

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期 案號

1999/06/24 09/339,141

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

## 技術範疇

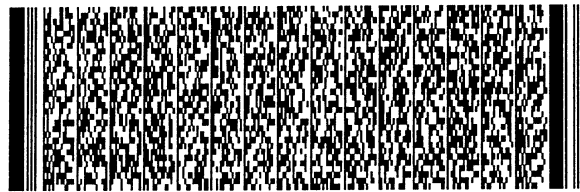
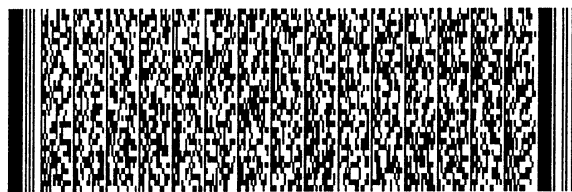
本發明與一適於製造高度耐惡劣氣候及耐化學腐蝕塗料組成物之加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物有關，尤其與一包括一加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物之耐惡劣氣候及耐化學腐蝕塗料組成物有關。

## 背景技藝

用於工業裝備、製造設施、鑽油塔及水上海洋器材之保護性塗料均須暴露於腐蝕性及紫外線環境中。該等環境常損及該等塗料以致底材常需重新油漆。該等保護性塗料通常包含一可交聯樹脂系統，用作黏合劑、硬化劑（亦即交聯劑），流動添加劑及隨意的顏料。可交聯樹脂系統通常包括一種樹脂，但亦可能包括兩種或更多種樹脂。該等場合通常所用之樹脂主要係：環氧樹脂（芳族或脂族）、縮合可固化聚矽氧烷、聚矽氧醇酸樹脂、胺甲酸酯及聚矽氧聚酯。

需要對化學腐蝕環境具備抗力時，以香族環氧樹脂為主之塗料較為適當。但暴露於陽光紫外線時，該等塗料將失效，用作戶外場合之表面塗層時常易粉化。以脂族環氧樹脂為主之塗料之反應速率較慢，但較其芳烴對等品不易受到紫外線傷害。

對固化環境需要具備耐腐蝕及耐氣候性能之應用場合，曾使用以胺甲酸酯為主要成分之塗料。但，由於可能有少量自由異氰酸酯存在，則認為該等材料具有毒性。再者，該等材料中通常含有大量揮發性成分(VOC's)。

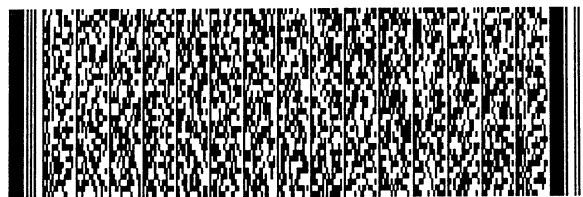


## 五、發明說明 (2)

以聚矽氧醇酸樹脂為主要成分之塗料曾用於需要環境固化程序及耐高溫之應用場合。該等聚矽氧醇酸樹脂之耐紫外線性能甚佳，且由於含有20至30%重量比之聚矽氧，所以亦適用於耐高溫之場合。但，在有水及熱存在之情況下，該聚矽氧-醇酸樹脂聚合物可能分解成其起始成分。一旦此種狀況發生，該醇酸樹脂將繼續氧化並形成水溶性聚合物。耐高溫及耐氣候均甚重要之烤漆係使用以聚矽氧聚酯為主要成分之塗料，但該等聚矽氧聚酯亦具有與聚矽氧-醇酸樹脂相同之可逆反應，而形成聚酯及聚矽氧聚合物。

最近曾使用若干由含有聚矽氧烷之交穿網(IPN)所形成之塗料。該等聚矽氧烷係利用聚矽氧上之烷氧基官能性以實施交聯，而且常需一水氣固化機構及一高能預水解步驟。該等組成物亦可能需要在該等矽烷上、及聚矽氧烷成分，具有高度烷氧基官能性，固化後由於釋出醇副產品該等聚矽氧烷成分將含有一高度揮發性有機成分。再者，由於暴露於水氣及熱量(陽光)而繼續固化，若整個薄膜固化成效欠佳，該等塗層易生皺紋。該等副產品通常為甲醇，但在若干案例中，可能有丁醇或丙醇出現。

亦將需要提供一種耐腐蝕、耐紫外線及耐熱之塗料組成物。另外亦需要提供一種可用於低揮發性成分配製品及可由不致造成有危害的空氣污染之溶劑加以配製之塗料組成物。亦可能需要提供一種塗料組成物，該塗料組成物之交聯機構主要係一加成反應，該加成反應之生成物與冷混



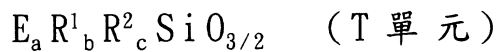
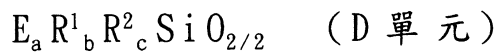
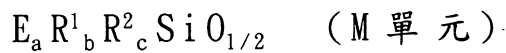
## 五、發明說明 (3)

之聚矽氧聚合物不同，不含或含有極少副產品。

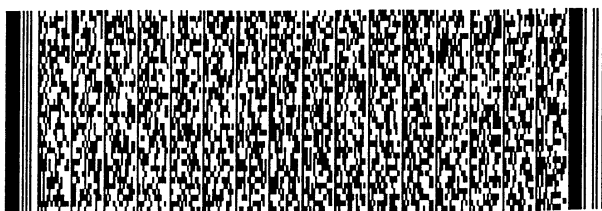
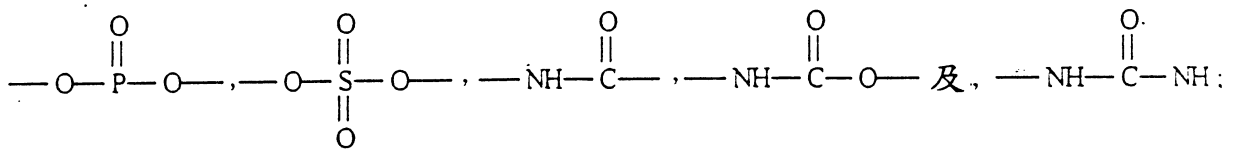
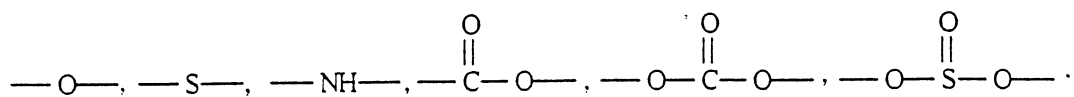
本發明所公開之技術內容

本發明與環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及製造該聚合物之方法有關。本發明亦與一包括該環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物之環氧-官能有機聚矽氧烷塗料組成物及製造該塗料組成物之方法有關。

該環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物最好係一經輕度交聯之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂且含有具有下列化學通式之重複單元：



其中 若無氧原子與一矽-原子直接鍵結，E係一含有一個或更多個氧原子之環氧-官能 $C_{1-18}$  烴基；及  
 $R^1$  及 $R^2$  係各自獨立不相干之 $C_{1-20}$  烴，可隨意地點綴以雜原子連接基，例如(但不限於)：



