

公告本

申請日期：	91.11.13	IPC分類	587084
申請案號：	91133269	00J 3/02	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	塗層用新型環氧化樹脂分散液
	英文	NOVEL EPOXY DISPERSIONS FOR USE IN COATINGS
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 布萊恩 D. 班梅爾 2. 約翰 D. 麥克吉 3. 楊志奇
	姓名 (英文)	1. Brian D. BAMMEL 2. John D. MCGEE 3. Zhiqi YANG
	國籍 (中英文)	1. 美國 US 2. 美國 US 3. 美國 US
	住居所 (中文)	1. 美國密西根州48207帕克蘭大道羅徹斯特山莊447號 2. 美國密西根州48098 特洛依, 瓦里郡2397 3. 美國密西根州48085 特洛依, 斯依特大道 2395
	住居所 (英文)	1. 447 Parkland Drive, Rochester Hills, MI 48207 U.S.A. 2. 2397 Valleyview, Troy, MI 48098 U.S.A. 3. 2395 Sweet Drive, Troy, MI 48085 U.S.A.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 日本巴卡萊近沽股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. NIHON PARKERIZING CO., LTD.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都中央區日本橋1-15-1 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 里見 菊雄
	代表人 (英文)	1. Kikuo Satomi

026321

一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

美國 US

2001/11/14

US60/332346

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張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

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

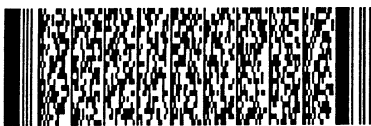
寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

【本發明之領域】

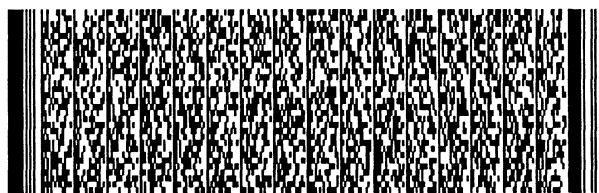
本發明係有關於提供防腐蝕塗膜之環氧乳液，及關於製造以高固體環氧樹脂為主之塗層材料的方法，特別是有關於具有陰離子官能性之環氧乳液，其可供用於製造抗腐蝕塗膜之方法。

【本發明背景】

自動沈積已商業化用於鋼鐵業達約三十年，且目前普遍應用於該項用途。詳情請參見（例如）美國專利第3,592,699號（史坦貝奇等人）；第4,108,817與4,178,400號

（皆頒予洛契爾）；第4,180,603號（郝威爾Jr.）；第4,242,379與4,234,704號（皆頒予哈爾等人）；第4,289,826號（郝威爾Jr.）；與第5,342,694號（安美得）以及5,500,460號（安美得等人）。此等專利案之揭示內容皆併入本文做為參考文獻。

自動沈積組合物通常係以液體（一般指水溶液、乳液或分散液）之形式使用，其中該插入物件的活性金屬表面已塗覆一層黏合樹脂或聚合物，其會隨該金屬存在浸浴中之時間而增加厚度，即使該液體在未與活性金屬接觸前即可長期保持穩定不發生樹脂或聚合物之自發性沈澱或絮凝現象。當用於自動沈積製程時，該組合物會在固化時形成聚合塗膜。"活性金屬"定義為當其導入該液體溶液或分散液時，即自發地開始以實質速率被溶解之金屬。此類組合物（及使用此等組合物於金屬表面形成塗層之製程）於該項技藝及於本案說明書中係稱作"自動沈積"組合物、分散



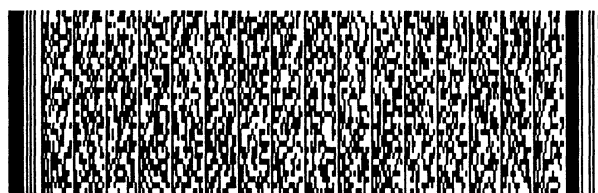
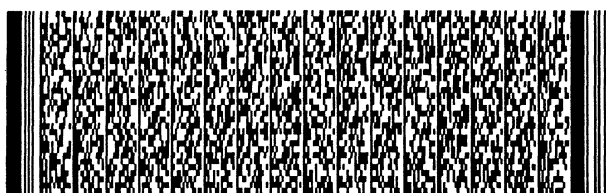
五、發明說明 (2)

液、乳液、懸浮液、浸浴、溶液、製程、方法等類似術語。自動沈積常拿來與電沈積相比較。雖然二者各可產生具有類似效能特徵之黏合薄膜，從其所製得之分散液以及藉由彼等所進行之沈積機制卻是截然不同。電沈積需要漿欲受塗覆之金屬或其他物件與直流電電源連接以使塗覆作用發生。而自動沈積無需此類外加電流。

習知技術中用於自動沈積塗裝之環氧樹脂分散液，一般係藉由將環氧基官能性樹脂摻合於溶劑中而製得。該環氧樹脂可與其他塗層組成及添加劑例如交聯劑與/或聚結劑等一起摻合。然後將所成之溶劑溶液與界面活性劑於水中進行乳化，再將溶劑抽除而得含樹脂粒子分散於水中之分散液。此分散液可用做塗層浸浴之組成。當該分散液自動沈積於金屬表面時會形成聚合塗膜。

先前之環氧樹脂-塗膜組合物皆須仰賴乳化劑（通常呈外加界面活性劑之形式）來形成穩定之含樹脂粒子水分散液。以此製程為基礎之環氧樹脂-塗膜組合物，由於所使用之溶劑量及欲將乳化物質汽提所需的時間而在製造上較昂貴。大量外加之界面活性劑亦可能因小界面活性劑分子之陰離子特性，以及界面活性劑可在塗膜中移動之能力而對固化塗膜產生有害影響。

因此，有需要一種可減低或將對有害影響製造花費之製程溶劑的需求減至最低之高固體、以環氧樹脂為主的自泳塗裝材料。亦需要一種用以獲得該可消除且/或將對外加乳化劑之需求減至最低之高固體、以環氧樹脂為主的自泳塗



五、發明說明 (3)

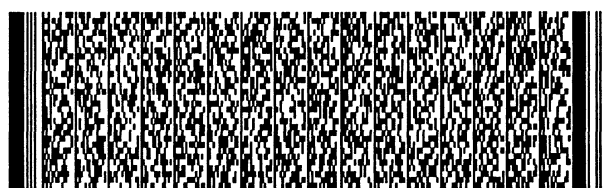
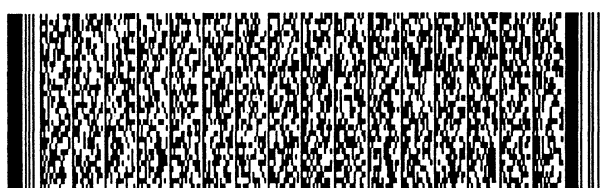
裝材料之方法，藉此而消除且/或將因小界面活性劑分子之陰離子特性，以及界面活性劑可在塗膜中移動之能力而對固化塗膜產生的有害影響減至最低。

[本發明之概述]

本發明欲藉由提供一種用以使用較少溶劑，且促使改善塗膜浸浴穩定性而獲得具有較小粒徑之分散液，以解決相關技藝所產生的問題。使用較少溶劑具有增進與製造分散液相關之製程產量與經濟效益等優點。本發明亦提供不含（或大幅減少）外加界面活性劑之分散液。因此，可消除或減低小界面活性劑分子於最終塗膜中移動所造成之有害影響。本發明亦生產能夠做為可形成塗膜之基材，或做為可藉由塗料薄膜改善皮膜性質之塗層調合物的額外添加成份。本發明係提供一種可使用各種技術，例如自動沈積、噴塗、靜電、輥壓及刷塗進行塗裝之塗料。本發明製成一種穩定且使塗層於Autophoretic[®]浸浴環境中進行自動沈積之分散液。

具代表性之皮膜性質包括良好抗腐蝕性；良好防水、抗濕及耐化學藥品性；以及良好外觀。

根據本發明之目的且以實施例具體呈現於下文，本發明包含一種製造環氧樹脂分散液之方法，該製法包含下列步驟：(a)將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種具有分子量為至少約2000道耳吞之環氧樹脂；及(b)將該步驟(a)之混合物分散於水



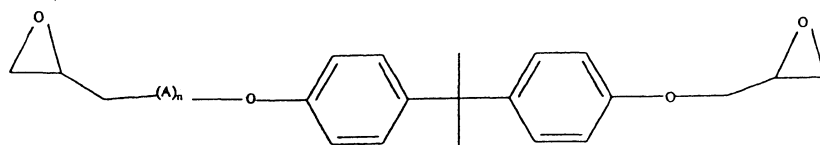
五、發明說明 (4)

中。

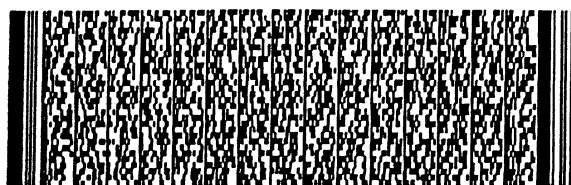
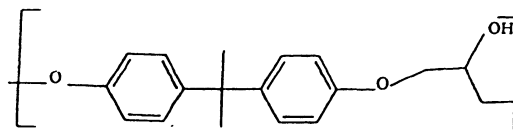
又根據本發明之目的且以實施例具體呈現於下文，本發明包含一種自動沈積環氧樹脂分散液，其包含：(a) 水；及 (b) 至少一種呈分散形式之具陰離子官能性之環氧樹脂，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種具有分子量為至少約2000道耳吞之環氧樹脂。

另根據本發明之目的且以實施例具體呈現於下文，本發明包含一種自動沈積塗層組合物，其包含：(a) 至少一種如上所述之自動沈積環氧樹脂分散液；(b) 水；及(c) 至少一種自動沈積促進劑。

