



(21)申請案號：098103252

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 02 日

(51)Int. Cl. : C09D167/02 (2006.01)

C09D167/06 (2006.01)

C09D5/03 (2006.01)

C08L33/06 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/31 歐洲專利局 08101147.0

(71)申請人：港新義大利有限公司(義大利) ALLNEX ITALY SRL (IT)

義大利

(72)發明人：卡法理耶里 羅伯特 CAVALIERI, ROBERTO (IT)；米納索 艾列珊卓 MINESSO, ALESSANDRO (IT)；蒙恩斯 路克 MOENS, LUC (BE)；法瑞 戴菲歐 FAVRIN, DELFIO (IT)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 4286021A

US 5439988A

US 6635721B1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

粉末組成物

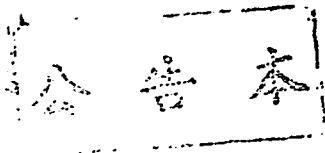
POWDER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明說明一種具有由聚酯(PE)所製備的黏合劑之熱固性及/或可輻射固化粉末，該聚酯係獲自具有較少量新戊二醇(NPG)的多元醇。該粉末形成平滑無缺陷的塗層且耐習用富含 NPG 的 PE 之污染。該粉末包含下列各者的可共反應摻合物之黏合劑：(i)40 至 98 重量%(w/w)的至少一種 OH、COOH 或烯系官能基(fn)之 PE(其具有 10 至 100 毫克 KOH/克的酸或 OH 值， $T_g > 40^\circ\text{C}$)，其中該 PE 係由包含 70 至 100 重量%的對苯二甲酸(TPA)及/或鄰苯二甲酸(IPA)和 0 至 30 重量%的另一種多元酸之多元醇；與包含 0 至 85 重量%的 NPG 和 15 至 100 重量%的另一種多羥基多元醇之多元醇反應而獲得；(ii)2 至 60 重量%的至少一種縮水甘油基或異氰酸酯 fn 聚苯氧基樹脂；聚環氧樹脂及/或 β -羥烷基醯胺交聯劑或烯系官能基寡聚物；及(iii)0.2 至 5 重量%的至少一種具有 10 至 100 毫克 KOH/克的數值； $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及數量平均分子量(Mn)1000 至 15000 之 COOH 或 OH fn 丙烯酸系共聚物及/或至少一種縮水甘油基或異氰酸酯 fn 丙烯酸系共聚物(其具有對於每當量的 fn 基團 150 至 1000 克丙烯酸系共聚物的 fn 當量， $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及 Mn 1000 至 15000)及/或無官能基丙烯酸系共聚物(其具有 $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及 Mn 1000 至 15000)。

There is described a thermosetting and/or radiation curable powder with a binder prepared from a polyester (PE) obtained from a polyol with lower amounts of neopentyl glycol (NPG). The powder forms smooth defect free coats and is resistant to contamination from conventional NPG-rich PE. The powder comprises a binder of a co-reactable blend of (i) 40 - 98 % by weight (w/w) at least one OH, COOH or

ethylenically functional (fn) PE having acid or OH number 10-100 mg KOH/g, $T_g > 40^\circ\text{C}$, where the PE is obtained from reacting a polyacid comprising 70 - 100 % weight of terephthalic acid (TPA) and/or isophthalic acid (IPA) and 0 - 30 % w/w another polyacid; with a polyol comprising 0 - 85 % w/w NPG and 15 - 100 % w/w another polyhydric polyol; (ii) 2 - 60 % w/w at least one glycidyl or isocyanate fn polyphenoxy resin; polyepoxy and/or β -hydroxyalkylamide crosslinker or ethylenically functional oligomer; and (iii) 0.2 - 5 % w/w of at least one COOH or OH fn acrylic copolymer with a value of 10 - 100 mg KOH/g; $T_g > 40^\circ\text{C}$ and a number average molecular weight (M_n) 1000 - 15000 and/or at least one glycidyl or isocyanate fn acrylic copolymer having an fn equivalent weight of from 150 to 1000 g of acrylic copolymer per equivalent of fn group, $T_g > 40^\circ\text{C}$ and M_n 1000 to 15000 and/or a non functional acrylic copolymer having $T_g > 40^\circ\text{C}$ and M_n 1000 to 15000.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98103252

C01D 16/02 (2006.01)

C09D 16/06 (2006.01)

※申請日：98年02月02日

※IPC分類：

C09D 7/03 (2006.01)

C08L 13/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08J 3/24 (2006.01)

粉末組成物

Powder compositions

二、中文發明摘要：

本發明說明一種具有由聚酯 (PE) 所製備的黏合劑之熱固性及/或可輻射固化粉末，該聚酯係獲自具有較少量新戊二醇 (NPG) 的多元醇。該粉末形成平滑無缺陷的塗層且耐習用富含 NPG 的 PE 之污染。該粉末包含下列各者的可共反應摻合物之黏合劑：(i) 40 至 98 重量% (w/w) 的至少一種 OH、COOH 或烯系官能基 (fn) 之 PE (其具有 10 至 100 毫克 KOH/克的酸或 OH 值， $T_g > 40^\circ\text{C}$)，其中該 PE 係由包含 70 至 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及/或鄰苯二甲酸 (IPA) 和 0 至 30 重量%的另一種多元酸之多元醇；與包含 0 至 85 重量%的 NPG 和 15 至 100 重量%的另一種多羥基多元醇之多元醇反應而獲得；(ii) 2 至 60 重量%的至少一種縮水甘油基或異氰酸酯 fn 聚苯氧基樹脂；聚環氧樹脂及/或 β -羥烷基醯胺交聯劑或烯系官能基寡聚物；及 (iii) 0.2 至 5 重量%的至少一種具有 10 至 100 毫克 KOH/克的數值； $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及數量平均分子量 (M_n) 1000 至 15000 之 COOH 或 OH fn 丙烯酸系共聚物及/或至少一種縮水甘油基或異氰酸酯 fn 丙烯酸系共聚物 (其具有對於每當量的 fn 基團 150 至 1000 克丙烯酸系共聚物的 fn 當量， $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及 M_n 1000 至 15000) 及/或無官能基丙烯酸系共聚物 (其具有 $T_g > 40^\circ\text{C}$ 及 M_n 1000 至 15000)。

