

# 公告本

申請日期	91.5.21
案號	91110633
類別	C09D 5/03, 133/14

(以上各欄由本局填註)

568942

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	熱固性粉末塗層組成物
	英 文	Composition for Thermosetting Power Coating
二、發明人	姓 名	1.魯克莫恩斯(Luc MOENS) 2.馬克范慕爾德(Marc VAN MUYLDER) 3.尼爾克奴普斯(Nele KNOOPS) 4.丹尼爾馬騰斯(Daniel MAETENS)
	國 籍	1-4 皆屬比利時
	住、居所	1.比利時聖吉尼西斯羅德 B-1640 艾傑斯伯吉爾蘭 30 號 2.比利時吉拉德斯伯根 B-9500 奧斯特萊德蘭 51 號 3.比利時赫里特 B-3020 布羅克路 12 號 4.比利時布魯塞爾 B-1070 瑞內寇姆海爾 108 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	優稀美聯合化學公司(UCB SA)
	國 籍	比利時
	住、居所 (事務所)	比利時布魯塞爾 B-1070 艾利狄拉瑞屈喬 60 號
	代 表 人 姓 名	艾倫諾瑞斯(Allen NORRIS)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

歐洲國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.05.22 01112485.6

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

## 五、發明說明（1）

本發明係關於熱固性粉末塗層組成物，其製備和用途以及用此組成物所塗覆之物件。更特別，本發明係關於包含含有兩種縮水甘油基基團之丙烯酸系共聚物 and 一種多元羧酸組份之摻合物的粉末塗層組成物。

廣泛使用熱固性粉末塗層組成物來製造耐久之保護塗層在各種材料上。熱固性粉末組成物組成物較含溶劑之塗層組成物具有某些顯著優點，因為經由蒸發溶劑系統所導致之環境和安全問題，含溶劑之塗層組成物本身係不受歡迎。此外，含溶劑之塗層組成物亦具有相當不良之利用百分比的缺點，即：關於某些型式之應用，僅 60% 或更低含溶劑之塗層組成物接觸被塗覆之基體。

將於製造粉末塗層時所使用之塑膠材料廣義分類為熱固性或熱塑性。在應用熱塑性粉末塗層時，將熱施加至基體上之塗層上來熔化粉末塗層的粒子，藉此容許粒子流動在一起而形成平滑塗層。

當與自熱塑性組成物所導出之塗層比較時，熱固性塗層通常較具韌性、較耐溶劑和清潔劑，具有對於金屬基體較佳之黏附，且當暴露於昇高溫度下時不會軟化。然而，熱固性塗層之固化在獲得塗層時造成問題，除去上述所需要之特性以外，其具有良好光滑度和撓性。在形成光滑塗層前，於施加熱時，自熱固性粉末組成物所製成之塗層可能固化或定形，產生極具韌性之塗料稱為"橘皮"表面。此種塗層表面或塗料缺少一般自熱塑性組成物所獲得之塗層的光澤和亮光。

## 五、發明說明 ( 2 )

爲了符合商業上目的，自熱固性塗層組成物所衍生之塗層應顯示或具有良好沖擊強度、硬度、光滑度和耐溶劑性。舉例而言，關於經使用以塗覆片鋼(線圈)鋼之粉末塗覆組合物，良好撓性甚爲重要，預定將片鋼形成或成形爲於製造各種家庭用具和汽車時所使用之物件，其中將片鋼以各種角度彎曲。此外，在其製造和包裝後，使粉末塗層組合物依然呈自由流動，細分狀態歷適當時間甚爲重要。

使用靜電或摩擦充電噴槍，流化床技術或其他方式將粉末塗料以粉末施加至基體上時，適合流出在基體上而熱固化粉末。

廣泛使用以羧基或羥基爲主之粉末塗層包含有：具有 45 與 80°C 間之玻璃轉移溫度之非晶型聚酯，及具有可與羧基或羧基反應之基團的固化劑。此外，關於某些應用，需要優異之耐氣候性，含有羥基、羧基或縮水甘油基官能基之丙烯酸系共聚物，連同具有可與丙烯酸系共聚物官能基團反應之基團的固化劑一起具有特別重要性。

歐洲專利案 A-0038635 號中揭示：粉末塗層之樹脂組成物，基本上包含：60 至 97 重量%之聚酯樹脂及 40 至 3 重量%之含有縮甘油基之丙烯酸系聚合物，該含有縮水甘基之丙烯酸系聚合物具有 300 至 5000 之數量平均分子量及 130 及 2000 之環氧當量。

因爲粉末塗層含有單一丙烯酸系共聚物，爲了塗層具有良好儲存穩定性(例如，良好防黏劑)，需要具有高軟化點之共聚物。因此，爲了將塗層中之黏合劑系統充分熔化，

### 五、發明說明 ( 3 )

塗層的背材中必須 160°C 或更高之高溫。因此，此等塗層不容許低固化，例如目前採用於溶劑型丙烯酸系-三聚氰胺塗層之背材中者，且作為背材期間另外未顯示充分流動性，而最後結果產生具有低劣光滑度和外觀之塗膜，甚至發生在較高之固化溫度下。

日本專利案 52077137 號中，揭示：粉末塗層之樹脂組成物，其中包含 100 重量份之丙烯酸系聚合物混合物及 3 至 55 重量份之特殊脂族二元酸，該丙烯酸系共聚物混合物包括：

- (A) 具有 0-60°C 之二級轉移溫度及 1000 至 5000 數量平均分子量之 30-70 重量%的共聚物其主要係由 10 至 50 重量%(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及 30 至 85 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯所組成，及
- (B) 具有 30-100°C 之二級轉移溫度及 10000-70000 數量平均分子量之 70-30 重量%的共聚物，其主要係由 3 至 25 重量%(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，30 至 87 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯及 10 至 30 重量%之不飽和或環上取代之苯乙烯所組成。

歐洲專利案 A-0544206 號係關於熱固性粉末塗層組成物，其包括：(a)具有 250-1000g/eq 之環氧當量及 90-160°C 軟化點之高軟點之丙烯酸系共聚物，(b)具有 200-600g/eq 之環氧當量及 30-70°C 軟化點之低軟化點之丙烯酸系共聚物，及(c)一種多元羧酸。具有高軟化點之丙烯酸系共聚物(a)的玻璃轉移溫度約為 70-120°C，而數量平均分子量

#### 五、發明說明 ( 4 )

為 2500 至低於 10000。具有低軟化點之丙烯酸系共聚物 (b) 之玻璃轉移溫度約為 -30 至 40°C 之範圍內，而數量平均分子量是 500-2000。