另又根據本發明之目的且以實施例具體呈現於下文，本發明包含一種製造自動沈積環氧樹脂分散液之方法，該製法包含下列步驟：(a) 將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種符合下列一般化學結構之環氧樹脂：



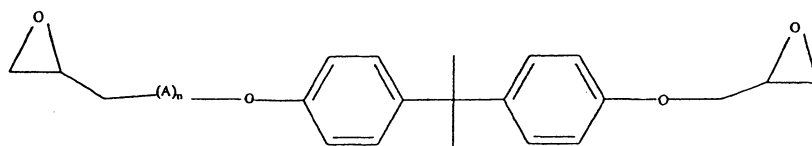
其中A為



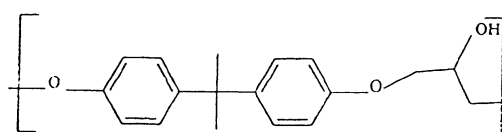
五、發明說明 (5)

且n為7至50之整數；及(b)將該步驟(a)之混合物分散於水中。

又根據本發明之目的且以實施例具體呈現於下文，本發明包含一種自動沈積環氧樹脂分散液，其包含：(a)水；及(b)至少一種呈分散形式之具陰離子官能性之環氧樹脂，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種符合下列一般化學結構之環氧樹脂：



其中A為



且n為7至50之整數。本發明亦包含一種自動沈積塗層組合物，其包含：(a)至少一種如上所述之自動沈積環氧樹脂分散液；(b)水；及(c)至少一種自動沈積促進劑。

本發明之其他應用範圍將詳述於下文。然而，應瞭解以下之發明詳述及特殊實施例（包括本發明之較佳具體實例）僅供做例舉說明，在不偏離本發明精神及範圍下所進行之各種改變與修飾，對習於該項技藝人士而言為顯而易知。



五、發明說明 (6)

應瞭解，前文之一般描述及以下之發明詳述僅為例舉之目的，而非用以限定本發明之範圍。

【本發明之詳述】

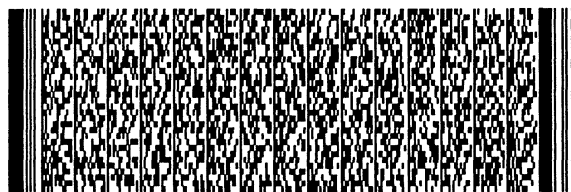
以下之發明詳述非用於限制本發明。而本發明之範圍係由所附之申請專利範圍及其同範圍加以限定。

可用於本發明之具陰離子官能性之環氧樹脂可衍生自習知環氧樹脂。此類環氧樹脂為已習知物質且經描述於（例如）聚合物科學與工程辭典（第二版）第6卷中標題為"環氧樹脂"之章節中。

環氧樹脂往往係藉由1,2-環氧基部份所接附之中心有機部位的種類加以描述。此類中心部位之非排他性實例為該等衍生自雙酚A、雙酚F者；甲醛與酚及經取代酚類之酚醛縮合物、含有至少兩個芳香核之縮合物；三吡類；乙內醯胺；及其他各含有至少兩個羥基部份之有機分子，其中從各母體分子之羥基部份缺失之氫原子數與環氧樹脂分子中所含環氧基部份之數量相同。視需要地，1,2-環氧基部份可間隔一或多個亞甲基而與上述所定義之中心部位分開。此類單體之寡聚物（本身聚合或與其他各含有至少兩個羥基部份之有機分子聚合得）亦可做為中心有機部位。

可用於本發明做為起始物之環氧樹脂包括多元酚例如雙酚A（較佳為多元酚類）、雙酚F、雙酚AD、兒茶酚、間苯二酚等類之縮水甘油醚類。

此等較低分子量環氧樹脂分子可經反應而形成平均分子量較起始環氧樹脂高之環氧樹脂。於一項具體實例中，此等

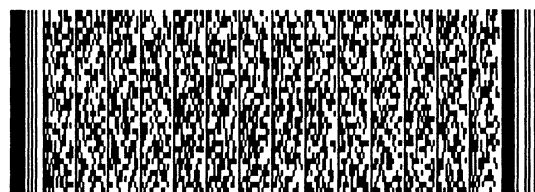


五、發明說明 (7)

高分子量環氧樹脂具有平均分子量大於約2000道耳吞。於另一項具體實例中，若可使該陰離子官能性環氧樹脂具有陰離子特徵之陰離子官能基為除羧酸鹽官能基以外的官能基時，則不需要較高分子量環氧樹脂。

於一項具體實例中，係利用擴鏈劑與個別環氧樹脂分子經由彼等之環氧基進行反應，而形成平均分子量較起始環氧樹脂高之環氧樹脂。可用於製備本發明之環氧樹脂組成的起始物為經擴鏈之環氧樹脂，例如該等經描述於相關系列申請案09/578,935號（申請日為2000年5月25日，其對應已公開國際專利申請案W0 00/71337號）者，其揭示內容以全文併入本文做為參考文獻。於經擴鏈之環氧樹脂中，係使用擴鏈劑與個別環氧樹脂分子經由彼等之環氧基進行反應，而形成平均分子量較起始環氧樹脂高之環氧樹脂。於一項具體實例中，在鏈擴增後，該等環氧樹脂具有平均分子量大於約2000道耳吞。於另一項具體實例中，若可使該陰離子官能性環氧樹脂具有陰離子特徵之陰離子官能基為除羧酸鹽官能基以外的官能基時，則不需要平均分子量大於約2000道耳吞之環氧樹脂。尤其以雙酚A之縮水甘油醚較佳用做為起始環氧樹脂。原因尚未十分明瞭下，將環氧樹脂進行"預先反應"可改善最終自動沈積塗層之品質及效能，當與進使用未經反應形式之環氧樹脂分散液進行比較時。

"增韌環氧樹脂"可定義為當其本身以二亞乙基三胺固化時，具有肖氏硬度D讀數不大於45之環氧樹脂。適宜之增



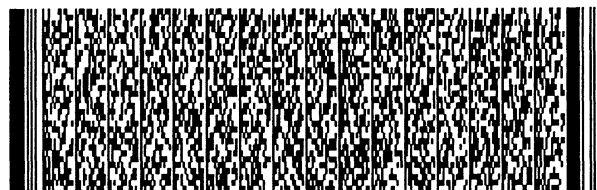
026330

五、發明說明 (8)

韌環氧樹脂包括該等每分子含有至少一個環氧基及一或多個可增加固化自動沈積塗層之韌度的基團，例如長脂族鏈（如相當於（舉例而言）結構式 $-(CH_2)_n-$ 之聚亞甲基鏈，其中" n "較佳地大於3，更佳地係大於6）之化合物。該等聚亞甲基鏈可存在增韌環氧樹脂之骨架及/或其側鏈，例如聚酯鏈（特別指藉由脂族雙酸類與甘油或甘油寡聚物之縮合作用而形成者）、聚氧基伸烷基鏈（例如相當於結構式 $((CH_2)_n-CHR-O-)_m-$ 之聚醚鏈，其中" n "為0-3，" m "為2或較大之數，且R為H或烷基）等類中。尤其較佳之增韌環氧樹脂為衍生自腰果酚（一種經可得自腰果油之長鏈未飽和烴基取代的酚類）且具有環氧基當量為約350之雙官能性環氧樹脂。

於本發明之一項具體實例中，平均分子量係經由鏈擴增作用增加至少約100%，更佳地至少約200%，相較於起始環氧樹脂或環氧樹脂組合物之最初平均分子量。因此擴鏈劑應含有至少兩個能夠與該環氧基進行反應之官能基，例如羥基、羧酸、羧酸酐等類。於本發明之一項具體實例中，該擴鏈劑為多元酚類例如雙酚A。以可使用烷氧基化多元酚類例如SYNFAC 8009（可購自密立根化學公司）做為擴鏈劑。此外適宜之擴鏈劑亦包括雙羧酸類例如己二酸。

於本發明之一項具體實例中，係使用多元酚例如雙酚A之縮水甘油醚類，與一種含有一或多個增韌節段（例如聚亞甲基、聚酯或聚氧基伸烷基節段）之擴鏈劑組合。例如，可使用諸如聚丙二醇之聚醚多元醇類、聚酯多元醇類（以



五、發明說明 (9)

羥基及/或羧酸終結)、二聚體脂肪酸、長鏈二羧酸類

(例如癸二酸)、長鏈二醇類(例如1,12-癸二醇)。

擴鏈劑對環氧樹脂之化學計量,係視欲做為本發明自動沈積塗層組合物之樹脂組成的反應產物中,所希望之縮合

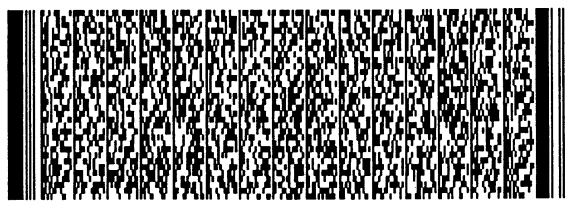
(亦即鏈擴增)程度而加以調整。然而,代表性地將環氧樹脂含量維持在稍高於擴鏈劑之量。舉例而言,環氧樹脂中環氧基當量可較擴鏈劑中之具反應性氫基當量高約5%至約50%。因此所形成之反應產物將含有未反應之環氧基