三、英文發明摘要：

There is described a thermosetting and/or radiation curable powder with a binder prepared from a polyester (PE) obtained from a polyol with lower amounts of neopentyl glycol (NPG). The powder forms smooth defect free coats and is resistant to contamination from conventional NPG-rich PE. The powder comprises a binder of a co-reactable blend of (i) 40 - 98 % by weight (w/w) at least one OH, COOH or ethylenically functional (fn) PE having acid or OH number 10 - 100 mg KOH/g, $T_g > 40^\circ\text{C}$, where the PE is obtained from reacting a polyacid comprising 70 - 100 % weight of terephthalic acid (TPA) and/or isophthalic acid (IPA) and 0 - 30 % w/w another polyacid; with a polyol comprising 0 - 85 % w/w NPG and 15 - 100 % w/w another polyhydric polyol; (ii) 2 - 60 % w/w at least one glycidyl or isocyanate fn polyphenoxy resin; polyepoxy and/or β -hydroxyalkylamide crosslinker or ethylenically functional oligomer; and (iii) 0.2 - 5 % w/w of at least one COOH or OH fn acrylic copolymer with a value of 10 - 100 mg KOH/g; $T_g > 40^\circ\text{C}$ and a number average molecular weight (M_n) 1000 - 15000 and/or at least one glycidyl or isocyanate fn acrylic copolymer having an fn equivalent weight of from 150 to 1000 g of acrylic copolymer per equivalent of fn group, $T_g > 40^\circ\text{C}$ and M_n 1000 to 15000 and/or a non functional acrylic copolymer having $T_g > 40^\circ\text{C}$ and M_n 1000 to 15000.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(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：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關提供實質上無缺陷的塗層之粉末組成物（熱固性及可輻射固化粉末）的領域。

【先前技術】

粉末組成物係廣泛作為供塗佈許多物品用的塗料及清漆，因為彼等具有許多優點。彼等較佳為利用難以處理的有機溶劑的組成物，而且只有很少的浪費，因為只有直接與該物品接觸的粉末才會保持在該物品上，且任何過量的粉末（原則上）係完全可回收且再利用。粉末一般含有有機黏合劑、填料、顏料、觸媒和各種使彼等的性質適於其預期用途的添加物。

有各種類型的黏合劑，其包括含有聚酯（包含一或多種官能基（如羧基官能基聚酯類））與一或多種化合物（具有可與該聚酯的官能基反應之官能基（如三縮水甘油基異氰酸酯，及/或縮水甘油基官能基丙烯酸系共聚物））的混合物之黏合劑。

適用於製備粉末清漆及塗料的聚酯已經於許多文章和專利中說明過。這些聚酯類通常係由芳族二羧酸類（主要為對苯二甲酸（TPA）和鄰苯二甲酸（IPA）及視需要小比例的脂族或環脂族二羧酸類），與各種多元醇類如乙二醇、新戊二醇（NPG）、1,6-己二醇及/或三羥甲基丙烷（TMP）製備。

一般用於製備這些聚酯類的多元醇類含有高比例（經常 >85 重量%）的 NPG 以改善所得的聚酯及含有該聚酯的粉末組成物之膜形成能力。這造成塗層沒有表面缺陷。NPG 係昂貴的，所以為了製備同樣地沒有表面缺陷而更堪用的粉末組成物，吾人所欲為藉由利用較少量的 NPG 及較大比例的較便宜多羥醇類（諸如例如乙二醇和二乙二醇）製備該聚酯成分。由含有提高比例的二醇類如乙二醇和二乙二醇的二醇混合物形成聚酯類時，該塗層的表面缺陷將增加。

然而有數個刊物中曾說明由更富含乙二醇和二乙二醇所形成的聚酯類。

JP 1999-228676 請求供具有改善耐候和耐溶劑性的粉末塗層用之樹脂組成物。該聚酯為具有 13 至 85 mg KOH/g 的酸數（AN）之羧基官能基且包含 70 至 100 莫耳%的 IPA 和 0 至 30 莫耳%的另一種二羧酸之二元酸成分，及 70 至 100 莫耳%的乙二醇和 0 至 30 莫耳%的另一種脂族二醇之二醇成分。固化劑為 β -羥烷基醯胺固化劑或三縮水甘油基異氰酸酯。

US 4065438 請求用於製造酸聚酯樹脂類的方法，該酸聚酯樹脂類係用於經由與環氧樹脂反應而製造塗佈產物，該聚酯係由具有 OH_n 在 40 與 200 mg KOH/g 之間的預聚物的反應製造，該預聚物係由下列方式製備：以該反應混合物的總重量為基準相當於 25 至 35 重量%的量使用之至少一種二價脂族醇（更特別的是乙二醇）與以 35 至 50 重量

%的量使用之 TPA、以 8 至 15 重量%的量使用之偏苯三酸及以 5 至 30 重量%的量使用之 IPA 的反應導致羥基官能基預聚物，該羥基官能基預聚物與 IPA 和視需要己二酸反應時轉變為具有 50 至 100 mg KOH/g 的 AN 之羧酸官能基聚酯。該聚酯類具有在 2 與 3 之間的官能數。所例示的聚酯類（實施例 1、3、4、5 及 6）均為以乙二醇（唯一的二醇）、TPA、IPA 及偏苯三酸酐為底。該等粉末，獲自該聚酯及雙酚 A 環氧樹脂所組成的黏合劑-該環氧樹脂係等於或相對於該聚酯佔優勢的量存在-提供以均勻外觀及特別短的硬化時間為特徵之塗層。

WO 03/082996 試圖降低包含獲自富含乙二醇的多元醇之聚酯的粉末中之表面缺陷。三烷基胺或膦或四烷基鉍或鹵化磷係以該組成物中的聚酯量為基準計為 0.1 至 3 重量%的量加至粉末。儘管此添加物係指定用以除去表面缺陷，但是其也會影響該粉末的摩擦充電能力、固化速度和流動。

【發明內容】

先前為了解決以含有由多元醇類與較少量 NPG 所形成的聚酯類之粉末提供沒有表面缺陷的塗層之問題的嘗試並不能令人滿意，因為此等粉末容易受污染所影響及/或具有其他問題如使用不想要的添加物。因此仍需要提供堪用於一般應用的粉末塗層，其可提供沒有表面缺陷的表面且耐污染。