美國專利案 4,988,767 號中，揭示熱固性粉末塗層組成物，其包括下列各化合物之共可反應之粒子混合物：具有 -20°C 至 30°C 範圍內之玻璃轉移溫度之含酸基之丙烯酸系聚合物，具有 40°C 至 100°C 範圍內之玻璃轉移溫度之含酸基之丙烯酸系聚合物及其固化劑。具有高和低玻璃轉移溫度之含酸基之兩種丙烯酸系聚合物宜具有大約 1500 至 15000 之數量平均分子量。

上述三種文獻之每一者中揭示：混合使用具有不同玻璃轉移溫度及 / 或數量平均分子量之丙烯酸系共聚物。然而，關於最先兩種文獻，具有最高玻璃轉移溫度之樹脂證明具有最高之數量平均分子量，而具有最低玻璃轉移溫度之樹脂其特徵為：最低之數量平均分子量。關於第三種文件，具有低玻璃轉移溫度之樹脂以及具有高玻璃轉移溫度之樹脂兩者位於相同範圍的數量平均分子量。

在上述三種文獻之每一者中，宣稱具有良好粉末穩定性，良好外觀和撓性之粉末組成物。不過，如自比較性實例顯現：在 120°C 至 200°C 間之溫度下，固化 5 至 30 分鐘後，獲得不充分儲存穩定性以及低機械性質 (根據 ASTM (美國材料試驗學會) G2794，直接和反向沖擊)。除此以外，在此等低固化溫度下，預期產生具有橘皮外樣之塗料膜。

事實上，在日本專利案 52077137 號及歐洲專利案

## 五、發明說明 ( 5 )

A0544206 號中，粉末係自高玻璃轉移溫度，高數量平均分子量樹脂所衍生。於施加和固化時，此粉末會產生嚴重橘皮狀皺紋。爲了補救此現象，兩專利案中，將具有低數量平均分子量之外部塑化之丙烯酸系共聚物加至調配物中。然而，一旦使用高數量之低玻璃轉移溫度，低數量平均分子量樹脂，僅可見到對於流動之影響，對於儲存穩定性及粉末處理，其具有極大之負面影響。因此，低玻璃轉移溫度，低數量平均分子量樹脂對於粉末儲存穩定性和處理之負面影響較其對於流動之正面影響大爲顯著。

當使用高玻璃轉移溫度，低數量平均分子量樹脂在粉末塗層中作爲黏合劑時，於施加時可見到一些橘皮皺紋產生。如本發明中(甚至以少量)添加低玻璃轉移溫度，高數量平均分子量樹脂不僅可大爲改良流動而且改良塗料撓性，而對於粉末儲存穩定性和處理幾乎沒有影響。

總結，可見：目前各種粉末狀熱固性組成物(其係自含有縮水甘油基團之丙烯酸系共聚物 and 一種多元酸交聯劑所衍生)留有改良之餘地。因此仍有須要使此等粉末狀熱固性組成物在固化後，產生具有良好沖擊強度之光滑成品塗層。此外，產生此等塗料之粉末，在合理期間之儲存後應維持呈自由流動，細分之狀態。

因此，本發明的一個目的在提供適合於低溫固化性之熱固性粉末塗層組成物，即：產生具有傑出薄膜性質(例如通常在大約 120°C 至 200°C 焙烘歷通常大約 5 至 30 分鐘之固化時間後具有光澤和光滑度以及充分撓性)之塗膜之粉

## 五、發明說明 ( 6 )

末塗層組成物。

本發明之一個另外目的在提供在其製造和包裝後，在合理時間內維持呈自由流動之細分狀態之粉末塗層組合物。

出人意料以外，現已發現：上述問題可經由將含有縮水甘油基兩種丙烯酸系共聚物的摻合物摻合入熱固性粉末塗層組成物中予以解決，其中丙烯酸系共聚物之一具有高玻璃轉移溫度及低數量平均分子量而另一丙烯酸系共聚物具有低玻璃轉移溫度及高數量平均分子量。

因此，本發明係關於熱固性粉末塗層組成物，其包含：兩種含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物與一種多元羧酸成分的可共反應之摻合物，其特徵為：含有 60 至 95 重量份的具有  $+45^{\circ}\text{C}$  至  $+100^{\circ}\text{C}$  (DSC $20^{\circ}/\text{分}$ ) 範圍之玻璃轉移溫度，及 2500 至 5000 (GPC/均相分散聚苯乙烯標準) 範圍內之數量平均分子量之含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (a)，及 5 至 40 重量份 (宜係 5 至 25 重量份) 的具有  $-50^{\circ}$  至  $+30^{\circ}\text{C}$  (DSC $20^{\circ}/\text{分}$ ) 範圍之玻璃轉移溫度及 5000 至 20000 (GPC/均相分散聚苯乙烯標準) 之含縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (b)。關於共聚物 (a) 與 (b) 所示之重量份係相對於 (a) 和 (b) 之總重量。

如果無其他說明，爲了此說明書之目的，數量皆以「重量份」表示。而且，術語(甲基)丙烯酸酯係述及丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯混合物。

丙烯酸系共聚物 (a) 宜顯示  $+45^{\circ}$  至  $+85^{\circ}\text{C}$  範圍內之玻璃轉移溫度。丙烯酸系共聚物 (b) 宜顯示低於正  $30^{\circ}\text{C}$ ，例如  $-40^{\circ}\text{C}$

## 五、發明說明 ( 7 )

至 +25°C 範圍內之玻璃轉移溫度。

本發明中，丙烯酸系共聚物(a)與(b)中所使用之含環氧基之單體可以相對於共聚物的單體總數，以 5 至 99 莫耳範圍之莫耳百分比而使用，舉例而言，宜選自下列：丙烯酸縮水甘油酯油、甲基丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸甲基縮水甘油酯，丙烯酸甲基縮水甘油酯，(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基環己基甲酯、1,2-乙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯，1,6-己二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,3-(2-乙基-2-丁基)丙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯及丙烯酸系縮水甘油醚。此等化合物可單獨使用或兩或數種聯合而使用。

可與上述使用於丙烯酸系共聚物(a)與(b)中之含環氧基單體共聚合之其他單體可使用相對於共聚物的單體總數之 1 至 95 範圍之莫耳百分比，且宜選自下列：(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三·丁酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸硬脂基酯，(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正·己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸壬酯，(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯及單(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯，甲基丙烯酸、馬來酸，馬來酞和衣康酸等之酯類，(甲基)丙烯酸二