## 五、發明說明 (4)

a 係 0、1 或 2 之整數，尤以 0 或 1 更佳；

b 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；

c 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；及

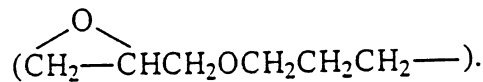
在 M 單元中， $a+b+c=3$ ，

在 D 單元中， $a+b+c=2$ ，

在 T 單元中， $a+b+c=1$ ，

但該分子平均含有至少兩個 E 基。

E 以環氧-官能  $C_{2-15}$  烴基為佳，但以  $C_{3-12}$  烴基較佳，尤以  $C_{3-6}$  烴基更佳。E 以氧丙環氧基丙基最佳

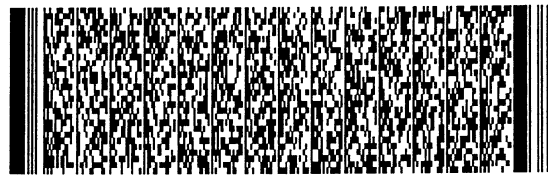
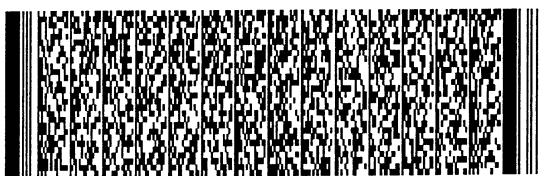


最好， $R^1$  及  $R^2$  基各自係  $C_{1-18}$  烷基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{7-18}$  烷芳基、 $C_{7-18}$  芳烷基、 $C_{5-12}$  環烷基、 $C_{2-18}$  烯基；乙二醇基、環氧基(若氧原子與矽原子非直接鍵結)， $C_{1-18}$  烷氧基、 $C_{2-20}$  不飽和烴基，例如：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基及終端  $C_{4-18}$  烯基、炔基、乙烯基醚基及烯丙基醚基。

較合意的是， $R^1$  及  $R^2$  基係各自獨立不相干之甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、甲氧基、乙氧基，及苯基。

若有 T 單元存在，該分子可能含有或由 T 單元形成之矽倍半矽氧烷及聚矽倍半矽氧烷。

經由樹脂 E 基內烷氧基之交聯，塗料組成物固化所生成之塗料具有耐惡劣氣候及耐化學腐蝕之性能。樹脂內之



## 五、發明說明 (5)

聚矽氧半份單元可使固化之塗料具有防紫外線及防熱之性能。

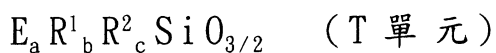
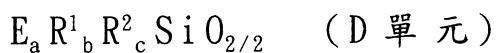
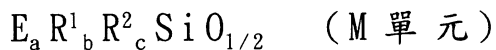
## 實施本發明之最佳方法

本發明之塗料組成物包括一黏合劑及一硬化劑。該塗料組成物亦可能包括若干流動添加物、用以提昇反應速率之交聯反應催化劑，用以著色塗料之顏料，潤濕劑、表面修飾劑、摻和劑及惰性劑，以及其他常用之塗料組成物成分。

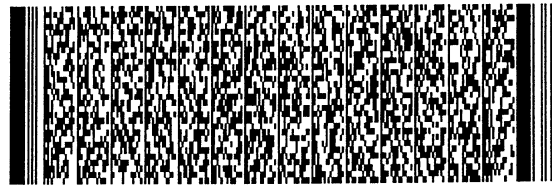
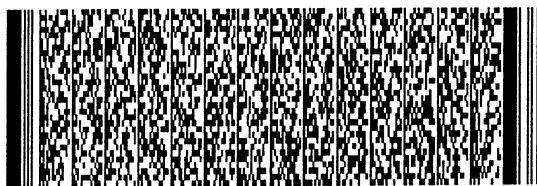
以塗料組成物總重量為基準，塗料組成物以包括約10%至約90%重量比之黏合劑為佳。以塗料組成物總重量為基準，塗料組成物尤以包括約25%至50%重量比之黏合劑更佳。

以黏合劑之重量為基準，黏合劑以包括至少約80%重量比之固體為佳，尤以至少約90%重量比之固體更佳。

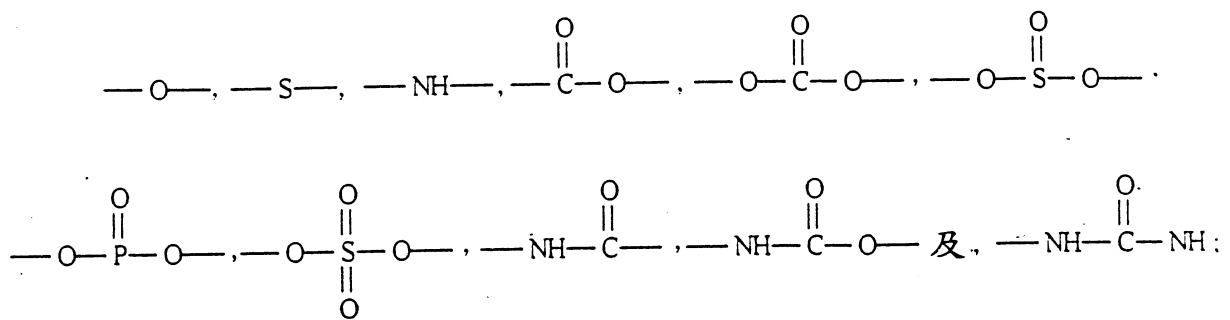
該黏合劑最好包括一經輕度交聯、含有具有下列化學通式重複單元之加成-可交聯環氧-官能有機矽氧烷樹脂：



其中 若無氧原子與一矽-原子直接鍵結，E係一含有一個或更多個氧原子之環氧-官能 $C_{1-18}$  烴基；及  
 $R^1$  及 $R^2$  係各自獨立不相干之 $C_{1-20}$  烴，可隨意地點綴以雜原子連接基，例如(但不限於)：



## 五、發明說明 (6)



a 係 0、1 或 2 之整數，尤以 0 或 1 更佳；

b 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；

c 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；及

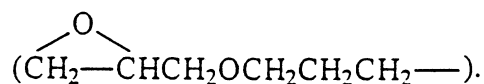
在 M 單元中， $a+b+c=3$ ，

在 D 單元中， $a+b+c=2$ ，

在 T 單元中， $a+b+c=1$ ，

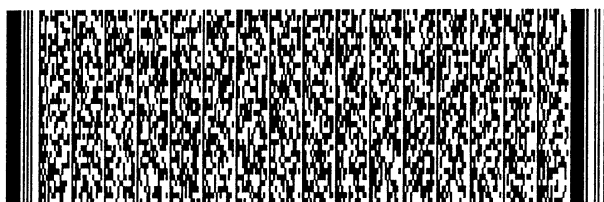
但該分子平均含有至少兩個 E 基。

E 以環氧-官能  $C_{2-15}$  烴基為佳，但以  $C_{3-12}$  烴基較佳，尤以  $C_{3-6}$  烴基更佳。E 以氧丙環氧基丙基最佳



最好， $R^1$  及  $R^2$  基各自係  $C_{1-18}$  烷基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{7-18}$  烷芳基、 $C_{7-18}$  芳烷基、 $C_{5-12}$  環烷基、 $C_{2-18}$  烯基；乙二醇基、環氧基(若氧原子與矽原子非直接鍵結)， $C_{1-18}$  烷氧基、 $C_{2-20}$  不飽和烴基，例如：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基及終端  $C_{4-18}$  烯基、炔基、乙烯基醚基及烯丙基醚基。

