

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期 1994.04.01 案號：6-87523 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( / )

發明領域

本發明係有關一種硬化性樹脂組成物，其能夠形成具有優良抗酸性，抗損性毀性和表觀等品質之塗膜，因此，其可應用於，例如，汽車面塗料、線圈塗料、家庭電器用具、塑膠和電器材料等領域；及有關一種塗料組成物，一種形成塗膜的方法，和塗裝物，其分別係可用該硬化性樹脂組成物得到或實施者。

先前技藝

汽車面塗料和各種專門供相同目的用的塗料等都被要求要具有經由在車體等之上所含包括底漆和中間塗層的塗裝結構之上構成最外層以避免因風雨，石塊，泥濘和灰塵所致傷害而提供汽車美觀及延長其壽命之機能，因此之故，必須提供具有高度抗損毀性和良好外觀的薄膜。這些種塗料中所用的樹脂組成物也經設計得使其在塗被前的黏度在可幫助塗被的某種範圍內，且，在塗被之後，易於硬化以提供必需的抗性和表觀，亦即，具有長期貯存安定性和最佳硬化性。

這種汽車面塗料 (top coatings) 的傳統硬化系統為胺基塑料硬化劑 (aminoplast curing agent)，例如，三聚氰胺樹脂，其可與含羥基聚合物的羥基反應以達到硬化作用。不過，上述硬化系統在抗酸性方面不能令人滿意且所得塗膜易於因最近已成大問題的酸雨而產生缺陷。彼等缺陷通常是歸因於二聚氰胺樹脂的三吡核 (triazine

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( > )

nucleus) 且除非避免使用三聚氰胺樹脂或限制到足以避免該等缺陷的低水平，否則無法達到在抗酸性方面的改良。

作為不使用三聚氰胺樹脂的硬化系統，已知者為採用多元異氰酸酯化合物的方法，不過與異氰酸酯相關聯的毒性問題尚未獲得解決。所以，即有提出一種具有高非揮發物含量的硬化性樹脂組成物者，其包含低分子量的多氧化物，低分子量的含羥基多官能性物質，基本上含酸酐的硬化劑，及酸觸媒（日本專利公開公報 Sho-63-84674）。不過，這種組成物經發現具有下述缺點，亦即因為其所含諸成份彼此互具反應性使得不能將其貯放到一包裝內，而有貯存安定性問題。

從上述技藝狀態的觀點來看，即有揭示出一種同時採用(1)半酯化共聚物和(2)含環氧基和羥基化合物以明確比例組合以克服上述缺點的技術（日本專利申請 Hei-2-91299）。這種組成物提供高度抗酸性以克服上述缺點，不過其抗損毀性却有所不足。

基於上述問題，另有一種技術被提出，其中，除了使用(1)半酯化（包含半硫酯化和半醯胺化）共聚物和(2)含環氧基和羥基化合物兩者之外，還用到(3)至少一種選自丙烯酸系聚合物，含氟共聚物和聚醯樹脂等之中的成份，及(4)三聚氰胺樹脂，以提出根據充分思考過的配方之組成物藉以克服上述缺陷（日本專利公開公報 Hei-4-363374）。雖然其中含有三聚氰胺樹脂，不過這種組成物倒能滿足抗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

酸性要求到某些程度且提供良好的抗損毀性。

於上述諸技術中，所用硬化系統基本上都需要有足夠高的官能基濃度，導致不可避免的高黏度而需要用到相當量的溶劑。因此之故，這些技術都不適合在實施環境保護法規，例如，對VOC（揮發性有機化合物）的管制等之地區內生產，且其對於空氣污染的管制也有妨礙。所以，即使在高固含量組成物的領域中，仍有需要提出在上述方面有改良之組成物。

在彼等情勢下，由於對滿足上述性能要求的高固樹脂組成物的研究之結果，遂有揭示出一種技術，其中，除了使用（1）半酯化共聚物和（2）含環氧基和羧基化合物之外，另外用到（3）含羧基和羧基的矽酮聚合物以根據確定配方構成一組成物，藉以克服上述缺陷者（日本專利申請 Hei-5-224239）。

上述技術採用酸酐硬化系統而同時滿足抗酸性和高固體要求，但仍不能滿足更高尚外觀和抗損毀性之要求。因而，又有發現，上述諸缺陷可經由下述技術予以排除，其中，除了使用（1）半酯化共聚物，（2）含環氧基和羧基聚合物和（3）含羧基和羧基矽酮聚合物之外，還用到（4）至少一種選自醇酸樹脂（alkyd resin），聚酯樹脂，及其經鹼性物質改質過的產物等之中的色素-分散性樹脂，（5）色素，與（6）胺基塑料硬化劑（三聚氰胺樹脂）等以根據確定配方構成一組成物並據以提出發明專利之申請（日本專利申請

## 五、發明說明(4)

Hei-5-303849)。

從上述諸技術的發展過程明顯可知，在致力於改良用於塗料，例如汽車面塗料等之樹脂組成物中，先是嘗試添加胺基塑料硬化劑以獲得足夠的長期貯存安定性和最佳的硬化性；而隨後則努力尋找一種可克服所導致的抗酸性減低之缺陷的新穎硬化系統，而促成含有半酯化共聚物和含環氧基／羧基聚合物但不含胺基塑料硬化劑之樹脂組成物的產生；接著為在開發高固塗料的研究過程中出現的採用同時具有羥基和羧基的矽酮聚合物之概念。

不過，因為在上述技術中所用的矽酮聚合物為經由矽酮聚合物的羥基與酸酐基反應而提供羧基和羥基官能基的矽酮聚合物，所以其具有因不足數目的官能基而導致不良硬化性之缺點，其結果為當將其使用於塗料組成物之中時，無法增高玻璃轉變溫度(Tg)。這種缺點可以經由添加有限量的胺基塑料硬化劑以改良硬化劑而予以克服，但這種作法不可避免地會引起耐受酸鹼影響所需的抗酸性之某種減低。

從上述技藝狀態看來，本發明的目的即為提出頗為新穎的硬化性樹脂組成物，其基本上不需胺基塑料硬化劑即具有良好的硬化性且另外還具有完整的高固特性。

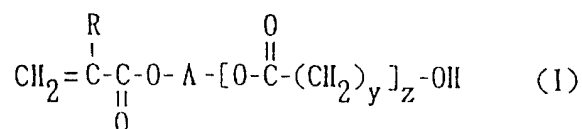
發明概述

本發明的要旨在於經由使用下列成份提出一種硬化性樹脂組成物之技術：

## 五、發明說明 ( 5 )

5至80重量%的含自由和酯化羧基且具有50至300(毫克KOH/克)酸價之聚合物(1e)，其可經由含酸酐基聚合物(1c)——其可經由用10至40重量%的含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)與90至60重量%的可共聚合性之另一乙烯不飽和單體(1b)共聚合而得——與具有1至12個碳原子的單羥醇(1d)以1/10至1/1比例(含酸酐基聚合物(1c)所含酸酐基莫耳數/單羥醇(1d)所含羥基莫耳數)反應而得。

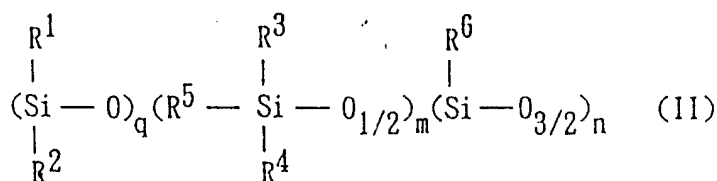
1至80重量%的具有環氧當量200至1000和羥基當量250至1500之含羥基/環氧基聚合物(2d)，其可經由用5至60重量%的通式(I)(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體(2a)：



