



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200927781

(43) 公開日：中華民國98(2009)年7月1日

(21) 申請案號：097141758

(22) 申請日：中華民國97(2008)年10月30日

(51) Int. Cl.:

C08G59/16 (2006.01)
C08G18/58 (2006.01)
C08G59/40 (2006.01)
C09D7/12 (2006.01)
C08G18/09 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)
C08G59/26 (2006.01)
C09D163/00 (2006.01)
B05D7/14 (2006.01)
C08G59/18 (2006.01)

(30) 優先權主張：2007/10/31

美國

60/984,179

(71) 申請人：陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
美國

(72) 發明人：廖森昆 LIAO, ZENG KUN；瓦爾加斯 費比歐 A VARGAS, FABIO AGUIRRE；潘海 PHAM, HA Q.；葛利斯 剛吉 GULYAS, GYONGYI

(72) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：10 共 41 頁

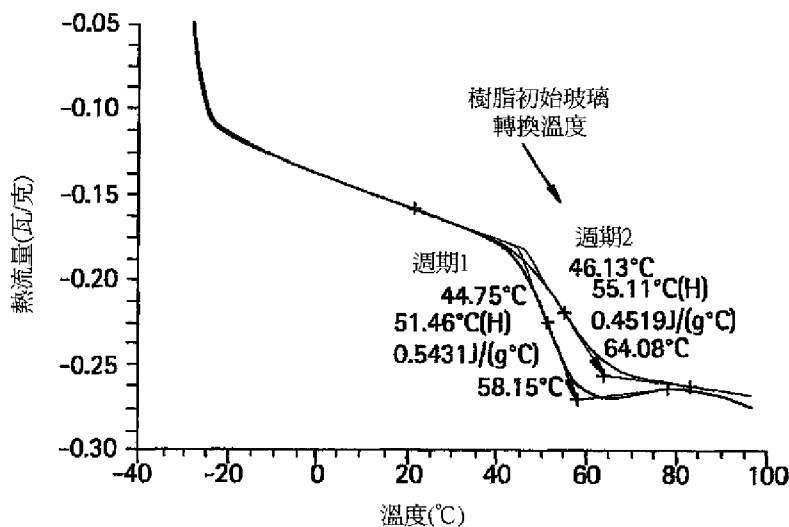
(54) 名稱

供融結環氧化物之應用的非燒結異氰酸酯改質環氧樹脂

NON-SINTERING ISOCYANATE MODIFIED EPOXY RESIN FOR FUSION BONDED EPOXY APPLICATIONS

(57) 摘要

熱固性以環氧為端基之含噁唑啉酮環之聚合物其之獲得方式係經由至少一種多異氰酸酯化合物與至少一種含羥基之環氧樹脂及/或至少一種環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一種二官能或多官能親核化合物之組合物反應獲得。該聚合物具有至少約45°C之起初始玻璃轉換溫度且於已固化狀態顯示初始玻璃轉換溫度至少約為160°C。也揭示包含此等聚合物之粉末塗覆組成物。





(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200927781

(43) 公開日：中華民國98(2009)年7月1日

(21) 申請案號：097141758

(22) 申請日：中華民國97(2008)年10月30日

(51) Int. Cl.:

C08G59/16 (2006.01)
C08G18/58 (2006.01)
C08G59/40 (2006.01)
C09D7/12 (2006.01)
C08G18/09 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)
C08G59/26 (2006.01)
C09D163/00 (2006.01)
B05D7/14 (2006.01)
C08G59/18 (2006.01)

(30) 優先權主張：2007/10/31

美國

60/984,179

(71) 申請人：陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
美國

(72) 發明人：廖森昆 LIAO, ZENG KUN；瓦爾加斯 費比歐 A VARGAS, FABIO AGUIRRE；潘海 PHAM, HA Q.；葛利斯 剛吉 GULYAS, GYONGYI

(72) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：10 共 41 頁

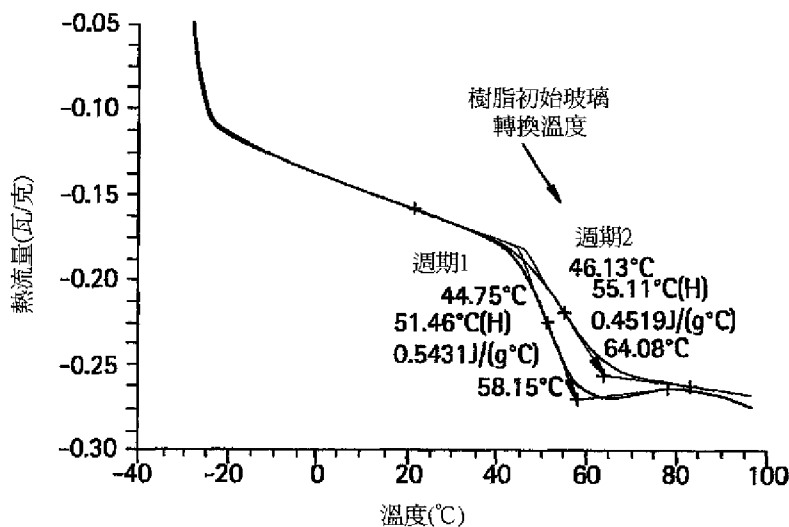
(54) 名稱

供融結環氧化物之應用的非燒結異氰酸酯改質環氧樹脂

NON-SINTERING ISOCYANATE MODIFIED EPOXY RESIN FOR FUSION BONDED EPOXY APPLICATIONS

(57) 摘要

熱固性以環氧為端基之含噁唑啉酮環之聚合物其之獲得方式係經由至少一種多異氰酸酯化合物與至少一種含羥基之環氧樹脂及/或至少一種環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一種二官能或多官能親核化合物之組合物反應獲得。該聚合物具有至少約45°C之起初始玻璃轉換溫度且於已固化狀態顯示初始玻璃轉換溫度至少約為160°C。也揭示包含此等聚合物之粉末塗覆組合物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

大致上本發明係關於供融結環氧物之塗覆應用的非燒
5 結異氰酸酯改質環氧樹脂以及關於包含此等樹脂之粉末塗
覆組成物。該等組成物可適合用於製造供煙類於高溫(大於
110°C)從製造設施運送至加工設施之管線之防蝕性融結環
氧物(FBE)塗膜或底塗膜。

【先前技術】

10 發明背景

隨著探勘超深油氣層及瀝青砂造成油及氣(瓦斯)管路
之使用溫度的升高，管塗覆業已經發展出高效能防蝕塗膜
及絕緣多層系統來滿足業界需求。目前，管塗覆業提供具
有成本效益之FBE塗覆系統來滿足於高達約140°C之溫度操
15 作之管線的防蝕性要求。但已經預測出下一代高服務溫度
管線將於又更高的溫度操作。為了滿足此等需求，管塗覆
業需要FBE塗膜或底塗膜系統其可保護於較高使用溫度操
作之管線避免腐蝕。又復，為了具有成本競爭力，FBE塗
膜或底塗膜系統必須使用業界現況之粉末塗覆技術施用。

20 於FBE塗覆組成物中之關鍵性成分為固體環氧樹脂
(SER)，其可決定塗膜之性質至高度程度。用於FBE塗覆應
用之SER之一項強力合所需之性質為初始玻璃轉換溫度
T_g，T_g至少約為45°C以免於經常於夏季於無空調的倉庫中
或於樹脂或以樹脂為主的粉末塗覆配方之運送期間經常遭

遇的濕熱條件下，樹脂丸粒之燒結或融結。一旦調配成粉末塗覆組成物，SER也需對FBE塗膜提供物理性質之良好平衡。以完成之FBE塗膜之一項重要性質為初始玻璃轉換溫度須高於基材之使用溫度。FBE塗覆之另一項期望性質為

5 對基材具有良好黏著性。

今日出乎意外地發現經由使用特定類型之環氧樹脂及用於製造異氰酸酯改質環氧樹脂之一種或多種多異氰酸酯化合物，可製造具有初初始玻璃轉換溫度至少約45°C之SER，SER當摻混於粉末塗覆組成物時，可提供具有至少約

10 160°C之初始玻璃轉換溫度之FBE塗膜。

【發明內容】

發明概要

本發明提供熱固性以環氧為端基之含嘓唑啉酮環之化合物，其可藉由將(a1)至少一(較佳為液體)含羥基之環氧樹脂及/或(a2)至少一環氧樹脂(例如含羥基之樹脂或未含羥基或只含極少羥基之樹脂)與可於環氧基間形成交聯之至少一二官能或多官能親核化合物之組合物與(b)至少一多異

15 氰酸酯化合物，於(c)至少一可促進嘓唑啉酮環形成且可促進聚合物分支之催化劑存在下反應而獲得。於未固化狀態

20 下，此等聚合物具有至少約45°C之初始玻璃轉換溫度。又，於固化狀態下，此等樹脂可顯示至少約160°C之初始玻璃轉換溫度。該初始玻璃轉換溫度例如可藉差動掃描量熱術(DSC)測定。

於本聚合物之一個面相中，該至少一多異氰酸酯化合

物包含聚合MDI (聚合4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯))或雙異氰酸甲苯酯(TDI)與聚合MDI之摻合物。例如，聚合MDI對TDI之重量比可由約10：90至約90：10。