現在我們意外發現此處所述的一些或全部問題可經由此處所述的發明予以解決。

因此依據本發明廣泛地一種粉末組成物，其包含下列作為黏合劑的混合物：

(A) 聚酯（獲自包含較少量新戊二醇（NPG）之多元醇），其中該聚酯包含第一官能性，

(B) 小量（較佳為至多該黏合劑的約 10 重量%）之視需要包含第二官能性的丙烯酸系共聚物；及

(C) 視需要的額外成分；

其中：

(I) 該第一官能性為羧基，該第二官能性若存在的話係選自羧基及/或縮水甘油基，且該額外成分包含具有會與該聚酯上的羧基反應的官能基之交聯劑；或

(II) 該第一官能性為羥基，該第二官能性若存在的話係選自羥基及/或異氰酸酯基；且該額外成分包含具有會與該聚酯上的羥基反應的官能基之交聯劑；或

(III) 該第一官能性及該第二官能性若存在的話為烯系不飽和基團，且該額外成分若存在的話包含一或多個具有烯系不飽和基團的寡聚物，且該粉末組成物可經由輻射固化。

有利地該聚酯（A）係獲自包含較少量新戊二醇（NPG）的二醇類。有利地該該聚酯（A）係由包含至多 85 重量%的新戊二醇（NPG）之多元醇製備。

有利地該丙烯酸系共聚物（視需要包含第二官能性）

，係以小量使用。有利地該丙烯酸系共聚物係以該黏合劑之至多 10 重量%的量使用。一般使用少於 9 重量%，有利地少於 8 重量%，較佳少於 7 重量%，更佳少於 6 重量%的丙烯酸系共聚物。有利地使用至少 0.2 重量%，有利地至少 0.3 重量%，更佳至少 0.5 重量%，至少 1 重量%，或較佳至少 1.5 重量的丙烯酸系共聚物。

一般該丙烯酸系共聚物係以（該黏合劑的）0.2 至 5 重量%，較佳 0.3 至 5 重量%，更佳 0.2 至 3.5 重量%，最佳 0.3 至 3 重量%使用。

該丙烯酸系共聚物有利地係由下列各項所組成（或係獲自）：

（A）30 至 100 莫耳%（較佳 30 至 95 莫耳%）的（甲基）丙烯酸甲酯及/或（甲基）丙烯酸乙酯及/或與含有（甲基）丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體；

（B）0 至 60 莫耳%（較佳 5 至 60 莫耳%）的一或多種（甲基）丙烯酸（環）烷酯單體，其特徵為該（環）烷基包含 3 至 20 個碳原子，該（環）烷基較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苄基或二氫二環戊二烯基，及

（C）0 至 45 莫耳%的具有烯系不飽和雙鍵及選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的官能基之單體。

視需要地，將該（甲基）丙烯酸甲酯及/或（甲基）

丙烯酸乙酯鹵化。

較佳地該丙烯酸系共聚物包含 60 莫耳%的該（甲基）丙烯酸甲酯及/或該（甲基）丙烯酸乙酯及/或與含有（甲基）丙烯酸醯基的單體不同之該烯系不飽和單體。

在本發明的具體實施例中，該丙烯酸系共聚物包含該第二官能性。有利地，然而，該丙烯酸系共聚物不包含該第二官能性。有利地該丙烯酸系共聚物不包含參與該交聯反應的官能基。有利地該丙烯酸系共聚物不包含選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的基團。

視需要地將另外或額外的成分混至該聚酯（A）及該丙烯酸系共聚物（B）。額外（或另外）有利地係意指（C）為（B）及（A）以外的成分。

本發明的一個具體實施例提供粉末組成物，其包含下列作為黏合劑的混合物：羧基官能基聚酯（獲自包含較少量 NPG 之多元醇類）、小量視需要包含羧基及/或縮水甘油基官能基；及具有會與該聚合物上的羧酸基反應的官能基之交聯劑。

較佳地本發明的第一個具體實施例提供一種熱固性粉末塗佈組成物，其包含下列各者作為可共反應黏合劑：

（a）由約 40 重量%至約 98 重量%的至少一種具有高於 40°C 之玻璃轉移溫度的羧基官能基聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

（i）多元酸成分，其包含佔多元酸之約 70 至約 100 重量%的對苯二甲酸（TPA）及/或鄰苯二甲酸（IPA）及

佔多元酸之 0 至約 30 重量%的另一種多元酸成分；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至約 85 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之約 15 至約 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(b) 約 0.2 至約 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000 的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，該共聚合物視需要包含羧基官能基及/或縮水甘油基官能基；

(c) 約 2 至約 60 重量%的至少一種縮水甘油基官能基聚苯氧基樹脂及/或聚環氧樹脂及/或 β -羥烷基醯胺交聯劑；其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係相對於成分 (a)、(b) 及 (c) 的總重量計算且係選擇為總量 100%。

更佳地本發明的第一個具體實施例提供一種熱固性粉末塗佈組成物，其包含下列各者作為可共反應黏合劑：

(a) 由約 40 重量%至約 96 重量%的至少一種具有高於 40 °C 之玻璃轉移溫度的羥基官能基聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之約 70 至約 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及/或鄰苯二甲酸 (IPA) 及佔多元酸之 0 至約 30 重量%的另一種多元酸成分；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至約 80 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之約 20 至約 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(b) 約 0.3 至約 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000

的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，該共聚物視需要包含羧基官能基及/或縮水甘油基官能基；

(c) 約 3 至約 60 重量%的至少一種縮水甘油基官能基聚苯氧基樹脂及/或聚環氧樹脂及/或 β -羥烷基醯胺交聯劑；

其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係相對於成分(a)、(b)及(c)的總重量計算且係選擇為總量 100%。

本發明的另一個(第二個)具體實施例提供粉末組成物，其包含下列作為黏合劑的混合物：羥基官能基聚酯(獲自包含較少量 NPG 之多元醇類)、小量視需要包含羥基及/或異氰酸酯基官能基；及具有會與該聚合物上的羥基反應的官能基之交聯劑。

較佳地本發明的第二個具體實施例提供一種熱固性粉末塗佈組成物，其包含下列各者作為可共反應黏合劑：

(a) 由約 40 重量%至約 96 重量%的至少一種具有高於 40 $^{\circ}$ C 之玻璃轉移溫度的羥基官能基聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之約 70 至約 100 重量%的對苯二甲酸(TPA)及/或鄰苯二甲酸(IPA)及佔多元酸之 0 至約 30 重量%的另一種多元酸成分；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至約 85 重量%的新戊二醇(NPG)及佔多元醇之約 15 至約 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(b) 約 0.2 至約 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000

的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，該共聚物視需要包含羥基官能基及/或縮水甘油基官能基；

(c) 約 3 至約 60 重量%，更佳約 4 至約 60 重量%，又更佳約 5 至約 60 重量%，的至少一種阻隔 (blocked) 或非阻隔 (non-blocked) 異氰酸酯交聯劑；

其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係相對於成分 (a)、(b) 及 (c) 的總重量計算且係選擇為總量 100%。