(式中R表氫或甲基；A表具有2至8個碳原子的直鏈或支鏈伸烷基；Y為3至7之整數；Z為0至4之整數)，與10至加重量%的含環氧基乙烯不飽和單體(2b)和0至85重量%的可共聚合之乙烯不飽和單體(2c)等共聚合而得，及

1至50重量%的通式(II)含環氧基/烷氧基矽酮聚合物(3a)：

五、發明說明 ( b )



(式中 R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , R<sup>3</sup> , R<sup>4</sup> , R<sup>5</sup> , 和 R<sup>6</sup> 可相同或相異 , 且各表具有 1 至 10 個碳原子的烷基 , 苯基 , 苯乙基 , 具有 1 至 5 個碳原子的烷氧基 , R<sup>7</sup> -Si(OR<sup>8</sup>)<sub>3</sub> , R<sup>7</sup> -Si(OR<sup>8</sup>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> , R<sup>7</sup> -Si-(OR<sup>8</sup>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , 或 R<sup>7</sup> -Y ; R<sup>7</sup> 為直鏈或支鏈 , 可含醚鍵及 / 或酯鍵的伸烷基 ; R<sup>8</sup> 為具有 1 至 5 個碳原子的烷基 ; Y 為含環氧基的非環或環狀烴殘基 ; q 為 1 至 20 之整數 , m 為 0 至 4 之整數 , n 為 0 至 2 之整 ; 以 q , m 和 n 等重複發生的括號內所含基之次序為隨意的 , 不限於式中所示者 ) 。

( 1e ) , ( 2d ) 和 ( 3a ) 的調配比例係根據上述組成物中的非揮發性物質而定 , 而該成份 ( 1e ) 和 ( 2d ) 的單體比例則根據構成各該成份的總單體量而定 。

本發明更有關一種含有該硬化性樹脂組成物的塗料組成物 , 一種用該塗料組成物形成塗膜之方法 , 及一種用該塗料組成物得到的塗裝物件 。

發明之詳細說明

構成本發明硬化性樹脂組成物的第一種成份為同時含有自由羧基和酯化羧基且具有 50 至 300 ( 毫克 KOH / 克 ) 的酸價之聚合物 ( 1e ) 。該聚合物 ( 1e ) 可經由用含酸酐基聚合物 ( 1c ) 與具有 1 至 12 個碳原子的單羥基醇 ( 1d ) 反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

進行半酯化而製備成。

上面所提含酸酐基聚合物(1c)可經由用10至40重量%，較佳者15至30重量%的含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)與60至90重量%，較佳者70至85重量%的可共聚合之另一乙烯不飽和單體(1b)共聚合而製備成。

當該含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)的比例低於10重量%時，就不能得到足夠的硬化性，而若採用超過40重量%時會導致具有不足耐候性的過硬且脆之塗層。

上面所提含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)，其類別並不特別限制，只要其為含羧酐基的乙烯不飽和單體即可，包括，例如衣康酸酐，順丁烯二酸酐和樟康酸酐等。

可與該含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)共聚合的另一乙烯不飽和單體(1b)，其種類也並不特別限制，只要其不會對該酸酐基有不利的影響即可。依此，具有2至15個碳原子，含有一個乙烯不飽和鍵的單體為較佳者，且以具有3至12個碳原子者為更佳者。此外，使用兩種或更多種不同的單體特別有助於增進樹脂的相容性。

同時具有自由羧基和酯化羧基的聚合物(1e)所具自由羧基可以經由用含羧基單體(1b<sup>2</sup>)作為該可共聚合的另一乙烯不飽和單體(1b)與該單體(1a)共聚合後，用所得聚合物(1c)與單烴醇(1d)依下文所述反應而衍生出。於這種情況中，該含羧基單體(1b<sup>2</sup>)的用量只為能夠提供在50至300(毫克KOH/克)範圍內的酸價(1e)即



## 五、發明說明(8)

可。該含羧基單體(1b<sup>2</sup>)的類別未有特別限制。因此，可以使用，例如，丙烯酸和甲基丙烯酸等，且可以使用其中的一種或多種之組合。

上面提及的可共聚合的另一乙烯不飽和單體(1b)，除了該單體(1b<sup>2</sup>)之外，更包括如下所列之其他單體，如苯乙烯和其衍生物，如 $\alpha$ -甲基苯乙烯，對-第三丁基苯乙烯等；(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)丙烯酸月桂基酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸異冰片基酯等；以及Veova-9，Veova-10等(Shell的產品)。在使用苯乙烯或苯乙烯衍生物作為該可共聚合的另一乙烯不飽和單體(1b)時，其用量較佳者為在0至40重量%的範圍之內。超過40重量%的上限時，其耐候性會受到不利的影響。

該含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)與該可共聚合的另一單體(1b)之間的共聚反應可用已知方式進行，例如在溶液中，在大氣壓或在高壓及100至200℃聚合溫度下，以3至8小時的聚合時間進行自由基聚合法。其中所用的聚合起始劑，有利地可以採用偶氮型起始劑或過氧化物類型起始劑且其用量較佳者為相對於100份重量總單體的0.5至15份重量。於上述單體組成物中，可以加入其他添加劑，例如

## 五、發明說明 ( 9 )

鏈轉移劑。

用上述共聚合反應所得含酸酐基聚合物 ( 1c ) 的較佳數目平均分子量為 1500 到 8000 。若該數目平均分子量低於 1500 時，該硬化性樹脂組成物的硬化性會顯得不夠。若其超出 8000 時，聚合物黏度會增加到干擾到高固體塗料組成物的製造。更佳的分子量範圍為 1800 至 4000 。這些分子量值可以用，例如，膠透層析術 ( gel permeation chromatography ) ( GPC ) 予以測定。

上面所提含酸酐基聚合物 ( 1c ) 較佳者每分子含有至少 2 個酸酐基且更佳者每分子含有 2 至 15 個酸酐基。若該酸酐基的數目少於 2 時，即不能預期有足夠的硬化性。若該數大於 15 時，則硬化產物會太硬且脆，並缺乏充足的耐候性。

當上述含酸酐基聚合物 ( 1c ) 與單羥基醇 ( 1d ) 反應時，其係經半酯化者，而得到同時含有自由羧基和酯化羧基的聚合物。半酯化反應的終點可以從紅外吸收光譜上，在約  $1785\text{cm}^{-1}$  的酸酐基吸收之實質消失而予以確定。

上面所提單羥基醇 ( 1d ) 為具有 1 至 12 個碳原子的低分子量化合物且較佳者為具有 1 至 8 個碳原子的化合物，在其碳數為 1 至 12 時，該低分子量單羥基醇 ( 1d ) 在加熱時即揮發而有利於酸酐基之再生。

可以使用的單羥基醇 ( 1d ) 包括多種低分子量醇，例如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，甲基賽洛蘇 ( 商標名 ) ，乙

## 五、發明說明 (10)

基賽珞蘇 (商標名) , 二甲胺基乙醇 , 二乙胺基乙醇 , 丙酮醇 (acetol) , 烯丙醇 , 丙炔醇 , 呋喃甲醇等。其中較適用者為丙酮醇 , 烯丙醇 , 丙炔醇 , 甲醇和呋喃甲醇等。

用於上述本酯化反應中的該含酸酐基聚合物 (1c) / 單羥醇 (1d) 比例於以 (1c) 中所含酸酐基莫耳數對 (1d) 中所含羥基莫耳數比例計時為 1/10 至 1/1。若該比例低於 1/10 時 , 剩餘的單羥基醇會在硬化步驟中引起爆裂 (popping) 。相反地 , 若該比例超過 1/1 時 , 未反應的酸酐基會減損貯存安定性。更佳的比例為 1/8 至 1/1.1。

