料劑。此組合物對各種基材如事先上漆基材、冷軋製鋼、磷化鋼、及藉由電沉基塗有傳統底漆之鋼皆具有優異黏著性。本發明組合物對底漆，例如，包含交聯環氧聚酯及各種環氧樹脂之底漆以及醇酸樹脂修復底漆顯示優異黏著性。本發明組合物可用以塗

佈塑膠基材如聚酯強化的纖維玻璃、反應射出成形尿烷及局部結晶聚醯胺。

當本發明塗佈組合物用作底塗料時，可加入組合物之典型顏料包括下列：金屬化合物如各種顏色之二氧化鈦、氧化鋅、氧化鐵、碳黑、填料顏料如滑石、瓷黏土、重晶石、碳酸鹽、矽酸鹽及各種有基著色顏料如喹吖啶酮、銅酞菁、二萘嵌苯、偶氮顏料、陰丹酮藍、吡啶紫、異吲哚滿酮、異吲哚酮、硫靛紅、苯咪唑啉酮、金屬片顏料如鋁片等。

顏料可藉傳統技術如高速混合、砂磨、球磨、磨碎器研磨或二輥磨首先形成具有任何上述用於塗佈組合物之聚合物或任何可相容聚合物或分散劑之漆漿或顏料分散液而導入塗佈組合物內。然後，漆漿與其他用於塗佈組合物之組份摻合。

使用傳統溶劑及稀釋劑以分散及/或稀釋上述聚合物以得本發明塗佈組合物。典型溶劑及稀釋劑包括甲苯、二甲苯、醋酸丁酯、丙酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮、甲醇、異丙醇、丁醇、己烷、丙酮、乙二醇、單乙醚、VM及P石腦油、礦油精、庚烷及其他脂族、環脂族、芳香烴、酯類、醚類、及酮類等。

塗佈組合物可藉傳統技術如噴霧、靜電噴霧、浸泡、刷拭、流塗等塗敷。較佳技術為噴霧與靜電噴霧。在塗敷後，組合物通常在100-150℃下烘焙約15-30分鐘以形成約0.1-3.0密耳厚之塗料。當組合物用作透明塗料時，其被塗

敷在彩色塗料上，其可在塗敷透明塗料前乾燥成無黏性狀態並固化或較佳為急驟乾燥短期間。然後，彩色塗料/透明塗料漆層如上述般烘焙以提供乾燥又固化之漆層。

習慣上利用“濕/濕”塗敷將透明外部塗料塗敷在底塗上，即，外部塗料塗敷至底塗而不用固化或完全地乾燥底塗。然後，塗佈過的基材加熱一段預定時間以容許底塗與透明塗料之同時固化。

在本發明之透明外部塗料組合物之固化時，一部分含有矽烷之聚合物可在透明塗料之頂部內移動並層化，特別是當矽烷聚合物與多元醇組合使用俾可產生耐久又耐候性透明塗料。該層化作用係藉外部塗料固化層截面之電子掃描化學分析(ESCA)顯示。

塗佈組合物可調配為具有延長置放期間二成分包裝系統或一成分包裝系統。

下列實例例示本發明。除非另於註明，所有份與百分比皆以重量為基礎。本文所揭示之所有分子量係藉GPC使用聚苯乙烯標準測定。

實例

實例 1

僅含有乙烯矽烷與丙烯酸酯之聚合物之製備

下列組份裝入設有加熱罩、回流冷凝器、攪拌器、溫度器、氮氣入口及加成漏斗之12-升反應燒瓶內：

部分 1

重量份

脂族溶劑 (Solvesso[®] 100, Exxon公司)

927

正丁醇	309
乙烯基三甲氧矽烷 (Silquest [®] A171, Crompton公司)	1854
<u>部分 2</u>	
丙烯酸異冰片酯 (IBOA, Sipomer [®] HP, Rhodia公司)	2473
丙烯酸羥基丙酯 (HPA, Bisomer [®] HPA, Laporte Performance Chemicals)	1236
丙烯酸丁酯 (BA)	618
正丁醇	618
第三丁基過氧化 2-乙基己酸酯 (Luperox [®] 26, Atofina公司)	185
<u>部分 3</u>	
脂族溶劑 (Solvesso [®] 100, Exxon公司)	216
第三丁基過氧化 2-乙基己酸酯 (Luperox [®] 26, Atofina公司)	62
全部	8500

部分 1 裝入反應燒瓶內並在氮氣下加熱至其回流溫度。部分 2 加入歷 330 分鐘，同時保持反應溫度在回流溫度下。然後加入部分 3 而反應混合物保持在其回流下另外 30 分鐘。

所得聚合物溶液具有重量固體為 75.6% (其實際上代表 100% 轉化速率)、重量平均分子量為約 5,200 並含有下列組份 A171/IBOA/HPA/BA，重量比為 30/40/20/10。