更佳地本發明的第二個具體實施例提供一種熱固性粉末塗佈組成物，其包含下列各者作為可共反應黏合劑：

(a) 由約 40 重量%至約 96 重量%的至少一種具有高於 40 °C 之玻璃轉移溫度的羥基官能基聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之約 70 至約 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及/或鄰苯二甲酸 (IPA) 及佔多元酸之 0 至約 30 重量%的另一種多元酸成分；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至約 80 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之約 20 至約 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(b) 約 0.3 至約 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000 的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，該共聚物視需要包含羥基官能基及/或縮水甘油基官能基；

(c) 約 3 至約 60 重量%的至少一種阻隔或非阻隔異氰酸酯交聯劑；其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係

相對於成分 (a) 、 (b) 及 (c) 的總重量計算且係選擇為總量 100% 。

本發明的又另一個 (第三個) 具體實施例提供粉末組成物，其包含下列作為黏合劑的混合物：包含烯系不飽和基團的聚酯、小量視需要包含烯系不飽和基團的丙烯酸系共聚物；及視需要一或多種具有烯系不飽和基團的寡聚物。

較佳地本發明的第三個具體實施例提供一種可輻射固化粉末組成物，其包含下列各者作為可共反應黏合劑：

(a) 由約 70 重量%至約 99 重量%的至少一種具有高於 35 °C 之玻璃轉移溫度的含烯系不飽和基團之聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之約 70 至約 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及 / 或鄰苯二甲酸 (IPA) 及佔多元酸之 0 至約 30 重量%的另一種多元酸組份；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至 80 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之約 20 至約 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(iii) 視需要地聚異氰酸酯，

(iv) 具有烯系不飽和雙鍵及最少可與羧基或異氰酸酯基反應的官能基之單體，

(b) 約 0.3 至約 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000 的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，該共聚物視需要包含烯系不飽和基團；

(c) 0 至約 30 重量%的至少一種含烯系不飽和基團之寡聚物；

其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係相對於成分 (a)、(b) 及 (c) 的總重量計算且係選擇為總量 100%。

其他適合的習用成分均可加至本發明的組成物及/或黏合劑（例如此處所述的任何具體實施例）。此等成分可為此處所述的額外成分或其他熟悉此調合技藝者眾所周知的成分。例如，流動調整劑係有利地加至本發明的組成物。

頃發現本發明的組成物具有突出的流動性且可用以製備具有良好機械性質且應用及固化時沒有任何缺陷的平滑塗層。

另外提供一種製造粉末組成物之方法，該方法包含下列步驟：

(a) 摻合

(A) 聚酯（獲自包含較少量 NPG 的多元醇），其中該聚酯包含第一官能性；

(B) 丙烯酸系共聚物，其視需要包含第二官能性；
及

(C) 視需要的額外成分；

以形成黏合劑混合物；

(b) 視需要添加另外的成分至該黏合劑混合物以形成調合物

(c) 均質化及/或研磨步驟 (b) 的調合物以形成粉末組成物。

更特別的是，提供一種製造粉末組成物之方法，其包含下列步驟：

(a) 摻合

(A) 聚酯，其中該聚酯包含第一官能性；

(B) 丙烯酸系共聚物，其視需要包含第二官能性；

及

(C) 視需要的額外成分；

以形成黏合劑混合物；

(b) 視需要添加另外的成分至該黏合劑混合物以形成調合物

(c) 均質化及/或研磨步驟 (b) 的調合物以形成粉末組成物。

另外提供一種以本發明的粉末組成物塗佈物品及/或基材之方法，其包含下列步驟：

(a) 將本發明的粉末組成物施於該物品及/或該基材以在其上面形成塗層；及

(b) 藉由熱及/或輻射固化該塗層。

又另一個方面有關一種藉由該方法塗佈之物品及/或基材。本發明另外提供一種以本發明的組成物塗佈之物品及/或基材。

另外提供本發明的丙烯酸系共聚物在用以製備具有低表面缺陷的塗佈組成物之黏合劑中的用途，該黏合劑另外

包含所述的聚酯 (A) 及可能地另外成分 (C)，該另外成分 (C) 可為交聯劑。

本發明也提供一種用以製備具有低表面缺陷的粉末塗佈組成物之黏合劑，該黏合劑包含其包含下列各者的混合物：所述的聚酯 (A)、本發明的丙烯酸系共聚物 (B) 及可能地另外成分 (C)，該另外成分 (C) 可為交聯劑。

在本發明各處，該聚酯、丙烯酸系共聚物及另外成分可為任何截至目前所述或後續所述者。

用於本發明的組成物之丙烯酸系共聚物必須與當作習用粉末組成物的流動促進劑之丙烯酸系聚合物有所區分。此等聚合物添加物係於彼等移至表面時用於整平該塗層。然而申請人發現到此等添加物並未解決當使用由較少量 NPG 所製備的聚酯時易受污染影響的問題。

【實施方式】

定義

用於此處時除非內文另行指明，否則下列性質係依下列方式測量：

分子量為以道爾頓為單位經由凝膠滲透層析法 (GPC) 所測得的數量平均分子量 (亦記為 M_n)。

玻璃轉移溫度 (亦記為 T_g) 經由示差掃描式熱量計 (DSC) 根據 ASTM D3418 以每分鐘 20°C 的加熱梯度予以測量。

黏度為以 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 為單位經由 Brookfield 方法在指定溫度下

根據 ASTM D4287-88 所測得的錐/板黏度。

AN 表示以中和 1 克材料所需的 KOH 毫克數之形式所測得的材料酸數。

用於此處時'可輻射固化'表示在例如以光化輻射及/或紫外 (UV) 光 (視需要在另一種成分如光起始劑存在之下) 及/或離子輻射 (如電子束) 照射時能聚合的材料。光化輻射為能產生光化學作用的電磁輻射, 但是能量不足以在普通材料的介質中產生離子且通常具有大於 185 奈米的波長。UV 光為具有 180 至 400 奈米 (1.8 至 4.0×10^{-7} 米) 的波長之輻射能。離子輻射為粒子或電磁能量 (如 γ 射線或 X 射線); 能在普通材料中產生離子, 通常能產生大於約 10 電子伏特或 16×10^{-19} 焦耳的能量。電子束 (e beam) 為經常藉由高壓加速源自金屬絲極排出的電子束。為了達到輻射聚合較佳的方法包含 UV 光及/或電子束。該聚合機構可為任何能經由輻射 (例如自由基、陽離子等等) 引發的適合方法。

其他用於此處的聚合物科學習用措辭 (如聚合物、單體、寡聚物等等) 將具有 IUPAC 所命名的那些意義, 例如 Pure Appl. Chem., Vol. 68, No. 12, pp. 2287-2311, 1996 中所定義的, 在此以引用方式將其內文併入本文。