較合意的是， $R^1$  及  $R^2$  基係各自獨立不相干之甲基、乙



## 五、發明說明 (7)

基、乙烯基、烯丙基、甲氧基、乙氧基，及苯基。

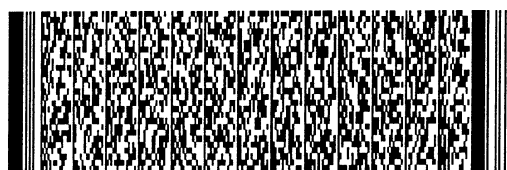
若有T單元存在，該分子可能含有或由T單元形成之矽倍半矽氧烷及聚矽倍半矽氧烷。

該等有機聚矽氧烷可能用三烷基矽烷基、二烷基矽醇基、二烷基烷氧基矽烷基、烷基二烷氧基矽烷基、二烷基乙烯基矽烷基等傳統終端基加以終止。

以環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之總莫耳數為基準，該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂以包括低於約15%莫耳比之Q單元，約30至約100%莫耳比之T單元，低於約40%莫耳比之M單元，及低於約40%莫耳比之D單元為佳。以環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之總莫耳數為基準，該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂以包括低於約10%莫耳比之Q單元，約45至約80%莫耳比之T單元，低於約15%莫耳比之M單元，及低於約15%莫耳比之D單元更佳。以環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之總莫耳數為基準，該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂以包括約70%莫耳比之T單元及約30%莫耳比之D單元最佳。

以環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之重量為基準，該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之烷氧基含量以低於約20%重量比為佳，但以低於約18%重量比更佳，及尤以等於或低於約15%重量比最佳。

該環氧-官能有機聚矽氧烷以呈液態、分子量約為500至約5000為佳，但以約750至約5000較佳，尤以約1200則最佳。該環氧-官能有機聚矽氧烷之黏度以約200至70,000厘泊為佳，尤以13,000至20,000厘泊最佳。

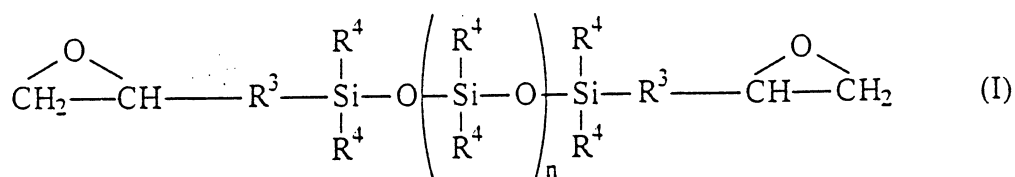


## 五、發明說明 (8)

在一稍微合意之具體實施例中，該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂係一固體且其分子量低於約25,000，但以低於約20,000較佳，尤以低於約15,000最佳。若環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂係一固體，該樹脂係溶解於一適當溶劑內，例如：二甲苯、甲苯、及其他適當芳香烴，酮及酯溶劑以製造適當之塗料組成物。

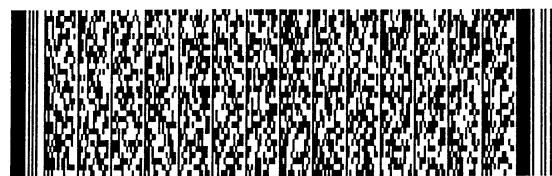
雖然環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂每個分子必須具有至少兩個環氧基，但該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂以每個分子具有三個或四個環氧基為佳。環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之環氧當量以約150至1000為佳，尤以約200至600更佳。

本發明之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂可由下列化學通式表示之：



其中R<sup>3</sup>可由烯基(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)組成，隨意地點綴以氧(若氧不是與矽原子鍵結)及伸芳基；R<sup>4</sup>可獨立地選自下列諸基中的一個基：烷基、芳基、乙烯基、乙二醇、烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)、及環氧基(若氧不是與矽原子鍵結)；其中n大於或等於1。

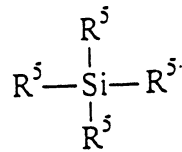
本發明之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂可由任何習知之方法製得且最好係由一環氧-官能矽烷(亦即每個分子具有至少一個環氧基之矽烷)與一聚矽氧聚合物反應而製得



## 五、發明說明 (9)

如本技藝界所習知者，適當之聚矽氧聚合物包含M、D、T及Q單元且其分子量以約300至約15,000為佳，但以約1000至2500較佳，尤以約1000至約2000最佳。聚矽氧之烷氧基當量以約150至約800為佳，尤以約200至約600更佳。

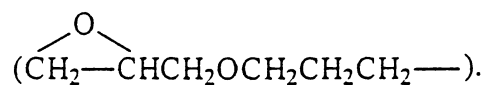
適當之環氧官能矽烷係由下列化學通式表示之：



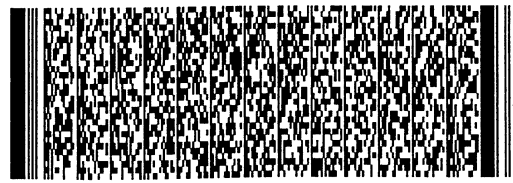
其中 $R^5$ 係下列諸基中之一個基或若干基之組合體，烷基( $C_{1-12}$ )、芳基( $C_{6-9}$ )、乙烯基、乙二醇、烷氧基( $C_{1-12}$ )及一具有化學通式 $R^6-E^1$ 之環氧-官能 $C_{1-18}$ 烴基，其中 $E^1$ 包括一環氧基及 $R^6$ 包括一 $C_{1-18}$ 烴基，但至少一個 $R^5$ 基包括 $R^6-E^1$ 。

應注意的是， $R^6$ 烴基可隨意地點綴以至少一個雜原子連接基，例如(但不限於)： $-O-$ 、 $-S-$ 、及 $-NH-$ (若無雜原子連接基與 $E^1$ 基相連)。 $R^6$ 以包括一 $C_{3-12}$ 烴基為佳，尤以一 $C_{3-6}$ 烴基最佳。

$R^6-E^1$ 以氧丙環氧基丙基為佳



該矽烷之分子量以約100至約750為佳，但以約150至約500較佳，尤以約180至350最佳。該矽烷之環氧基官能



## 五、發明說明 (10)

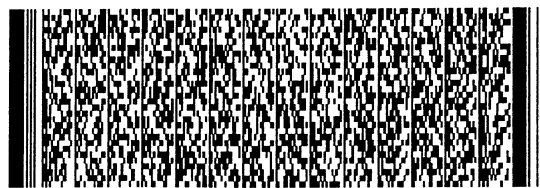
性以約1至約10為佳，但以1至約5較佳，尤以約1最佳。該矽烷之烷氧基官能性以約1至約10為佳，但以1至約5較佳，尤以約3最佳。