上述半酯化反應可在室溫至 120℃ 的溫度下以傳統方式進行。

依上述反應所得含自由羧基 / 酯化羧基且具有 50 至 300 (毫克 KOH / 克) 酸價的聚合物 (1e) 係用為本發明硬化性樹脂組成物的第一種成份。若其酸價低於 50 時 , 其硬化性即不良。若其酸價超過 300 時 , 會導致過份的硬度及耐候性之減低。這兩種聚合物都不能用於本發明之目的。

本發明硬化性樹脂組成物的第二種成份為含羥基 / 環氧基聚合物 (2d) 。聚合物 (2d) 的環氧當量為 200 至 1000 而其羥基當量為 250 至 1500。若其環氧當量低於 200 時 , 過份的硬化可能導致脆膜。相反地 , 若其超過 1000 時 , 該硬化性樹脂組成物的硬化性會變得不足。此外 , 若其羥基當量低於 250 時 , 硬化後的塗層所具耐水性會不足。相反地 , 若其超過 1500 時 , 可能得到不足的硬化性。該環氧當量較

## 五、發明說明 (11)

佳者是在 250 至 800，且更佳者，為 300 至 700 之間。其羥基當量較佳者為 300 至 1200，且，為得較佳結果，要為 400 至 1000。

上述含羥基／環氧基聚合物 (2d) 可經由用 5 至 60 重量%，較佳者 15 至 40 重量% 的通式 (I) (甲基) 丙烯酸羥烷基酯與 10 至 60 重量%，較佳者 15 至 50 重量% 的含環氧基乙烯不飽和單體 (2b)，及於必要時，更與 0 至 85 重量%，較佳者 10 至 70 重量% 的一或多種其他的乙烯不飽和單體 (2c) 等共聚而製得。

若該 (甲基) 丙烯酸羥烷基酯 (2a) 的比例低於 5 重量% 時，不能得到足夠的硬化性。相反地，若其超過 60 重量% 時，會損及相容性使得反應無法進行到充足的程度。此外，若該含環氧基乙烯不飽和單體 (2b) 的比例低於 10 重量% 時，所得硬化性即不足。若其超過 60 重量% 時，會促成過份的硬化和不良的耐候性。

該 (甲基) 丙烯酸羥烷基酯單體 (2a) 的羥烷基部份體所具碳數為 2 至 20 且較佳者為 2 至 10。若其碳數太大時，其交聯點間分子量會變得不理想地過大。

可以使用的 (甲基) 丙烯酸羥烷基酯單體 (2a) 包括但不限於 (甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯，(甲基) 丙烯酸羥丙酯，(甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯，(甲基) 丙烯酸 6-羥基己酯等，以及這些單體與  $\epsilon$ -己內酯的反應產物。這些化合物可得自商業來源，其中可以提及者有 "placel FM1"

## 五、發明說明 (12)

和 "Placel FA1" (兩者皆為 Daicel Chemical Industries 的產品)。此外，這些種化合物可以經由用大為超量的二醇化合物將 (甲基) 丙烯酸酯化而製備得。

上面提及的含環氧基乙烯不飽和單體 (2b) 包括 (甲基) 丙烯酸環氧丙酯，(甲基) 丙烯酸 2-甲基環氧丙酯，(甲基) 丙烯酸 3,4-環氧基環己烷基甲酯等。

上面所提的可共聚合乙烯不飽和單體 (2c) 包括，例如，特別提及的作為可與含酸酐基乙烯不飽和單體 (1a) 共聚合的該其他乙烯不飽和單體 (1b) 之例子的化合物。

包含該 (甲基) 丙烯酸羥烷基酯單體 (2a)，含環氧基乙烯不飽和單體 (2b) 與可共聚合乙烯不飽和單體 (2c) 等的共聚合反應可用已知方式，例如，在溶液中，於大氣壓或高壓下及 100 至 200°C 聚合溫度，以 3 至 8 小時的聚合時間進行游離基聚合法。有關聚合起始劑，可以成功地完全採用傳統偶氮類或過氧化物類型之起始劑。上述聚合起始劑的較佳用量為以反應系統中所含總單體重量計為 0.5 至 15 重量%。於該單體組成物中也可以加入添加劑，例如鏈轉移劑。

經由上述共聚合反應得到的含羥基 / 環氧基聚合物 (2d) 之數目平均分子量較佳者為 1500 至 8000，且為得更佳結果，其為 1800 至 4000。若該數目平均分子量超過 8000 時，該聚合物的黏度會增高到干擾高固塗料組成物之製備。相反地，若該分子量低於 1500 時，該硬化性樹脂組成物的

### 五、發明說明(17)

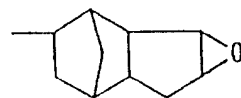
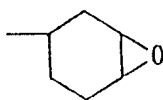
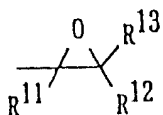
硬化性會變得不足。

本發明硬化性樹脂組成物的第三種成份為含環氧基及／或烷氧基的矽酮聚合物(3a)。該聚合物係用通式(II)表之。

該含環氧基矽酮聚合物包括例如，Nippon Unicar Co., 所製的"NUC矽酮"系列。含烷氧基矽酮聚合物包括，例如，Shin-Etsu Chemical Industries所製的"KC-89S"。含環氧基／烷氧基矽酮聚合物包括例如，Mitsubishi Kasei Corporation所製的"MKC Silicate MSEP2"系列及Nippon Unicar Co., 所製的"UNC矽酮系列"。

製造含環氧基及／或烷氧基矽酮聚合物的技術載於1990年有機矽物質化學研討會(1990 Symposium for the Chemistry of Organo Silicon Materials)的摘要，p.29至30中。

該矽酮聚合物(3a)所含環氧基係存在於非環狀或環狀烴鏈的中間或末端部份。於矽酮聚合物(3a)中，Y所表含環氧基非環或環烴可，例如，用下列化學式中任一者表之



於上列諸式中，R<sup>1 1</sup>，R<sup>1 2</sup>和R<sup>1 3</sup>分別表具有0至4個碳原子的烴基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

於本說明書中，"環氧當量"意為含有一克當量的環氧基之化合物克數；"烷氧基當量"意為含有一克當量的烷氧基之化合物克數；且"羥基當量"意為含有一克當量的羥基之化合物克數。

本發明矽酮聚合物 ( 3a ) 的環氧當量為 100 至 1500 且其烷氧基當量為 50 至 1500。若其環氧當量低於 100 時，會損及塗料的貯存安定性。若其超過 1500 時，會導致不良的硬化性。較佳的環氧當量範圍為 140 至 1000 且更適當的範圍為 180 至 700。較適當的烷氧基當量範圍為 60 至 800 且其更適當的範圍為 80 至 500。