## 五、發明說明 ( 8 )

甲胺基乙酯及(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯。

與含環氧之單體可共聚之其他單體，亦包括例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苄烯、乙烯基甲苯、(甲基)丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、羥甲基(甲基)丙烯醯胺、氯乙烯、乙烯、丙烯、 $C_{4-20}$  烯烴和  $\alpha$ -烯烴。

適當地，含有環氧基之單體系比如此數量而使用，以便所產生之丙烯酸系共聚物(a)具有 200 至 800g/eq 之環氧當量，而所產生之丙烯系共聚物(b)具有 200 至 1000g/eq 之環氧當量。環氧當量係以每當量的環氧基丙烯酸系共聚物之重量(g)表示之，即：以每當量之克數(g/eq)表示之。

適當地，多元羧酸成分係以如此數量而使用，以便具有高玻璃轉移溫度之丙烯酸系共聚物(a)及具有低玻璃轉移溫度之丙烯酸系共聚物(b)的總環氧基：多元羧酸組份的酸基之當量比率係 0.5 至 2，而宜是 0.8 至 1.2。

每種含縮水甘油基之丙烯酸系共聚物可經由習知技術在有機溶劑中本體聚合、乳化聚合或溶液聚合予以製備。溶劑的性質甚少具有重要性，其條件為：溶劑是鈍性且它可快速溶解單體和經合成之共聚物。通常溶劑包括甲苯、乙酸乙酯，二甲苯等。單體係在自由基聚合引發劑(過氧化苯(甲)醯、過氧化二丁基、偶氮二異丁腈等)之存在下予以有利共聚合，引發劑之數量代表單體的 0.1 至 4 重量%。爲了實現良好控制分子量及其分佈，在反應之過程中亦可添加鏈轉移劑，宜係硫醇型，例如正·十二烷基硫醇、第三·十二烷基硫醇、異辛基硫醇或係碳鹵化物型，例如四溴

## 五、發明說明 (9)

化碳、一溴三氯甲烷等。如果存在，該鏈轉移劑係使用 0.1 至 10 重量%(宜在 2 至 5 重量%間)的共聚合時所使用之單體數量。

通常使用配置攪拌器、冷凝器、惰性氣體(例如 N<sub>2</sub>)入口和出口及計量泵進料系統之圓柱形夾層反應器來製備含有縮水甘油基基團之丙烯酸系共聚物。聚合係在習用之條件下進行。因此，當將聚合在溶液中進行時，舉例而言將一種有機溶劑引入反應器中並在惰性氣體大氣(氮、二氧化碳等)下加熱至回流溫度並將所需要之單體，自由基聚合引發劑和鏈轉移劑之均相混合物於數小時內逐漸加至溶劑中。然後將反應混合物維持在所指示之溫度下歷數小時，同時攪拌，然後將大部份的溶劑蒸餾出。隨後將所獲得之共聚物在真空中移除其餘的溶劑。

本發明的另外具體實施例是根據如上所述之步驟之一首先製備低玻璃轉移溫度、高數量平均分子量丙烯酸系共聚物。然後將如此獲得之丙烯酸系共聚物不含殘餘溶劑或含並使用於更進一步階段中作為聚合烯釋劑，用以合成高玻璃轉移溫度，低數量平均分子量之丙烯酸系共聚物。

關於首先使低玻璃轉移溫度，高數量平均分子量丙烯酸系共聚物完全不含殘餘溶劑之情況，高玻璃轉移溫度，低數量平均分子量共聚物，丙烯酸系共聚物摻合物因此，係由基本上無揮發性成分存在下之聚合方法予以製備。或者，使用習用之圓柱形夾層反應器或經由擠壓例如經由 Betol BTS40 可將兩種丙烯酸系共聚物摻合成為熔化物。

## 五、發明說明（10）

爲了加工性能之故，最好經由聚合高玻璃轉移溫度共聚物在低玻璃轉移溫度共聚物中而產生共聚物摻合物。

本發明組成物中所使用之多元羧酸成分是適合與經包含在高玻璃轉移溫度的丙烯酸系共聚物(a)和低玻璃轉移溫度的丙烯酸系共聚物(b)中之環氧產生反應之固化劑成分。

多元羧酸成分含有至少兩個羥基或其酸酐，且經由下列各酸而例示之：脂族二元酸例如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、廿烷二酸、1,10-十二烷二酸、廿二烷二酸和廿四烷二酸；芳族多元羧酸例如酞酸酐、間苯二酸、苯偏三酸及酯環族二元酸例如1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸，六氫化酞酸和四氫化酞酸。

除去上述之多元酸以下，亦可使用具有羧基之聚酯樹脂，此等羧基官能化之聚酯系自至少一種含有至少兩個羧基或其酸酐之化合物與至少一種多元醇酯化所衍生。

含有羧基之聚酯的酸成分可爲一種有機二羧酸，例如對苯二甲酸，富馬酸、馬來酸、間苯二酸、酞酸、己二酸、琥珀酸、1,2-環己烷二羧酸，1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸及1,10-十二烷二酸，戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等，單獨或摻合。可將此等酸以自由酸的形式使用，或如適當，以酸酐之形式或亦以與低碳脂族醇形成之酯的形式而使用。

含有羧基基團之聚酯的醇組份可能是一種有機二羥基化

## 五、發明說明 ( 11 )

合物，其宜選自脂族二醇例如，新戊二醇、乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇之羥基特戊酸酯、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二醇-2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷，丙二醇，氫化之雙酚 A,2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇,2-甲基-1,3-丙二醇等，單獨或摻合。

若需要，聚酯的支化可經由摻合多元醇或多元酸或相對應之酸酐而獲得；例如三羥甲基丙烷、二-(三羧甲基丙烷)、異戊四醇、苯偏三酸酐，苯均四酸酐等。

根據本發明，所使用之含有羧基之聚酯，宜具有 20 至 150mg KOH/g 之酸值，不超過 15mg KOH/g 之羥基值，750 至 8000 的數量平均分子量(GPC 均相分散聚苯乙烯標準)，-20°C 之玻璃轉移溫度(DSC20°/分鐘)或更大，及視需要，+50°C 或更大之熔化溫度(DSC)。

含有羧基之聚酯可以一或數個步驟經由直接酯化或經由酯基轉移作用用以合成聚酯之習用方法予以製備。

多元羧酸組份合成通常係在配置攪拌器、惰性氣體(例如 N<sub>2</sub>)入口和出口、熱電偶、絕熱柱、冷凝器、水分離器和真空連接管之反應器中進行。酯化條件宜是習用之條件，換言之，可使用習用之酯化觸媒例如，氧化二丁基錫或三辛酸正、丁基錫，其數量是反應物的 0.1 至 0.5 重量%及視需要，可添加抗氧化劑，例如亞磷酸三丁酯其數量是反應物的 0.01 至 0.5 重量%。