(亦即,該反應產物將是具有環氧基-官能性者)。該反應產物亦含有羥基(-OH),其可存在起始環氧樹脂中或可於擴鏈劑與環氧樹脂之環氧基反應後形成。

環氧樹脂與擴鏈劑係於足以達成所希望縮合及鏈擴增程度之時間及溫度下進行反應。此等條件將隨各組成之相對反應性及其他因素而變,但可無須進行過度實驗而達最適化。

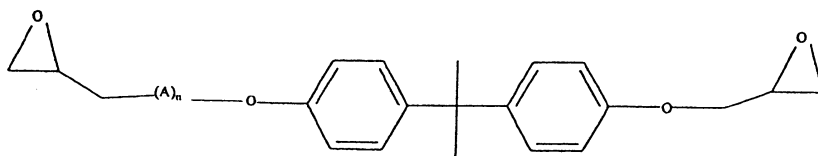
若希望減少所需之反應時間及/或溫度,亦可使用能夠加速所希望環氧基與擴鏈劑之反應的催化劑,例如磷化氫、胺類、四級銨鹽、四級磷鹽及其他鹼性物質。該反應可於能夠將環氧樹脂與擴鏈劑皆溶解之溶劑,例如惰性有機溶劑(如芳族烴類、酮類等)存在下進行。應瞭解,於本發明某些特定具體實例中,有些起始物料可能仍未進行反應,而因此當反應產物被用於所希望之自動沈積組合物時仍可能以此形式存在。

於另一項具體實例中,通常較佳地係於本發明使用衍生自

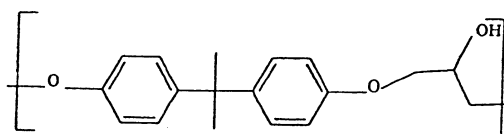


五、發明說明 (10)

雙酚A之環氧樹脂。更特別地，於本發明係使用符合下列一般結構式之含環氧基分子：

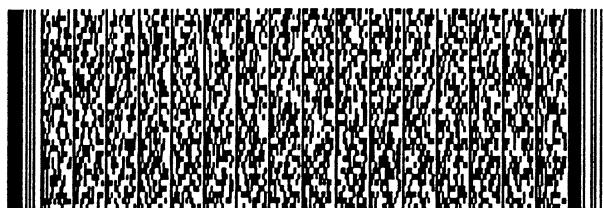


其中A為



且n為7至50之整數。若直接使用此類環氧樹脂做為本發明之樹脂組成時，則n較佳為介於7-30之整數以使各分子含有至少一個羥基。市售可得之此類型環氧樹脂一般為含具有不同n值及不同環氧基數量之分子的混合物。較佳地，所使用之環氧樹脂混合物具有平均分子量數範圍為約2328至約5,000道耳吞，或範圍為約2328至約3000道耳吞。較佳地，該環氧樹脂混合物中每分子之環氧基數量係介於1.7至2.5，更佳地係介於1.9至2.1。

於另一具體實施例中，若可使該陰離子官能性環氧樹脂具有陰離子特徵之陰離子官能基為除羧酸鹽官能基以外的官能基時，則"n"為0至50之整數。於此類具體實施例中，若直接使用此類環氧樹脂做為本發明之樹脂組成時，則n較佳為介於1-30之整數以使各分子含有至少一個羥基。市售可

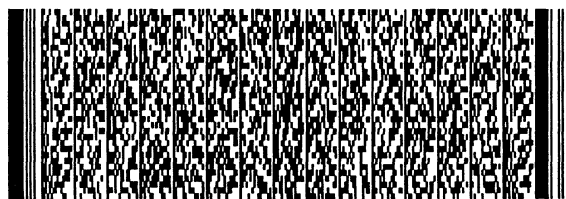


五、發明說明 (11)

得之此類型環氧樹脂一般為含具有不同 n 值及不同環氧基數量之分子的混合物。較佳地，所使用之環氧樹脂混合物具有平均分子量數範圍為約350至約5,000，更佳地範圍為約400至約3000。較佳地，該環氧樹脂混合物中每分子之環氧基數量係介於1.7至2.5，更佳地係介於1.9至2.1。該環氧樹脂混合物可含有其中 $n=0$ 之樹脂分子。

具陰離子官能性環氧樹脂意指，其具有一或多個可使該環氧樹脂具有陰離子特徵之官能基。此類陰離子官能基之實例包括磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽及羧酸鹽。無意受限於此原理，將陰離子官能基導入環氧樹脂之作用可產生一種增進分散液形成特徵之自我分散特質。因此僅需較少溶劑即可達到標的粒徑。亦可減少欲達成穩定分散液所需添加乳化劑（例如界面活性劑）之量。

可以許多不同方式將陰離子官能基導入環氧樹脂分子中。代表性地，環氧樹脂將含有羥基及環氧基。此等基團可與各種產生所希望陰離子官能基或其前驅物之試劑反應。於一項具體實例中，係將該起始環氧樹脂與雙羧酸例如己二酸進行反應。據信一個羧酸基係與環氧基樹脂之一個環氧基反應而形成酯鍵。接著使用諸如氫氧化銨之鹼類將該雙羧酸之另一羧酸基團轉化為鹽類，而得具陰離子官能基之環氧樹脂。於此具體實例中，代表性地希望將雙羧酸對起始環氧樹脂之比例及反應條件控制於，可使所得反應產物仍含有殘餘之環氧基。可使用催化劑促進該項酯化反應之進行。



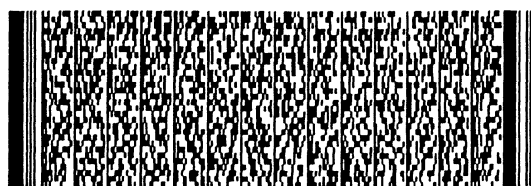
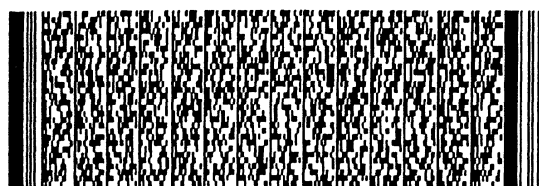
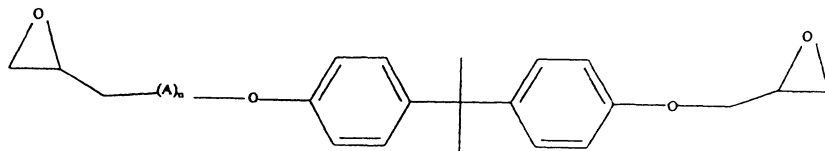
五、發明說明 (12)

亦可使用同時含有羧酸基（或羧酸酯基）與磷酸鹽、硫酸鹽及/或磺酸鹽官能基之化合物進行酯化反應。

另一種將陰離子官能基加入環氧樹脂之方法，係將該環氧樹脂與含有至少一個陰離子官能基（或其前驅物）及至少一個能夠與環氧基及/或羥基（若欲進行反應之環氧樹脂含有羥基）反應之官能基的加官能劑進行反應。此類加官能劑之非排他性實例包括含有磺酸鹽官能性或羧酸鹽官能性以及酚（芳族羥基）官能性之化合物。羥基苯磺酸與羥基苯甲酸之鹼金屬鹽類為此類化合物之代表。該項反應必須於可將該環氧樹脂與加官能劑溶解之溶劑中進行。可使用催化劑促進或加速該環氧樹脂與加官能劑間之反應。此類能夠促進或加速該環氧樹脂與加官能劑間之所希望反應的催化之非排他性實例包括磷化氫、胺類、四級銨鹽、四級鎂鹽及其他鹼性物質。例如，當使用羥基苯磺酸做為加官能劑時，可使用諸如磷化氫之鹼性化合物催化所希望之官能化反應。

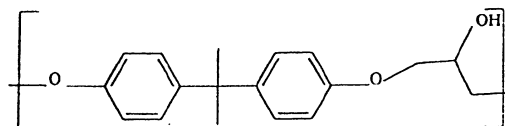
另供選擇地，該起始環氧樹脂可藉由與諸如過磷酸、硫酸等磷酸化劑、硫酸化劑或磺化劑反應而衍生得。

於一項具體實例中，較佳用於該官能化反應之環氧樹脂起始物為具有平均分子量大於約2000道耳吞之高分子量環氧樹脂。於另一項具體實例中，較佳用於該官能化反應之環氧樹脂起始物為符合下列一般結構式之環氧樹脂：



五、發明說明 (13)

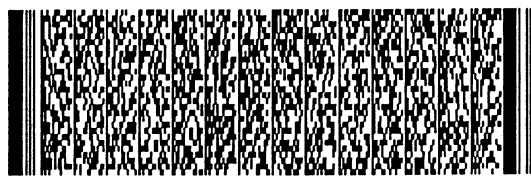
其中A為



且n為7至50之整數。

於本發明之一項具體實例中，該衍生自環氧樹脂與任意擴鏈劑之反應產物，係於形成該反應產物之水分散液前即先製備得。然後將反應產物以陰離子官能性進行官能化反應，而可產生具陰離子官能性之環氧樹脂。將該具陰離子官能性之環氧樹脂溶於一或多種有機溶劑的溶液以水分散（視需要地於一或多種乳化劑存在下進行）而形成含有機溶劑之中間型分散液。亦可將其他所希望之組成例如交聯劑、聚結劑、流動調控添加劑（流平劑）等併入該分散液中，彼等可預先溶解於有機（溶劑）相中或分別添加至該分散液中。較佳地，接著藉由蒸餾或類似方法將有機溶劑從分散液移除。

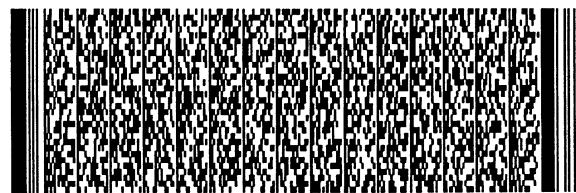
亦可使用丙烯酸樹脂做為本發明塗層之組成。可預先將丙烯酸樹脂摻合入分散液中，或與環氧樹脂摻合呈一種水性分散液。做為組成之丙烯酸樹脂一般描述為藉由將一或多種丙烯酸單體（可能與一或多種非-丙烯酸單體組合）進行聚合而得之聚合物，其可提供穩定的（例如不凝聚性）