於本聚合物之另一面相中，該至少一含羥基之環氧樹脂包含含羥基之二縮水甘油醚。例如至少約10% (且較佳至少約20%)二縮水甘油醚分子可為含羥基之寡聚物。

於本聚合物之另一面相中，(a1)包含雙酚A之二縮水甘油醚。

於另一面相中，重量比(a1):(b)可由約75:25至約85:15。例如可由約77:23至約81:19，例如由約78:22至約80:20。

本聚合物也包含至少一催化劑(c)諸如咪唑例如2-苯基-咪唑，以總聚合物為基準，較佳其濃度係由約100ppm至約2000 ppm。

於本發明聚合物之又另一個面相中，聚合物中之噁唑啉酮環對異三聚氰酸酯環之(莫耳)比可由約95:5至約100:0及/或該等聚合物可具有至少約400 eq/gr之環氧當量重。

於本聚合物之又另一個面相中，此等聚合物可適合用於粉末塗覆組成物供製造融結環氧(FBE)塗膜。

本發明也提供熱固性粉末塗覆組成物其包含(a)如前文說明之根據本發明之一種或多種熱固性聚合物(包括其多個面相)及(b)用於熱固性聚合物之一種或多種固化催化劑。

於一個面相中，以組成物之總重為基準，此等組成物包含由約10%至約99%重量比(a)。

本發明也提供一種帶有融結環氧(FBE)塗膜或底塗膜之基材之方法，以及一種已經藉此種方式塗覆之基材。該方法包含將該基材使用如前文說明之根據本發明之粉末塗覆組成物接受粉膜塗覆處理。

- 5 於該方法之一個面相中，該基材包含金屬(例如鋼基材及/或該基材可包含管子)。

本發明也提供一種其上載有由如本文所述之根據本發明之粉末塗覆組成物所製成之融結環氧塗膜之基材。

- 10 於該基材之一個面相中，其所載有之融結環氧塗膜具有至少約 160°C 之初始玻璃轉換溫度。

- 本發明也提供一種製造以環氧為端基之含噁唑啉酮環之聚合物之方法，該聚合物具有於未經固化狀態之初始玻璃轉換溫度至少約為 45°C ，以及於已固化狀態顯示至少約 160°C 之初始玻璃轉換溫度。該方法包含添加至少一種多異
- 15 氰酸酯化合物(例如多異氰酸酯化合物之摻合物，其較佳包含雙異氰酸甲苯酯(TDI)及聚合4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(聚合MDI))至(a1)至少一種(較佳為液體)含羥基環氧樹脂及/或(a2)至少一種環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一種二官能或多官能親核化合物之組合物與(b)可催化
- 20 環氧基與異氰酸酯基間之反應之至少一種化合物之混合物。添加係於形成噁唑啉酮環較形成異三聚氰酸酯環有利之條件(例如速率及溫度)下進行。當添加完成時，結果所得混合物維持於升高之溫度經歷足夠獲得以環氧為端基之含噁唑啉酮環之聚合物，其具有至少約 45°C 之初始玻璃轉換

溫度。

於該方法之一個面相中，至少一種多異氰酸酯化合物之添加可以二步驟或多步驟進行。舉例言之，TDI及聚合MDI可分開添加及/或可添加TDI與聚合MDI之混合物。

- 5 於另一面相中，該添加可於至少約150°C例如至少約155°C或至少約160°C之溫度進行。

於本方法之又另一個面相中，升高之維持溫度可為至少約160°C。

- 10 於又另一個面相中，該至少一種環氧樹脂包含含羥基之雙酚A縮水甘油醚。例如至少約10%(且較佳至少約20%)縮水甘油醚分子可為含羥基之寡聚物。

於另一個面相中，聚合MDI對TDI之重量比可由約10:90至約90:10及/或所製造的聚合物可具有至少約400之環氧當量重。

- 15 本發明也提供一種可藉如此處所述之根據本發明方法(包括其多個面相)所製造之一種聚合物。

- 20 本發明之其它特性及優點將於後文發明之陳述中列舉，且由本發明之說明中部分顯然自明或可藉實施本發明而習得。本發明將藉於書面說明及其申請專利範圍中所指出之組成物、產物及方法實現與達成。

圖式簡單說明

將參照附圖藉本發明之具體實施例之非限制性實例說明本發明之進一步細節如下，附圖中

第1圖表示用於測定如下實例6之聚合物之初始玻璃轉

換溫度之DSC熱分析圖；

第2圖表示用於測定如下實例12之已固化之粉末塗覆組成物之初始玻璃轉換溫度之DSC熱分析圖；

第3圖表示用於測定由如下實例12之粉末塗覆組成物所製成之FBE塗膜之初始玻璃轉換溫度之DSC熱分析圖；

第4圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，聚合物EEW及聚合物初始玻璃轉換溫度呈蒸煮時間之函數；

第5圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物環氧當量重(EEW)之函數；

第6圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，熔體黏度呈聚合物EEW之函數；

第7圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，聚合物EEW及聚合物初始玻璃轉換溫度呈蒸煮時間之函數；

第8圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物EEW之函數；

第9圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，熔體黏度呈聚合物EEW之函數；及

第10圖表示一線圖其顯示對如下實例7b及7c之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物EEW之函數。

20 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

除非另行陳述，述及一化合物或一組分包括該化合物或該組分之本身與其它化合物或組分之組合，諸如化合物之混合物。

如此處使用，單數型「一」及「該」除非另行明白指示否則包括複數型。

除非另行指示，否則須了解於說明書中及於申請專利範圍全部表示成分之數量、反應條件等之數目皆以「約」

5 一詞加以修飾。如此，除非有相反指示，否則於如下說明書及隨附之申請專利範圍中所列舉之全部數值參數皆為近似值，其可取決於本發明所尋求達成之期望的性質而改變。最低極限但非視為限制申請專利範圍之相當範圍之應用，各個數值參數須鑑於有效位數之數目及尋常四捨五入
10 習慣解譯。

此外，於本說明書中之數值範圍須考慮為於此範圍內之全部數值及範圍之揭示。舉例言之，若一範圍係由約1至約50，則視為該範圍例如包括1、7、34、46.1、23.7或於此範圍內之任何其它數值或範圍。

15 此處所示之規格僅供舉例說明及討論本發明之具體實施例之用，且係以對本發明之原理及構想等面相可提供最有用的最容易了解之說明之文具而呈現。就此方面而言，未曾試圖顯示比較基本了解本發明所需更加瑣細的細節顯示本發明之實施例，本文說明讓熟諳技藝人士了解如何具
20 體實施本發明之若干形式。

本發明之熱固性以環氧為端基之含呋啶酮環聚合物較佳包含至少一種(較佳但非限於液體)含羥基環氧樹脂與至少一種多異氰酸酯化合物或兩種或多種多異氰酸酯化合物之混合物其包含(例如組成為或主要組成為)雙異氰酸甲

苯酯(TDI)及聚合4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(聚合MDI)及適當催化劑之反應產物。

含羥基之環氧樹脂可為單一數之或兩種或多種環氧樹脂之混合物。若存在有多於一種環氧樹脂，則此等環氧樹脂中之至少一者(且較佳為全部)含有羥基。舉非限制性實例，較佳大於約7%，例如至少約10%，例如至少約15%，或至少約20%環氧樹脂分子包含一個或多個羥基。

可用於本發明之熱固性異氰酸酯改質之以環氧為端基之聚合物製造用之含羥基之環氧樹脂之非限制性實例包括

10 二醇之二縮水甘油醚類諸如雙酚A、溴化雙酚A、雙酚F、雙酚K (4,4'-二羥基二苯甲酮)、雙酚S (4,4'-二羥基苯砜)、氫醌、間苯二酚、1,1-環己烷雙酚、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、環己二醇、1,4-雙(羥基甲基)苯、1,3-雙(羥基甲基)苯、1,4-雙(羥基甲基)環己烷、

15 及1,3-雙(羥基甲基)環己烷；二羧酸之二縮水甘油酯類諸如六氫鄰苯胺甲酸；二環氧化合物諸如環辛烯二環氧化物、二乙烯苯二環氧化物、1,7-辛二烯二環氧化物、1,3-丁二烯二環氧化物、1,5-己二烯二環氧化物及4-環己烯羧酸酯4-環己烯基甲酯之二環氧化物及酚醛清漆樹脂之縮水甘油醚衍

20 生物諸如酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂及雙酚A酚醛清漆樹脂。也可使用此等環氧樹脂中之二者或多者之混合物。

供本發明使用之環氧樹脂之較佳實例包括雙酚之含羥基之二縮水甘油醚諸如雙酚A。特佳用於本發明聚合物之製造之全部環氧樹脂中至少約20%，例如至少約50%，至少約

70%，至少約80%或至少約90%重量比(例如約100%)包含一種或多種雙酚之二縮水甘油醚類諸如雙酚A。雙酚(A)二縮水甘油醚較佳包含寡聚物(例如雙酚A及表氯醇於鹼存在下反應所製造之寡聚物)之比例使得全部二縮水甘油醚分子中至少約10%，較佳至少約20%包含一個或多個羥基。雙酚A之二縮水甘油醚之環氧當量重(EEW，於此處定義為(平均)分子量除以每個分子之環氧基數目)例如可為至少約180，但通常不高於約250，不高於約230，或不高於約210。