所用矽烷之類型將決定其最終應用場合。最好，該矽烷係一具有 $C_{1-18}$  烷氧基之 $\gamma$ -氧丙環氧基丙基矽烷。一合意矽烷係 $\gamma$ -氧環丙氧基丙基三乙氧基矽烷(OSi A187)。最合意之矽烷係 $\gamma$ -氧環丙氧基丙基三乙氧基矽烷(瓦克 GF-82)。使用 $\gamma$ -氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷時將混以共價鍵結環氧官能性而無可水解之Si-OC鍵。添加含有烷基、芳基、或乙二醇取代基時將提昇聚合物之相容性及耐高溫性。

如本技藝界習知者，聚矽氧聚合物與環氧官能矽烷之反應係一縮合反應且係在水中實施。水之數量要足夠俾環氧-官能有機聚矽氧烷之烷氧基含量低於約20%重量比為佳，但以低於約15%重量比較佳，尤以等於或低於約10%重量比最佳。

雖然黏合劑可包括100%之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂，但該黏合劑最好包含丙烯酸樹脂以減低該黏合劑之單位成本。黏合劑內環氧-官能聚矽氧烷樹脂之含量以佔約黏合劑總重量之約5至約75%重量比為佳。但以約10至約25%重量比較佳，尤以15%重量比最佳。黏合劑內丙烯酸樹脂之含量以佔約25至約95%重量比為佳，但以約75至約90%重量比較佳，尤以約85%重量比最佳。

該丙烯酸樹脂可包含(但不限於)由一種或更多種單體

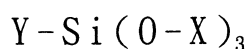


## 五、發明說明 (11)

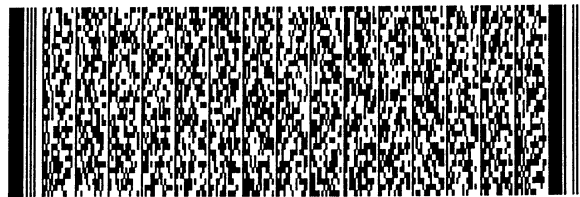
所製成之樹脂，例如：甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸異丁基酯、及甲基丙烯酸正-丁基酯。該等材料可分開使用或以聚合物混合物使用。羅姆及哈斯公司出品之丙烯酸樹脂特別合意。該丙烯酸樹脂以呈顆粒狀者為佳，在與環氧-官能矽氧烷樹脂混合之前先將其溶成溶液。該丙烯酸樹脂可經由鏈之糾纏及聚結而固化，蓋因其不含可供交聯之任何官能基。

以塗料組成物之總重量為基準，本發明之塗料組成物內硬化劑成分之含量係約2至約25%重量比。以塗料組成物之總重量為基準，本發明塗料組成物內硬化劑成分之含量以約8至約17%重量比更佳。

合意之硬化劑包含(但不限於)下列任何一種或若干種之組合體：酸類，例如：磷酸；胺類，例如：脂族胺；脂族胺之加成物；聚醯胺基胺；環脂族胺及環脂族胺及環脂族胺加成物；芳基胺；附有至少一個活性氫之烷基胺；曼尼希鹽基；酮亞胺、及矽氧烷聚合物上反應環氧基之羥基；含有氫硫基-及磷基之化合物。合意之硬化劑成分包括一兩官能胺，亦即具有兩個活性氫之胺，該等活性氫可用一具有下列化學通式之氨基矽烷予以全部或部分取代



其中Y係 $H(HNR^7)_a$ ，其中"a"係等於1，每個 $R^7$ 係獨立選自一個族群之兩官能有機基，該族群包括：芳基、烷基、二烷芳基、烷氧基烷基，及環烷基，且 $R^7$ 可在每個Y分子內變化。每個X可相同或不同，且限於烷基、氫烷基、烷氧基



## 五、發明說明 (12)

烷基及含有低於約6個碳原子之羥基烷氧基烷基。在硬化劑成分內可能含有至少約0.5至約1.2(尤以約0.7更佳)當量之胺或每個當量環氧基約0.05至約0.5(尤以約0.4更佳)莫耳氨基矽烷。

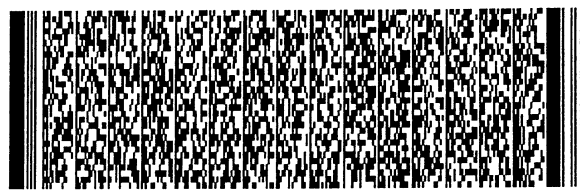
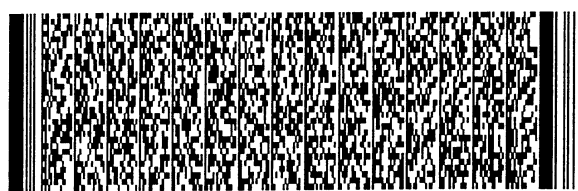
合意之氨基矽烷包含(但不限於): 氨基乙基氨基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷基二伸乙基三胺、3-(3-氨基苯氧基)丙基三甲氧基矽烷、氨基乙基氨基甲基苯基三甲氧基矽烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基叁[2-乙基己氧基]矽烷、N-氨基己基氨基丙基三甲氧基矽烷及叁[氨基丙基]叁[甲氧基]乙氧基矽烷。

其他合意之氨基矽烷是包含氨基丙基三甲氧基矽烷及氨基丙基三乙氧基矽烷兩官能矽烷。兩官能氨基矽烷比較適當, 蓋因經發現: 活性為二(亦即僅具有兩個胺基)之氨基矽烷與非芳族環氧基(其活性亦為二)反應所形成之直線型環氧聚合物之耐惡劣氣候性能較佳。

該等合意之胺類及氨基矽烷所製得之環氧-聚矽氧烷組成物, 經塗敷成底材塗層時, 耐惡劣氣候性特佳, 顏色及光澤均不易消褪。合意氨基矽烷之特定實例包含瓦克 ADDID 900、ADDID 901、道6020、OSi A1100、OSi A1110、OSi A1120、OSi A1130、OSi A1387及Y9632。

為提昇交聯反應之速率可使用一催化劑。若使用催化劑, 塗料組成物之含量以高達約5%重量比為佳(以塗料組成物之重量準)。

適當之催化劑是: 鹽酸(HCl)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)及氫氧化



## 五、發明說明 (13)

鉀(KOH)。其他適當催化劑之實例包含含有鋁、鋅、錳、銻、鈦、鈷、鐵、鉛及錫之化合物。適當催化劑亦可包含有機錫催化劑。二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、有機鈦酸鹽、乙酸鈉，及胺類，例如：脂族次級或第三級聚胺，包含丙胺、乙基氨基乙醇、三乙醇胺、三乙胺，及甲基二乙醇胺(該等催化劑可單獨使用或併同使用)。

該塗料組成物亦可包含流體添加劑。適當流體添加劑之實例包含(但不限於)聚矽氧、聚酯及丙烯酸流體添加劑。若塗料組成物內有流體添加劑，其含量低於約8%重量比(以塗料組成物之總重量為基準)。以塗料組成物之總重量為基準，塗料組成物內流體添加劑之含量以低於約5%重量比較佳，尤以約3%重量比最佳。

一合意塗料組成物可包括高達約50%重量比之細微粒顏料及/或集料(以塗料組成物之總重量為基準)。使用超過50%重量比之細微粒顏料及/或集料成分所製得之組成物將太黏而不易塗敷。視最終特別用途而定，合意之塗料組成物可包括約20%重量比之細微粒集料及/或顏料。製造該組成物所用之顏料及/或集料成分係選自一細微粒材料，最好其至少90%重量比者大於美國篩網325篩目。