五、發明說明 (14)

自動沈積浸浴，且當於自動沈積促進寄存在下與表面接觸時，能夠於該活性金屬表面形成一層由丙烯酸樹脂所組成之自動沈積黏著性皮膜。適宜丙烯酸單體之非排他性實例包括丙烯酸、甲丙烯酸、丙烯酸與甲丙烯酸之酯類（特別是C1-C8烷基酯類）、丙烯腈、甲丙烯腈、丙烯醯胺、甲丙烯醯胺等類。可與該（等）丙烯酸單體共聚合之非-丙烯酸單體的非排他性實例包括乙烯基芳族單體、可聚合之未飽和乙烯基單體、可聚合之亞乙烯化未飽和單體、羧酸之乙烯酯例如醋酸乙烯酯等類。較佳地，所選用之丙烯酸樹脂係呈分散或乳膠（亦即，穩定分散於水性介質中之細密顆粒）形式。

市售可購得適宜之丙烯酸樹脂，其中尤其較佳之樹脂包括MAINCOTE TL-5與MAINCOTE AE-58（皆為羅姆與漢斯公司之產品）、AQUAMAC 705（為麥克沃特公司之產品）、RHOPLEX WL-91、B-85與1822（為羅姆與漢斯公司之產品）、NEOCRYL A633、A621與A640（為班尼卡公司之產品）、NACRYLIC 78-361、78-6408、78-3936與78-6334（為國際澱粉與化學品公司之產品）及76 Resin 1018與6033（為巫諾卡爾公司之產品）。以MAINCOTE TL-5為較佳。其他適用之樹脂可藉由使用候選樹脂之運轉自動沈積測試加以鑑定，測試該樹脂是否a)形成穩定之自動沈積浸浴，b)於自動沈積促進劑存在下於活性金屬表面上形成塗膜，以及c)提供不會容易從該活性金屬表面上被洗下之黏著性濕皮膜。

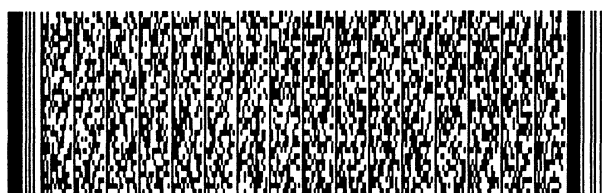


五、發明說明 (15)

次較佳之丙烯酸樹脂包括PHOPLEX 1950、AC-64、TR 407、HA-8、HA-12及B-60A（為羅姆與漢斯公司之產品）、CMD-9790（為海提克公司之產品）、NACRYLIC 78-6354與78-6207（為占尼卡公司之產品）、76 Resin 6510、Z6106、ST 6004與VC 60012（為巫諾卡爾公司之產品）及SACI RP-215A（為維科化學公司之產品）。

溶劑組成可用做為將起始環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂與任何所添加組成組合之介質。用於本發明應用目的之溶劑包括任何除水以外之適宜溶劑。可將起始環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂與任何所添加組成溶解於該溶劑中，並將所成之溶液分散於水中。可藉由習知方法將該溶劑組成自分散液中去除。例如，可藉由於減壓下進行之蒸餾法將該溶劑組成自分散液中去除而得環氧樹脂分散液（亦即由環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂與其他組成物所組成之細密顆粒分散於水性介質中）。於許多個案中，該溶劑並不會減低最終塗層組合物之技術優點，而可殘留於分散液中成為最終塗層組合物之組成之一。任何殘餘之溶劑一般會在塗裝過程末期之固化階段中所發生的升溫下被抽除。據信於大多數個案中溶劑組成並非造成最終塗層組合物之不希望特徵的主因，雖然其於某些案例中可做為聚結劑。然而，於許多個案中，較佳之溶劑在單獨使用時並非特別有效的聚結劑。

可選用任何能夠溶解環氧樹脂/具陰離子官能性之環氧樹脂的溶劑。最佳之溶劑為含(i)具有6至10個碳原子之芳族



五、發明說明 (16)

烴類及(ii)具有3至8個碳原子之酮類的混合物。較佳地，用以將物料混合所使用之溶劑量係少於約50 wt%之不含水的組成物組合重量。最佳溶劑為甲苯及甲基異丁基酮(MIBK)。

可進一步需要分散劑或乳化劑(例如界面活性劑)以助於形成含環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂與任何所添加組成之水分散液。然而，較佳地不存在額外添加之分散劑或乳化劑，或將額外添加之分散劑或乳化劑總量減至最低以避免因殘餘在固化塗層之分散劑或乳化劑所造成的問題。通常以陰離子界面活性劑較佳，而亦可使用兩性以及非離子性界面活性劑。可使用含不同界面活性劑之組合物及混合物。用於本發明之較佳陰離子界面活性劑為符合下列通式之醚硫酸鹽類：

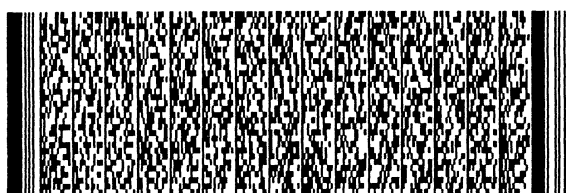


其中：

M代表單價陽離子或較高價陽離子之單價部份，較佳地為鈉或銨，更佳地為銨。

p為較佳係至少2、3或4(其較佳性依序遞增)之正整數；且

R''代表烷基或烷芳基部份，更佳地為烷基酚部份。R''具有8-30(較佳係15-20)個碳原子。適宜之市售可得陰離子乳化劑包括Dowfax? 2A-1(烷基化二苯基氧化物二磺酸之鈉鹽)；Abex? 26-5；Texapon? E-12及K-12；Rhodapex? CO-128、-433與-436及EP-100、-110、-115、-120與



五、發明說明 (17)

-227 ; Disponsil? AES-13、及Aerosol? OT (二辛基磺醯琥珀酸鈉)。

單一最佳之分散劑或乳化劑為Rhodapex? CO-436，據其製造商報導為一種硫酸化壬基酚乙氧化物之銨鹽，且含有60%此活性成份。活性陰離子分散劑或乳化劑之較佳量係少於2.5 wt% (以總組合物為基準)，且較佳為約0.5至約2.0 wt%。

本發明之環氧樹脂分散液及塗層組合物亦可含有一或多種能夠與該環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂反應而於固化塗膜中提供交聯聚合性基底之物質。於本發明之一項具體實例中，至少一部份固化劑於該組合物固化階段代表性所遇之升溫 (例如高於100°C之溫度) 下，僅與環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂組成反應。該項技藝中通常將此類固化劑稱為"潛"固化劑或硬化劑，因為彼等僅在被加熱至高出正常室溫甚多之溫度時才會活化。於本發明中較佳係使用潛固化劑，以使能於物體表面進行沈積之前及當時，避免發生該環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂的交聯作用。於金屬物體之個案中，該沈積作用代表性地係於約20°C至約60°C之溫度下完成。然而，若希望，除潛固化劑外亦可存在較少量更具反應性之固化劑，如此可於物體上進行沈積之前先完成部份交聯作用。

一般選擇能夠與存在該環氧樹脂及/或具陰離子官能性之環氧樹脂組成中之羥基及/或完整環氧基產生反應的固化

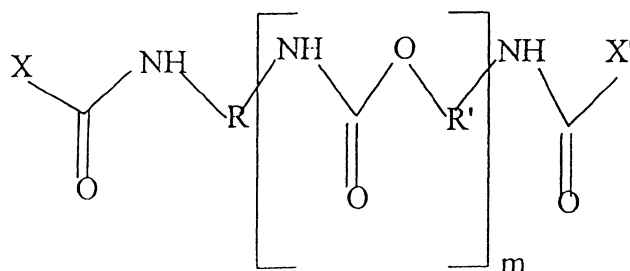


五、發明說明 (18)

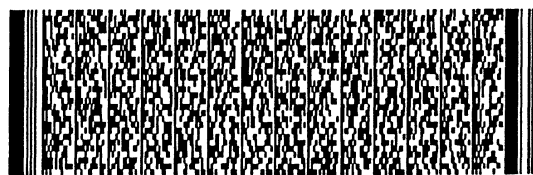
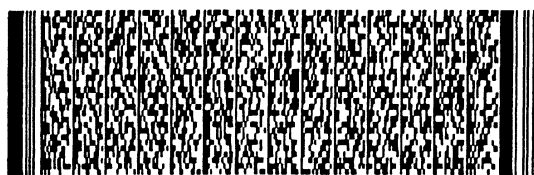
劑。該等羥基係於環氧化物開環時形成即固有存在環氧樹脂中，而不論此開環作用係發生於環氧樹脂之升級反應時、環氧樹脂陰離子之官能化作用時、或殘餘之環氧基與塗層浸浴中諸如HF之酸類進行反應時。

適宜固化劑之實例包括(a)含有：至少兩個環氧基及/或具羥基反應性之官能基，例如胺類、醯胺、亞胺、硫醇、羥基、羧基及羧酸酐的分子，及(b)含有至少兩個經封阻異氰酸酯基團之分子，各此類基團係以習知阻斷劑封阻，或藉由形成脲二酮結構而於內部阻斷，以使該經封阻之異氰酸酯基團不會於室溫下以可察覺之速率與羥基發生反應，而是經加熱至高於100℃之溫度去封阻後，快速地與此類基團進行反應。此類經封阻之異氰酸酯係描述於美國專利第5,500,460及6,096,806號案中，其揭示內容以全文併入本案做為參考文獻。

概述之，美國專利第5,500,460及6,096,806號案之經封阻異氰酸酯類係選自符合下列通式之分子：



其中：



五、發明說明 (19)