用於本發明之熱固性樹脂之製造用之較佳異氰酸酯起始物料包含至少兩種組分，亦即TDI及聚合MDI。較佳聚合MDI:TDI之重量比至少約為10:90，例如至少約55:45，或至少約60:40，但通常係不高於約90:10。於另一個實例中，聚合MDI:TDI之重量比可由約50:50至約90:10。

聚合MDI經常具有平均異氰酸酯官能度(亦即每個分子之異氰酸酯基平均數)係不高於約3.5，例如不高於約3，不高於約2.8，或不高於約2.7，但通常不低於約2.1例如不低於約2.2或不低於約2.3。

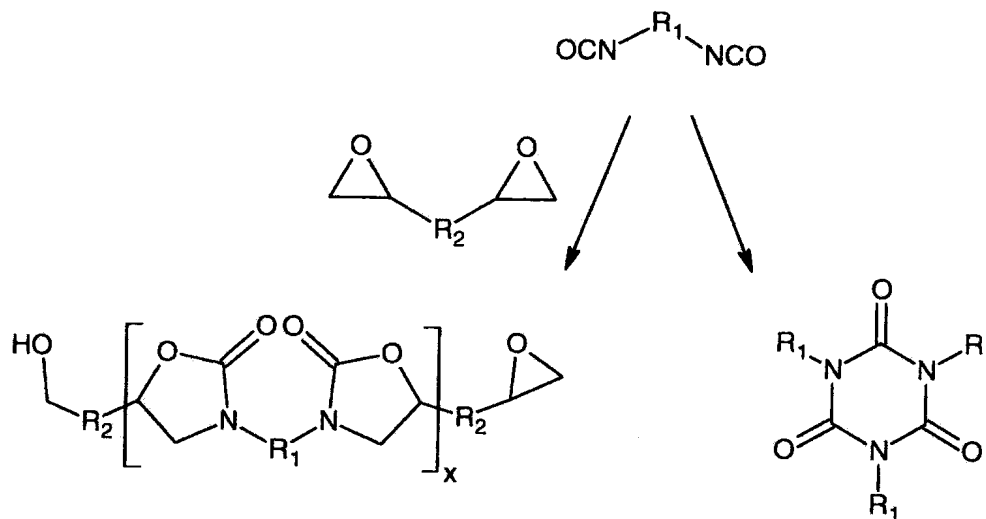
用於製造本發明之熱固性聚合物之TDI可為2,4-異構物與2,6-異構物之混合物。市售TDI經常含有此等異構物之比例為約80:20 (2,4:2,6)，但任何其它比例諸如約50:50，約65:35，約100:0及約0:100也屬適宜。

除了TDI組分及聚合物MDI組分外，用於製造本發明聚合物之異氰酸酯起始物料包含一種或多種額外異氰酸酯化合物。此等異氰酸酯化合物之非限制性實例包括(單體)

- MDI、甲烷二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯(例如丁烷-1,1-二異氰酸酯)、伸乙基-1,2-二異氰酸酯、反-伸乙烯基二異氰酸酯、丙烷-1,3-二異氰酸酯、2-丁烯-1,4-二異氰酸酯、2-甲基丁烷-1,4-二異氰酸酯、己烷-1,6-二異氰酸酯、辛烷-1,8-二異氰酸酯、二苯基矽烷二異氰酸酯、苯-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、苯-1,4-雙(亞甲基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、環己烷-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、4,4'-亞甲基-雙(環己基異氰酸酯) (H₁₂MDI)、1,3-及1,4-雙(異氰酸酯)甲基環己烷(ADI)、二甲苯二異氰酸酯之異構物、雙(4-苯異氰酸酯)醚、
- 5 雙(4-苯異氰酸酯)硫化物及雙(4-苯異氰酸酯)碲;及其混合物。
- 10

特佳用於本發明之熱固性聚合物之製備之異氰酸酯起始物料中至少約20%，例如至少約50%，至少約70%，至少約80%，或至少約90%重量比(例如約100%)係由聚合MDI或TDI與聚合MDI之混合物所組成。

- 15 環氧基與異氰酸酯基於催化劑存在下之反應可獲得兩大類環狀結構，亦即異三聚氰酸酯環(透過異氰酸基之三聚合反應)及呋唑啉酮環(透過異氰酸酯與環氧基之反應)。例如，二環氧化合物與二異氰酸酯化合物之反應(於適當催化劑存在下於升高溫度下進行)可示意表示如下：



於如上反應圖中， R_1 表示芳香族二異氰酸酯之二價殘基(例如於TDI之例中表示 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ；以及於聚合MDI之例中表示 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-[CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NCO]}_m\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ， $m=1、2、3$ 等)，
 5 及 R_2 表示二環氧化物之二價殘基(例如於雙酚A之二縮水甘油醚之例中，表示 $\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2$)。

於本發明之熱固性聚合物中之嘔啞啞酮環：異三聚氰酸酯環之比(例如嘔啞啞酮及異三聚氰酸酯分別於 1750 cm^{-1} 及 1710 cm^{-1} 之FT-IR峰高測定)通常至少約為95:5 (以及
 10 高達約100:0)。較佳，該比例至少約為98:2，例如約99:1。
 換言之，如上反應圖中 x 之平均值較佳係接近0。

嘔啞啞酮環對異三聚氰酸酯環之比受到下列參數變化的影響諸如反應溫度、催化劑數量及類型、環氧化合物及異氰酸酯化合物之相對比例及異氰酸酯組分之添加速率。
 15 就此方面而言，可參考美國專利案第5,112,932號，全文揭示以引用方式併入此處。下列實例舉例說明可獲得之以環氧為端基之異氰酸酯改質聚合物中嘔啞啞酮環對異三聚氰酸酯環之期望的高比值。

本發明之熱固性聚合物可以熟諳技藝人士眾所周知之方式製備。就此方面而言，例如可參考美國專利案第5,112,932號及EP 0 113 575 A1，全文以引用方式併入此處。

用於聚合物形成亦即嘔唑啉酮環(及異三聚氰酸酯環)

5 形成之適當催化劑之非限制性實例包括親核胺類及磷類、
銨鹽及磷鹽。其特例包括氮雜環諸如烷化咪唑類(例如2-苯
基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑及4,4'-
亞甲基-雙(2-乙基-5-甲基咪唑))；其它雜環類諸如1,8-二吡
10 雙環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、二吡雙環辛烯、六亞甲基四
胺、咪啉、哌啉；三烷基胺類諸如三乙基胺、三甲基胺、
苄基二甲基胺；磷類諸如三苯基磷、三甲苯基磷及三乙基
磷；第四銨鹽及磷鹽諸如氯化三乙基銨、氯化四乙基銨、
乙酸四乙基銨、溴化四乙基銨、氯化苄基三乙基銨、乙酸
15 三苯基磷、碘化三苯基磷、碘化乙基三苯基磷、及溴化苄
基三苯基磷。基於Al、Fe、Mg、或Zn之路易斯酸諸如羧酸
鋅、有機鋅螯合化合物、辛酸亞錫、及三烷基鋁化合物、
及含銻催化劑諸如二-及四-碘化三有機銻為可用於製造本
發明之聚合物之催化劑之非限制性實例(當然可使用多於
20 一種催化劑)。較佳催化劑為咪唑化合物。特佳催化劑為2-
苯基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑及
4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-5-甲基咪唑)；及其混合物。

以環氧基異氰酸酯起始物料之組合重量為基準，催化劑或催化劑混合物通常之用量係由約0.01%至約2%，例如由約0.02%至約1%或由約0.02%至約0.1%重量比。

反應通常係於無溶劑存在下進行。反應溫度通常係於由約150°C至約180°C之範圍。較佳反應係於由約155°C至約175°C之溫度進行。更佳反應係於由約160°C至約165°C之溫度進行。

5 本發明之熱固性聚合物較佳具有當量環氧重量(EEW)至少約為330，例如至少約350，至少約380，或至少約400，但通常不高於約1,000，例如不高於約500。如第5圖所示，聚合物之EEW與初始玻璃轉換溫度T_g間之關係為初始玻璃轉換溫度隨著EEW之增加而增高。EEW (及初始玻璃轉換溫度)又可藉由於異氰酸組分添加至環氧樹脂完成後，於升高的(例如反應溫度)延長蒸煮(保溫)時間而提高(如第4圖所示)。雖然不欲受任何理論所限，推定於升高的溫度下之蒸煮(保溫)期間，存在於聚合物之羥基(衍生自含羥基之環氧樹脂起始物料)與聚合物之環氧基於催化劑存在下反應，結果導致聚合物分子的分支，如此導致EEW的增高(及初始玻璃轉換溫度的升高)。

10

15

EEW主要係依據蒸煮時間及蒸煮溫度決定。舉例言之，經由控制蒸煮時間可達成期望之EEW。較佳蒸煮時間係於由約160°C至約180°C，例如由約165°C至約175°C之範圍。

20 為了達到期望之EEW，環氧樹脂(含羥基或未含羥基)也可組合一種或多種二官能或多官能親核化合物。可於多異氰酸酯添加之前或添加期間及/或於多異氰酸酯添加完成後，添加此等化合物至環氧樹脂。此等親核化合物之非限制性實例包括胺-硬化劑諸如二氰基二醯胺及二胺基二