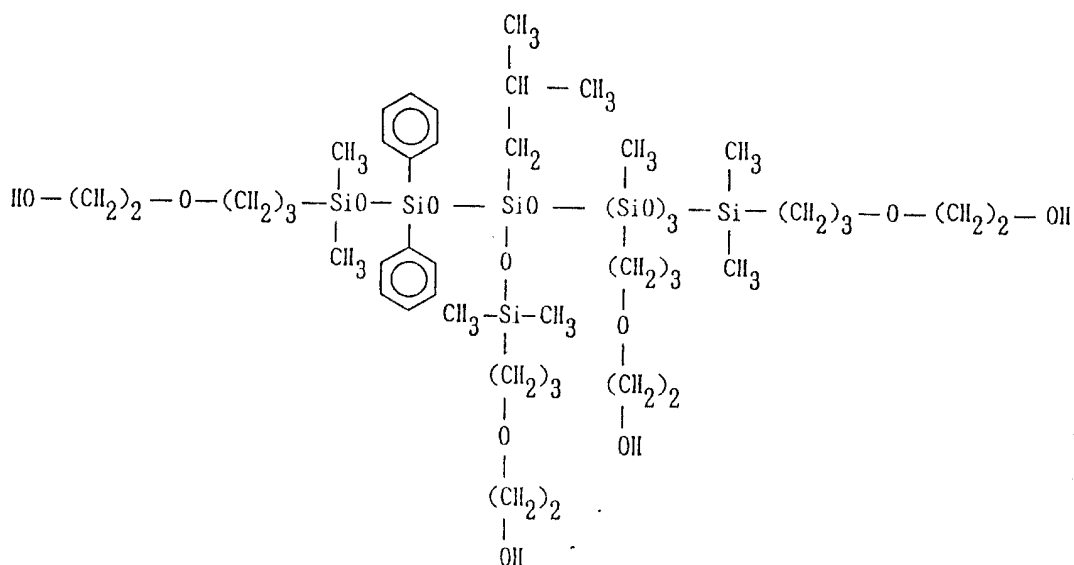
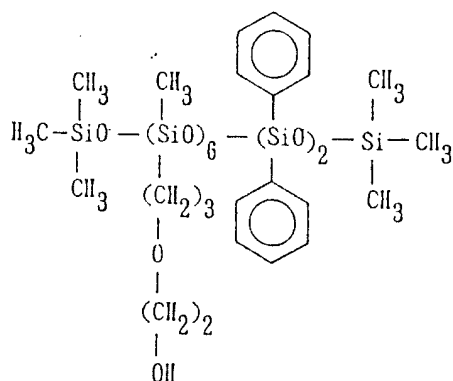
於本發明中，該含羥基 / 羧基矽酮聚合物 ( 3b ) 可與該含環氧基 / 烷氧基矽酮聚合物 ( 3a ) 混合在一起。該含羥基 / 羧基矽酮聚合物 ( 3b ) 可以經由用該含羥基矽酮聚合物 ( 3c ) 與含酸酐基化合物 ( 3d ) 進行半酯化反應而得到。

上面提及的含羥基矽酮聚合物 ( 3b ) 可得自商業來源，可提及有，例如，Shin-Etsu Silicone Co. 所製 "KR-2001" 系列和 Nippon Unicar 所製 "NUC-Silicone" 系統，彼等的化學式分別為如下所表者。

A7

B7

## 五、發明說明 (15)



上面提及的含羥基矽酮聚合物 (3c) 最好為每分子含有平均 3 至 12 個羥基。若該含羥基矽酮聚合物 (3c) 每分子所含平均羥基數低於 3 時，所得硬化性即不足。若其超過 12 時，其黏度會增加使其難以增高塗料組成物所含非揮發性物的濃度。

含酸酐基化合物 (3d) 的種類未特別限制，只要其可在一般條件，如，室溫到 120℃ 和大氣壓之下，與羥基反應產生羧官能即可。使用具有含 8 至 12 個碳原子的飽和或不飽和環狀基之含酸酐基化合物為較佳者，因其有助於增進樹脂的相容性之故。

如所述者，該含酸酐基化合物 (3d) 包括，例如，六

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(16)

氫苯二甲酸酐，苯二甲酸酐，4-甲基六氫苯二甲酸酐，四氫苯二甲酸酐和偏苯三酸酐等。

該含羥基矽酮聚合物(3c)與該含酸酐基化合物(3d)之間的半酯化反應可用傳統方式，例如在室溫至120℃的溫度進行30分鐘到8小時。若該反應係在超過120℃的溫度下進行長時間時，會發生聚酯化反應而產生具有高分子量的矽酮聚酯。這種矽酮聚酯具有少數官能基和高黏度使得其不適合用於本發明中。

綜上所述，本發明硬化性樹脂組成物係經由將5至80%的含羥基／環氧基聚合物(2d)，和1至50重量%的含環氧基及／或烷氧基矽酮聚合物(3a)等必要成份調配而製成。上面所給重量%值為以聚合物(1e)，(2d)和(3a)的總固體物含量計之百分比。若聚合物(1e)和(2d)的比例偏離上述配方範圍時，即會減損硬化率。若矽酮聚合物(3a)的比例小於上述配方範圍時，則固體濃度就不能增加。若(3a)的比例小於上述配方範圍時，則固體濃度就不能增加。若(3a)用得太多時，組成物會變軟且會有硬化不足之患。

上述調配比例係經特別定出者，其方式為得該含自由羧基／酯化羧基聚合物(1e)所含羧基對該含羥基／環氧基聚合物(2d)與該含環氧基及／或烷氧基矽酮聚合物(3a)兩者所含環氧基之莫耳比例，亦即(羧基)／(環氧基)比例，成為1/1.6至1/0.6。為了使該莫耳比例落於上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

述範圍之內，本發明該三種成份的比例係經分別選定在下列諸範圍之內：(1e)範圍為5至80重量%；(2d)範圍為1至80重量%，且(3a)範圍為1至50重量%。較佳範圍為：(1e)範圍為10至70重量%，(2d)範圍為20至60重量%，且(3a)範圍為5至20重量%。若上述比例小於1/1.6時，其塗膜會逐漸黃化。相反地，若該比例超出1/0.6時，會損及產物樹脂組成物的硬化性。上述莫耳比例更佳者為1/1.3至1/0.8。必須了解者，當除了該(3a)之外還使用該含羥基/羧基矽酮聚合物(3b)時，該羥基莫耳數為該(1e)和該(3b)所含羧基的莫耳數之和。

本發明硬化性樹脂組成物中的非揮發性物質(SVS)較佳者不低於40體積%且更佳者不低於45體積%。若該非揮發性物質的含量低於上述水平時，該組成物即不適合用於對溶劑管制有法規實施之地區。

至此要解釋本發明硬化性樹脂組成物的硬化機制。首先，於加熱時，(1e)中的羧基和羧酯基反應而在(1e)內形成酸酐基，同時放自由單羥基醇。將如此產生的單羥基醇蒸發並從反應系統中脫除掉。(1e)中產生的酸酐基與(2d)的羥基反應形成交聯並再生出自由羧基。該羧基與(1e)中原有的羧基與(2d)中的環氧基，或(3a)含有環氧基時，與(2d)和(3a)所含環氧基反應形成交聯。

另一方面，當(3a)含有烷氧基時，該(3a)的烷氧

## 五、發明說明( )

基會與 (2d) 的羥基反應形成交聯。釋出的單羥基醇被蒸發並從反應系統脫除掉。該烷氧基被反應系統所含水份水解而得矽醇基和單羥基醇。如此所產生的單羥基醇即蒸發而從反應系統脫除掉。(3a) 中形成的矽酮基會與 (2d) 的羥基進行脫水性縮合，且矽醇基之間也會主行脫水性縮合而形成交聯。副產物水則蒸發而從系統中脫除掉。矽醇基與烷氧基反應形成交聯並消去醇。如此所放出的醇則蒸發並從系統中脫除掉。以這種方式，該硬化性樹脂組成物會因 (1e)，(2d) 和 (3a) 的交互反應之結果而逐漸地硬化。

從上述諸反應明顯可知在 (3a) 含烷氧基時，該烷氧基會不變地以烷氧基矽烷基形式存在。

於本發明硬化性樹脂組成物中，可以加入常用於酸與環氧化合物之間的酯化反應之硬化觸媒，例如四級銨鹽。可以使用的硬化觸媒包括氯化苄基三乙銨，溴化苄基三乙銨，氯化四丁銨，溴化四丁銨，柳酸四丁銨，乙醇酸四丁銨，對-甲苯磺酸四丁銨等。這些觸媒可以組合使用。

該觸媒的較佳調配量為以樹脂固體物質計之 0.1 至 2.0 重量 %。

對於本發明硬化性樹脂組成物而言，可以用錫化合物作為觸媒與上述硬化觸媒組合使用，如日本專利公開公報 Hei-2-151651 與日本專利公開公報 Hei-2-279713 等之中所揭示者。