實例 2

僅含有乙烯矽烷、丙烯酸酯與二丙烯酸酯之聚合物之製備

下列組份裝入設有加熱罩、回流冷凝器、攪拌器、溫度器、氮氣入口及加成漏斗之 12-升反應燒瓶內：

<u>部分 1</u>	<u>重量份</u>
-------------	------------

脂族溶劑 (Solvesso [®] 100, Exxon公司)	375
正丁醇	125
乙烯基三甲氧矽烷 (Silquest [®] A171, Crompton公司)	500

部分 2

丙烯酸異冰片酯 (IBOA, Sipomer [®] HP, Rhodia公司)	1125
丙烯酸羥基丙酯 (HPA, Bisomer [®] HPA, Laporte Performance Chemicals)	500

1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDODA)	50
丙烯酸丁酯 (BA)	325
正丁醇	250
第三丁基過氧化 2-乙基己酸酯 (Luperox [®] 26, Atofina公司)	75

部分 3

脂族溶劑 (Solvesso [®] 100, Exxon公司)	87.5
第三丁基過氧化 2-乙基己酸酯 (Luperox [®] 26, Atofina公司)	25
全部	3437.5

部分 1 裝入反應燒瓶內並在氮氣下加熱至其回流溫度。
 部分 2 加入歷 360 分鐘，同時保持反應溫度在回流溫度下。
 然後加入部分 3 歷時 60 分鐘，反應混合物保持在其回流下
 另外 30 分鐘。

所得聚合物溶液具有重量固體為 75.6% (其實際上代表
 100% 轉化速率)、重量平均分子量為約 15,000 並含有下列
 組份 A171/IBOA/HPA/BA/HDODA，重量比為 20/45/20/13/2。

實例 3-11

含有乙烯矽烷、丙烯酸酯與不同量之甲基丙烯酸酯

及/或苯乙烯單體之聚合物之製備

關於各試驗之聚合物，下表所示之部分1裝入設有上述之反應燒瓶內並在氮氣下加熱至其回流溫度。然後加入下示部分2歷360分鐘而反應混合物保持在回流溫度下。然後加入部分3歷60分鐘而反應混合物保持在其回流下另外30分鐘。此實例顯示當顯著量之苯乙烯或甲基丙烯酸酯單體用作具有乙烯基烷氧矽烷與丙烯酸酯單體之共聚用單體時，轉化速率會減少。然而，透過此系列可得良好轉化速率。

	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9	實例10	實例11
部份1									
Solvesso® 100	375	375	375	375	375	375	375	375	375
正丁醇	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Silquest® A171	500	500	500	500	500	500	500	500	500
部份2									
Sipomer® HP, IBOA	1000	875	750	625	875	500	250	-	750
STY	-	125	250	375	-	-	-	-	125
IBMA (甲基丙烯酸異丁酯)	-	-	-	-	125	500	1000	1500	125
Bisomer® HPA	500	500	500	500	500	500	500	500	500
BA	500	500	500	500	500	500	250	-	500
丁醇	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Luperox® 26	75	75	75	75	75	75	75	75	75
部份3									
Solvesso® 100	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
Luperox® 26	25	25	25	25	25	25	25	25	25
固體(%)	77	73	70	70	75	76	75	73	73
轉化速率(%)	100	97	90	90	100	100	100	97	97
黏度	Y+1/3	X-1/2	W+1/2	Y	X-1/3	X	W	Y+1/2	X+1/2

實例 12

含有乙烯矽烷共聚物之透明塗料之製備

用電塗底漆電塗之磷化鋼板係用傳統溶劑生成黑底塗組合物噴霧與塗佈以形成約0.5-1.0密耳厚之底塗料。用實例1之共聚物調配之透明塗料漆塗敷“濕/濕”在黑色底塗上以形成約1.5-2.5密耳厚之透明塗料層。鋼板係在約140℃下藉烘焙30分鐘完全固化並具有優異外觀。透明塗佈組合物亦顯示對用傳統丙烯矽烷聚合物製成之透明塗料可比較的耐酸蝕刻性並具有較不用矽烷聚合物製成之透明塗料更佳之耐酸蝕刻性。

熟悉此技藝者當可明白在不脫離本發明之精神與範圍外，可對本發明之組合物的成分作各種修改、改變、添加或取代。本發明不受本文所示之例示性具體例所限制，而由以下申請專利範圍所定義。

肆、中文發明摘要

含有乙烯基矽烷之丙烯矽烷聚合物係藉乙烯基烷氧矽烷單體主要地與，或者僅與，丙烯酸酯單體共聚合而製備。如此製備之聚合物可用作耐酸蝕刻溶劑生成塗佈組合物，特別是，汽車及卡車之透明塗料/彩色塗層用之透明塗佈組合物之主要成分。

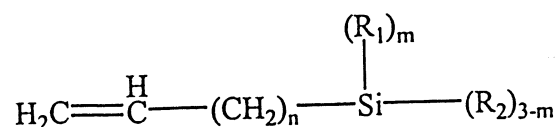
伍、英文發明摘要

Acrylosilane polymers containing vinyl silanes are prepared by copolymerizing vinyl alkoxy silane monomers predominantly with, or in the alternative, only with acrylate monomers. The polymer so prepared can be used as the main component in the acid etch resistant solvent borne coating compositions and in particular in clear coating compositions for clear coat/color coat finishes for automobiles and trucks.