苯基甲烷、多羧酸類及多酐類諸如鄰苯二甲酐、四氫鄰苯二甲酐(THPA)、甲基四氫鄰苯二甲酐(MTHPA)、六氫鄰苯二甲酐(HHPA)、甲基六氫鄰苯二甲酐(MHHPA)、拿力克(nadic)甲酐(NMA)、丁二酐及順丁烯二酐、酐系化合物諸
5 如參(羥基苯基)乙烷或-甲烷；多元醇類諸如甘油及參(羥甲基)甲烷等；及其混合物。

本發明之粉末塗覆組成物通常包含由約10%至約99%重量比本發明之熱固性聚合物，該數量係以組成物之總重為基準。以組成物總重為基準，本發明之粉末塗覆組成物
10 通常包含至少約10%，例如至少約30%，至少約50%或至少約60%，但通常不大於約99%，例如不大於約95%，不大於約90%或不大於約85%重量比本發明之熱固性聚合物。

本發明之組成物之額外成分包括但非限於選自於用於例如環氧基及/或環氧基及羥基、顏料、流量控制劑及填充
15 劑間之交聯反應之硬化劑及硬化加速劑等之添加劑。此等添加劑之特例為熟諳技藝人士眾所周知。

適當硬化劑之非限制性實例包括但非限於胺硬化劑諸如二氰基二醯胺、二胺基二苯基甲烷及二胺基二苯基砒、聚醯胺類、聚胺基醯胺類、聚合物硫醇類、多羧酸及酐類
20 諸如鄰苯二甲酐、四氫鄰苯二甲酐(THPA)、甲基四氫鄰苯二甲酐(MTHPA)、六氫鄰苯二甲酐(HHPA)、甲基六氫鄰苯二甲酐(MHHPA)、拿力克(nadic)甲酐(NMA)、多壬二酸多酐、丁二酐、順丁烯二酐、及苯乙烯-順丁烯二酐共聚物，及酐系硬化劑諸如酚醛清漆樹脂；及其混合物。

適當硬化加速劑之非限制性實例包括但非限於經取代之或經環氧改質之咪唑類諸如2-甲基咪唑、2-苯基咪唑及2-乙基-4-甲基咪唑；第三胺類諸如三乙基胺、三丙基胺及三丁基胺；磷鹽諸如氯化乙基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷、及乙酸乙基三苯基磷；及銨鹽諸如氯化苄基三甲基銨；及氫氧化苄基三甲基銨；及其混合物。以粉末塗覆組成物之總重為基準，硬化劑及硬化加速劑較佳係以由約0.5%至約20%重量比之總重使用。

本發明之粉末塗覆組成物可藉可將組成物之各個組分實質上均勻摻混之任一種方法製備。例如可使用乾摻混程序、半乾摻混程序或熔體摻混程序。然後摻合物經粉化而形成粉末塗覆組成物。粉末塗覆組成物支粒子較佳具有不大於約300微米之尺寸。

本發明之粉末塗覆組成物可藉任何期望之粉末塗覆方法諸如流化床燒結(FBS)、靜電粉末塗覆(EPC)及靜電流化床(EFB)而施用至基材。

於流化床燒結(FBS)方法中，經預熱之基材(例如金屬管)浸沒於粉末塗覆組成物內，該組成物藉氣流而維持懸浮。欲塗覆之基材經預熱至例如至少約200°C，例如至少約240°C，但通常不高於約350°C，例如不高於約300°C之溫度，及接觸流化床(例如沈浸於其中)。基材之沈浸時間係取決於期望之塗膜厚度。

於靜電粉末塗覆(EPC)方法中，粉末塗覆組成物藉壓縮空氣而吹送入施用器內，於該處通常係以高電壓直流饋電

約30 kV至約100 kV電壓，且噴霧至欲塗覆之基材表面上。然後於適當烤爐內烤乾。粉末因電荷而黏著於冷基材。另外，帶靜電荷之粉末可噴霧至經加熱之基材諸如管子上，且讓該塗膜以基材之殘熱固化或藉助於外熱固化。

- 5 於靜電流化床(EFB)方法中，經由安裝環狀電極或部分環狀電極於含粉末之流化床上，因而產生例如約50 kV至約100 kV之靜電荷而組合前述程序。基材係於粉末塗膜完全固化之特定溫度加熱。

多種基材可以本發明之粉末塗覆組成物塗覆。較佳基材為金屬(例如鐵、鋼、銅)，特別為金屬管。其它可以本發明之粉末塗覆組成物塗覆之材料之實例包括陶瓷材料及玻璃材料。由本發明之粉末塗覆組成物所製成之塗膜例如可用作為於高使用溫度(例如110°C及以上)操作之管線之塗覆材料。

- 15 經燒結之樹脂及未經燒結之樹脂以及本發明之塗覆組成物也可用於藉塗覆電樞及定子而電絕緣線圈、變壓器及馬達。也可用於塗覆磁鐵線、匯流排及遲鈍核心。其中以上可由電器的分段馬力馬達及其它要求UL電絕緣系統確認的應用之製造商使用。FBE方法確保各個粉末粒子包含
20 獲得完全硬化且達成所述效能性質所需的全部組分。妥善調配本發明聚合物也可用於電層合物用途。

將藉下列非限制性實例進一步舉例說明本發明。於此等實例中，全部反應皆係於有恆定動態氮氣掃除之無水條件下進行。以下報告之溫度具有約 $\pm 2^\circ\text{C}$ 之準確度。反應溫

度係以雙燈控制，其中一燈係連接至溫度控制器(迪吉桑司(DigiSense)，ID# 1603ECTC-3)。環氧當量重(EEW)值係使用梅特樂(Mettler) DL55自動滴定器透過EEW滴定得知。初始玻璃轉換溫度Tg之值係藉差動掃描量熱術(DSC)測定。

5 實例1

玻璃反應器內進給270.84克實質寡聚物不含羥基之雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 332，陶氏化學公司(The Dow Chemical Company))。加熱至160-165°C後添加105毫克2-苯基咪唑。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-180°C逐滴添加80.90克PAPI 94 (聚合MDI，陶氏化學公司，平均分子量325，平均異氰酸酯官能度2.5)。隨後反應混合物於180°C保溫2.5小時。所得聚合物具有375克/當量之EEW且顯示40°C之初始Tg。

實例2

15 玻璃反應器內進給615.5克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司)。加熱至160-165°C後，加入300毫克2-苯基咪唑(亞利須公司(Aldrich)，>98%)。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-180°C逐滴添加153克PAPI 94。隨後反應混合物於180°C保溫0.75小時。所得聚合物具有351克/當量
20 之EEW且顯示28.5°C之初始Tg。

實例3

玻璃反應器內進給1193克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司)。加熱至160-165°C後，加入500毫克2-苯基咪唑(亞利須公司，>98%)。一旦2-苯基咪唑溶

解，於165-180°C逐滴添加336.5克PAPI 94 (聚合MDI，陶氏化學公司，平均分子量325，平均異氰酸酯官能度2.5)。隨後反應混合物於180°C保溫0.75小時。所得聚合物具有384克/當量之EEW且顯示37.4°C之初始Tg。

5 實例4

玻璃反應器內進給676.0克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司)。加熱至160-165°C後，加入320毫克2-苯基咪唑。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-180°C逐滴添加169.0克PAPI 27 (聚合MDI，陶氏化學公司，平均分子量387，平均異氰酸酯官能度2.9)。隨後反應混合物於180°C保溫0.75小時。所得聚合物具有346克/當量之EEW且顯示26.6°C之初始Tg。

實例5

玻璃反應器內進給1200.0克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司)。加熱至160-165°C後，加入500毫克2-苯基咪唑。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-170°C逐滴添加319克PAPI 27。隨後反應混合物於170°C保溫0.5小時。所得聚合物具有360克/當量之EEW且顯示31°C之初始Tg。

20 實例6

玻璃反應器內進給1202克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383)。加熱至160-165°C後，加入500毫克2-苯基咪唑(亞利須，>98%)。一旦2-苯基咪唑溶解，以10分鐘時間添加127.8克雙異氰酸甲苯酯(佛拉奈特(VORANATE) T-80，2,4-及2,6-

雙異氰酸甲苯酯之80:20異構物混合物之混合物，得自陶氏化學公司)以10分鐘添加接著於165-175°C逐步添加191.7克聚合MDI (PAPI 27)。於添加聚合MDI後，允許反應混合物蒸餾90分鐘。所得聚合物具有413克/當量之EEW且顯示546°C之初始Tg。第1圖顯示該聚合物之DSC熱分析圖。

實例7a

玻璃反應器內進給1202克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383)。加熱至160-165°C後，添加500毫克2-苯基咪唑(亞利須公司，>98%)。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-175°C逐滴添加319克聚合MDI (PAPI 27)與TDI (佛拉奈特T-80)之60:40 (重量百分比)混合物。隨後讓反應混合物蒸餾90分鐘。所得聚合物具有418克/當量EEW且顯示45°C之初始Tg。

實例7b

使用如實例7a所述之相同反應物比及反應條件，但於180°C進行保溫2.5小時。每30分鐘分析試樣之EEW、熔體黏度及Tg。所得結果摘述於下表I。

表I.