因此本發明的熱固性粉末組成物包括一種黏合劑組成物，其係由下列三項所組成：

## 五、發明說明 ( 12 )

a)具有高玻璃轉移溫度及低數量平均分子量之含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物；

b)具有低玻璃轉移溫度及高數量平均分子量之含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物；及

c)一種多元羧酸及/或羧基官能化之聚酯，宜以如此數量而使用以致環氧：酸基的當量比率是 0.5 至 2，而宜 0.8 至 1.2。

在此黏合劑組成物中，當使用羧基官能化聚酯作為固化劑時，成分(a)和(b)，兩者係以相對於(a)與(b)之總重量，60-95 重量%的(a)及 5-40 重量份(宜是 5 至 25 重量份)的(b)之數量存在。

當使用多元羧酸在黏合劑組成物中作為固化劑時，成分(a)和(b)兩者以相對於(a)與(b)之總重量，60-80 重量份的(a)及 20-40 重量份(宜是 20-25 重量份)的(b)之數量存在。

除去上述之基本成分以外，本發明範圍內之組成物亦可包括流量控制劑，例如 Resiflow PV5(Worlee)，Modaflow(孟山都公司)，Acronal 4F(BASF)等，及除氣劑，例如苯偶姻(BASF)等。對於調配聚酯，紫外光吸收劑例如來自 Ciba Geigy 公司之 Tinuvin144(Ciba Geigy)所代表之受阻胺光穩定劑有用。

可製造著色之系統以及透明漆兩者。可利用各種染料和顏料在本發明的組成物中，有用之顏料和染料的實例是；各種金屬之氫氧化物例如二氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅等；金屬氫氧化物、金屬粉末、硫化物、硫酸鹽、碳酸鹽、矽

## 五、發明說明 ( 13 )

酸鹽，例如矽酸銨、碳黑、滑石、瓷土、重晶石、鐵藍、鉛藍、有機紅、有機紫醬色等。

可將根據本發明組成物的各成分經由在混合器或摻合器(例如，桶式混合器)中乾摻合而混合。然後可將預混物在範圍 65°至 95°C 之溫度下，在單螺桿擠出機中均化例如 Buss-Ko-Kneter 或雙螺桿擠出機例如 PRISM 或 A.P.V。當將擠出物冷卻時，將它研磨成爲具有自 10 至 150  $\mu$  m 範圍之粒子大小之粉末。

可將粉末組成物經由使用粉末槍，沉積在基體上例如靜電 CORONA 槍或 TRIBO 槍，在另一方面，可使用眾所周知之粉末沉積的方法例如流化床技術，在沉積後，將粉末在 120°至 200°C 間之溫度加熱 5 至 30 分鐘之時間範圍，致使粒子流動並融合在一起而形成光滑、均勻、連續，無坑洞之塗層在基體表面上。

因此，本發明的組成物有優良低溫固化性及良好儲存穩定性，能產生具有良好外觀、撓性和耐溶劑性之塗層。

爲了更佳了解本發明，提出下列實例但並非限制本發明爲此(Mn 係數量平均分子量，Tg 是玻璃轉移溫度)。

實例 1：製備含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物摻合物。

a) 製備含有低玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物

將 278.65 份的乙酸正丁酯置入配置攪拌器、水冷卻之冷凝器、氮氣之入口及附著至調溫器上之熱探針之 5 升夾層燒瓶中。

然後將燒瓶內含物加熱並繼續攪拌，同時將氮氣沖洗通

## 五、發明說明 ( 14 )

過溶劑。在 92°C 之溫度下，在 215 分鐘期間，使用一具蠕動泵將 69.66 份之乙酸正丁酯與 0.071 份之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)之混合物進料至燒瓶中。在此項起動後 5 分鐘，起動另外之泵，在 180 分鐘期間進料 30.48 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯，7.22 份之丙烯酸丁酯，71.15 份之甲基丙烯酸丁酯及 0.039 份之正十二烷基硫酯。在起動合成後 315 分鐘，獲得具有下列特性之丙烯酸系共聚物：

$$M_n=9120$$

$$T_g(DSC)=12^\circ C$$

$$\text{環氧當量}=508\text{g/eq}$$

b) 製備含有高玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物，在經使用作為聚合稀釋劑之低玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物中。

然後將如上所獲得之 457.27 份的丙烯酸系共聚物溶液置入配置有攪拌器、水冷卻之冷凝器、氮氣之入口及附著至調溫器上之熱探針之 5 升夾層燒瓶中，然後將燒瓶中內含物加熱並繼續攪拌，同時將氮氣沖洗通過溶劑。在 92°C 溫度下，在 215 分鐘期間，使用一具蠕動泵將 87.08 份之乙酸正丁酯與 5.51 份之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)之混合物進料至燒瓶中。在此項起動後 5 分鐘，起動另外泵，進料 121.9 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯、65.3 份之苯乙烯，209.21 份之甲基丙烯酸甲酯及 17.80 克之正十二烷基硫醇。該合成(開始至燒瓶用空)需要 315 分鐘。將燒瓶中內含物藉由在 160°C 下之旋轉蒸發器乾燒(160°C 係油浴溫度

## 五、發明說明 ( 15 )

的設定點)，在乾燥後，獲得有下列特性之丙烯酸系共聚物摻合物：

$$M_n = 4900$$

$$T_g(\text{DSC}) = 64^\circ\text{C}$$

$$\text{環氧當量} = 527\text{g/eq}$$

實例 2 至 10

製備含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物摻合物

採用實例 1 中所述之步驟，製備其他含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物摻合物(實例 2 至 10)。將此等摻合物連同實例 1 之摻合物記述於表 1 至 4 中，其中連續示出下列數據：

表 1 和 3：含有低玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物(EX1L 至 EX10L)。

A：起始置入反應器中的乙酸正·丁酯之份數

B：含有自由基引發劑之乙酸正·丁酯之份數

C：自由基引發劑(2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈))之份數

D：可聚合之單體和轉移劑之混合物

表 2 和 4：製備於含有低玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物中之含有高玻璃轉移溫度縮水甘油基之丙烯酸系共聚物的摻合物(EX1B 至 EX10B)。