適當顏料可能選自若干有機及無機彩色顏料，其中可能包含二氧化鈦、碳黑、燈黑、氧化鋅、天然或人造紅、黃、棕及黑鐵氧化物，甲苯胺及聯苯胺黃、酞青素藍及綠，及吡啶紫、及包含研磨及結晶矽石之體質(展延)顏料、硫酸鋇、矽酸鎂、矽酸鈣、雲母、雲母氧化鐵、碳酸鈣、



257

## 五、發明說明 (14)

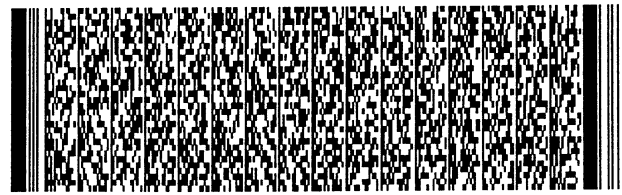
鋅粉、鋁及矽酸鋁、石膏、長石等。視特殊組成物應用場合而定，應了解的是，形成組成物所用顏料之量有所不同，若所需者係澄清組成物，則可能是零。

該顏料及／或集料成分通常係添加在黏合劑內(尤以黏合劑之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂部分更佳)，並用一柯爾斯混合器加以分散至至少3赫格曼研磨細度，或改用球磨或砂磨至同樣研磨細度。選擇細微粒顏料或集料及分散或研磨至約3赫格曼研磨細度，即可用傳統噴灑裝置將混合樹脂及固化成分加以微粒化，塗敷後之表面外觀則呈平滑、均勻狀。

本發明之塗料組成物通常黏度足夠低，必要時，無需添加溶劑即可實施噴塗。但，可添加有機溶劑以改進用靜電噴灑裝置時之微粒化及塗敷效果或改進用刷子、滾筒、或標準制式有氣及無氣噴灑裝置塗敷時之流動、調平及外觀。可達成此目的之溶劑實例包含：酯類、醚類、醇類、酮類、乙二醇等。必要時，塗料組成物之溶劑含量可高達約50%重量比(以塗料組成物之總重量為基準)。為符合政府管制揮發性有機物質散發量之規定，有機溶劑之使用量以約10至20%重量比為佳。

本發明之塗料組成物亦可含有其他流變學修飾劑、助塑劑、防泡劑、搖變劑、顏料潤濕劑、瀝青及柏油摻和(展)劑、防沉降劑、稀釋劑、耐紫外線劑、釋氣劑及分散助劑。

本發明以塗料組成物係一裝入防潮容器內之兩套型系



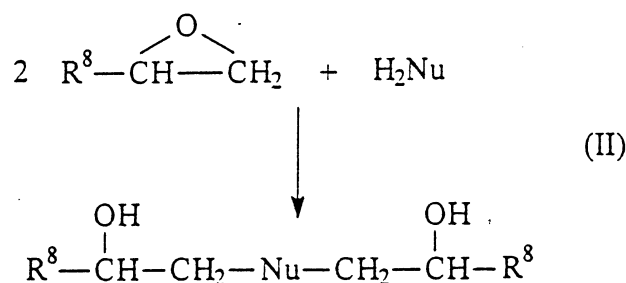
## 五、發明說明 (15)

統。一套含有黏合劑、顏料及／或集料成分、添加劑及必要時之溶劑。另一套含有硬化劑及隨意的催化劑或促進劑。

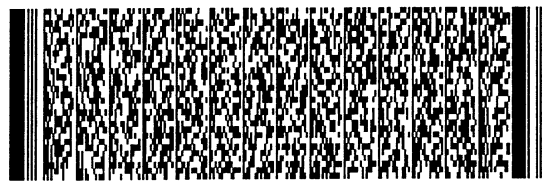
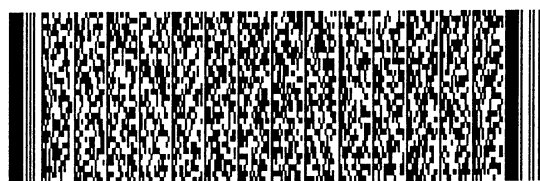
本塗料組成物可用傳統式塗敷技術塗敷，例如：刷塗、滾塗或噴塗。該等組成物旨在用作鋼、鍍鋅品、鋁、混凝土及其他底材之保護塗層，其乾膜厚度自25微米至約2公厘。

本發明之塗料組成物可在約-6℃至50℃之環境溫度情況下實施塗敷及完全固化。在溫度低於-18℃之情況下固化作用嚴重受阻。但，本發明之諸組成物可在烘烤之情況下塗敷或固化溫度高達150℃至200℃。

經由環氧基透過下列加成反應，在室溫下，藉交聯作用，本發明之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂可固化成防紫外線、防熱及防腐蝕之塗層。



其中R<sup>8</sup>包括環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之殘基及H<sub>2</sub>Nu代表一具有2個氫原子之親核劑，且可包括下列一種或數種之組合體：胺、聚醯胺基胺、聚醯胺、具有至少兩個活性氫之烷胺、氨基烷，例如：瓦克ADDID 900、ADDID 901



## 五、發明說明 (16)

、道Z-6020、OSi A1100、OSi A1110、OSi A1120、OSi A1130、OSi A1387、Y9632，矽氧烷聚合物上反應環氧基之羥基、氫硫基、及含有磷基之化合物。

親核劑與環氧基成分反應將形成一共價鍵。該項共價鍵結將持續至所有活性基業已消失或該聚合物之分子量業已增加至其不再流動。此乃該塗料之黏合劑，在該塗料內該等顏料、摻和(展)劑、惰性體、潤濕劑、表面修飾劑及其他成分可懸浮於溶液中或一乾膜中。因交聯作用係藉加成作用而產生，所以無醇類等副產品形成。

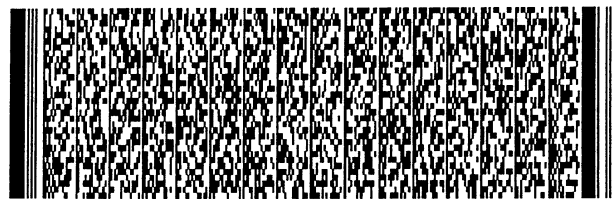
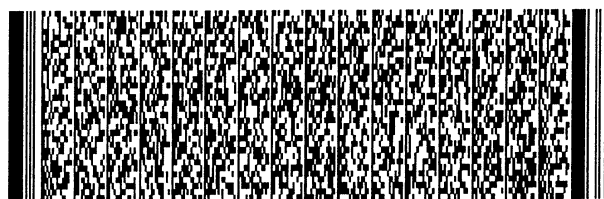
有機聚矽氧烷樹脂內之聚矽氧烷半份單元(尤其Si-O鍵)可使製得之塗料具有耐紫外線及耐熱之性能。有機聚矽氧烷樹脂之烷基及芳基取代基可使樹脂與有機系統具有優良之相容性及增加其防水及防熱性能。經由樹脂內環氧基之交聯作用該塗料組成物實施固化。