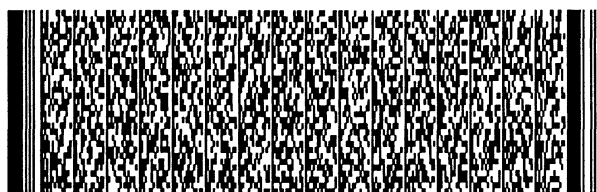
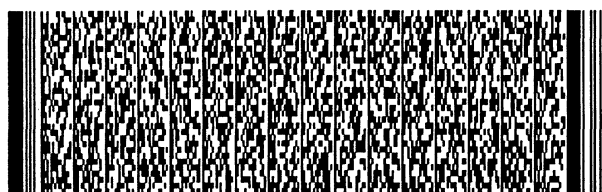
X與X'各獨立地為藉由將最易被離子化之氫原子從胺類、醇類、醯胺或脞分子移除而形成的單價部份，或X與X'彼此結合而形成脞二酮；

R與R'各獨立地為藉由從任意烴類，或從其中所有氧原子係位於羰基中之氧基烴類，移出任意二個不接附於相同碳原子上的氫原子而衍生得之二價烴類或羰基烴類部份，該二價氫或羰基-烴類部份具有2至20個碳原子，且除芳族及羰基之未飽和度外不具其他未飽和度；且

m為0-20（較佳為1-15）之整數。

阻斷基X與X'（彼等較佳為相同或彼此結合而形成脞二酮）可衍生自任意適宜之脂族、環脂族、芳族或烷基芳族之單醇類、單醯胺、單胺類或單類。該項習知技藝已知於希望相對較低溫度（如120℃）下進行去封阻時係使用酮脞。若去封阻作用係希望僅以實質速率於或高於160℃下開始進行，則以較具空間位阻及/或較具酸穩定性之阻斷基，例如衍生自6-胺基己酸及/或苯并三唑之內醯胺者為較佳。

尤其較佳地係使用以異佛爾酮為主，經ε-己內醯胺封阻之異氰酸酯類做為交聯劑，例如由胡爾斯公司所販售商標名為VESTAGON B1530之產品。若使用經封阻之異氰酸酯類交聯劑，則經封阻之異氰酸酯基團對羥基之比例(NCO:OH)代表性地為約0.05至約1.2，更佳地為約0.1至約0.5。其他實例包括經封阻之六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)。於本發明之一項具體實例中，該環氧基固化劑與環氧樹脂及/或具



五、發明說明 (20)

陰離子官能性之環氧樹脂係包含於同一分子中。帶有經封阻異氰酸酯之環氧樹脂係描述於(例如)美國專利第4,859,721號及相關美國系列申請案09/944,267號(申請日為2001年8月31日)中,各以其全文併入本文做為參考文獻。

一般而言,較佳於環氧樹脂分散液或塗層組合物中存在聚結劑組成。聚結劑為習於該項技藝人士所熟知。聚結劑之非排他性實例包括二醇,較佳係具有至少一個末端羥基之二醇類的單醚類與單酯類。市面上可容易購得乙二醇之單醚類。此類中以丙二醇之單醚類,尤其是丙二醇、二丙二醇與丙三醇之甲基、第三-丁基、正-丁基及酚單醚類為較佳。

可藉由乳化作用產生分散。乳化作用可藉由該項技藝已知之任意乳化程序完成。於一項具體實例中,係使用機械方式減少粒徑以使分散液可歷經長時間保持相穩定。於另一項具體實例中,係依循美國專利案第6,096,806號所述之製程。此等製程(併入本文做為參考文獻)涉及一種兩階段製法,其中係將該聚合物溶於適宜溶劑如芳族烴類(特別是含有6至10個碳原子者,例如甲苯)之溶液與/或脂族酮類(特別是含有3至8個碳原子者,例如甲基異丁基酮)乳化於水中而形成初步分散液,再將該分散液進行至少一次粒徑再細化階段。

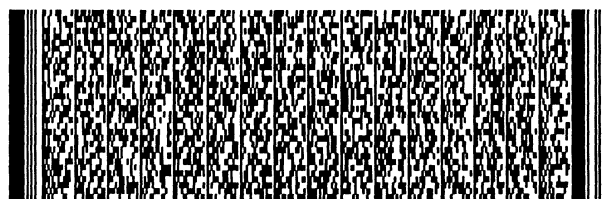
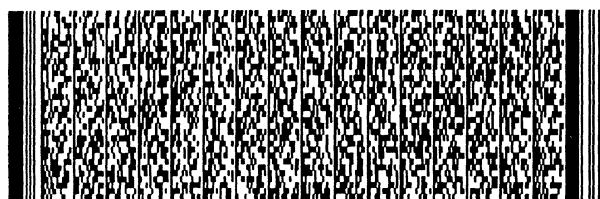
於分散作用後,一般可希望藉由適當方法(例如蒸餾法)將任何存在之有機溶劑去除。若該聚合物於25℃下為固



五、發明說明 (21)

體，溶劑去除作用通常會導致分散液形成（亦即，聚合物之固體粒子分散於水中）。應控制蒸餾期間之溫度以避免聚合物因交聯劑發生早期固化或交聯作用。若欲去除之溶劑的正常沸點高於所希望之蒸餾溫度，則可於減壓下進行該蒸餾法。亦較佳地選擇可將有機溶劑（但非聚結劑）與該分散液分離之溶劑去除條件。舉例而言，可希望使用其具有沸點（或與水之共沸點）低於該聚結劑之沸點的溶劑。另供選擇地，該分散液之有機溶劑組成可在該分散液用於自動沈積塗裝方法時仍殘留於其中，而任何殘留於該濕塗膜中之溶劑可於固化步驟期間被去除。

為製備適用於藉由自動沈積塗裝金屬基材之浸浴組合物，遂將前述之乳液或環氧樹脂分散液與一種能夠促使活性金屬（例如鐵）在與浸浴組合物接觸時，從該金屬基材之表面溶解出之自動沈積促進劑組成混合。較佳地，促進劑之存在量係足以於 20°C 下，溶解至少約0.020克當量金屬離子每小時每平方公寸接觸面積。較佳地，所使用促進劑之濃度係足以使浸浴組合物之氧化還原電位較標準氫電極氧化性高至少100毫伏特。此類促進劑為自動沈積塗裝領域中所熟知，且包括（例如）諸如酸類、氧化劑及/或能夠促使活性金屬在與自動沈積組合物接觸時從該金屬基材之表面溶解出之絡合劑等物質。該自動沈積促進劑組成可選自氫氟酸及其鹽類、氟化矽酸及其鹽類、氟化鈦酸及其鹽類、鐵離子、醋酸、磷酸、硫酸、硝酸、過氧化氫、過氧酸、檸檬酸及其鹽類、與酒石酸及其鹽類。更佳地，該促

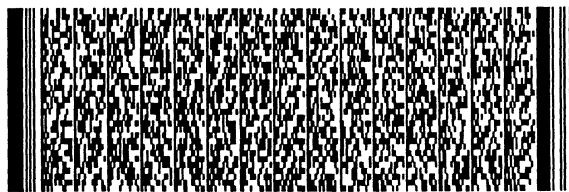
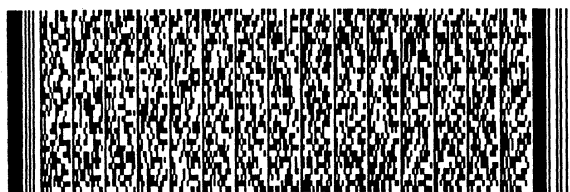


五、發明說明 (22)

進劑包含：(a)總量達至少0.4克/升之氟化物離子、(b)總量達至少0.003克/升之已溶解三價鐵原子、(c)總量足以使該自動沈積組合物之pH值達至少1.6且不大於約5之氫離子來源，以及（視需要地）(d)過氧化氫。氫氟酸較佳做為氟化物離子及適當pH之來源。氟化鐵可提供氟化物離子及已溶解之三價鐵原子。由HF與FeF₃所組成之促進劑係特別較佳用於本發明。

於一項具體實例中，鐵陽離子、氫氟酸及過氧化氫皆用於構組自動沈積促進劑組成。於根據本發明之作用組合物中，獨立地對於各組成份：鐵陽離子濃度較佳為至少0.5、0.8或1.0克/升（其較佳性依序遞增），且獨立地較佳不高於2.95、2.90、2.85或2.75克/升（其較佳性依序遞增）；陰離子中氟之濃度較佳為至少0.5、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.55或1.60克/升（其較佳性依序遞增），且獨立地不高於10、7、5、4或3克/升（其較佳性依序遞增）；添加於現配作用組合物之過氧化氫量為至少0.05、0.1、0.2、0.3或0.4克/升（其較佳性依序遞增），且獨立地較佳不高於2.1、1.8、1.5、1.2、1.0、0.9或0.8克/升（其較佳性依序遞增）。

本發明之分散液或塗層浸浴組合物亦可含有一些於形成該分散液之前、期間或之後加入的額外成份。此等額外成份包括填充劑、抗微生物劑、泡沫調控劑、顏料與可溶性著色劑、及流動控制劑或流平劑。亦可存在未反應之環氧樹脂（亦即不含有陰離子官能基之環氧樹脂）以及除環氧樹



五、發明說明 (23)