蒸餾時間 (分鐘)	初始Tg (°C)	EEW (當量/克)	熔體黏度 (mPa.s)	
0	40.5	401	6600	外推值
30	41.9	405	6628	實際值
60	43.4	410	6618	
90	44.5	411	6598	
120	44.9	415	6692	
150	46.3	417	6999	

第4圖顯示以前述程序之放大規模所製造之聚合物於

蒸煮期間隨著蒸煮時間的延長，聚合物EEW及Tg增高。EEW及初始Tg與此種聚合物之熔體黏度間之關係顯示於表I，以及以線圖顯示於第5圖及第6圖。

如此可知，聚合物之EEW及Tg隨著蒸煮時間的延長有接近線性增高。熔體黏度大致與EEW無關直到EEW約為411，而於EEW約為415時顯著增高。

實例7c

重複實例7b (規模放大版本)，但雙酚A二縮水甘油醚由如上實例1所使用之實質上寡聚物不含羥基之雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 332)置換。實例7顯示聚合物之EEW及所得聚合物之Tg實質上不受蒸煮時間延長而影響。此種聚合物之EEW及初始Tg與熔體指數間之關係顯示於下表II且以線圖呈現於第8圖及第9圖。

表II.

15

蒸煮時間 (分鐘)	初始Tg (°C)	EEW (當量/克)	熔體黏度 (mPa.s)	
0	36.8	374	2800	外推值
30	36.9	375	2838	實際值
60	36.8	379	2960	
90	37.0	381	2988	
120	37.6	383	3126	
150	36.8	386	3035	

第10圖舉例說明且比較實例7b及7c之聚合物蒸煮時間對初始Tg之影響。如此可知，蒸煮時間延長顯著影響由寡聚物含羥基雙酚A二縮水甘油醚所製成之聚合物之Tg，但

實質上並未影響實質不含寡聚物(羥基)之雙酚A二縮水甘油醚所製成之聚合物之Tg。

實例8

5 玻璃反應器內進給700克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383)。加熱至160-165°C後，添加350毫克2-苯基咪唑(亞利須公司，>98%)。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-175°C逐滴添加191.4克聚合MDI (PAPI 27)與TDI (佛拉奈特T-80)之80:20 (重量百分比)混合物。隨後讓反應混合物蒸煮90分鐘。所得聚合物具有415克/當量EEW且顯示45.3°C之初始Tg。

10 實例9

玻璃反應器內進給400.10克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司)。加熱至160-165°C後，加入154毫克2-苯基咪唑。一旦2-苯基咪唑溶解，於165-180°C逐滴添加106.34克PAPI 27及TDI (2,4-及2,6-異構物之60:40
15 混合物)。隨後反應混合物於180°C保溫2.5小時。所得聚合物具有386克/當量之EEW且顯示37°C之初始Tg。於0.5小時保溫時間後添加628克此種(羥基苯基)乙烷，又持續保溫2小時，所得聚合物具有410之EEW及43°C之初始Tg。

實例10

20 經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
452.2克實例2製備之聚合物，16.4克埃米庫(Amicure) CG 1200 (得自空氣產品公司(Air Products)之二氰基二醯胺粉末)，6.9克艾皮庫(Epicure) P 101 (得自殼牌化學公司(Shell Chemical)之2-甲基咪唑與雙酚A環氧樹脂之加合物)，4.6克

庫瑞佐 (Curezol) 2PHZ-PW (得自四國公司 (Shikoku) 之 imidazole 環氧硬化劑)，4.6 克摩達芙落粉末 (Modaflow Powder) III (密蘇里州聖路易 UCB 表面特用化學品公司 (UCB Surface Specialties) 製造之流動改質劑，丙烯酸乙酯/ 5 丙烯酸2-乙基己酯共聚物於二氧化矽載劑)，120.6 克明斯帕 (Minspar) 7 (長石填充劑) 及 3.0 克卡玻席爾 (Cab-O-Sil) M 5 (得自卡玻特公司 (Cabot Corp.) 之膠體二氧化矽)。於 242°C 加熱之鋼筋沈浸入所得塗覆粉末內，然後讓其於 242°C 固化 2 分鐘及水冷激 10 分鐘。所得融結環氧塗膜顯示 159°C 之初 10 始 Tg 及對鋼基材之良好黏著性。

實例 11

經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
564.8 克實例 3 製備之聚合物，18.4 克埃米庫 CG 1200，8.5 克艾皮庫 P 101，5.6 克庫瑞佐 2PHZ-PW，5.6 克摩達芙落粉 15 末 III，147 克明斯帕 7 及 3.8 克卡玻席爾 M 5。於 242°C 加熱之鋼筋沈浸入所得塗覆粉末內，然後讓其於 242°C 固化 2 分鐘及水冷激 10 分鐘。所得融結環氧塗膜顯示 160°C 之初始 Tg 及對鋼基材之良好黏著性。

實例 12

20 經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
468.2 克實例 4 製備之聚合物，17.1 克埃米庫 CG 1200，7.1 克艾皮庫 P 101，4.7 克庫瑞佐 2PHZ-PW，4.7 克摩達芙落粉末 III，123.4 克明斯帕 7 及 3.1 克卡玻席爾 M 5。於 242°C 加熱之鋼筋沈浸入粉末內獲得融結環氧塗膜顯示 165°C 之初始

Tg及對鋼基材之良好黏著性。

第2圖顯示已固化之粉末塗覆調配物之DSC熱分析圖及第3圖顯示相對應之FBE塗膜之DSC熱分析圖。

實例13

- 5 經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
752.3克實例5製備之聚合物，26.61克埃米庫 CG 1200，11.3
克艾皮庫P 101，7.49克庫瑞佐2PHZ-PW，5克摩達芙落粉末
III，197.3克明斯帕7及5.0克卡玻席爾M 5。於242°C加熱之
鋼筋沈浸入粉末內獲得融結環氧塗膜顯示163°C之初始Tg
10 及對鋼基材之良好黏著性。

實例14

- 經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
602.9克實例6製備之聚合物，18.35克埃米庫 CG 1200，9.22
克艾皮庫P 101，10.5克庫瑞佐2PHZ-PW，4克摩達芙落粉末
15 III，155.0克明斯帕7及4.0克卡玻席爾M 5。於242°C加熱之
鋼筋沈浸入粉末內獲得融結環氧塗膜顯示162°C之初始Tg
及對鋼基材之良好黏著性。

實例15

- 經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：
20 468.2克實例7a製備之聚合物，17.07克埃米庫 CG 1200，
7.01克艾皮庫P 101，4.7克庫瑞佐2PHZ-PW，4.7克摩達芙
落粉末III，123.4克明斯帕7及3.1克卡玻席爾M 5。於242°C
加熱之鋼筋沈浸入粉末內獲得融結環氧塗膜顯示160°C之
初始Tg及對鋼基材之良好黏著性。

實例16

經由混料下列成分製備融結環氧塗覆粉末調配物：603克實例8製備之聚合物，18.43克埃米庫 CG 1200，9.4克艾皮庫 P 101，10.62克庫瑞佐 2PHZ-PW，4.0克摩達芙落粉末 5 III，155克明斯帕 7 及 4.0 克卡玻席爾 M 5。於 242°C 加熱之鋼筋沈浸入粉末內獲得融結環氧塗膜顯示 163°C 之初始 Tg 及對鋼基材之良好黏著性。

下表 III. 摘述調配例 10-16。

表 III.

10

異氰酸酯改質環氧樹脂

聚合物 得自實 例號碼	液體環 氧樹脂 類別	異氰酸酯類別	異氰酸 酯含量 (重量%)	EEW (當量/ 克)	聚合物 初始Tg (°C)	蒸煮時間 (小時)	塗覆粉末 初始Tg (°C)	FBE塗膜 初始Tg (°C)	調配物 得自實 例號碼
1	D.E.R. 332	PAPA 94	23	375	40.0	25			
2	D.E.R. 338	PAPA 94	20	351	28.5	0.75	162	159	10
3	D.E.R. 383	PAPA 94	22	384	37.4	0.75	163	160	11
4	D.E.R. 332	PAPA 27	20	346	26.6	0.75	166	165	12
5	D.E.R. 383	PAPA 27	21	360	31.0	0.50	163	163	13
6	DER 383	PAPA 27/TDI (60/40)逐步添加	21	413	46	1.5	163	162	14
7a	DER 383	PAPA 27/TDI (60/40)混合添加	21	418	45	1.5	161	160	15
7b	DER 383	PAPA 27/TDI (60/40)混合添加	21	417	46.3	2.5			
7c	DER 332	PAPA 27/TDI (60/40)混合添加	21	386	36.8	2.5			
8	D.E.R. 383	PAPA 27/TDI (60/40)混合添加	21	415	45.3	1.5	165	163	16
9	DER 332	PAPA 27/TDI (60/40)混合添加 加THPE	21	410	43.0	2.5 及 0.5			

雖然已經就其某些版本以相當細節來說明本發明，但其它版本亦屬可能，熟諳技藝人士當研讀說明書及附圖顯然易知此處所示版本之變化、變異及相當物。此外，此處所述版本之各項特徵可以多種方式組合來提供本發明之額

外版本。此外，使用若干術語只為說明清晰而非圍限本發明。因此任何隨附之申請專利範圍絕非圍限於此處所含較佳版本之說明，反而須包括落入本發明之精髓及範圍內之全部此等變化、變異及相當物。