A：如表 1 和 3 中所製備之丙烯酸系共聚物溶液之份數

B：含有自由基引發劑之乙酸正丁酯之份數

C：自由基引發劑(2,2'-偶氮雙(2-甲基丁酯))之份數

D：可聚合之單體和轉移劑之混合物

## 五、發明說明 ( 16 )

表 1

	實例 1L	實例 2L	實例 3L	實例 4L	實例 5L
A	278.65	278.52	266.85	261.37	272.56
B	69.66	69.93	66.71	65.34	68.14
C	0.071	0.544	0.730	0.817	0.639
混合物 D					
GMA	30.48	30.46	40.86	45.74	71.55
BuA	7.22	58.24	78.12	87.47	42.16
BuMA	71.15	20.09	26.96	30.15	14.05
n-DDSH	0.039				
Tg(DSC) °C	12	-42	-38	-41	-52
Mn(GPC)	9120	15655	18355	19570	13650
EEW.g/eq	508	510	510	510	255

表 2

	實例 1B	實例 2B	實例 3B	實例 4B	實例 5B
A	457.27	457.48	480.22	490.88	469.09
基溶液	Ex.1L				
B	87.08	87.04	83.39	81.68	85.17
C	5.51	5.51	5.27	5.17	5.39
混合物 D					
GMA	121.9	121.9	116.7	114.3	238.5
苯乙烯	65.3	65.3	62.5	61.3	63.9
MMA	209.21	152.31	145.93	142.94	85.17

## 五、發明說明 ( 17 )

BuMA	38.90	95.74	91.73	89.85	38.33
IBOA					62.67
n-DDSH	17.80	14.80	14.18	13.89	14.48
Tg(DSC) °C	64	57	55	53	55
Mn(GPC)	4900	5220	5630	6870	5150
EEW.g/eq	527	527	526	525	263

表 3

	實例 6L	實例 7L	實例 8L	實例 9L	實例 10L
A	298.07	278.52	261.37	272.56	297.51
B	74.52	69.63	65.34	68.14	74.38
C	0.23	0.54	0.82	0.64	0.12
GMA	13.04	30.46	45.74	71.55	13.13
BuA	24.93	58.24	87.41	42.16	10.11
BuMA	8.59	20.09	30.45	14.05	0.12
n-DDSH					
Tg(DSC) °C	-46	-42	-41	-52	-2
Mn(GPC)	14100	15655	19570	13650	11000
EEW.g/eq	510	510	510	255	254

表 4

	實例 6B	實例 7B	實例 8B	實例 9B	實例 10B
A	419.4	457.5	490.9	469.1	395.4
B	93.15	87.04	81.68	85.17	92.97

## 五、發明說明 ( 18 )

C	5.89	5.51	5.17	5.39	5.88
混合物 D					
GMA	130.41	121.85	114.35	238.49	262.64
苯乙烯	69.86	65.28	61.26	63.88	43.25
MMA	163.01	152.31	142.94	85.17	95.30
BuMA	102.46	95.74	89.85	38.33	
iBOA					
n-DDSH	15.86	14.80	13.89	14.48	41.86
Tg(DSC) °C	60	57	53	55	46
Mn(GPC)	4715	5220	6870	5150	2800
EEW.g/eq	529	527	525	263	277

各表中，使用下列縮寫：

GMA=甲基丙烯酸縮水甘油酯

BuA=丙烯酸正丁酯

BuMA=甲基丙烯酸丁酯

n-DDSH=正十二烷基硫醇

E.E.W=環氧當量

MMA=甲基丙烯酸甲酯

STYR=苯乙烯

IBOA=丙烯酸異冰片酯

或者，可將高玻璃轉移溫度，低平均分子量樹脂以分開合成予以製備，其後與表 1 和 3 的低玻璃轉移溫度，高平均分子量樹脂摻合。

## 五、發明說明 ( 19 )

不同高玻璃轉移溫度，低平均分子量丙烯酸系共聚物根據如下述之步驟予以製備。

將 A 份數的乙酸正丁酯置入配置攪拌器、水冷卻之冷凝器，氮氣之入口及附著至調溫器上之熱探針之 5 升夾層燒瓶中。

然後將燒瓶內含物加熱並繼續攪拌，同時將氮氣沖洗通過溶劑。在 92°C 之溫度下，在 215 分鐘期間，使用一具蠕動泵將 B 份的乙酸正丁酯與 C 份的 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁酯))之混合物進料至燒瓶中。在此項起動後 5 分鐘，起動另外泵在 180 分鐘期間餵供混合物 D(見下面)。該合成需要 315 分鐘(開始至燒瓶用空)。將燒瓶內含物藉在 160°C 下之旋轉蒸發器乾燥(160°C 係油浴溫度的設定點)。

經如此獲得之丙烯酸系共聚物記述於表 5 中，其中連續示出下列數據：

表 5：含有高玻璃轉移溫度縮水甘油基基團之丙烯酸系共聚物(EX1H 至 EX5H)(使用如上之相同縮寫)

A：起始置入燒瓶中之乙酸正丁酯之份數

B：含有自由基引發劑之乙酸正丁酯之份數

C：自由基引發劑(2,2'-偶氮雙(2-甲基丁酯))之份數

D：可聚合之單體和轉移劑之混合物。

表 5：以份數計之數量

	實例 1H	實例 2H	實例 2H	實例 4H	實例 5H
A	390.88	390.88	390.88	382.31	380.47
B	97.92	97.72	97.72	95.58	95.12

## 五、發明說明 ( 20 )

C	6.18	6.18	6.18	6.04	6.02
混合物 D					
GMA	136.81	136.81	136.81	133.8	268.71
STYR	73.29	73.29	73.29	71.88	45.18
MMA	278.5	234.78	234.78	202.05	97.50
BuMA	-	43.73	43.73	70.30	-
IBOA	-	-	-	-	64.20
n-DDSH	16.61	16.61	16.61	38.23	42.80
Tg(DSC) °C	68.3	65.0	65.0	58.0	48.0
MnbyGPC	4865	4700	4700	2700	2630
EEW.g/eq	531	531	531	555	277.4

實例 11：以 2 步驟程序製備無定形之聚酯

步驟 1：

將 420.3 份之新戊二醇連同 2.2 份之三辛酸正丁基錫觸媒置入配置有攪拌器、經連接至水冷卻之冷凝器上之蒸餾柱、氮氣之入口及附著至調溫器上之熱探針之習用 4 頸圓底燒瓶中。

乘攪拌時，在氮氣下，將燒瓶內含物加熱至大約 140°C 之溫度。於是添加 604.2 份的對苯二甲酸同時攪拌並將混合物逐漸加熱至 230°C 之溫度。蒸餾係自大約 190°C 開始，在蒸餾出大約 95% 的理論數量之水後，獲得透明預聚物，將混合物冷卻至 200°C。

經如此獲得之羥基官能化預聚物其特徵為 (AN=酸值

## 五、發明說明 ( 21 )

;OHN=羥基值):

AN=10mgKOH/g

OHN=51mgKOH/g

步驟 2:

將 117.8 份之間苯二酸加至 200°C 下靜置之第一步驟預聚物中。於是，將混合物逐漸加熱至 225°C。在 225°C 下歷 2 小時後，及當反應混合物呈透明時，添加 0.9 份之亞磷酸三丁酯，並逐漸施加 50mmHg 之真空。

在 25°C 在 50mmHg 下歷 3 小時後，獲得下列特性：

AN=37mgKOH/g

OHN=2mgKOH/g

ICI<sup>200°C</sup> = 5000mPa·s

Tg(DSC)(20°C /分鐘)=55°C

Mn=3750

實例 12：以 2 步驟程序製備非晶型聚酯

將 430.95 份之新戊二酯置入配置有攪拌器、經連接至水冷卻之冷凝器上之蒸餾柱、氮氣之入口及附著至調溫器上之溫度計之習用 4 頸圓底燒瓶中。

乘攪拌時，在氮氣下，將燒瓶內含物加熱至大約 140°C 之溫度，在此時，添加 632.55 份之對苯二甲酸和 1.25 份之三辛酸正丁基錫。將反應在 240°C 和大氣壓下持續直至蒸出約 95% 理論數量之水，並獲得具有下列特性之透明羥基官能化預聚物：

AN=11.7mgKOH/g

## 五、發明說明 ( 22 )

OHN=50.5mgKOH/g

ICI<sup>175°C</sup> (錐 / 板)=3000mPa·s

將 48.50 份之間苯二酸和 28.85 份之己二酸添加至於 200°C 下靜置之第一步驟預聚物中。於是，將混合物逐漸加熱至 230°C。在 230°C 下歷 2 小時後，及當反應混合物呈透明時，添加 1.0 份之亞磷酸三丁酯和 1.0 份之三辛酸正丁基錫，並逐漸施加 50mmHg 之真空。在 230°C 和 50mmHg 下歷 3 小時後，獲得下列特性：

AN=22mgKOH/g

OHN=2.5mgKOH/g

ICI<sup>200°C</sup> (錐 / 板)=6000mPa·s

將羧基官能化之聚酯冷卻至 180°C 並卸出樹脂。

實例 13-25：製備熱固性粉末塗層組成物及使用此等組成物之塗層

將如上文(表 2)所舉例說明之含有特別縮水甘油基之丙烯酸系共聚物摻合物(實例 1B 至實例 5B)連同實例 1B 至實例 4B(=調配物 A)或實例 5B(=調配物 B)十二烷二酸調配成爲白色粉末。

調配物 A		調配物 B	
Ex1B-Ex4B	563.9	Ex5B	478.5
十二烷二酸	123.8	十二烷二酸	209.2
Kronos2310	294.7	Kronos2310	294.7
ModaflowIII	11.8	ModaflowIII	11.8
苯偶姻	5.9	苯偶姻	5.9

## 五、發明說明 ( 23 )

將如上文(表 4)所舉例說明之含有特別縮水甘油基之丙烯酸系共聚物摻合物(實例 6B 至實例 10B)連同實例 6B 至實例 7B(調配物 E)(實例 11 的羥基官能聚酯，或連同實例 8B 之實例 12(調配物 C)之羧基官能聚酯，或連同實例 9B 至實例 10B 之實例 11(調配物 D)之羧基官能聚酯調配成爲白色粉末。

調配物 C		調配物 D		調配物 E	
丙烯酸系共聚物摻合物	577.0	Ex10B	85.2	丙烯酸系共聚物摻合物	531.6
Ex12	110.0	Ex11	605.5	Ex11	156.1
Kronos2310	294.7	Kornos2310	296.0	Kronos2310	296.0
ModaflowIII	11.8	ModaflowIII	9.9	ModaflowIII	9.9
苯偶姻	5.9	苯偶姻	3.5	苯偶姻	3.5

粉末係由在 85°C 之擠製溫度下，在 PRISM16mmL/D15/1 雙螺桿中將不同組份乾摻合並均化予以製成。然後將經均化之混合料冷卻及在 RETSCH ZM100(篩=0.5mm)中研磨。隨後，篩選粉末而獲得 10 至 100  $\mu$ m 間之粒子大小。

使用 GEMA-VolstaticPCG1 噴槍將如此獲得之粉末經由靜電沉積沉積在冷軋鋼上。在薄膜厚度達到 50 至 70  $\mu$ m 時，將鋼板轉移至一具空氣通風之烘箱中，在其中，固化在 200°C 溫度下進行歷 15 分鐘(關於調配物 B)及在 140°C 下歷 30 分鐘(關於調配物 A)。成品塗層的塗料特性示於表 6 中。在相同表中，示出：基於照舊所使用之高玻璃轉移

## 五、發明說明 ( 24 )

溫度，低數量平均分子量樹脂，因此 EX1H 至 EX4H 之調配物 A 之粉末的塗料特性。

此表 4 中：

第 1 列：代表所舉例說明之實例的識別

第 2 列：指示調配物的型式

第 3 列：指示調配物中所使用之含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物的型式

第 4 列：指示根據 ASTM D523 所測得之六十度光澤

第 5/6 列：指示根據 ASTM D2794 之反向沖擊強度 (RI) 和直接沖擊強度 (DI)。不使塗層紋裂之最高沖擊以 Kg·cm 記錄

第 7 列：抗 MEK 性。數字指示：所進行之來回摩擦的次數直至塗層損壞開始。

第 8 列：目視評估：g：光滑，有光澤的塗料並無任何缺

點例如凹坑、針洞

m：在 60°角，低於 90，具有光澤並具有橘皮皺紋狀外觀之趨勢

b：在 60°角，低於 80，具有光澤數值之橘皮狀皺紋外觀缺陷

第 9 列：儲存穩定性

將數量為 25 克之粉末置入 100 毫升容器中。將該容器以如此方式置入水浴中，以便將具 3/4 的高度浸沒。將水溫設定在 38°C，第 1 天開始試驗。

## 五、發明說明 ( 25 )

設定	T(°C)	讀數試驗
1 天	38	1 天
2 天	40	2 天
3 天	42	3 天
4 天	45	4 天

每天，根據下列分級，示出 5(良好)至 0(不佳)之行情。

5：優良：將粉末流化沒有問題

4：良好：將粉末流化，以輕微手移動

3：合格：以手移動將粉末流化，存在有少數小凝聚物

2：不佳：粉末流化具有很大問題，存在許多的凝聚物

0：極劣：粉末不能流化

在試驗期間的最後一天，行情對於粉末的共凝聚示出：

++：無凝聚物存在

十：少數小凝聚物存在，其可使用小壓力予以粉碎。

十一：較大之凝聚物存在，其可使用小壓力予以粉碎。

一：相當硬凝聚物

一一：硬凝聚物

一一一：形成大塊

表 6

粉末	調配物	丙烯酸系共聚物	光澤 60°	RI(kg. cm)	DI(kg. cm)	MEK 摩擦	目視 評估	儲存
Ex.13	A	Ex.1B	89	20	40	80	g	5,4,4,4+