脂類或以環氧基為主之樹脂以外的樹脂與聚合物。可根據用於習知以環氧樹脂為主之自動沈積組合物，例如美國專利案5,500,460與6,096,806號及美國系列申請案

09/578,935號中所述者，之相對應組成濃度選擇此等各種組成的組合形式。

適宜之流動控制添加劑或流平劑包括（例如）已知用於塗裝技藝中之丙烯酸（聚丙烯酸）物質，例如由索提亞公司生產以商標名MODAFLOWR販售之產品，以及其他諸如

BYK-310（BYK-化學公司）、PERENOLRF-60（漢科爾公司）及FLUORADRF-430（3M公司）等流平劑。

用於根據本發明組合物之顏料及可溶性著色劑，一般係選自已知適用於類似用途之物料。適宜物料之實例包括炭黑、酞靛藍、酞靛綠、喹吖啶酮紅、耐晒黃及/或聯苯胺黃顏料等類。

本發明之分散液及塗層組合物可以習知方法進行塗裝。例如以自動沈積組合物而言，一般係於塗裝自動沈積組合物前先將金屬表面脫脂並以水清洗。習知用於將欲根據本發明進行處理之金屬表面清潔及脫脂之技術可用於本發明。水清洗過程可藉由暴露至水流下完成，但通常係在常壓下浸潤於水中10至120秒（或較佳地20至60秒）而完成。

可使用任何方法使金屬表面與本發明之自動沈積組合物接觸。實例包括浸塗（例如浸漬）、噴塗或輥塗等類。通常以浸塗為較佳。

於一項具體實例中，根據本發明之塗裝方法包含將具有活



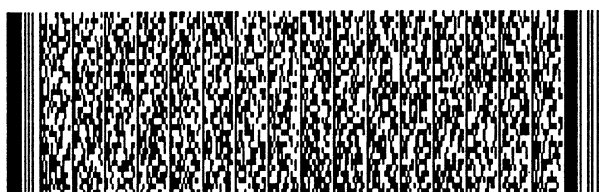
五、發明說明 (24)

性金屬表面之物體與前述自動沈積浸浴組合物接觸一段足以使預定厚度之聚合物薄膜形成於該金屬表面上，將已塗覆之金屬表面與該自動沈積浸浴組合物分開，清洗該已塗覆之金屬表面以將至少某些被吸收但尚未黏著之浸浴組合物從塗膜之較黏著部份去除下來，並將已經清洗之表面加熱而形成最終薄膜。

於一項具體實例中，係將活性金屬表面與本發明之自動沈積浸浴組合物接觸達約0.5至約10分鐘，或於另一實例中係約1至約3分鐘。較佳地係使接觸時間夠長，以產生最終薄膜厚度於一具體實例為約10至約50微米，而於另一具體實例為約18至25微米。

因應其需要，可於停止該濕潤塗覆表面與自動沈積浸浴組合物之接觸後進行的清洗步驟中包含一種能夠對該塗覆薄膜產生額外可希望修飾反應之試劑。亦可於單獨以水清洗後再使此類試劑與該溼潤塗覆薄膜接觸。雖然本發明之自動沈積浸浴組合物一般會產生其可於簡單以自來水或去離子水清洗後加熱，即得良好品質之最終薄膜的溼潤塗膜，仍可藉由以包含鹼土金屬化合物例如硝酸鈣之水溶液洗滌而進一步增進固化塗膜之抗腐蝕性，如經描述於相關系列申請案09/990066號（申請日為2001年11月21日）及美國專利案6,410,092號中，其揭示內容皆以全文併入本文做為參考文獻。

本發明所使用之組合物可用於（例如）供處理鐵、鋅、鐵合金及鋅合金表面，且尤指各種組件例如汽車板材組件及



五、發明說明 (25)

諸如避震器、起重機、片簧、懸吊組件與托架等汽車組件、及傢具組件例如拖曳門軌等類之鋼材部份的自動沈積組合物。自動沈積塗膜尤其可適用於須遇水及表面衝擊之室內金屬傢具，例如檔案櫃、檔案架、書桌等。

實施例1 - 製備經-COOH官能化之環氧樹脂

將裝備有冷凝管及攪拌器之3.0-升圓底燒瓶充入574.7份D.E.R.R331-雙酚A縮水甘油醚（道化學公司之產品）、163.1份CardoliteRNC-514-增韌環氧樹脂（卡多萊公司之產品）、330.1份雙酚A及53.3份甲基異丁基酮，並於惰性氣沖淨下加熱至大約120℃。將1.7份三苯基磷催化劑及83.4份甲基異丁基酮溶劑加至加料漏斗中並混合至該催化劑溶解為止。一旦反應器中之內容物達到120℃時，便將加料漏斗中之三苯基磷催化劑溶液歷時二小時加入該反應器中。該反應為放熱反應且使溫度升高至136℃。令反應器中之內容物維持在135至140℃下再五小時而達到環氧基當量重(EEW)為1482克/當量。將反應燒瓶中之內容物冷卻至118℃，然後將101.5份己二酸加入該反應燒瓶中，並將內容物加熱至140℃達二小時使反應發生。待反應完成時，將反應器之內容物冷卻至118℃，再將642.3份甲基異丁基酮溶劑加入並取樣進行特性分析：

非-揮發性成份百分比：61.7

EEW（克/當量以NV計）10,300

酸價（克/當量以NV計）1,200

實施例2 - 經-COOH官能化之環氧樹脂加工製成環氧樹脂

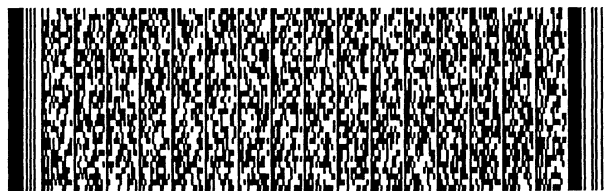


五、發明說明 (26)

分散液

將866.80份去離子水及18.56份Rhodapex? CO-436界面活性劑(羅迪亞化學公司之產品)加至加料漏斗中並混合使Rhodapex? CO-436分散。將407.00份得自實施例1之經-COOH官能化環氧樹脂、110.91份D.E.R.R661-環氧樹脂(道化學公司之產品)、4.86份氫氧化銨、58.67份VestagonRB1530-經封阻之異氰酸酯交聯劑(為胡爾斯公司之產品)、8.44份ModafloR2100-流平劑(為索提亞公司之產品)、33.77份TexanolR-聚結溶劑(伊斯曼化學公司之產品)及240.45份甲基異丁基酮加入3.0-升圓底燒瓶中。於惰性氣體下將混合物加熱至30至40℃,並加以攪拌一小時使VestagonRB1530-交聯劑溶解。於激烈攪拌下將加料漏斗中之內容物加入該3.0-升圓底燒瓶中而形成前-乳液。將該前-乳液通過M-110F MicrofluidizerR乳化器單元(微流體公司之產品)於5,000至6,000 psi下進行微流體化。所形成乳液(分散液)之平均粒徑為244毫微米。將該乳液(分散液)移入已裝備進行蒸餾甲基異丁基酮/水共沸混合物之乾淨3.0升圓底燒瓶中。將該乳液(分散液)蒸餾至非揮發成份百分比達34.2%。將28.33份AquablakR 255A(波丹之產品)加入該經蒸餾未著色之分散液中,而形成經著色之自動沈積組合物。

實施例3 - 實施例2之環氧樹脂分散液加工製成塗層浸浴
將675份去離子水加入1.6-夸脫容器中。將75份
AUTOPHORETICR300起子(可購自漢科爾公司表面與技術部



五、發明說明 (27)

之一種含有自動沈積促進劑與其他組成的產品)加入並充分混合。接著,將261.47份得自實施例2之經著色環氧樹脂分散液加入該容器並充分混合而不使之產生氣泡。最後,將足量水加入以使溶液達操作量為1,500份。將所成之浸浴攪拌大約2小時並檢測各浸浴參數。若需要可加入Autophoretic OxidizerR、Activator或Replenisher以調整濃度。於塗裝部份前先將該浸浴平衡24小時。

實施例3之浸浴的操作及控制條件:

氧化還原值300至400 mV

LINEGUARD 101計讀數150至300微安培

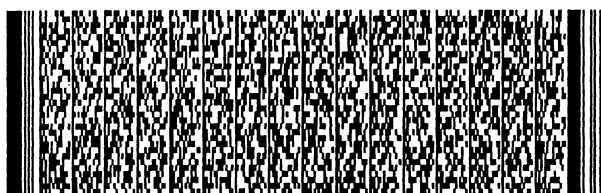
總固體5.5至6.5%

起子滴定量22至32毫升

溫度華氏68°至72°

實施例4 - 製備經磷酸酯官能化之環氧樹脂及加工製成分散液

將829.8份PTD-3002-C(漢科爾表面與技術公司專賣之含60.5%非揮發性組成溶於MIBK的環氧樹脂)置入裝備有冷凝管及攪拌器之5.0-升圓底燒瓶中。然後將燒瓶中之內容物加熱至大約100°C。於惰性氣體沖淨下將18.2份過磷酸歷時1小時加入,同時將溫度保持在大約100°C。將燒瓶中之內容物再維持於大約100°C達三小時半,以使環氧基當量重(EEW)為7,680克/當量。然後將燒瓶中之內容物冷卻至70°C。再將下列物料充入該燒瓶中:40.0份去離子水;23.7份Rhodapex? CO-436界面活性劑(羅迪亞化學公司之



五、發明說明 (28)

產品) ; 98.0 份VestagonRB1530-經封阻之異氰酸酯交聯劑(為胡爾斯公司之產品) ; 12.1 份ModaflowR2100-流平劑(為索提亞公司之產品) ; 48.3 份TexanolR-聚結溶劑(伊斯曼化學公司之產品) ; 及495.7 份甲基異丁基酮。令混合物冷卻至56℃同時於惰性氣體沖淨下攪拌一小時將Vestagon B1530 溶解。