- 5 現在已經完整敘述本發明，但熟諳技藝人士須了解可未悖離本發明之範圍或其任何實施例以寬廣及相當條件、配方及其它參數之範圍進行本發明之方法。

【圖式簡單說明】

第1圖表示用於測定如下實例6之聚合物之初始玻璃轉換溫度之DSC熱分析圖；

第2圖表示用於測定如下實例12之已固化之粉末塗覆組成物之初始玻璃轉換溫度之DSC熱分析圖；

第3圖表示用於測定由如下實例12之粉末塗覆組成物所製成之FBE塗膜之初始玻璃轉換溫度之DSC熱分析圖；

15 第4圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，聚合物EEW及聚合物初始玻璃轉換溫度呈蒸煮時間之函數；

第5圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物環氧當量重(EEW)之函數；

20 第6圖表示一線圖其顯示對如下實例7b之聚合物，熔體黏度呈聚合物EEW之函數；

第7圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，聚合物EEW及聚合物初始玻璃轉換溫度呈蒸煮時間之函數；

第8圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物EEW之函數；

第9圖表示一線圖其顯示對如下實例7c之聚合物，熔體黏度呈聚合物EEW之函數；及

第10圖表示一線圖其顯示對如下實例7b及7c之聚合物，聚合物初始玻璃轉換溫度呈聚合物EEW之函數。

5 **【主要元件符號說明】**

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97141758

C08G 59/16 (2006.01)

※申請日： 97.10.30

※IPC 分類：

C08G 17/16 (2006.01)

C08G 17/58 (2006.01)

C08G 59/26 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

供融結環氧化物之應用的非燒結異氰酸酯改質環氧樹脂 C09D 16/00 (2006.01)

NON-SINTERING ISOCYANATE MODIFIED EPOXY RESIN FOR
FUSION BONDED EPOXY APPLICATIONS

C09D 7/2 (2006.01)

B05D 7/4 (2006.01)

C07G 17/09 (2006.01)

C07G 59/8 (2006.01)

二、中文發明摘要：

熱固性以環氧為端基之含噁唑啉酮環之聚合物其之獲得方式係經由至少一種多異氰酸酯化合物與至少一種含羥基之環氧樹脂及/或至少一種環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一種二官能或多官能親核化合物之組合物反應獲得。該聚合物具有至少約45°C之起初始玻璃轉換溫度且於已固化狀態顯示初始玻璃轉換溫度至少約為160°C。也揭示包含此等聚合物之粉末塗覆組成物。

三、英文發明摘要：

Thermosetting epoxy-terminated oxazolidinone ring containing polymers which are obtainable by reacting at least one polyisocyanate compound with at least one hydroxy group containing epoxy resin and/or a combination of at least one epoxy resin and at least one di- or multifunctional nucleophilic compound that is capable of forming crosslinks between epoxy groups. The polymers have an onset glass transition temperature of at least about 45°C and are capable of showing an onset glass transition temperature in the cured state at least about 160°C. Powder coating compositions comprising these polymers are also disclosed.

七、申請專利範圍：

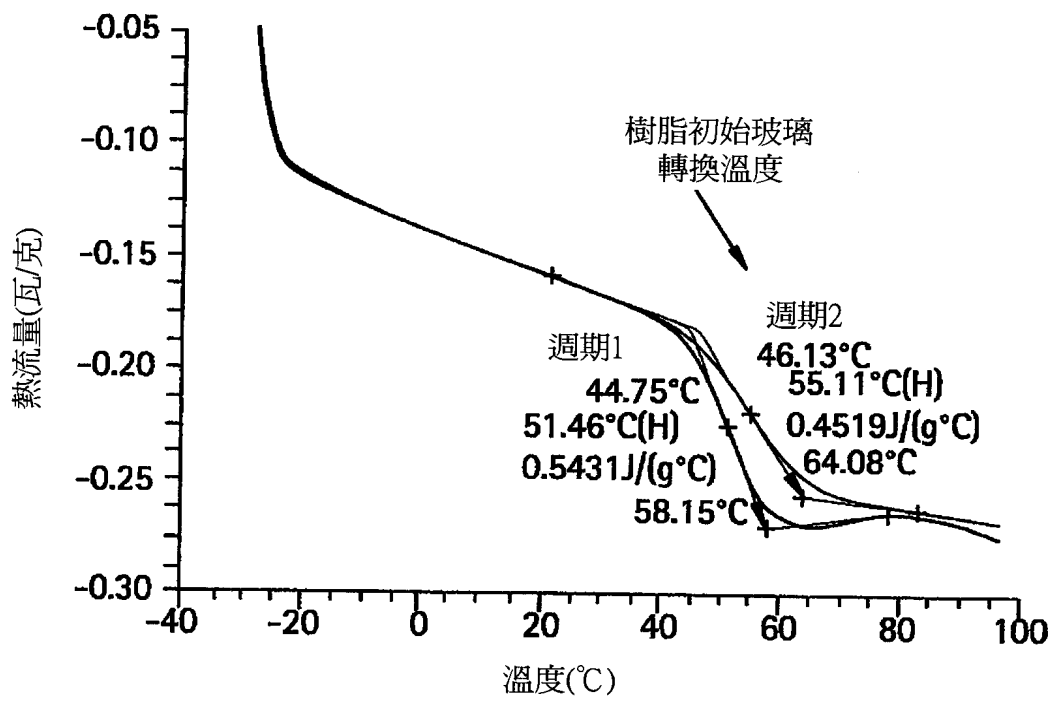
1. 一種熱固性以環氧為端基之含呋唑啉酮環之聚合物，其中該聚合物可藉由將(a1)至少一含羥基之環氧樹脂及(a2)至少一環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一二官能或多官能親核化合物之組合物中之至少一者與(b)至少一多異氰酸酯化合物，於(c)至少一可促進呋唑啉酮環之形成及該聚合物之分支之催化劑存在下反應而獲得，且其中該聚合物於一未經固化狀態具有至少約45°C之初始玻璃轉換溫度，並且可顯示於一已固化狀態中至少約160°C之初始玻璃轉換溫度。
2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該至少一含羥基之環氧樹脂包含二縮水甘油醚；且其中至少約10%二縮水甘油醚分子為含羥基之寡聚物。
3. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該至少一含羥基之環氧樹脂包含雙酚A二縮水甘油醚。
4. 如申請專利範圍第3項之聚合物，其中該雙酚A二縮水甘油醚與至少一多異氰酸酯化合物之重量比係由約77:23至約81:19。
5. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該至少一多異氰酸酯化合物包含聚合4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(聚合MDI)；雙異氰酸甲苯酯(TDI)；或聚合MDI與TDI之混合物。
6. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該至少一多異氰酸酯化合物包含雙異氰酸甲苯酯(TDI)及聚合MDI；且其中聚合MDI對TDI之重量比係由約10:90至約90:10。

7. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物具有一由約95:5至約100:0之於聚合物中之呋唑啉酮環對異三聚氰酸酯環之比。
8. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物具有一至少約為400之環氧當量重。
9. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物係適合用於一供製造一融結環氧塗膜之粉末塗覆組成物。
10. 一種熱固性粉末塗覆組成物，其中該組成物包含(a)如申請專利範圍第1至9項中任一項之熱固性聚合物；及(b)一種或多種(a)之固化催化劑。
11. 一種其上具有由如申請專利範圍第10項之粉末塗覆組成物所製成之一融結環氧塗膜之基材。
12. 一種提供一具有一融結環氧(FBE)塗膜之基材之方法，其中該方法包含以如申請專利範圍第10項之粉末塗覆組成物使該基材接受一粉末塗覆處理。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該基材包含一金屬基材；且其中該基材包含一管。
14. 一種經由如申請專利範圍第12項之方法所製成之已塗覆之基材。
15. 一種製造以環氧為端基之含呋唑啉酮環之聚合物之方法，該聚合物具有一於一未經固化狀態中至少約為45°C之初始玻璃轉換溫度且可顯示一於一已固化狀態中高達約160°C之初始玻璃轉換溫度，其中該方法包含(i)於呋唑啉酮環之形成較異三聚氰酸酯環之形成有利之條件下，將至少一多異氰酸酯化合物添加至(a1)至少一含