咸瞭解用於此處時該措辭"包含"意指後續列舉項並不徹底且可或可不包括任何其他的額外適合項目, 例如一或多種適合的另外特性、成分及/或取代基。

聚酯

用於製備本發明的第一個具體實施例的羧基官能基聚酯較佳可具有約 10 至約 100 mg KOH/g，更佳約 15 至約 90 mg KOH/g，最佳約 20 至約 70 mg KOH/g 的酸數 (AN)。

用於製備本發明的第二個具體實施例的羥基官能基聚酯較佳可具有約 10 至約 450 mg KOH/g，更佳約 15 至約 400 mg KOH/g，最佳約 20 至約 350 mg KOH/g 的羥基數 (OHN)。

用於製備本發明的第三個具體實施例之包含烯系不飽和基團的聚酯較佳可具有每克聚酯 0.2 至 6.0，更佳 0.4 至 4.0，且最佳 0.5 至 2.5 毫當量雙鍵的不飽和度。

也較佳為用於本發明的聚酯類（如該羧基官能基、羥基官能基聚酯或烯系不飽和聚酯類）為非晶形。更佳為用於本發明的聚酯類也可另外具有下列性質之一或多者的特徵：

從約 1100 至約 15000 道爾頓，更佳約 1600 至約 8500 道爾頓的 M_n ；40 至 80°C 的 T_g ；及/或約在 175°C 下的約 5 mPa.s 至約 200°C 下的約 15000 mPa.s 之黏度。

若該聚酯為羧基官能基，則其較佳為以約 40 至約 98 重量%，更佳為約 40 至約 96 重量%的量（以該黏合劑為基準）存在。若該聚酯為羥基官能基，則其較佳為以約 40 至約 96 重量%，更佳為約 40 至約 95 重量%的量（以該黏合劑為基準）存在。若該聚酯為不飽和的，則其有利地為

以約 70 至約 99 重量%的量（以該黏合劑為基準）存在。

製備

多元酸

用於製備用於本發明的聚酯類之酸較佳可包含約 70 至約 100 重量%的 TPA 及 /或 IPA 及 0 至約 30 重量%的另一種可選自下列一或多者的多元酸：脂族、環脂族及 /或芳族二元酸。更佳為此等其他的多元酸類可包含：反丁烯二酸、順丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、甲基反丁烯二酸、苯二甲酸酐、1,4-環己二羧酸、1,3-環己二羧酸、1,2-環己二羧酸、丁二酸、己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、偏苯三酸或苯均四酸，任何其對應的酸酐類，及 /或其任何混合物。最佳地己二酸及 /或偏苯三酸係用以與此處所述之多元醇反應以製備本發明的組成物中之聚酯成分。

多元醇

用於製備該聚酯類的多元醇佳包含約 0 至 85 重量%的 NPG 之多元醇及 100 至 15 重量%的另一種多元醇之多元醇，如二醇，其更佳可選自下列之一或多者：（環）脂族二醇類，如：乙二醇、二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇、經氫化的雙酚 A、新戊二醇的羥基新戊酸酯；丙三醇、三羥甲基丙烷、雙（三羥甲基）丙烷、季戊四醇及

/或其混合物。最佳為使用乙二醇、二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙三醇及/或三羥甲基丙烷與此處所述的酸類反應以製備本發明的組成物中之聚酯成分。

用以製備用於本發明的聚酯類之多元醇較佳可包含約 0 至 80 重量%的 NPG 及 100 至 20 重量%的另一種多元醇，如二醇，其更佳可選自下列之一或多者：（環）脂族二醇類，如：乙二醇、二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇、經氫化的雙酚 A、新戊二醇的羥基新戊酸酯；丙三醇、三羥甲基丙烷、雙（三羥甲基）丙烷、季戊四醇及/或其混合物。最佳為使用乙二醇、二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙三醇及/或三羥甲基丙烷與此處所述的酸類反應以製備本發明的組成物中之聚酯成分。

有利地該多元醇包含（從 0）至多 75%，至多 70%，更佳為至多 65%，至多 60%，可能地至多 55%，至多 50% 或至多 45 重量%的 NPG。更佳地用以製備該聚酯的多元醇不包含多於 50 重量%的 NPG。較佳地該多元醇包含至少 25%，至少 30%，更佳為至少 35%，至少 40%，可能地至少 45%，至少 50%，或至少 55 重量%的該其他多元醇（有關較佳的醇類參見上下文）。

最佳地該其他的多元醇為乙二醇及/或二乙二醇；可能地與丙二醇、丙三醇及/或三羥甲基丙烷合併。

有利地該多元醇包含至少 15%，至少 20%，較佳為至少 25%，至少 30%，更佳為至少 40%，至少 50%，可能地

50%，至少 70%，至少 80%，或甚至至少 90 重量 % 的乙二醇及 / 或 二乙二醇。

不飽和單體

用於本發明的聚酯類可由包含烯系不飽和基團的單體（如第三個具體實施例中的（a）（iv））製備。較佳地此等單體也可包含可與羧酸或異氰酸酯基反應的官能基。更佳的單體係選自，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-環氧基環己酯、丙烯酸系縮水甘油醚、（甲基）丙烯酸羥乙酯、（甲基）丙烯酸 2-或 3-羥丙酯、（甲基）丙烯酸 2-、3-和 4-羥丁酯。

聚異氰酸酯類

用於本發明的聚酯類可由聚異氰酸酯類（如第三個具體實施例中的（a）（iii））製備。較佳地聚異氰酸酯類係選自：1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基-環己烷（異佛爾酮二異氰酸酯；IPDI）、四甲基二甲苯二異氰酸酯（TMXDI）、六甲基二甲苯二異氰酸酯（HDI）、二異氰酸三甲基己二酯、4,4'-二異氰酸酯基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷、異氰酸 α,α' -二甲基-間-異丙基苯甲酯（TMI）的共聚合產物、2,4-二異氰酸酯基甲苯、此處的二異氰酸酯類的高級同系物及 / 或其適合的混合物（如與 2,4-二異氰酸酯基二苯基甲烷的工業混