## 五、發明說明(19)

上面所提錫化合物包括二-(甲基蘋果酸)二丁錫，二-(乙基蘋果酸)二丁錫，二-(丁基蘋果酸)二丁錫等。該硬化觸媒與該錫化合物的較佳調配重量比例為1/4至1/0.2。

為了增進本發明硬化性樹脂組成物的交聯密度並改良抗水性，也可以採用胺基塑料硬化劑，封阻異氰酸酯等。可以提及的例子有三聚氰胺樹脂和其他等，且可以使用其中之一種或多種。

對於製備本發明硬化性樹脂組成物的方法沒有等別限制。

本發明塗料組成物可以經由將本發明硬化性樹脂組成物以傳統方式調配而提出。製造本發明塗料組成物所用的溶劑可以採用傳統上用於塗料中的有機溶劑或這種溶劑的混合物。於彼等溶劑中可以提及者有芳烴溶劑，例如甲苯和二甲苯；脂烴溶劑，例如正己烷和庚烷；石油裂解餾份，其主要為脂族烴所構成但亦另含芳烴；酯類，例如乙酸丁酯，乙二醇二(乙酸酯)，乙酸2-乙氧基乙酯等；酮類，如甲異丁甲酮；及醇類，如丁醇等。

為了改良用該塗料組成物所形成的塗層之耐候性，可以加入紫外光吸收劑，如二苯甲酮衍生物，苯並三嗪衍生物等，阻礙胺光安定劑，酚系抗氧化劑等。除了上述添加劑之外，也可以加入流變性改質劑(垂流控制劑)，如粒狀交聯樹脂，及用以調變塗層表觀的表面改質劑。

## 五、發明說明 (50)

於其他目的之中，為了調整該塗料組成物的黏度，可以使用醇系溶劑，如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇等；烴系溶劑；酯溶劑等，作為稀釋劑。

為了增加該塗料組成物的貯存安定性，也可以加入可水解的酯溶劑，例如原甲酸三甲酯，原乙酸三甲酯，原乙酸三乙酯等。該溶劑的較佳添加水平為相對於漆的1至10重量%。

本發明塗料組成物可以經由噴塗，刷塗，浸塗，滾塗，流塗，旋轉噴霧塗被或其他方法等予以塗佈。

對於本發明塗料組成物作為透明漆的用途而言，該組成物可以用本身為傳統的方法予以塗用，但於必要時，在基材施加基底塗層之後，可用濕上濕 (wet-on-wet) 方式將其塗被在該基底塗層之上。用於基底塗層的塗料可為水基者或溶劑基者，不過在使用水基塗料時，在施用透明漆之前，最好將該基底塗層在60至100℃加熱2至10分鐘以期能夠得到更令人滿意的精整膜。

本發明塗料組成物可以塗佈在幾乎所有的基材上，例如，木材，金屬，玻璃，布，塑膠，發泡體等或用各種底漆處理過的表面。本發明塗料組成物可以特別有利地塗佈到塑膠和金屬等之表面上。其最佳膜厚度通常隨不同用途而異，不過，在許多情況中較佳者為20至100微米。

於塗佈後，即將塗層硬化。為了得到具有高交聯密度的硬化塗膜，要在100至180℃且較佳者在120至160℃下進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (&gt;/ )

行硬化。所需的硬化時間決定於硬化溫度，但通常在 120 至 160℃ 下可為 10 至 30 分鐘。

本發明硬化性樹脂組成物可以有利地用為透明塗料組成物。作為用於此應用中的基底塗料，以含色素的水基塗料或含色素的有機溶劑型塗料較為適用。較適當的塗被方法為兩塗層一次烘烤法 ( two-coat one-bake method )，其包括在尚未硬化的基底塗層上塗被本發明硬化性樹脂組成物後，將兩塗層同時烘烤。

不過，在使用水基塗料時，在塗佈透明塗料之前，最好先將基底塗層在 60 至 100℃ 下加熱 2 至 10 分鐘以達到改良的精整表觀。作為基底塗料者，可以使用美國專利第 5151125 號和美國專利第 5183594 號中所揭示的塗料。特別者，以美國專利第 5183504 號實施例 1 中所述水基塗料組成物，就精整表觀和性能特性等方便而言，最為適用。

當本發明硬化性樹脂組成物被用為透明塗料組成物時，可以用下述方法得到更為令人滿意的塗層，該方法包括將含有本發明硬化性樹脂組成物的透明塗料組成物塗被在基底塗層的表面上並再重疊塗佈上含有本發明硬化性樹脂組成物的透明塗料組成物作為精整塗層。

含有本發明硬化性樹脂組成物作為黏合劑成份的塗料組成物可在各種物上塗被。可以塗被的物件幾乎沒有限制，只要該硬化性樹脂組成物可在其上熱硬化即可。例如，汽車車體和汽車零件，如車輪和保險桿，家庭電器用具，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( > > )

例空氣調理機；戶外安裝物，和建築材料，例如，外壁板等。

### 實施例

下述諸實施例係用以進一步闡述本發明者，而絕非用以限制本發明的範圍。

### 製備例 1

#### 含羧基 / 羧酐基聚合物

於裝備著溫度計，攪拌器，冷凝器，氮氣輸入管和滴液漏斗等的 3-升反應器中給入 700 份重量的二甲苯和 350 份重量的 Solvesso 100，並將其溫度增高到 130℃。使用滴液漏斗，將含有 300 份重量的苯乙烯單體，109 份重量的甲基丙烯酸 2-乙基己酯，325 份重量的丙烯酸異丁酯，25.7 份重量的丙烯酸，240 份重量的順丁烯二酸酐，300 份重量的丙二醇-甲醚乙酸酯，150 份重量的過氧 2-乙基己酸第三丁酯和 150 份重量的二甲苯等的溶液於 3 小時期間，逐滴加到反應器內。於逐滴添加完畢後，將該混合物保持在 130℃ 下 30 分鐘，之後，於 30 分鐘期間逐滴加入含有 20 份重量的過氧-2-基己酸第三丁酯和 20 份重量的二甲苯之溶液。於逐滴添加完畢後，將該反應物續保持在 130℃ 下一小時，再蒸掉 1100 份重量的溶劑而得到含羧基 / 羧酐基聚合物溶液 ( a-1 )，其非揮發物含量為 70% 且其數目平均分子量為 2000。

### 製備例 2

#### 含羧酐基聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (3)

使用 70 份重量的 Solvesso 100, 52 份重量的二甲苯, 30 份重量的苯乙烯, 16.5 份重量的甲基丙烯酸異丁酯, 31.5 份重量的甲基丙烯酸正丁酯, 22 份重量的順丁烯二酸酐, 30 份重量的丙二醇-甲醇乙酸酯和 17 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯等, 於其他條件都相同下, 重複製備例 1 的程序而得到含羧酐基聚合物 (a-2), 於脫除掉 98 份重量的溶劑後, 其非揮發物含量為 65% 且其數目平均分子量為 2000。

### 製備例 3

#### 含自由羧基 / 酯化羧基聚合物

於 1590 份重量的製備例 1 所得聚合物溶液 (a-1) 中加入 2 份重量的三乙胺和 125 份重量的甲醇並在 60°C 下進行反應 8 小時以製得含自由羧基和酯化羧基的聚合物溶液 (A-1)。測定該聚合物溶液 (A-1) 的紅外線吸收光譜以確定酸酐吸收 ( $1785\text{cm}^{-1}$ ) 的消失。該聚合物溶液 (A-1) 所含固體物質的酸價為 158 (毫克 KOH / 克)。

### 製備例 4

#### 含自由羧基 / 酯化羧基聚合物

用 171 份重量的製備例 2 所得聚合物溶液 (a-2), 0.2 份重量的三乙胺和 57 份重量的甲醇, 於其他條件都相同之下, 重複製備例 3 的程序而得到同時含自由羧基 / 酯化羧基之聚合物溶液 (A-2)。該聚合物溶液 (A-2) 所含固體物質的酸價為 12b (毫克 KOH / 克)。