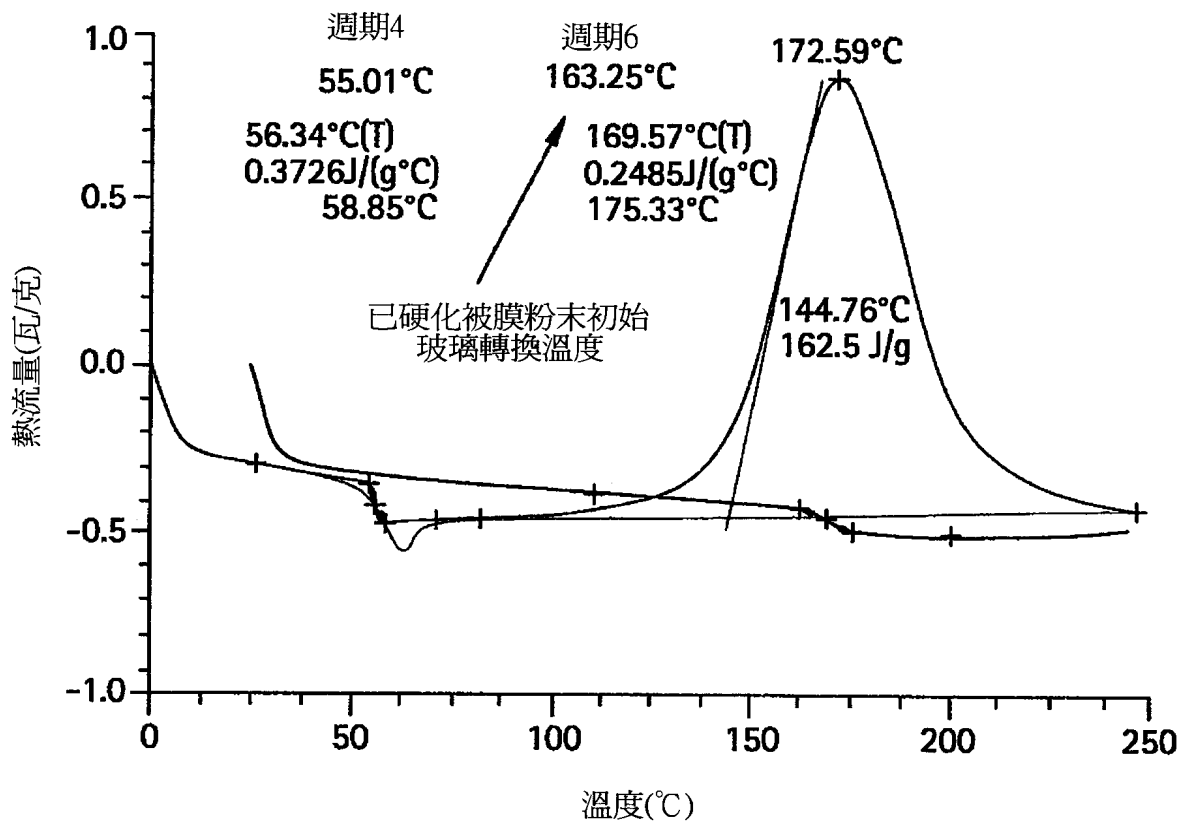
羥基之環氧樹脂及/或(a2)至少一環氧樹脂與可於環氧基間形成交聯之至少一二官能或多官能親核化合物之組合物與(b)至少一可催化環氧基與異氰酸酯基間之反應且可促進該聚合物分支之至少一化合物之混合物；以及(ii)當根據(i)之添加完成時，將所得混合物維持於升高溫度下一段時間，其係足夠讓一以環氧為端基之含噁唑啉酮環聚合物於(b)之存在下分支且提供至少約45°C之該聚合物之初始玻璃轉換溫度。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該至少一多異氰酸酯化合物包含聚合4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(聚合MDI)；雙異氰酸甲苯酯(TDI)；或聚合MDI與TDI之混合物。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中TDI及聚合MDI係分開添加；或其中添加TDI與聚合MDI之混合物。
18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該添加至少一多異氰酸酯化合物之步驟(i)係於兩個或兩個以上步驟中進行。
19. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該添加步驟(i)係於至少約150°C之溫度進行；且其中於步驟(ii)之升高溫度為至少約160°C。
20. 如申請專利範圍第15項之方法，其中(a1)包含雙酚A二縮水甘油醚；且其中至少約10%二縮水甘油醚分子為含羥基之寡聚物。
21. 一種經由如申請專利範圍第15項之方法製成的聚合物。