合物；2,4-二異氰酸酯基甲苯與 2,6-二異氰酸酯基甲苯的工業混合物）。

酯化

此處所述的聚酯類可利用此技藝中眾所周知的習用酯化技術製備且可以單一反應或多個反應步驟製備。用以製備該聚酯的設備也可為習用的，如裝配攪拌器、惰性氣體（氮）入口、熱電耦、連至水冷卻冷凝器的蒸餾管、水分離器及真空連結管的反應器。熟悉此技藝者眾所周知的習用酯化條件均可以使用，例如佔反應物的 0.01 至 1.50 重量%的量使用標準酯化觸媒，例如氧化二丁錫、二月桂酸二丁錫、三辛酸正丁錫、四正丁基鈦酸酯、硫酸及/或磺酸。然而，視需要地，可使用甚至更少或不用觸媒。其他視需要的成分如色彩安定劑、酚系抗氧化劑（如 Irganox 1010（Ciba）或 Cyanox 1790（Cytec））或亞磷酸-和亞磷酸-型安定劑（如四丁基亞磷酸酯）也可在酯化時以佔反應物的 0 至 1 重量%的量使用。

聚酯化一般係於自 130°C 逐漸提高至約 190 至 280°C 的溫度下進行，先在正常壓力下，接著，必要時，於各個處理步驟末段時在減壓下，同時維持這些操作條件直到獲得聚酯，其具有所想要的羥基及/或酸數。聚酯程度之後接著測定反應過程中所形成的水量及所獲得的聚酯之性質，例如羥基數、酸數、分子量或黏度。

當該聚酯仍處於熔融態時交聯觸媒可視需要加至該聚

酯。這些觸媒係添加以加速固化時該熱固性粉末組成物的交聯。當該聚酯為羧基官能性（如在第一個具體實施例中）時較佳的觸媒尤其是包括胺類（例如 2-苯基咪唑啉）、膦類（例如三苯膦）、銨鹽類（例如溴化四丁基銨或氯化四丙基銨）、磷鹽類（例如溴化乙基三苯基磷或氯化四丙基磷）。當該聚酯為羥基官能性（如在第二個具體實施例中）時較佳的觸媒尤其是包括錫觸媒（例如二月桂酸二丁錫或順丁烯二酸二丁錫）及鉍觸媒（例如辛酸鉍）。然而此處所列的觸媒可視需要用以製備此處所述的任何具體實施例。這些觸媒較佳為以相對於該聚酯的重量 0 至 5% 的量使用。

當用於本發明的聚酯類含有羧基或羥基以及烯系不飽和基團時，則在聚縮合完成之後較佳為使該反應混合物從約 100°C 冷卻至約 160°C 的溫度，且也可添加自由基聚合抑制劑（如吩噻嗪或氫醌型的抑制劑）。該抑制劑可以相對於該聚酯的重量 0.01 至 1% 的量使用。上述氮入口也可以氧入口予以替代。

當本發明中使用羥基官能基聚酯時可將實質上等量的（甲基）丙烯酸羥基烷酯加至彼。當所有（甲基）丙烯酸羥基烷酯係添加時，可接著將等量的二異氰酸酯緩慢加至該混合物。用於該羥基異氰酸酯反應的觸媒可視需要予以使用。此等觸媒的實例包括有機錫化合物。這些觸媒佳為以相對於該聚酯的重量 0 至 1% 的量使用。

當羧基官能基聚酯係用於本發明時可將實質上等量的

(甲基) 丙烯酸縮水甘油酯加至彼。用於此酸 / 環氧基反應的觸媒可視需要予以使用。此等觸媒的實例包括胺類、磷類、銨鹽類或磷鹽類。這些觸媒較佳為以相對於該聚酯的重量 0.05 至 1% 的量使用。

該反應的進行程度可經由測定所獲得的聚酯之性質予以監測，例如該游離 (甲基) 丙烯酸縮水甘油酯或 (甲基) 丙烯酸羥基烷酯的羥基數、酸數、不飽和度及 / 或含量。

交聯劑

當該聚酯樹脂係經羧基官能化時，固化劑一般係選自聚環氧化合物或含有 β -羥基烷基醯胺的化合物。

可用於本發明的較佳交聯劑為含有縮水甘油基的聚苯氧基樹脂，如以雙酚 A 為底的環氧樹脂及 / 或酚或甲酚環氧基酚醛樹脂。

雙酚 A 為底的環氧樹脂係由雙酚 A 與環氧氯丙烷的反應製備，其中過量的環氧氯丙烷決定該環氧樹脂的數量平均分子量。（有關另外的資訊參見 W.G. Potter: *Epoxide Resins*, Springer-Verlag, New York 1970, Y. Tanaka, A. Okada, I. Tomizuka in C.A. May, Y. Tanaka (eds.) : *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York 1973, chapter 2, pp. 9-134, 在此以引用方式併入本文）。酚及甲酚環氧基酚醛樹脂係藉由甲醛與酚或甲酚的酸催化縮合製備。以環氧氯丙烷將

該等酚醛樹脂環氧化提供該等環氧基酚醛樹脂。商業上可購得的環氧樹脂，如 Hexion 的 Epikote 1055、Huntsman 的 Araldite GT7004 或 Araldite ECN9699、Dow 的 D.E.R.664、Hexion 的 Epon 2002 等等，的典型實例為含有縮水甘油基的聚苯氧基化合物。

其他較佳的聚苯氧基化合物於室溫下為固態且包含每個分子至少兩個環氧基，如異氰尿酸三縮水甘油酯（例如商業上可以商品名 Araldite PT810 自 Huntsman 購得）；及/或商業上可以商品名 Araldite PT910 自 Huntsman 購得的環氧樹脂。

較佳的 β -羥烷基醯胺類包含至少一個，較佳為兩個雙（ β -羥烷基）醯胺基。更佳的 β -羥烷基醯胺類為商業上可以商品名 Primid XL552、Primid QM1 260 和 Primid SF 4510 自 EMS 購得者以及 US 4727111、US-4788255、US 4076917、EP 0322834 和 EP 0473380 所述者。

當該聚酯樹脂係以羥基官能化時，該固化劑一般係選自此技藝中眾所周知的阻隔或非阻隔的異氰酸酯交聯劑。

該阻隔的聚異氰酸酯交聯化合物之實例包括以 ϵ -己內醯胺阻隔的異佛爾酮為底者，商業上可購得 Hüls B1530、Ruco NI-2、Cargill 2400 和 Additol P 932，或以 ϵ -己內醯胺阻隔的甲苯-2,4-二異氰酸酯，商業上可購得 Cargill 2450，或以 ϵ -己內醯胺阻隔的二苯基甲烷-二異氰酸酯，商業上可購得 Additol P 965 及經酚-阻隔的二異氰酸己二酯。

另一類可運用的經阻隔之聚異氰酸酯化合物為異佛爾酮二異氰酸酯的 1,3-二氮坦-2,4-二酮二聚物與二元醇的加成物，其中形成該加成物時 NCO 對 OH-基團的比例為約 1:0.5 至 1:0.9，該二氮坦二酮對二元醇的莫耳比為 2:1 至 6:5，該加成物中的異氰酸酯基之含量為不大於 8 重量百分比且該加成物具有約 500 至 4000 的分子量及約 70 至 130°C 的熔點。此加成物在商業可以商品名 Hüls BF1540 購得。