## 五、發明說明 (>4)

### 製備例 5

#### 含羥基 / 環氧基聚合物

在裝備著溫度計，攪拌器，冷凝器，氮氣輸入管和滴液漏斗等的 3-升反應器中給入 700 份重量的二甲苯和 525 份重量的丙二醇-甲醚乙酸酯並將溫度增高到 130℃。經由滴液漏斗，於三小時期間將含有下列成份的溶液滴入：200 份重量的 VeoVa 9，229 份重量的甲基丙烯酸環氧丙基酯，231 份重量的丙烯酸 4-羥基丁酯，340 份重量的甲基丙烯酸環己酯，120 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯，和 200 份重量的二甲苯。於逐滴添加完畢後，將反應混合物保持在 130℃ 下 30 分鐘。然後，於 30 分鐘期間逐滴加入含有 10 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯和 50 份重量的二甲苯之溶液。於逐滴添加完畢後，再將反應置於 130℃ 下一小時，接著即蒸掉 1200 份重量的溶劑而得含羥基 / 環氧基聚合物溶液 (B-1)，其非揮發物含量為 77%，數目平均分子量為 1800，環氧當量為 625 且其羥基當量為 623。

### 製備例 6

#### 含羥基 / 環氧基聚合物

使用 950 份重量的二甲苯，525 份重量的丙二醇-甲醚乙酸酯，233 份重量的 VeoVa 9，381 份重量的甲基丙烯酸環氧丙基醇，244 份重量的丙烯酸 4-羥基丁酯，142 份重量的甲基丙烯酸異丁酯和 120 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯等，於其他條件都相同下，重複製備例 5 的程序並脫除

## 五、發明說明 (25)

掉 1200 份重量的溶劑而得含羥基 / 環氧基聚合物溶液 (B-2)，其具有非揮發份含量 77%，數目平均分子量 1800，環氧當量 376 且其羥基當量為 591。

### 製備例 7

#### 含羥基 / 環氧基聚合物

用 950 份重量的二甲苯，525 份重量的丙二醇一甲醚乙酸酯，102 份重量的 Veova 9，545 份重量的甲基丙烯酸 3,4-環氧基環己基甲酯，244 份重量的丙烯酸 4-羥基丁酯，62 份重量的甲基丙烯酸異丁酯和 121 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯，於其他條件都相同之下，重複實施例 5 的程序並脫除掉 1200 份的溶劑而得含羥基 / 環氧基聚合物溶液 (B-3)，其具有 77% 的非揮發份含量，其數目平均分子量為 1800，環氧當量為 376，且其羥基當量為 591。

### 製備例 8

#### 含環氧基聚合物

用 950 份重量的二甲苯，525 份重量的丙二醇一甲醚乙酸酯，200 份重量的 Veov 9，381 份重量的甲基丙烯酸環氧丙酯，200 份重量的丙烯酸環己酯，219 份重量的甲基丙烯酸異丁酯，和 121 份重量的過氧-2-乙基己酸第三丁酯等，於其他條件相同之下，重複製備例 5 之程序並脫除掉 1200 份重量的溶劑而得聚合物溶液 (B-4)，其不含羥基但含有環氧基，其非揮發份含量為 77%，數目平均分子量為 1800，且其環氧當量為 376。

## 五、發明說明( )

含環氧基及／或烷氧基的矽酮聚合物

使用通式(Ⅱ)中 $R^1$ 、 $R^3$ 和 $R^6$ 各為甲基且 $R^2$ 和 $R^4$ 各為甲氧基／丁氧基 = 1/1,  $R^5$ 為甲氧基／ $\gamma$ -環氧丙氧丙基 = 1/1,  $q=5$ ,  $m=4$ ,  $n=2$ 且其環氧當量為625而烷氧基當量為83之矽酮聚合物(C-1) (Mitsubishi Kasei Corporation之製品, MKC Silicate MSEP-HB 2)。

使用通式(Ⅱ)中 $R^1$ 和 $R^3$ 各為甲基,  $R^2$ ,  $R^4$ 和 $R^5$ 各為甲氧基,  $q=7$ ,  $m=2$ ,  $n=0$ 且具有烷氧基當量81之矽酮聚合物(為Shin-Etsu Chemical Co.的製品, KC-89S)為(C-2)。

使用通式(Ⅱ)中 $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 和 $R^5$ 各為甲基,  $R^2$ 為 $\gamma$ -環氧丙基氧丙基,  $q=10$ ,  $m=2$ ,  $n=0$ 且其環氧當量為190之矽酮聚合物(Nippon Unicar Co.的製品, F-244-05)為(C-3)。

用通式(Ⅱ)中 $R^1$ 為甲基,  $R^2$ 為 $\gamma$ -環氧丙氧丙基／(三甲氧基矽烷基)乙基 = 2/1,  $R^3$ ,  $R^4$ 和 $R^5$ 各為甲基,  $q=6$ ,  $m=2$ ,  $n=0$ , 且其環氧當量為318而其烷氧基當量為213的矽酮聚合物(為Nippon Unicar Co., 的製品, F-244-09)為(C-4)。

用通式(Ⅱ)中 $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 和 $R^5$ 各為甲基,  $R^2$ 為 $\gamma$ -環氧丙氧丙基／苯乙基 = 2/1,  $q=6$ ,  $m=2$ ,  $n=0$ , 且其環氧當量為297之矽酮聚合物(Nippon Unicar Co. 的製品, F-244-06)作為(C-5)。

## 五、發明說明 ( 7 )

三聚氰胺樹脂

用 Cymel 327 (Mitsui-Cytec Co.的製品) 作為 (D-1) 。

硬化觸媒

用乙醇酸四丁銨為 (E-1) 而用二 - (丁基蘋果酸 O 二丁錫為 (F-1) 。

安定劑

用原甲酸三乙酯為 (G-1) 。

表面調理劑

用 Modafloow (Monsanto製品) 為 (H-1) 。

紫外光吸收劑

用 Tinuvin 900 (Ciba-Geigy的製品) 為 (I-1) 。

抗氫化劑

用 Tinuvin 123 (Ciba-Geigy的製品) 為 (J-1) 。

製備例 9塗裝板之製備

用磷酸鋅處理過的 0.8 毫米 - 厚鋼板以陽極電極沈積漆 (Power Top pu-50, Nvppon Paint Co.) 予以電極塗裝成乾膜厚度為約 25 微米。將該電極塗裝膜續用中間塗料 (Orga P-2 中間塗料, Nvppon Paint Co.之製品) 予以中間塗裝成乾膜厚度約 40 微米, 接著在 140℃ 烘焙 30 分鐘。

然後, 將該塗裝板用丙烯基 - 三聚氰胺溶劑型基底漆 (Nippon Paint Co.之製品) 予以空氣噴塗成乾膜厚度約 16

## 五、發明說明 (>8)

微米，接著給予約7分鐘的凝固。在使用水基基底塗料（Nippon Paint Co.的製品）時，在空氣噴塗後，接著給予約一分鐘的凝固和在80℃約五分鐘的預加熱。

溶劑型基底塗料的製備方式為將50份重量的丙烯酸系樹脂（80%固含量，酸價=30，OH價=100，數目平均分子量為1800），40份重量的Cymel 202（Mitsui Cytec Co.）和10份重量的Cymel 32（Mitsui Cytec Co.）三聚氰胺樹脂，10份重量的Alpaste 60-600（Toyo Aluminum Co.）色素，及7份重量的異丙醇等調配在一起。