拾、申請專利範圍

1. 一種自 A、B 及視需要 C 衍生之具有重量平均分子量約 40,000 以下之可交聯丙烯矽烷聚合物，其中：

(A) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 5 至 75 重量 % 乙烯基烷氧矽烷單體，由以下通式表示



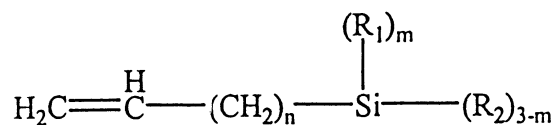
其中 R_1 為具有 1-10 個碳原子之芳基或烷基， R_2 為可水解基團， m 為 0 或 1，及 n 為 0 或 1-10 之正整數；

(B) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 25 至 95 重量 % 一或多個選自丙烯酸酯類所組成之群之可聚合單體；及

(C) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 0 至 70 重量 % 一或多個除了 (A) 與 (B) 以外選自苯乙烯單體、甲基丙烯酸酯類及其混合物所組成之群之乙烯系不飽和可聚合單體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中丙烯矽烷聚合物具有羥基值為 20-160 及酸值在 20 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中丙烯矽烷聚合物為除了 (A) 與 (B) 以外無乙烯系不飽和單體。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中 (A) 中所用之乙烯基烷氧矽烷單體為乙烯基三甲氧矽烷。
5. 一種製備含有乙烯基烷氧矽烷單體之丙烯矽烷聚合物之方法，其包括共聚合 A 與 B 及視需要 C，其中：

(A) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 5 至 75 重量 % 聚合之乙烯基烷氧矽烷單體，由以下通式表示



其中 R_1 為具有 1-10 個碳原子之芳基或烷基， R_2 為可水解基團， m 為 0 或 1，及 n 為 0 或 1-10 之正整數；

(B) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 25 至 95 重量% 選自丙烯酸酯類所組成之群之聚合單體；及

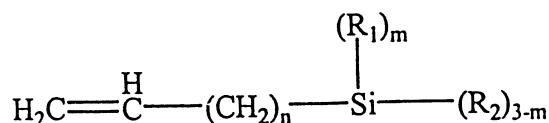
(C) 為基於丙烯矽烷聚合物重量約 0 至 70 重量% 除了 (A) 與 (B) 以外選自苯乙烯單體、甲基丙烯酸酯類及其混合物所組成之群之聚合乙烯系不飽和單體。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中丙烯矽烷聚合物具有羥基值為 20 與 160 之間及酸值在 20 以下。
7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中 (A) 中所用之乙烯基烷氧矽烷單體為乙烯基三甲氧矽烷。
8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中除了 (A) 與 (B) 以外之乙烯系不飽和單體不存在。
9. 一種含有如申請專利範圍第 1 項之聚合物之塗佈組合物。
10. 一種塗佈組合物，含有 40-90 重量% 薄膜形成鍵合劑與 10-60 重量% 有機液態載體；

其中鍵合劑含有：

(i) 基於鍵合劑重量 20-80 重量% 乙烯矽烷，含有

(A) 基於丙烯矽烷聚合物重量約 5-75 重量% 聚合之乙烯基烷氧矽烷單體，由以下通式表示



其中 R_1 為具有 1-10 個碳原子之芳基或烷基， R_2 為可水解基團， m 為 0 或 1，及 n 為 0 或 1-10 之正整數；

(B) 基於丙烯矽烷聚合物重量約 25-95 重量% 選自丙烯酸酯類所組成之群之聚合單體；及

(C) 基於丙烯矽烷聚合物重量約 0-70 重量% 除了 (A) 與 (B) 以外選自苯乙烯單體與甲基丙烯酸酯類之一或二者乙烯系不飽和單體之聚合單體而聚合物具有重量平均分子量為 1,000-30,000；

(ii) 基於鍵合劑重量 10-40 重量% 非水性分散性聚合物，具有

(A) 具有重量平均分子量為 50,000-500,000 之巨分子核心，及

(B) 基於巨單體之重量 5-30 重量% 聚合乙烯系不飽和單體，其具有官能基選自環氧化物、酐、異氰酸酯、矽烷、酸、羥基、醯胺或此等基團之任何組合所組成之群；及基於巨單體之重量 70-95 重量% 至少一個其他無交聯官能度之聚合乙烯系不飽和單體接附至複數個具有重量平均分子量為 1,000-30,000 之巨單體之巨分子核心；及

(iii) 基於鍵合劑重量 10-70 重量% 選自異氰酸酯與噻胺交聯劑之一或二者之交聯劑。

11. 一種塗佈有如申請專利範圍第 10 項之組合物之基材。

12. 一種塗佈有如申請專利範圍第 10 項之組合物之汽車或卡車外部塗料。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：