烯系官能基寡聚物

較佳的烯系不飽和寡聚物（例如第三個具體實施例（c）中所用的）可選自：

含有烯丙基醚-酯基團的寡聚物，如三羥甲基丙烷二烯丙基醚或季戊四醇三烯丙基醚與聚羧酸或酸酐的酯，例如偏苯三酸酐的三羥甲基丙烷二烯丙基醚二酯和三酯，或己二酸的季戊四醇三烯丙基醚二酯，

含有烯丙基和胺基甲酸酯基的寡聚物，例如獲自烯丙醇、三羥甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚與異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二異氰酸己二酯的反應者，

寡聚物，如含有三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、二烯丙基苯二甲酸酯乙烯基醚基的寡聚物，如具有乙烯基醚及/或烯丙基醚及/或（甲基）丙烯酸酯末端基和視需要地聚醚、聚酯或聚碳酸酯骨幹之丁基乙烯基醚、環己基

二甲醇二乙烷基醚、丁基二乙烷基醚、三乙二醇二乙烷基醚、羥丁基乙烷基醚聚胺基甲酸酯寡聚物，其係分別地由羥烷基乙烷基醚、羥烷基烯丙基醚或（甲基）丙烯酸羥烷基酯與聚異氰酸酯和視需要地羥基官能基寡聚物（此寡聚物為參（2-羥乙基）異氰尿酸酯的聚醚、聚酯或聚碳酸三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯）的反應製備；
其適合的混合物。

丙烯酸系聚合物

用於本發明的較佳丙烯酸系共聚物也可另外具有下列性質之一或多者的特徵：約 1000 至約 15000 道爾頓，更佳為約 3000 至約 10000 道爾頓的 M_n ，及 / 或在室溫下的約 3 mPa.s 至約 200°C 下的約 50000 mPa.s，更佳在 100°C 下的約 100 mPa.s 至約 200°C 下的約 30000 mPa.s 且最佳在 170°C 下的約 60 mPa.s 至約 200°C 下的約 10000 mPa.s 之黏度。

在本發明的又一個其他具體實施例中該丙烯酸系共聚物可具有 -60 至 100°C，更佳 -40 至 80°C 且最佳 25 至 65°C 的玻璃轉移溫度 (T_g)。

在本發明的又再其他具體實施例中該丙烯酸系共聚物可具有 -60 至 100°C，更佳 -60 至 40°C 且最佳 -40 至 20°C 的玻璃轉移溫度 (T_g)。

該丙烯酸系共聚物在室溫下可為液態或在室溫下可為固態。

本發明的丙烯酸系共聚物可具有類似於或可與該聚酯的官能基之官能基。

使用羧基官能基聚酯類時，有用於本發明的丙烯酸系共聚物視需要包含羧基及/或縮水甘油基官能基。若兩種官能基存在的話該羧基及縮水甘油基官能基可在不同的聚合物上或也可能同一聚合物包含兩種官能基。

這些丙烯酸系共聚物也可包含其他基團如羥基-及/或異氰酸酯及/或烯系不飽和基團，未參與該交聯反應的基團之實例。較佳地此等基團係選自羥基-及/或烯系不飽和基團。較佳的此基團為羥基。

使用羥基官能基聚酯類時，有用於本發明的丙烯酸系共聚物視需要包含羥基及/或異氰酸酯基官能基。若兩種官能基存在的話該羥基及異氰酸酯基官能基可在不同的聚合物上或也可能同一聚合物包含兩種官能基。

這些丙烯酸系共聚物也可包含其他基團如羧基-及/或縮水甘油基-及/或烯系不飽和基團，未參與該交聯反應的基團之實例。

使用含有烯系不飽和基團的聚酯類時，有用於本發明的丙烯酸系共聚物視需要包含烯系不飽和基團。

這些丙烯酸系共聚物也可包含多個基團（該丙烯酸系共聚物上面）如羧基-及/或縮水甘油基-及/或羥基-及/或異氰酸酯基，未參與該交聯反應的基團之實例。

視需要的羧基官能基丙烯酸系共聚物具有約 5 至約 100 mg KOH/g，較佳約 10 至約 100 mg KOH/g，更佳約

10 至約 90 mg KOH/g，最佳約 20 至約 90 mg KOH/g 的 AN。

可用以製備用於本發明的羧基-官能基丙烯酸系共聚物之習用羧基官能基單體包含：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸及衣康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸的單烷基酯類及/或其任何混合物。

視需要的縮水甘油基官能基丙烯酸系共聚物之特徵為每當量環氧基約 150 至約 1000 g，更佳為約 250 至約 800 g 丙烯酸系共聚物的環氧當量。

可用以製備用於本發明的縮水甘油基-官能基丙烯酸系共聚物之習用縮水甘油基官能基單體包含，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-環氧基環己酯、丙烯酸系縮水甘油醚及/或其任何混合物。

視需要的羥基官能基丙烯酸系共聚物可具有約 5 至約 250 mg KOH/g，一般約 10 至約 200 mg KOH/g，有利為約 10 至約 180 mg KOH/g 的羥基數 (OHN)。

更佳之視需要的羥基官能基丙烯酸系共聚物具有約 10 至約 100 mg KOH/g，又更佳約 20 至約 90 mg KOH/g 的羥基數 (OHN)。

可用以製備用於本發明的羥基-官能基丙烯酸系共聚物之習用羥基官能基單體包含：丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸 2-和 3-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-和 3-羥

丙酯、丙烯酸 2-、3-和 4-羥丁酯、甲基丙烯酸 2-、3-和 4-羥丁酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯 ($n=5$) 和聚乙二醇單甲基丙烯酸酯 ($n=10$) 及/或其任何混合物。

視需要的異氰酸酯基官能基丙烯酸系共聚物之特徵為每當量異氰酸酯約 250 至約 1100 g，更佳約 350 至約 700 g 丙烯酸系共聚物的異氰酸酯當量。

可用以製備用於本發明的異氰酸酯基-官能基丙烯酸系共聚物之習用羥基官能基單體包含，甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸醯基異氰酸酯、1-(1-異氰酸酯基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基) 苯及/或其任何混合物。

視需要之含有烯系不飽和基團的丙烯酸系共聚物具有每克丙烯酸系共聚物 0.35 至 3.5，較佳 0.5 至 2.5 毫當量雙鍵的不飽和度且係根據兩步驟方法製備，其中在第二步驟中使具有官能基的丙烯酸系共聚物與第一步驟所製備之具有可與該丙烯酸系共聚物的官能基反應之含有(甲基)丙烯酸醯基的單體反應。