以上業對本發明作一般說明，茲藉若干特定實驗例可獲致更進一步之了解，除另有說明外，該等實驗例旨在僅供說明之用且決非局限於此。

### 實驗例

#### 實驗例樹脂配製品1

於一三頸圓底燒瓶內，將60.90公克甲基苯基二甲氧基矽烷與167.43公克苯基三甲氧基矽烷、21.67公克二甲基二甲氧基矽烷及24.88公克去離子水摻和並加以混合均勻。添加1.37公克濃度19%之KOH溶液於該混合物內。將該混合物加熱至80°C並保持在該溫度直至可收集到79.22公



## 五、發明說明 (17)

克(101.5 毫升)醇。

將186.53 公克  $\gamma$ - 氧丙環氧基丙基三乙氧基矽烷及 17.13 公克去離子水摻入上述反應生成物內並加以混合均勻。將所得混合物加熱至80 °C 並回流直至可收集到70.19 公克(90.75 毫升)醇。最終產品係一黃色液體，其黏度約為18,590 厘泊(使用一布魯克費爾德黏度計，附#6 心軸，每分鐘20 轉)。於殘留烷氧基反應之後，該溶液之固體含量為93.11% 重量比。該樹脂之烷氧基含量約為13%。該環氧基之當量約為492。

## 實驗例樹脂配製品2

與實驗例1 相同。

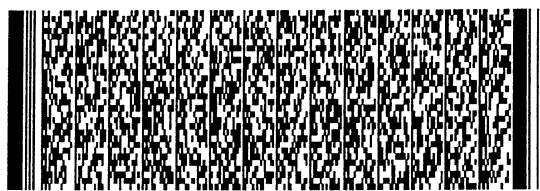
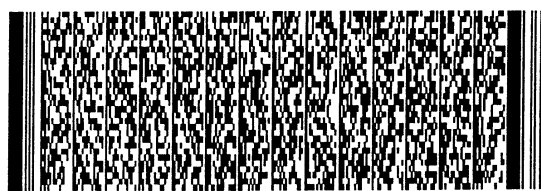
於殘留烷氧基反應之後，該聚合物之固體含量為 93.09% 重量比。該樹脂之烷氧基含量約為13%。該環氧基之當量約為490。

## 實驗例樹脂配製品3

與實驗例2 相同，於最後步驟期間添加7.02 公克去離子水，經回流後收集到19.84 公克醇。該樹脂之烷氧基含量約為8%。該環氧基之當量約為480。

## 實驗例塗料配製品1

於一不銹鋼容器內，將145.0 公克來自實驗例樹脂配製品2 之聚矽氧聚合物與145.0 公克白色顏料(杜邦 R960) 混合並加以研磨至赫格曼值 >7 而製得一塗料。將1.16 公克 ADDID®160(瓦克聚矽氧公司) 摻入該混合物內。混以 23.56 公克氨基矽烷硬化劑 ADDID®960(瓦克聚矽氧公司)，



## 五、發明說明 (18)

該環氧官能聚矽氧實施固化。

用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。

## 實驗例塗料配製品2

與實驗例塗料配製品1相同，但實驗例樹脂配製品1代之以實驗例樹脂配製品2，且ADDID®900之使用量減至19.09公克。

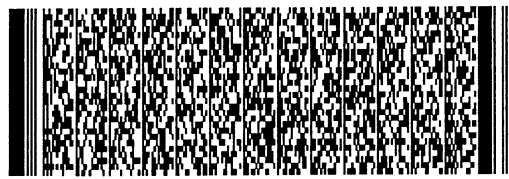
用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。

## 實驗例塗料配製品3

於一不銹鋼容器內，將145.0公克來自實驗例樹脂配製品3之聚矽氧聚合物摻入145.0公克白色顏料(杜邦R960)內並研磨至赫格曼值 $>7$ 。將1.16公克ADDID®160(瓦克聚矽氧公司)摻入該混合物內。混以23.56公克氨基矽烷硬化劑ADDID®900(瓦克聚矽氧公司)，該環氧官能聚矽氧實施固化。

用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。

光澤係依照美國試驗材料學會ASTM D523-89藉將自薄膜反射光之量加以量化而測得。德爾他E係依照ASTM D4587藉將薄膜暴光紫外線872小時之後顏色變化等級加以



## 五、發明說明 (19)

量化而測得。光澤保存率係依照ASTM D4587藉將暴光紫外線872小時之後自薄膜反射光之量與暴光紫外線之前自薄膜反射光之量加以比較而測得。

實驗例1至3之測試結果詳如表1所示：

表 1：實驗例之物理試驗

試 驗	實驗例 1	實驗例 2	實驗例 3
光澤 60 度 <sup>1</sup> (外觀)	85	95	100
鉛筆硬度 <sup>2</sup>	B	5B	F
防化學腐蝕性 <sup>3</sup> ：			
IPA	> 50	> 50	> 50
MEK	17	45	> 50
耐紫外線性能 872 小時 <sup>4</sup> ：			
德爾他 E	1.3	1.4	1.2
光澤保存率(60 度)	90%	93%	95%
薄膜厚度(密耳) <sup>5</sup>	1.48	2.12	2.52

<sup>1</sup> 依照 ASTM D 523-89

<sup>2</sup> 依照 ASTM D 3363-74

<sup>3</sup> 依照 ASTM D 4752-87

<sup>4</sup> 依照 ASTM D 4587

<sup>5</sup> 經由一電學物理儀器量測

依照ASTM D523-89量測，本發明之塗料組成物之光澤以最低約85為佳，但以最低約90較佳，另以最低約95更佳，尤以約100最佳。依照ASTM D3363-74量測，本發明之塗料組成物之鉛筆硬度以最低約6B為佳，但以最低約B較佳



## 五、發明說明 (20)

，另以最低約HB更佳，尤以最低約F最佳。

再者，依照ASTM D4587量測，本發明之塗料組成物之德爾他E以低於約3.0為佳，但以低於約2.0較佳，尤以低於約1.5最佳。依照ASTM D4587量測，本發明之塗料組成物之光澤保存率以最低約85%為佳，但以最低約90%較佳，尤以最低約95%最佳。

比較例

## 比較例塗料組成物配製品C1

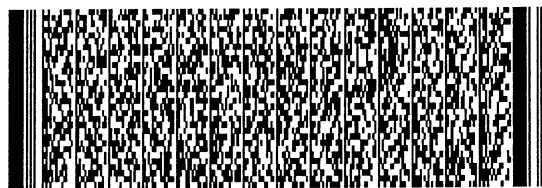
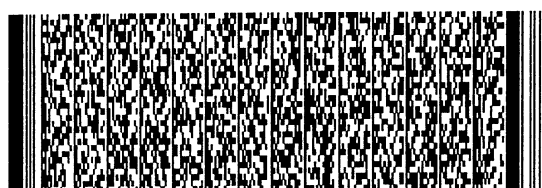
於一不銹鋼容器內，將108.13公克甲基苯基二甲氧基矽烷與234.77公克苯基三甲氧基矽烷摻和並混合均勻。將2.0公克親水性燬製矽石(瓦克 HDK N20)及120公克氧化鐵(邁爾斯 303T)加入該混合物內。之後將該混合物研磨至赫格曼值 > 7。