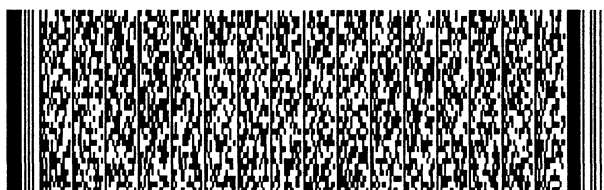
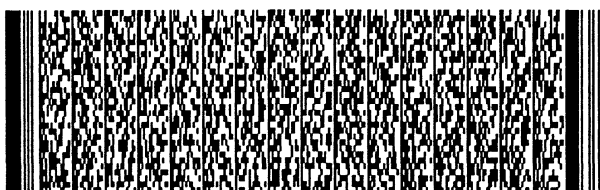
接著將2.1 份氫氧化銨(分析值23.9%)加入該燒瓶中,隨後將2,177.1 份去離子水加入而形成前-乳液。將該前-乳液通過M-110F MicrofluidizerR 乳化器單元(微流體公司之產品)於10,000 psi 下進行微流體化。所形成分散液之平均粒徑為212 毫微米。

將該分散液移入已裝備進行蒸餾甲基異丁基酮/水共沸混合物之乾淨5.0 升圓底燒瓶中。將該乳液分散液蒸餾至非揮發成份百分比達32.2%。

接著,將28.33 份AquablakR 255A (波丹之產品)加入653.0 份該未經著色之分散液中,而形成經著色之自動沈積組合物。

實施例5 - 實施例4之環氧樹脂分散液加工製成塗層浸浴將675 份去離子水加入1.6-夸脫容器中。將75 份

AUTOPHORETICR300 起子(可購自漢科爾公司表面與技術部之一種含有自動沈積促進劑與其他組成的產品)加入並充分混合。接著,將279.32 份得自實施例4之經著色環氧樹脂分散液加入該容器並同時充分混合而不使之產生氣泡。最後,將足量水加入以使溶液達操作量為1,500 份。將所



五、發明說明 (29)

成之浸浴攪拌大約2小時並檢測各浸浴參數。若需要可加入Autophoretic OxidizerR、Activator或Replenisher以調整濃度。於塗裝部份前先將該浸浴平衡24小時。

實施例5之浸浴的操作及控制條件：

氧化還原值300至400 mV

LINEGUARD 101計讀數150至300微安培

總固體5.5至6.5%

起子滴定量22至32毫升

溫度華氏68°至72°

實施例6 - 以自經-COOH官能化之環氧樹脂衍生得之塗層浸浴加工平板

使用實施例3中所述之作用塗層浸浴，將塗膜自動沈積於在浸漬入該浸浴前已預先進行清潔與清洗的ACT冷軋鋼板(APR11721)上。於環境條件下將鋼板浸漬於塗層浸浴中90秒，隨後提取30秒，以一般自來水沖洗，再浸漬於

E1AutophoreticR反應洗液中60秒。(E1反應洗液為含有硝酸鈣及硝酸鉍組成之產品，且可購自漢科爾公司的表面與技術部)。將平板置於120°F烘箱中進行急驟乾燥5分鐘然後於365°F下烘烤40分鐘。

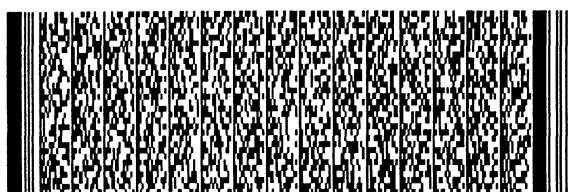
固化薄膜特徵：

溶劑抗性(丙酮重複磨擦) >200

反向衝擊抗性(英吋-磅)160

504小時NSS(ASTM B117, 畫線, 總蠕變, 毫米)3.0

膠帶黏著性(ASTM D3359, 方法B)5B



五、發明說明 (30)

實施例7 - 以自經磷酸酯官能化之環氧樹脂衍生得之塗層浸浴加工平板

使用實施例5中所述之作用塗層浸浴，將塗膜自動沈積於在浸漬入該浸浴前已預先進行清潔與清洗的ACT冷軋鋼板 (APR11721) 上。於環境條件下將鋼板浸漬於塗層浸浴中90秒，隨後提取30秒，以一般自來水沖洗，再浸漬於

E1AutophoreticR反應洗液中60秒。(E1反應洗液為含有硝酸鈣及硝酸銨組成之產品，且可購自漢科爾公司的表面與技術部)。將平板置於120°F烘箱中進行急驟乾燥5分鐘然後於365°F下烘烤40分鐘。

固化薄膜特徵：

溶劑抗性 (丙酮重複磨擦) >200

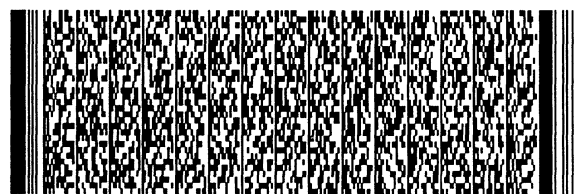
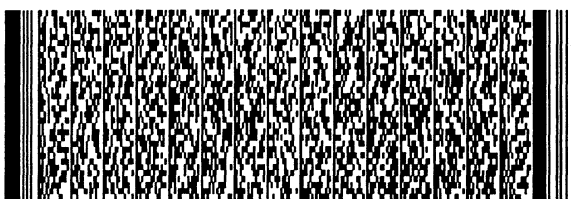
反向衝擊抗性 (英吋-磅) 160

504小時NSS (ASTM B117，畫線，總蠕變，毫米) 4.3

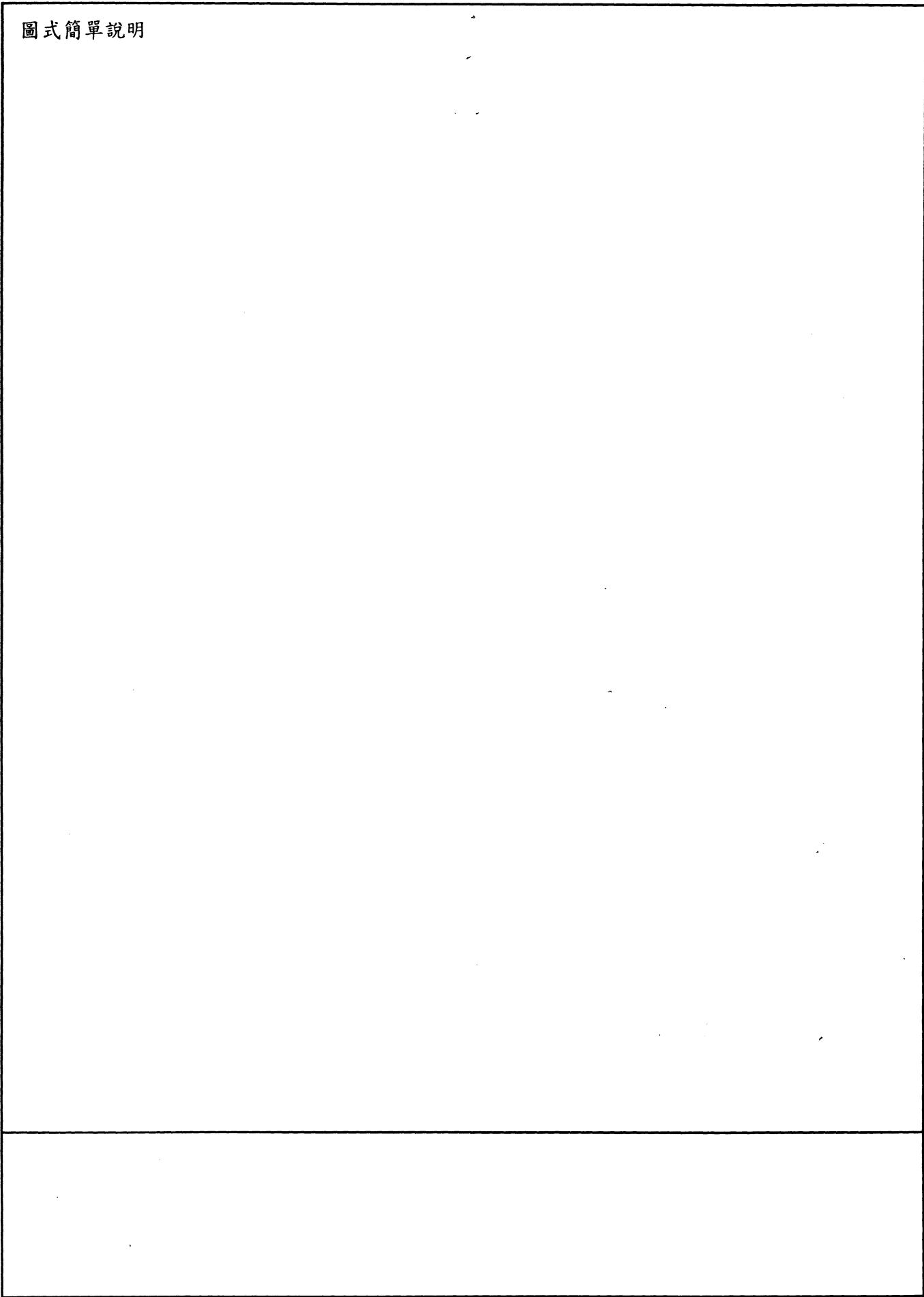
膠帶黏著性 (ASTM D3359，方法B) 5B

習於該項技藝人士應顯而易知，可在不偏離本發明範圍或精神下，對本發明之組合物及製備該具陰離子官能性樹脂、分散劑與塗層浸浴之方法進行各種修飾及變異。

習於該項技藝人士可從對本說明書之理解，及自本發明所揭示之實施例顯見其他具體實例。應瞭解，本說明書與各實施例僅欲做例舉之目的，而本發明之確實範圍及精神係由下述申請專利範圍所界定。



圖式簡單說明

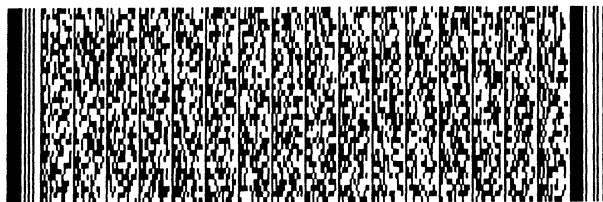


四、中文發明摘要 (發明名稱：塗層用新型環氧化樹脂分散液)

本發明係關於製備具有一或多個可授與環氧樹脂陰離子特徵之官能基的環氧樹脂。該等所成具陰離子官能性之環氧樹脂可用於製造以高固體環氧樹脂為主之分散液，其能夠做為底漆之組成份，以提供可使用各種技術進行塗裝之塗層。

陸、英文發明摘要 (發明名稱：NOVEL EPOXY DISPERSIONS FOR USE IN COATINGS)

Epoxy resins that have one or more functional groups that impart an anionic character to the epoxy resins are prepared. The resulting anionic functional epoxy resins may be used to produce high solids epoxy-based dispersions that are capable of being used as a component of a coating bath providing a coating that may be applied using a variety of techniques.