水基基底塗料的製備方式為將56份重量的水基丙烯酸系樹脂（50%固體，酸價=58，OH價=70，數目平均分子量=12000），15份重量的Cymel 303（Mitsui Cytec Co.），21.5份重量的胺基甲酸酯樹脂乳液（33%固體，酸價=16.2），7.5份重量的Alpaste 7160 N（Toyo Aluminum Co.）色素，及1份重量的磷酸異硬脂基酯安定劑等調配在一起而成。

### 用本發明塗料組成物塗被

將表1和2所示固體組成的塗料組成物分別調整到30秒的Ford Cup No.4黏度並用靜電塗裝機，Auto Rea（Rand-Sburg-Gema），以5公克/平方公分的噴壓塗裝成約40微米的乾膜厚度且在約7分鐘凝固後，於140℃烘焙25分鐘。

### 塗膜特性的評估

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (>9)

### 1. SVS (非揮發性物質)

將塗料的黏度均勻地調整到 Ford Cup No.4黏度為 30 秒 / 20℃ 後，從各塗料正確地取出 0.5 克，用 3cc 的甲苯稀釋，在 110℃ 烘烤一小時，即測定非揮發性物質 (重量) 並轉換成體積。其結果列於表 1 和 2 之中。

### 2. 鉛筆硬度

根據 JIS K 5400, 8.4.2 測定。

### 3. 抗水性

將各試片浸於 40℃ 自來水中和靜置 10 天。之後，目視檢查試片的塗膜。根據下列準則進行評估，其結果列於表 1 和 2 之中。

○：無異常性

△：輕微膜異常

×：明顯的膜異常

### 4. 抗損毀性

將用 1 克 50% 清潔劑水分散液 (New Homing Cleanser, Kao Corporation) 塗被過的 2×2 公分法蘭絨布安裝在 Gaku-Shin-型顏色耐磨性檢驗儀上 (Daiei Kagaku Seiki 的製品)。於 500 克荷重下，將滑動頭往復 20 循環並測定受驗部位的 20° 光澤以計算光澤持留率。其結果列於表 1 和 2 中。

◎：光澤持留率 ≥ 85%

○：光澤持留率 ≥ 70 至 < 85%

## 五、發明說明 (→<sup>0</sup>)

△：光澤持留率  $\geq 40\%$  至  $< 70\%$

×：光澤持留率  $< 40\%$

### 5. 抗酸性

將檢體於  $75^{\circ}\text{C}$  下與  $0.5\text{cc}$  的  $1$  重量% 硫酸水溶液接觸  $30$  分鐘並同視檢查塗層表面，再根據下列準則進行評估。其結果列於表 1 和 2 中。

○：無異常性

○：小痕跡

△：大痕跡

×：發現膜異常

### 工業應用性

本發明硬化性樹脂組成物可提供具有高抗酸性和抗損毀性且賦予高品質表觀之塗膜。用本發明硬化性樹脂組成物所得塗料組成物可提供高固體特性且可以有利地用於，特別者，汽車零件和戶外建築材料等用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線





(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

實施例	實 施 例					比 較 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
聚 物 A-1	52.9	44.4	44.9	36.3	45.5	36.3	36.4	36.3	26.3	46.6	市售的 三固塗料 組成物
聚 物 A-2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
聚 物 B-1	27.1	35.6	--	43.7	26.7	43.7	63.6	8.7	63.7	--	
聚 物 B-2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
聚 物 B-3	--	--	35.1	--	--	--	--	--	--	--	
聚 物 B-4	--	--	--	--	--	--	--	55.0	--	--	
聚 物 C-1	--	--	20.0	20.0	--	20.0	--	10.0	10.0	43.4	
聚 物 C-2	20.0	--	--	--	--	--	--	--	--	10.0	
聚 物 C-3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
聚 物 C-4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
聚 物 C-5	--	20.0	--	--	18.0	--	--	--	--	--	
合 合 物 D-1	--	--	--	--	10.0	--	--	--	--	--	
合 合 物 E-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
合 合 物 F-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
合 合 物 G-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
合 合 物 H-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
合 合 物 I-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
合 合 物 J-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
基 底 塗 料 SVS	50.6	52.1	51.9	52.0	50.7	52.0	46.4	60.0	47.0	52.0	

五、發明說明 (→)

鉛筆水損壞性	硬度	抗酸性	抗水損壞性
○	F	○	○
○	F	○	○
○	H	○	○
○	F	○	○
○	2H	○	○
○	F	○	○
○	HB	△	○
○	2B	×	△
○	F	○	×
○	2B	△	△
○	HB	○	△
○	F	○	△
○	△	△	×

公告本

修正  
補充 本86年>月>日

申請日期	84.3.28
案號	84103092
類別	109D133/04, 163/cv, 183/84

A4  
C4

305867

305867

Int-CI<sup>®</sup>

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中文	硬化性樹脂組成物，塗料組成物及塗膜形成方法
	英文	CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING COMPOSITION AND COATING METHOD
二、發明 創作人	姓名	(1) 宮副聖吾 (2) 伏見哲 (3) 井上正伸
	國籍	日本
	住、居所	(1) 日本大阪府高槻市城南町3-15-9-202 (2) 日本奈良縣生駒市辻町838-1-404 (3) 日本兵庫縣西宮市仁川町6-6-3
三、申請人	姓名 (名稱)	日本塗料股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本大阪市北區大淀北2-1-2
	代表人 姓名	藤井浩

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝訂線

305867

修正  
補正  
本86年>月>日

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

硬化性樹脂組成物，塗料組成物及塗膜形成方法

本發明提出一種新穎硬化性樹脂組成物，其在即使沒有用到胺基塑料硬化劑之情況下也能確得良好固化性且具有優良的高固體特性，該硬化性樹脂組成物包含5至80重量%的含自由羧基和酯化羧基且具有50至300(毫克KOH/克)的酸價之聚合物(1e)，1至80重量%的含羥基和環氧基且具有20至1000的環氧當量和250至1500的羥基當量之聚合物(2d)，及1至50重量%的含環氧基及/或烷氧基之矽酮聚合物(3a)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: )

CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING COMPOSITION  
AND COATING METHOD

The present invention provides a novel curable resin composition insuring good curability even without using an aminoplast curing agent and having an excellent high-solid feature, which consists in a curable resin composition comprising 5 to 80 weight % of a polymer containing free and esterified carboxyl groups and having an acid value of 50 to 300 (mgKOH/g) (1e), 1 to 80 weight % of a polymer containing hydroxyl and epoxy groups and having an epoxy equivalent of 200 to 1000 and a hydroxyl equivalent of 250 to 1500 (2d), and 1 to 50 weight % of a silicone polymer containing epoxy and/or alkoxy groups (3a).

訂

線

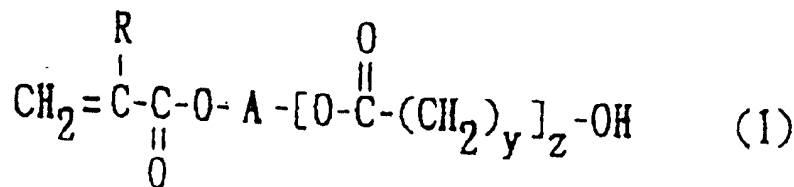
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

1. 一種硬化性樹脂組成物，其包含

5至80重量%的含自由和酯化羧基且具有50至300(毫克 KOH/克)酸價之聚合物(1e)，其可經由含酸酐基聚合物(1c)與具有1至12個碳原子的單羟基醇(1d)以(含酸酐基聚合物(1c)所具酸酐基莫耳數)/(單羟基醇(1d)所含羟基莫耳數)為1/10至1/1之比例反應而得，其中含酸酐基聚合物(1c)可得自10至40重量%的含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)與90至60重量%的可共聚合性之另一乙烯不飽和單體(1b)共聚合，