之後，將104.72公克甲基苯基二甲氧基矽烷與227.37公克苯基三甲氧基矽烷及108.9公克MICA 325摻和並將所得混合物加以混合至均勻。隨後添加2.0公克聚矽氧添加劑(ADDID 170)及27.0公克鈦酸四丁基酯(TYZOR TBT-杜邦)。

用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。

## 比較例塗料組成物配製品C2

於一不銹鋼容器內，將81.10公克甲基苯基二甲氧基矽烷與227.51公克苯基三甲氧基矽烷及34.28公克二甲基



## 五、發明說明 (21)

二甲氧基矽烷摻和並混合均勻。將2.0公克親水性煨製矽石(瓦克 HDK N20)及120公克氧化鐵(邁爾斯 303T)加入該混合物內。隨後將該混合物研磨至赫格曼值 $>7.0$ 。

隨後將78.62公克甲基苯基二甲氧基矽烷與220.65公克苯基三甲氧基矽烷、33.45公克二甲基二甲氧基矽烷及108.9公克MICA 325摻和。

隨後將所得混合物混合均勻。之後添加2.0公克聚矽氧添加劑(ADDID 170)及27.0公克鈦酸四丁基酯(TYZOR TBT-杜邦)。

用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。

比較例塗料組成物配製品C3

於一不銹鋼容器內，將342.90公克濃度50%之丙烯酸溶液(羅姆及哈斯 B44)與2.0公克親水性煨製矽石(瓦克 HDK N20)及120公克氧化鐵(邁爾斯 303T)摻和並混合均勻。隨後將該混合物研磨至赫格曼值 $>7.0$ 。

將602.10公克上述同樣濃度50%之丙烯酸溶液(羅姆及哈斯 B44)與108.9公克MICA 325摻和，隨後將該混合物混合均勻。添加2.0公克聚矽氧添加劑(ADDID 170)並繼續混合所得混合物15分鐘。

用一繞線棒將上述配製品塗敷在冷軋鋼板上成為一厚達1.1至2.5密耳之乾膜。於氣乾24小時之後實施物理試驗及量測其耐紫外線性能。



## 五、發明說明 (22)

比較例C1至C3之測試結果詳如表2所示：

表 2：比較例之物理試驗

試 驗	比較例 C1	比較例 C2	比較例 C3
光澤 60 度 <sup>1</sup> (外觀)	4	12	23
鉛筆硬度 <sup>2</sup>	> 2H	> 2H	> 2H
防化學腐蝕性 <sup>3</sup> ：			
IPA	20	16	17
MEK	7	7	4
耐紫外線性能 872 小時 <sup>4</sup> ：			
德爾他 E	1.5	0.4	3.0
光澤保存率(60 度)	75%	67%	56%
	極低初始光澤		
薄膜厚度(密耳) <sup>5</sup>	1	1	1

<sup>1</sup> 依照 ASTM D 523-89

<sup>2</sup> 依照 ASTM D 3363-74

<sup>3</sup> 依照 ASTM D 4752-87

<sup>4</sup> 依照 ASTM D 4587

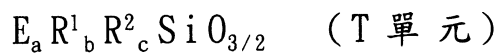
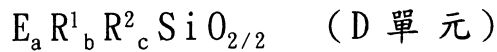
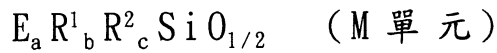
<sup>5</sup> 經由一電學物理儀器量測

雖然本發明之具體實例業經說明，代並非意謂該等具體實施例業已說明本發明之所有可能形式。本說明書內所用之語句僅係說明並非限制範圍，應了解的是，在不偏離本發明精神及範疇之情況下仍可作許多不同之變化。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物)

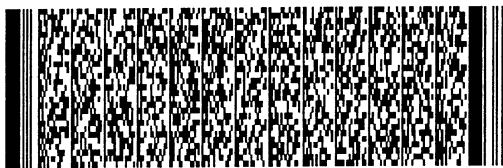
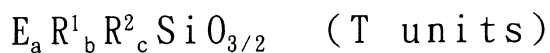
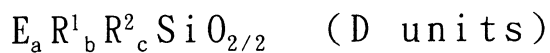
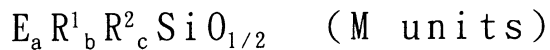
本發明與一環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂及一包括環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之環氧-官能有機聚矽氧烷塗料組成物有關。該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂含有具有下列化學通式之重複單元：



其中 若無氧原子與一矽-原子直接鍵結，E係一含有一個或更多個氧原子之環氧-官能 $C_{1-18}$  烴基；及  
 $R^1$  及 $R^2$  係各自獨立不相干之 $C_{1-20}$  烴，可隨意地點綴以雜原子連接基，

英文發明摘要 (發明之名稱：ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE POLYMER AND COATING COMPOSITION)

The present invention pertains to an epoxy-functional organopolysiloxane resin, and an epoxy-functional organopolysiloxane coating composition comprising the epoxy-functional organopolysiloxane resin. The epoxy-functional organopolysiloxane resin which contains repeating units having the formulae:



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物)

a 係 0、1 或 2 之整數，尤以 0 或 1 更佳；

b 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；

c 係 0、1、2 或 3 之整數，尤以 0、1 或 2 更佳；及

在 M 單元中， $a+b+c=3$ ，

在 D 單元中， $a+b+c=2$ ，

在 T 單元中， $a+b+c=1$ ，

但該分子平均含有至少兩個 E 基。該環氧-官能有機聚矽氧烷塗料組成物包括本發明之環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂及一硬化劑。最好，該硬化劑係一胺硬化劑。該環氧-官能有機聚矽氧烷塗料組成物可隨意地包含顏料、流體添加劑及一催化劑。該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂最好係由一聚矽氧樹脂與一每個分子具有至少一個環氧基之矽烷反

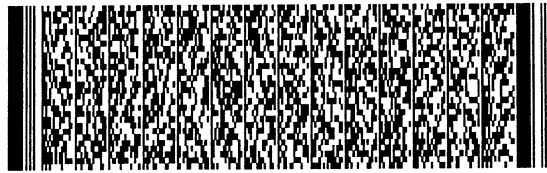
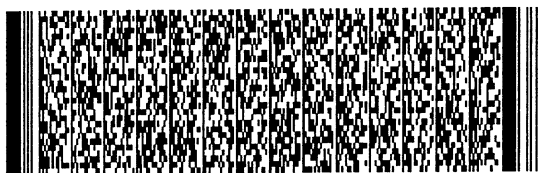
英文發明摘要 (發明之名稱：ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE POLYMER AND COATING COMPOSITION)

$\text{SiO}_{4/2}$  (Q units)

wherein E is an epoxy-functional  $\text{C}_{1-18}$  hydrocarbon group containing one or more oxygen atoms, provided that no oxygen atom is directly bonded to a Si-atom; and

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are independently a  $\text{C}_{1-20}$  hydrocarbon, optionally interspersed with a heteroatom linking group,

a is an integer of 0, 1, or 2, preferably 0 or 1;



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物)