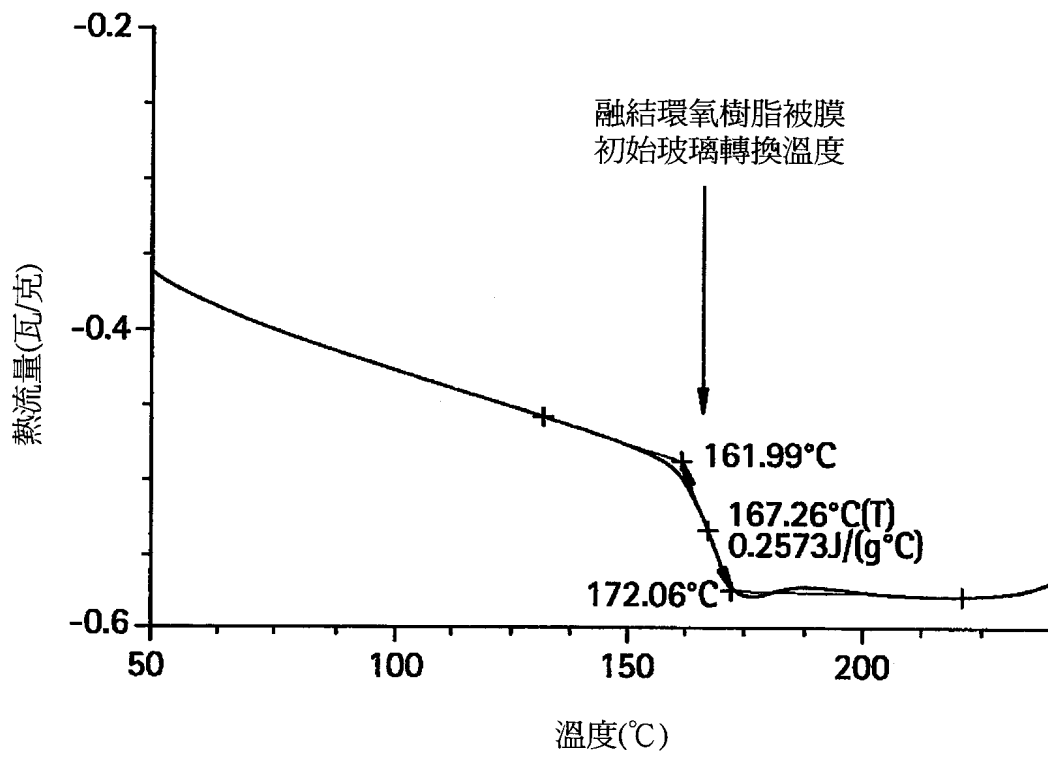
第 1 圖



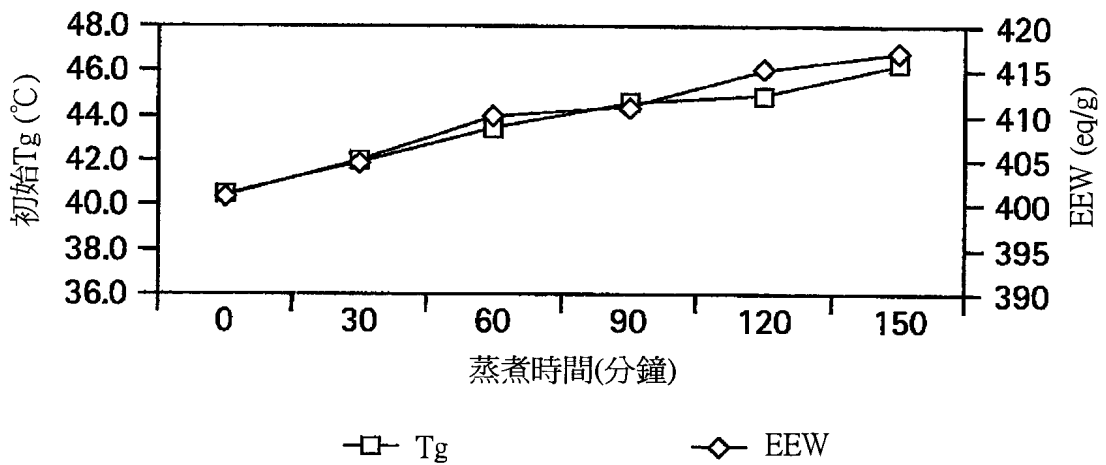
第 2 圖



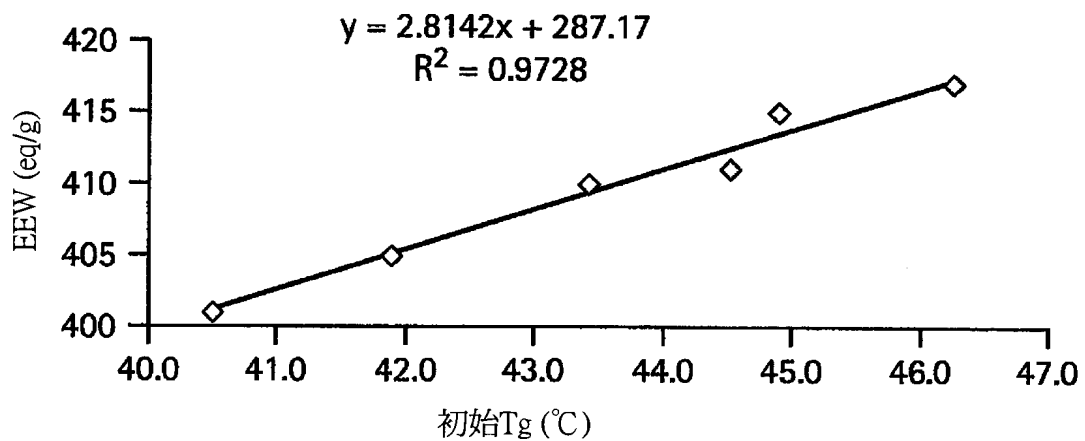
第 3 圖



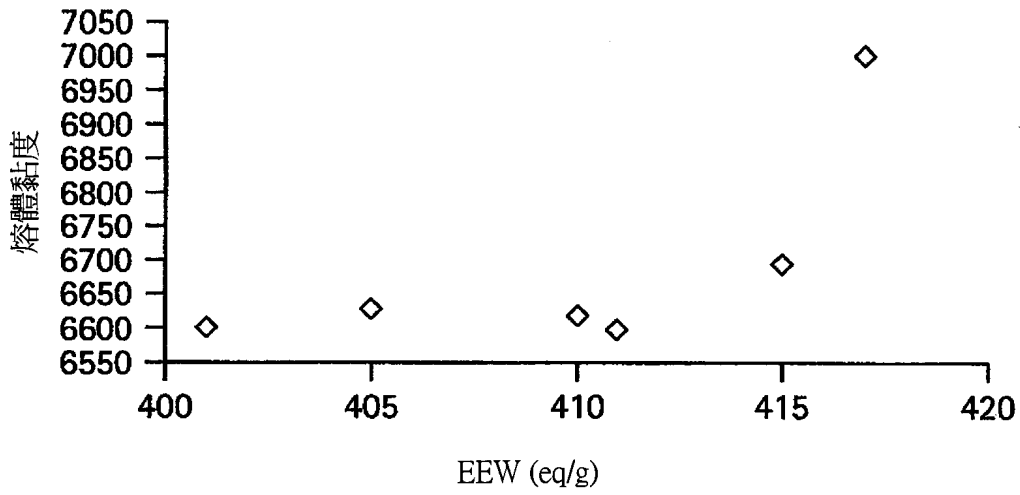
第 4 圖



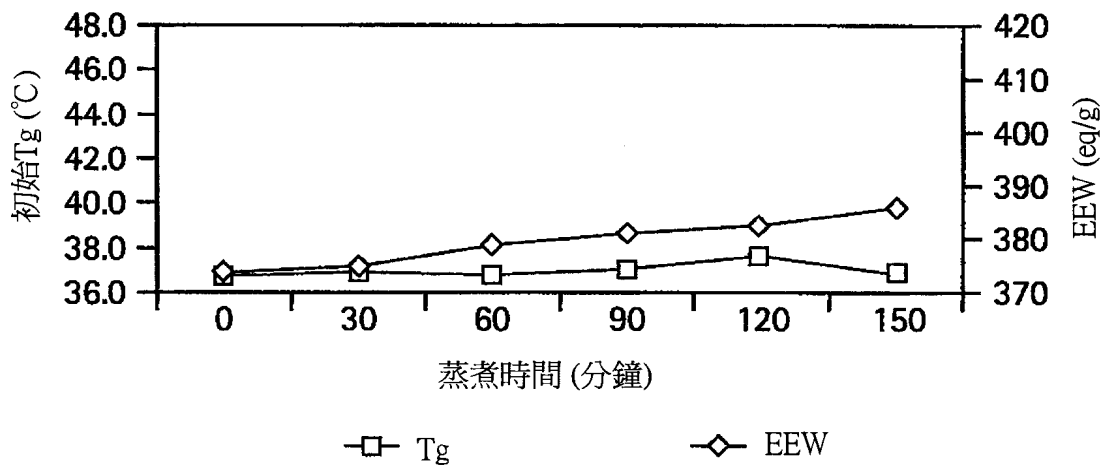
第 5 圖



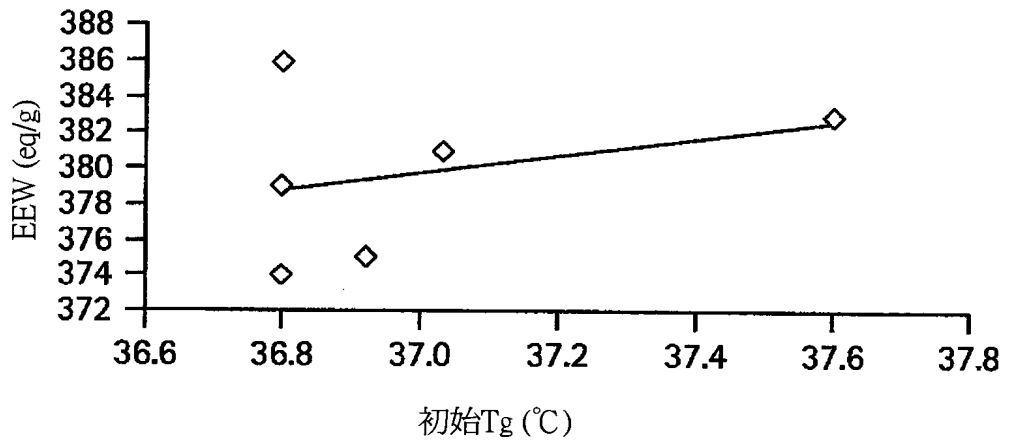
第 6 圖



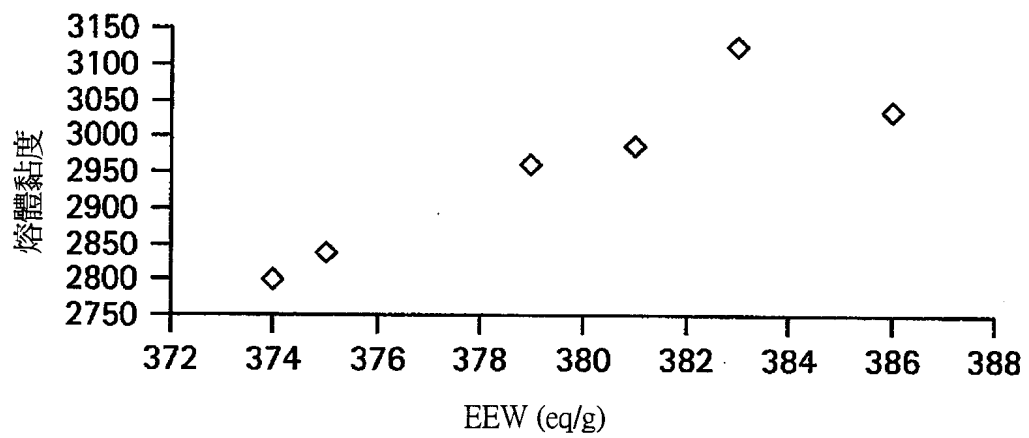
第 7 圖



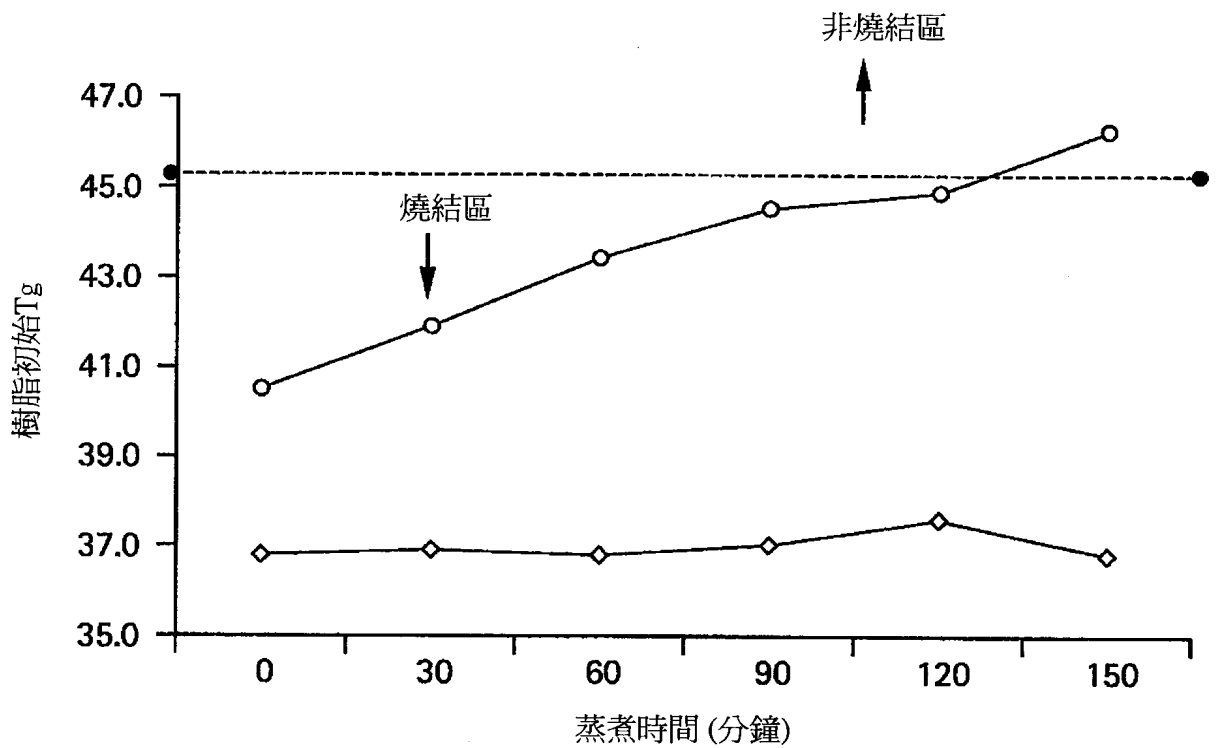
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



◇ DER 332系樹脂

○ DER 383系樹脂

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：