## 五、發明說明 ( 26 )

Ex.14	A	Ex.2B	90	40	40	100	g	5,4,4,4+
Ex.15	A	Ex.3B	92	40	60	100	g	5,4,4,4+
Ex.16	A	Ex.4B	95	60	60	100	g	5,4,4,4+
Ex.17	B	Ex.5B	90	40	40	120	g	5,4,4,4+
Ex.18	E	Ex.6B	96	60	80	100	g	5,4,4,4+
Ex.19	E	Ex.7B	95	80	100	80	g	5,4,4,3+
Ex.20	C	Ex.8B	89	80	80	80	g	5,4,4,3+
Ex.21	D	Ex.9B	90	100	120	100	g	5,4,4,3+
Ex.22	D	Ex.10B	89	120	140	50	g	5,4,4,4++
Ex.23	A	Ex.1H	86	<20	<20	90	m	5,5,5,4+
Ex.24	A	Ex.2H	89	<20	<20	90	m	5,4,4,4+
Ex.25	A	Ex.4H	81	<20	<20	70	b	5,4,5,3+

在一方面，如自 EX1B 至 EX10B 與 EX14 至 EX44(係比較性實例)間之比較顯然顯現，當使用低玻璃轉移溫度，高平均分子量樹脂和高玻璃轉移溫度，低平均分子量樹脂的摻合物時，見到薄膜撓性(反向和直接沖擊)之顯然改良以及經固化塗料之改良外貌。當不使用本發明的特殊摻合物而僅使用如上述之高玻璃轉移溫度、低平均分子量樹脂時，見到具有減少 60°之光澤及具有顯著橘皮皺紋之塗料。而且，獲得低機械性質(關於反向和直接衝擊低於 20kg·cm)。

## 比較性實例

當使用不符合本發明中所主張之準則的丙烯酸系共聚物摻合物時，在固化基於本發明之特殊摻合物之粉末所獲得

## 五、發明說明 ( 27 )

之塗膜的外觀以及撓性之改良仍另外表達。因此，於施加時，自兩種含合縮水甘油基團之丙烯酸系共聚物的摻合物(但是基於高玻璃轉移溫度、高數量平均分子量丙烯酸系共聚物和低玻璃轉移溫度，低數量平均分子量丙烯酸系共聚物之混合物，例如歐洲專利案 A-0544206 中所主張者(Mitsui Toatsu 化學有限公司))所衍生之粉末塗層產生具有對比外觀和撓性之塗膜。經由比較性實例，兩種高玻璃轉移溫度，高平均分子量丙烯酸系共聚物(比較性實例 1 和 2)以及一種低玻璃轉移溫度，低平均分子量丙烯酸系共聚物(比較性實例 3)根據如下述之步驟予以製備。

將 X 份數的二甲苯進料至配置有攪拌器、溫度計，回流冷凝器和氮氣入口管之 4 頸燒瓶中。將燒瓶內含物加熱至其回流溫度。其後，於 5 小時內逐滴添加數量如表 7 中所示之各種單體及 N,N'-偶氮二異丁腈(引發劑)至燒瓶中。然後，將溶劑自反應混合物中移出。

表 7：以份數計之數量

	比較性實例 1	比較性實例 2	比較性實例 3
X：二甲苯(溶劑之基)	397.73	399.19	391.23
單體之混合物			
甲基異丙烯酸縮水甘油酯	178.89	149.60	322.56
苯乙烯	89.44	59.84	-
甲基丙烯酸異冰片酯	226.59	388.96	-

## 五、發明說明 ( 28 )

甲基丙烯酸甲脂	101.37	-	-
,丙烯酸丁酯	-	-	117.29
丙烯酸 2-乙基 己酯	-	-	146.62
正-十二烷基 硫醇	-	-	-
N,N'-偶氮二 異丁腈	5.96	2.39	22.29
份數總數	1000	1000	1000
MnbyGPC	6415	11315	1295
Tg(DSC)(°C)	60	45	-0.5
E.E.W.(g/eq)	473	568	258

然後將比較性實例 1,2 和 3 的丙烯酸系共聚物連同根據如比較性實例 4 和 5 中所舉例說明之調配物中之 1,12-十二烷二酸調配成爲白色粉末。

組份	比較性實例 4	比較性實例 5
比較性實例 1	499.7	-
比較性實例 2	-	468.9
比較性實例 3	88.4	156.3
十二烷二酸	201.3	164.2
Kronos2310	197.3	197.3
Resflow PV5	9.8	9.8
苯偶姻	3.5	3.5

然後以與 EX1B 至 EX10B 之相同方式，製造並施加粉

## 五、發明說明 ( 29 )

末。關於比較性實例 5，由於預混物之凝結而導致甚大之加工性能問題(擠壓)，不可能應用，在 140°C 下歷 30 分鐘固化後，比較性實例 4 之粉末如表 4 予評估。此項評估的結果示於表 6 中。

表 8

	比較性實例 4
在 60°時之光澤	86
反向沖擊 (kg·cm)	<20
直接沖擊 (kg·cm)	<20
MEK 摩擦	90
目視評估	m
儲存穩定性	2,2,0,0

如自表 6 與表 8 之比較可見：使用低玻璃轉移溫度高平均分子量和高玻璃轉移溫度，低平均分子量樹脂的摻合物對於總外觀(光澤、目視評估)，以及對於經固化之塗料的撓性具有顯著影響。

除此以外，自相同比較，顯然可見：所有此等性質僅當使用本發明的特殊摻合物時才獲得。不使用本發明中所主張之準則，而使用例如低玻璃轉移溫度、低平均分子量及高玻璃轉移溫度，高平均分子量丙烯酸系共聚物之摻合物，或高玻璃轉移溫度，低平均分子量丙烯酸系共聚物本身不僅使塗料的外觀退化而且降低其撓性。而且，獲得對於加工性能，或關於某些情況，對於儲存穩定性之負面影響。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 熱固性粉末塗層組成物 )

本發明係於具有優良低溫可固化性及良好儲存穩定性之熱固性粉末塗層組成物，能產生具有良好外觀-撓性和耐溶劑性之塗層。該粉末塗層組成物包括含有兩種不同縮水甘油基基團之丙烯酸系共聚物 and 一種多元羧酸固化劑的摻合物。

英文發明摘要（發明之名稱：**Composition for Thermosetting Power Coating** )

The present invention relates to a composition for thermosetting powder coating having excellent low temperature curability and good storage stability, being capable of giving a coating with good appearance, flexibility and solvent resistance. The powder coating composition comprises a blend of two different glycidyl group containing acrylic copolymers and a polycarboxylic acid curing agent.