應而製得。經由樹脂E基內環氧基之交聯作用該塗料組成物得以硬化而形成一耐惡劣氣候及耐腐蝕性之塗料。樹脂內之聚矽氧烷半份單元可使固化之塗料具有防紫外線及防熱之性能。

英文發明摘要 (發明之名稱：ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE POLYMER AND COATING COMPOSITION)

b is an integer of 0, 1, 2 or 3, preferably 0, 1 or 2;

c is an integer of 0, 1, 2 or 3, preferably 0, 1 or 2; and

in M units,  $a+b+c=3$ ,

in D units,  $a+b+c=2$ ,

in T units,  $a+b+c=1$ ,

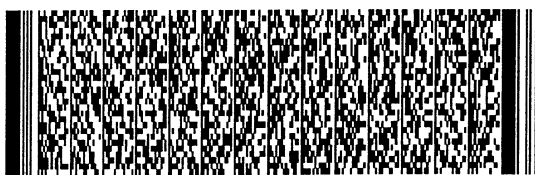
with the proviso that the molecule, on average, contain at least two E components. The epoxy-functional organopolysiloxane coating composition



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE POLYMER AND COATING COMPOSITION)

comprises the epoxy-functional organopolysiloxane resin of the present invention and a hardener. Preferably, the hardener is an amine hardener. The epoxy-functional organopolysiloxane coating composition may optionally include pigments, a flow additive and a catalyst. The epoxy-functional organopolysiloxane resin is preferably prepared by reacting a silicone resin with a silane having at least one epoxy group per molecule. The coating composition cures through the crosslinking of the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE POLYMER AND COATING COMPOSITION)

epoxy groups in the E group of the resin to provide a coating which is weather and corrosion resistant. The polysiloxane moieties in the resin render the cured coating resistant to U.V. light and heat.



21

I282350  
修正  
16年4月12日  
補充

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 89112320

※申請日期： 89.6.22

※IPC 分類： C09D 183/06, C08G 77/14

## 一、發明名稱：(中文/英文)

加成-可交聯環氧-官能有機聚矽氧烷聚合物及塗料組成物 /  
ADDITION-CROSSLINKABLE EPOXY-FUNCTIONAL ORGANOPOLYSILOXANE  
POLYMER AND COATING COMPOSITION

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商瓦克化學公司 / Wacker Chemie AG

代表人：(中文/英文)

1. 卡爾-漢斯 林伯克 / RIMBÖCK, KARL-HEINZ
2. 安吉利卡 布辛斯基 / DR. ANGELIKA BUDCZINSKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國慕尼黑市 81737 漢斯-西德爾廣場 4 號 / HANNS-SEIDEL-PLATZ  
4, D-81737 MUENCHEN, GERMANY

國籍：(中文/英文) 德國 / DE

## 三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

1. 傑謀斯·D·格倫 / James D. Greene

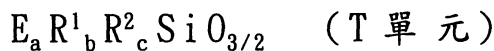
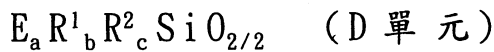
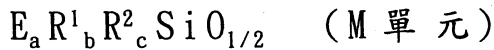
國籍：(中文/英文)

1. 美國

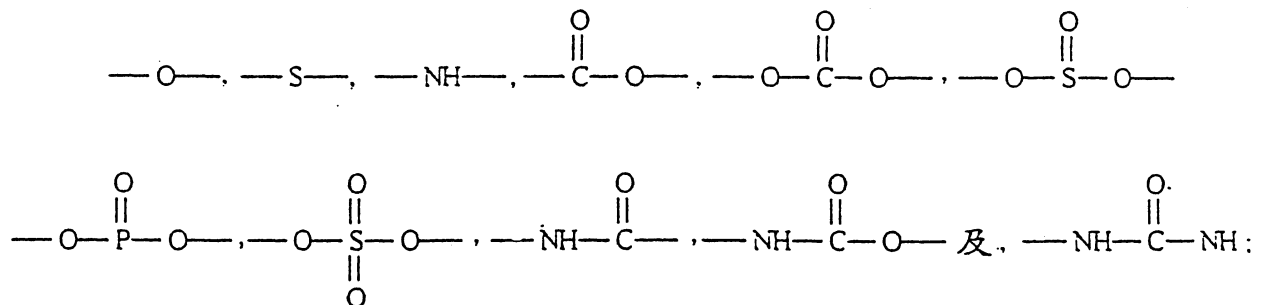
## 六、申請專利範圍

1. 一種環氧-官能有機聚矽氧烷塗料組合物，其中包括：  
一硬化劑；及

一環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂，其中含有具有下列化學通式之重複單元：



其中 若無氧原子與一矽-原子直接鍵結，E係一含有一個或更多個氧原子之環氧-官能 $C_{1-18}$  烴基；及  
 $R^1$  及  $R^2$  係各自獨立不相干之 $C_{1-20}$  烴，可點綴以雜原子連接基(但不限於)：



a 係 0、1 或 2 之整數，

b 係 0、1、2 或 3 之整數，

c 係 0、1、2 或 3 之整數，及

在 M 單元中， $a+b+c=3$ ，



## 六、申請專利範圍

在D單元中， $a+b+c=2$ ，

在T單元中， $a+b+c=1$ ，

其中 M單元佔有低於15%莫耳比；

D單元佔有低於15%莫耳比；

Q單元佔有低於10%莫耳比；及

T單元佔有45至80%莫耳比

(以莫耳總數為基準)，

該分子平均含有兩個E成分，

E之烴基包括 $-C_{3-12}$ 烴基，

該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂係由一聚矽氧樹脂與每個分子具有一環氧基之矽烷反應而製得。

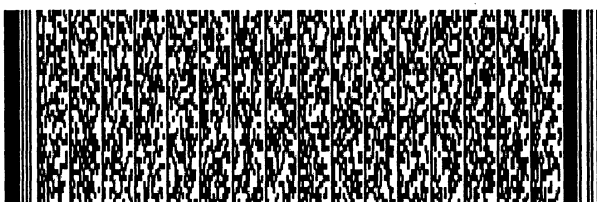
2. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中該硬化劑係一胺硬化劑。

3. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之烷氧基含量低於20%重量比(以環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之總重量為基準)。

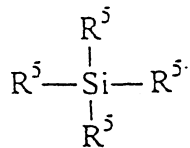
4. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中該環氧-官能有機聚矽氧烷樹脂之烷氧基當量為200至600。

5. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中更包括一丙烯酸樹脂。

6. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中該矽烷係由下列化學通式代表之：

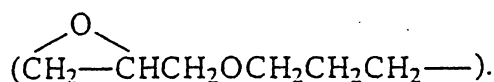


## 六、申請專利範圍



其中 $R^5$ 係下列諸基中之一個基或若干基之組合體，烷基( $C_{1-12}$ )、芳基( $C_{6-9}$ )、乙烯基、乙二醇、烷氧基( $C_{1-12}$ )及一具有化學通式 $R^6-E^1$ 之環氧-官能 $C_{1-18}$ 烴基，其中 $E^1$ 包括一環氧基及 $R^6$ 包括一 $C_{1-18}$ 烴基，該烴基點綴以一個雜原子連接基，但一個 $R^5$ 基包括 $R^6-E^1$ 。

7. 如申請專利範圍第6項之塗料組成物，其中 $R^6-E^1$ 係氧丙環氧基丙基



8. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中更包括一流體添加物。