六、申請專利範圍

1. 一種製造自動沈積環氧樹脂分散液之方法，該方法包含下列步驟：
 - (a) 將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種具有分子量為至少2000道耳吞之環氧樹脂；及
 - (b) 將該步驟(a)之混合物分散於水中。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂具有至少一或選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽及羧酸鹽之官能基。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自藉由將多元酚之縮水甘油醚類、增韌環氧樹脂與含有至少兩個選自羥基、羧酸、羧酸酐及其組之環氧基反應性基團的擴鏈劑進行反應所製得之環氧樹脂。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該多元酚為雙酚A。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該增韌環氧樹脂為衍生自腰果酚之甘油醚類。
6. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該擴鏈劑為多元酚類。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其進一步包含於進行步驟(a)或(b)期間添加至少一種界面活性劑。
8. 如申請專利範圍第2項之方法，其中於步驟(a)中或於步驟(b)完成後添加至少一種選自固化劑、自動沈積促進



六、申請專利範圍

劑、著色劑、聚結溶劑及流平劑之其他組成。

9. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該至少一種具陰離子官能性環氧樹脂係藉由將該環氧樹脂與含有至少一個陰離子官能基及至少一個能夠與環氧基及/或羥基反應之官能基的加官能劑進行反應而衍生得。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該至少一種加官能劑為羥基苯磺酸。

11. 一種自動沈積環氧樹脂分散液，其包含：

(a) 水；及

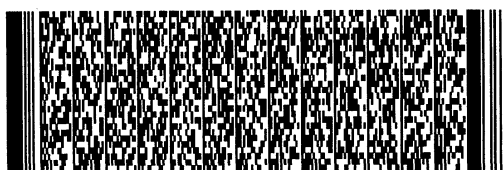
(b) 至少一種衍生自一或多種具有分子量為至少2000道耳吞之環氧樹脂的具陰離子官能性之環氧樹脂。

12. 如申請專利範圍第11項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂具有至少一或選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽及羧酸鹽之官能基。

13. 如申請專利範圍第12項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自藉由將多元酚之縮水甘油醚類、增韌環氧樹脂與含有至少兩個選自羥基、羧酸、羧酸酐及其組之環氧基反應性基團的擴鏈劑進行反應所製得之環氧樹脂。

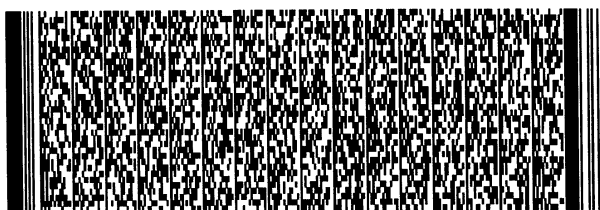
14. 如申請專利範圍第13項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該多元酚為雙酚A。

15. 如申請專利範圍第13項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該增韌環氧樹脂為衍生自腰果酚之甘油醚類。



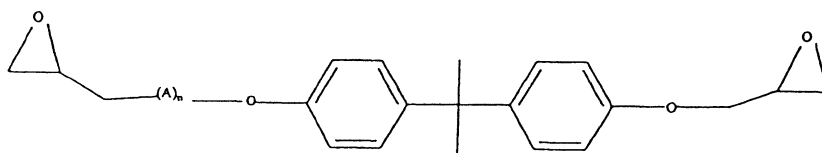
六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第13項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該擴鏈劑為多元酚類。
17. 如申請專利範圍第12項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該自動沈積環氧樹脂分散液進一步包含至少一種界面活性劑。
18. 如申請專利範圍第12項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該自動沈積環氧樹脂分散液含有至少一種選自固化劑、自動沈積促進劑、著色劑、聚結溶劑及流平劑之其他組成，且該至少一種其他組成係於步驟(a)中或於步驟(b)完成後另行添加。
19. 如申請專利範圍第12項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該至少一種具陰離子官能性環氧樹脂係藉由將該環氧樹脂與含有至少一個陰離子官能基及至少一個能夠與環氧基及/或羥基反應之官能基的加官能劑進行反應而衍生得。
20. 如申請專利範圍第19項之自動沈積環氧樹脂分散液，其中該至少一種加官能劑為羥基苯磺酸。
21. 一種自動沈積塗層組合物，其包含：
- (a) 至少一種如申請專利範圍第11項所述之自動沈積環氧樹脂分散液；
- (b) 水；及
- (c) 至少一種自動沈積促進劑。
22. 一種製造自動沈積環氧樹脂分散液之方法，該製法包含下列步驟：

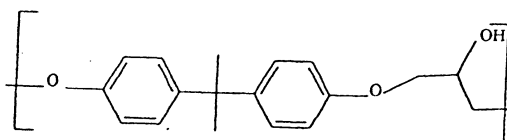


六、申請專利範圍

(a) 將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種符合下列一般化學結構之環氧樹脂：



其中A為



且n為7至50之整數；及

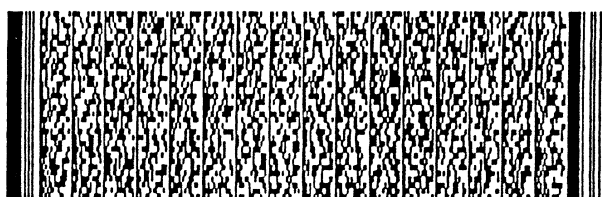
(b) 將該步驟(a)之混合物分散於水中。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂具有至少一或選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽及羧酸鹽之官能基。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其進一步包含於進行步驟(a)或(b)期間添加至少一種界面活性劑。

25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中係於步驟(a)中或於步驟(b)完成後添加至少一種選自固化劑、自動沈積促進劑、著色劑、聚結溶劑及流平劑之其他組成。

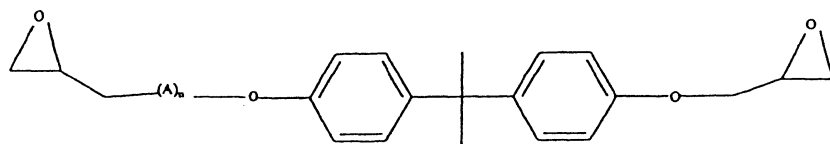
26. 一種自動沈積環氧樹脂分散液，其包含：



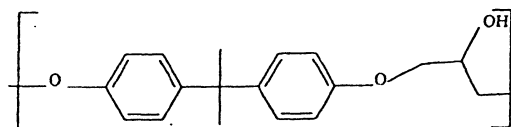
六、申請專利範圍

(a) 水；及

(b) 至少一種呈分散形式之具陰離子官能性環氧樹脂，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂係衍生自一或多種符合下列一般化學結構之環氧樹脂：



其中A為



且n為7至50之整數。

27. 一種自動沈積塗層組合物，其包含：

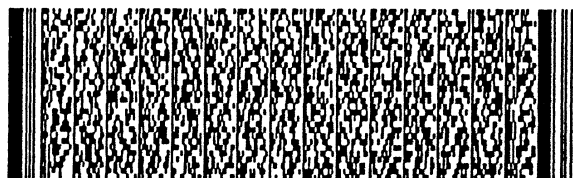
(a) 至少一種如申請專利範圍第26項所述之自動沈積環氧樹脂分散液；

(b) 水；及

(c) 至少一種自動沈積促進劑。

28. 一種製造自動沈積環氧樹脂分散液之方法，該製法包含下列步驟：

(a) 將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂具有至少一或選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦



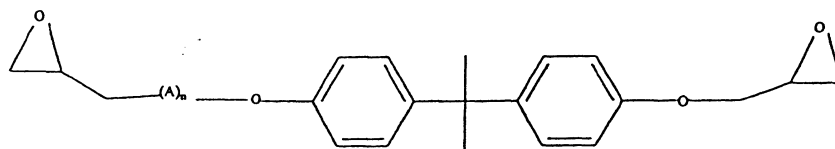
六、申請專利範圍

酸鹽及羧酸鹽之官能基；及

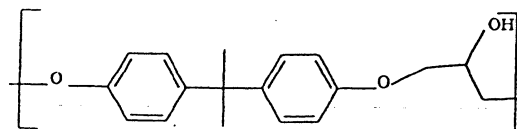
(b) 將該步驟(a)之混合物分散於水中。

29. 一種製造自動沈積環氧樹脂分散液之方法，該製法包含下列步驟：

(a) 將至少一種具陰離子官能性之環氧樹脂與至少一種溶劑混合而形成混合物，其中該少一種具陰離子官能性之環氧樹脂具有至少一或選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽及羧酸鹽之官能基且係衍生自一或多種符合下列一般化學結構之環氧樹脂：



其中A為



且n為0至50之整數；及

(b) 將該步驟(a)之混合物分散於水中。