## 六、申請專利範圍

第 91110633 號「熱固性粉末塗層組成物」專利案

(91 年 9 月修正)

### 六申請專利範圍

1. 一種熱固性粉末塗層組成物，其包括兩種含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物，與一種含有羧基之化合物的可共反應之摻合物，其中：

(a) 第一種含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (a)，具有 +45°C 至 +100°C 範圍之高玻璃轉移溫度及 2500 至 5000 範圍之數量平均分子量，

(b) 第二種含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (b) 具有 -50°C 至 +30°C 範圍之低玻璃轉移溫度及 5000 至 20000 範圍之數量平均分子量

(c) 含有羧基之化合物係選自下列所構成之族群：

1) 含有羧基之聚酯，丙烯酸系共聚物 (a) 係以基於 (a) 與 (b) 的總重量所計算之 60 至 95 重量份存在，而丙烯酸系共聚物 (b) 係以 5 至 40 重量份存在：

2) 一種多元羧酸，丙烯酸系共聚物 (a) 係以基於 (a) 與 (b) 的總重量所計算之 60 至 80 重量份存在，而丙烯酸系共聚物 (b) 係以 20 至 40 重量份存在。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (a) 具有 200 至 800g/eq 範圍之環氧當量，而含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (b) 具有 200 至 1000g/eq 範圍之環氧當量。

## 六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中丙烯酸系共聚物 (a) 與丙烯酸系共聚物 (b) 的總環氧基：含有羧基之化合物的酸基之當量比率是 0.5 至 2.0。 ~~宜是 0.8 至~~

4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中丙烯酸系共聚物 (a) 與丙烯酸系共聚物 (b) 的總環氧基：含有羧基之化合物的酸基之當量比率是 0.8 至 1.2。

5. 如申請專利範圍先前各項中任一項之組成物，其中丙烯酸系共聚物 (a) 和 (b) 包括：

1 至 95 莫耳百分比的選自下列之一或數種單體：( 甲基 ) 丙烯酸甲酯、( 甲基 ) 丙烯酸乙酯、( 甲基 ) 丙烯酸丙酯、( 甲基 ) 丙烯酸正丁酯、( 甲基 ) 丙烯酸異丁酯、( 甲基 ) 丙烯酸第三丁酯、( 甲基 ) 丙烯酸 2-乙基己酯、( 甲基 ) 丙烯酸硬脂酯、( 甲基 ) 丙烯酸十三烷酯、( 甲基 ) 丙烯酸環己酯、( 甲基 ) 丙烯酸正己酯、( 甲基 ) 丙烯酸苄酯、( 甲基 ) 丙烯酸苯酯、( 甲基 ) 丙烯酸異冰片酯、( 甲基 ) 丙烯酸壬基酯、( 甲基 ) 丙烯酸羥乙酯、( 甲基 ) 丙烯酸羥丙酯、( 甲基 ) 丙烯酸羥丁酯、單( 甲基 ) 丙烯酸 1,4-丁二醇酯、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酐、衣康酸之酯類、( 甲基 ) 丙烯酸二甲胺基乙酯、( 甲基 ) 丙烯酸 ) 二乙胺基乙酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、( 甲基 ) 丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、羥甲基( 甲基 ) 丙烯醯

## 六、申請專利範圍

胺、氯乙烯、乙烯、丙烯、 $C_{4-20}$  烯烴和  $\alpha$ -烯烴及 5 至 99 莫耳百分比的選自下列之一或數種含有縮水甘油基之單體：丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸甲基縮水甘油酯、丙烯酸甲基縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、1,2-乙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯，1,3-丙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、1,3-(2-乙基-2-丁基)-丙二醇縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯及丙烯酸縮水甘油醚。

6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中多元羧酸成分係選自：

一種脂族多元羧酸，例如己二酸，庚二酸，辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、廿烷二酸、1,10-十二烷二酸、廿二烷二酸或廿四烷二酸，

一種環脂族多元羧酸，例如六氫酞酸、四氫酞酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸或 1,4-環己烷二羧酸，或

一種芳族多元羧酸，例如間苯二酸、酞酸或苯偏三酸。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含有羧基之聚

## 六、申請專利範圍

酯宜自選自下列之一種酸成分：對苯二甲酸，富馬酸、馬來酸、間苯二酸、酞酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己酸二羧酸、1,10-十二烷二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、康二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸及相對應之酸酐或酯類，

與選自下列之醇成分予以形成：新戊二醇、乙二醇-二甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二醇-經氫化之雙酚 A，2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇的羥基特戊酸鹽及 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷。

8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中將含有羧基之聚酯經由摻合多元醇、多元酸或相對應之酸酐予以支化，宜選自三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、異戊四醇、苯偏三酸酐及苯均四酸酐。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之組成物，其中含有羧基之聚酯具有 20-150mgKOH/g 之酸值，不超過 15mgKOH/g 之羥基值，至少 -20℃ 之玻璃轉移溫度 (DSC20°/分) 及 750 至 8000 範圍內之數量平均分子量 (GPC 均相分散聚苯乙烯標準)。
10. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之熱固性粉末塗層組成物之方法，包括下列步驟：將具有 +45℃ 至 +100℃ 範圍內之玻璃轉移溫度和 2500 至 5000 範圍內之數量平均分子量的含縮水甘油基之丙烯酸系

## 六、申請專利範圍

共聚物 (a)，與具有自  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $+30^{\circ}\text{C}$  範圍內之玻璃轉移溫度和 5000 至 20000 範圍內之數量平均分子量的含縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (b) 的摻合物，與一種含有羧基基團之化合物混合。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (a) 和 (b) 的摻合物係由首先製備含縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (b)，然後使用此共聚物在更進一步階段中作為聚合稀釋劑以便合成含有縮水甘油基之丙烯酸系共聚物 (a) 予以製備。
12. 一種在基體的金屬或非金屬表面上製造塗層之方法，其包括下列步驟：使用申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之組成物部份或完全塗覆基體之表面，並加熱該經塗覆之基體而獲得熱固性塗層。
13. 一種塗層，其經由申請專利範圍第 12 項之方法所製備。
14. 一種基體，其使用申請專利範圍第 13 項之塗層予以全部或部份塗覆。