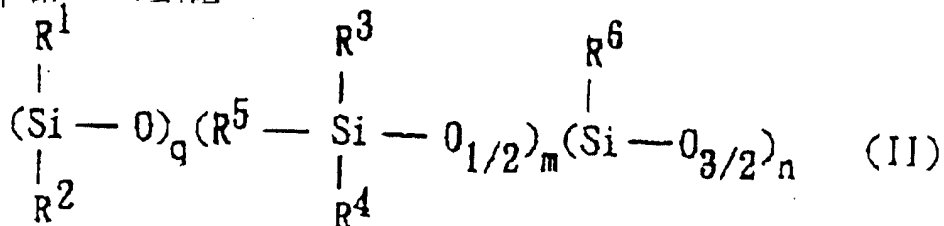
1至80重量%的具有環氧當量200至1000和羟基當量250至1500之含羟基及環氧基聚合物(2d)，其可得自5至60重量%的通式(I)(甲基)丙烯酸羟基烷酯單體(2a)：



(其中R表氫或甲基；A表具有2至8個碳原子的直鏈或支鏈伸烷基；y為3至7之整數；z為0至4之整數)，與10至60重量%的含環氧基乙烯不飽和單體(2b)和0至85重量%的可共聚合之乙烯不飽和單體(2c)共聚合而得，及

1至50重量%的通式(II)含環氧基及/或烷氧基矽酮聚合物(3a)：

## 六、申請專利範圍



(其中  $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^3$  ,  $R^4$  ,  $R^5$  , 和  $R^6$  可相同或相異, 且各表具有 1 至 10 個碳原子的烷基, 苯基, 苯乙基, 具有 1 至 5 個碳原子的烷氧基,  $R^7 - \text{Si}(\text{OR}^8)_3$  ,  $R^7 - \text{Si}(\text{OR}^8)_2 \text{CH}_3$  ,  $R^7 - \text{Si}(\text{OR}^8)(\text{CH}_3)_2$  , 或  $R^7 - Y$  ;  $R^7$  為具有醚鍵及 / 或酯鍵的直鏈或支鏈伸烷基 ;  $R^8$  為具有 1 至 5 個碳原子的烷基 ;  $Y$  為含環氧基的非環或環狀烴殘基 ;  $q$  為 1 至 20 之整數,  $m$  為 0 至 4 之整數,  $n$  為 0 至 2 之整數 ; 括號內之基以  $q$  ,  $m$  和  $n$  重複發生的次序為隨意且不限於式中所示者)。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之硬化性樹脂組成物, 其中含自由羧基及酯化羧基的聚合物 (1e) 所含之羧基對含羧基及環氧基聚合物 (2d) 所含之環氧基及含環氧基及 / 或烷氧基的矽酮聚合物 (3a) 所含之環氧基之莫耳比為 (羧基) / (環氧基比) = 1/1.6 至 1/0.6。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之硬化性樹脂組成物, 其中該可共聚合的另一乙烯不飽和單體 (1b) 為含羧基單體 (1b<sup>2</sup>)。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之硬化性樹脂組成物, 其中該含酸酐基聚合物 (1c) 具有 1500 至 8000 的數平均分子量。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之硬化性樹脂組成物, 其

## 六、申請專利範圍

中該含酸酐基聚合物(1c)中每分子平均含有至少兩個酸酐基。

6. 如申請專利範圍第1項之硬化性樹脂組成物，其中該含羥基及環氧基聚合物(2d)具有1500至8000之數平均分子量。

7. 如申請專利範圍第1項之硬化性樹脂組成物，其含有四級銨鹽觸媒。

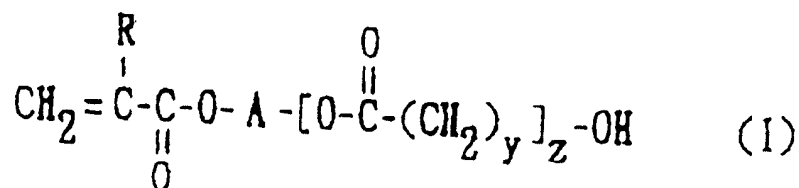
8. 如申請專利範圍第1項之硬化性樹脂組成物，其含有有機錫化合物。

9. 如申請專利範圍第1項之硬化性樹脂組成物，其含有水解性酯溶劑。

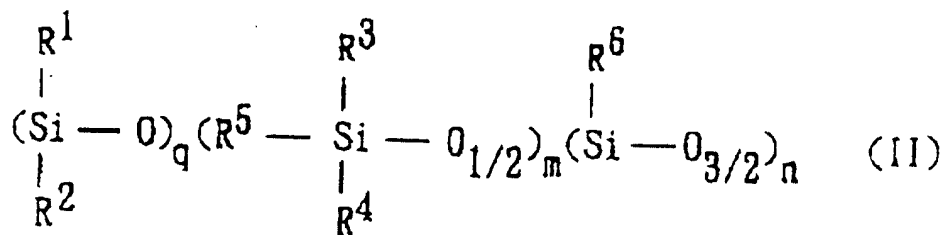
10. 一種作為黏合劑成份之塗料組成物，其包含5至80重量%的含自由和酯化羧基且具有50至300(毫克KOH/克)酸價之聚合物(1e)，其可經由含酸酐基聚合物(1c)與具有1至12個碳原子的單羥基醇(1d)以(含酸酐基聚合物(1c)所具酸酐基莫耳數)/(單羥基醇(1d)所含羥基莫耳數)為1/10至1/1之比例反應而得，其中含酸酐基聚合物(1c)可得自10至40重量%的含酸酐基乙烯不飽和單體(1a)與90至60重量%的可共聚合性之另一乙烯不飽和單體(1b)共聚合，

1至80重量%的具有環氧當量200至1000和羥基當量250至1500之含羥基及環氧基聚合物(2d)，其可得自5至60重量%的通式(I)(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體(2a)：

## 六、申請專利範圍



(其中 R 表氫或甲基；A 表具有 2 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈伸烷基；y 為 3 至 7 之整數；z 為 0 至 4 之整數)，與 10 至 60 重量% 的含環氧基乙烯不飽和單體 (2b) 和 0 至 85 重量% 的可共聚合之乙烯不飽和單體 (2c) 共聚合而得，及 1 至 50 重量% 的通式 (II) 含環氧基及 / 或烷氧基矽酮聚合物 (3a)：



(其中 R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>，和 R<sup>6</sup> 可相同或相異，且各表具有 1 至 10 個碳原子的烷基，苯基，苯乙基，具有 1 至 5 個碳原子的烷氧基，R<sup>7</sup>-Si(OR<sup>8</sup>)<sub>3</sub>，R<sup>7</sup>-Si(OR<sup>8</sup>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sup>7</sup>-Si(OR<sup>8</sup>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，或 R<sup>7</sup>-Y；R<sup>7</sup> 為具有醚鍵及 / 或酯鍵的直鏈或支鏈伸烷基；R<sup>8</sup> 為具有 1 至 5 個碳原子的烷基；Y 為含環氧基的非環或環狀烴殘基；q 為 1 至 20 之整數，m 為 0 至 4 之整數，n 為 0 至 2 之整數；括號內之基以 q，m 和 n 重複發生的次序為隨意且不限於式中所示者)。

1 1. 一種製備塗膜之方法，其特徵在於其包括步驟

## 六、申請專利範圍

(A)、(B)、(C)、和(D)，亦即，(A) 為在基材上形成一基底塗層，且於需要時，形成一中間塗層之步驟，(B) 為在步驟(A)中所形成的塗層上塗被水基或溶劑型基底塗料之步驟，(C) 為在該基底塗層硬化之前於最上層塗被如申請專利範圍第10項之塗料組成物之步驟，及(D) 為使該基底塗層和該如申請專利範圍第10項之塗料組成物硬化之步驟。

12. 如申請專利範圍第10項之塗料組成物，其用於選自汽車車體，汽車零件，家庭電器用品及建築材料之經塗裝物品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外