所以，若第一步驟中製備的丙烯酸系共聚物含有縮水甘油基，其可例如與丙烯酸或甲基丙烯酸反應。相反地，若該丙烯酸系共聚物含有羧基，例如經由丙烯酸或甲基丙烯酸引入，其可與縮水甘油基或丙烯酸或甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯反應。若該丙烯酸系共聚物含有該異氰酸基，其可與丙烯酸或甲基丙烯酸羥乙酯等反應。

也可使用其他可共聚合的單體，且此等單體可選自：
(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙

烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(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)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸降萜酯、(甲基)丙烯酸二羥基二環戊二烯酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、(甲基)丙烯酸巴豆酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸甲基烯丙酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、巴豆酸的酯類、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、衣康酸和檸康酸的二酯類、(甲基)丙烯酸二甲基胺乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺乙酯、苯乙烯、 α -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)丙烯醯胺、氯乙烯、二氟乙烯、乙烯、丙烯、經烷基取代的苯乙烯類、經氫取代的苯乙烯類、 C_{4-20} 烯烴類、 α -烯烴類及/或其任何混合物。

當該丙烯酸系共聚物包含羧基、縮水甘油基及/或(甲基)丙烯酸酯官能基時該其他可共聚合的單體也可選自丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸 2-和 3-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-和 3-羥丙酯、丙烯酸 2-、3-和 4-羥丁酯、甲基丙烯酸 2-、3-和 4-羥丁酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯 (n=5)、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯 (n=10)、甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸酯基異氰酸酯、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基)苯及/或其任何混合物。

當該丙烯酸系共聚物包含羥基、異氰酸酯基及/或(甲基)丙烯酸酯官能基時該其他可共聚合的單體也可選自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸及衣康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸的單烷基酯類、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-環氧基環己酯、丙烯酸系縮水甘油醚及/或其任何混合物。

本發明的丙烯酸系共聚物有利地為由下列各者組成(或係獲自)(A) 30 至 100 莫耳%的(視需要鹵化的)(甲基)丙烯酸甲酯及/或(視需要鹵化的)(甲基)丙烯酸乙酯及/或與含有(甲基)丙烯酸酯基的單體之烯系不飽和單體；(B) 0 至 60 莫耳%的一或多種(甲基)丙烯酸(環)烷酯，其特徵為該(環)烷基包含 3 至 20 個碳原子，該(環)烷基較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第

三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苜基或二氫二環戊二烯基，異苜基或二氫二環戊二烯基；及 (C) 0 至 45 莫耳%的具有烯系不飽和雙鍵和選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的官能基之單體。

鹵化(甲基)丙烯酸乙酯為甲基丙烯酸三氟乙酯(MATRIFE)。

有利地該(甲基)丙烯酸乙酯，更佳丙烯酸乙酯的量為小於 60 莫耳%，較佳為小於 40 莫耳%，更佳為小於 20 莫耳%，最佳為小於 10 莫耳%，或其至小於 5 莫耳%。可能該丙烯酸系共聚物不包含任何(甲基)丙烯酸乙酯，更特別的是丙烯酸乙酯。

有利地該丙烯酸系共聚物包含 30 至 100 莫耳%的該(甲基)丙烯酸甲酯及/或與含有(甲基)丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體作為化合物(A)。

該(甲基)丙烯酸甲酯及/或該(甲基)丙烯酸乙酯(若存在的話)及/或與含有(甲基)丙烯醯基的單體不同之該烯系不飽和單體的量較佳為至少 40 莫耳%，至少 50 莫耳%，更佳為至少 60 莫耳%，至少 70 莫耳%，至少 80 莫耳%，至少 85 莫耳%。

較佳地這些化合物的量為最多 99 莫耳%，最多 98 莫耳%，更佳為最多 97 莫耳%，最佳為最多 96 莫耳%。此處任何下限均可與任何上限合併。

較佳的範圍為 30 至 98 莫耳%，30 至 95 莫耳%，更佳

為 60 至 95 莫耳%。

適用於本發明的目的而與含有（甲基）丙烯酸基的單體不同之烯系不飽和單體的實例為苯乙烯類（如苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯）及/或順丁烯二酸二異丙酯。

較佳地本發明的丙烯酸系共聚物包含（甲基）丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及/或 MATRIFE 之至少一者。更佳地該丙烯酸系共聚物包含（甲基）丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯及/或苯乙烯之至少一者；可能地與 MATRIFE 及/或順丁烯二酸二異丙酯合併。

有利地一或多種包含 3 至 20 個碳原子之具有該（環）烷基的（甲基）丙烯酸（環）烷酯單體為 0 至 60 莫耳%，較佳為 0 至 50 莫耳%，更佳為 0 至 40 莫耳%。

較佳地該（甲基）丙烯酸（環）烷酯單體的量為至少 5 莫耳%。此處任何上限均可與任何下限結合。

有利地本發明的丙烯酸系共聚物包含 0 至 45 莫耳%之具有烯系不飽和雙鍵與選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的官能基之單體。有利地該量為最多 40 莫耳%，較佳為最多 35 莫耳%，更佳為最多 30 莫耳%。若本發明的丙烯酸系共聚物為官能性的（更特別的是包含該第二官能性），則此量較佳為至少 2 莫耳%，更佳為至少 5 莫耳%。若該丙烯酸系共聚物無官能基則此量為 0 莫耳%。此處任何下限均可與任何上限結合。

有利地，本發明的丙烯酸系共聚物較佳為由下列各者組成（A）30 至 95 莫耳%的（甲基）丙烯酸甲酯及/或（

甲基) 丙烯酸乙酯及/或與含有(甲基) 丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體, (B) 5 至 60 莫耳%的一或多種(甲基) 丙烯酸(環) 烷酯單體, 其特徵為該(環) 烷基包含 3 至 20 個碳原子, 該(環) 烷基較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苄基或二氫二環戊二烯基, 及(C) 0 至 45 莫耳%的具有烯系不飽和雙鍵與選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的官能基之單體。

本發明的丙烯酸系共聚物較佳為由下列各者所組成(或係獲自)(A) 60 至 95 莫耳%的(甲基) 丙烯酸甲酯及/或(甲基) 丙烯酸乙酯及/或與含有(甲基) 丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體, (B) 0 至 50 莫耳%, 更佳為 5 至 50 莫耳%的一或多種(甲基) 丙烯酸(環) 烷酯單體, 其特徵為該(環) 烷基包含 3 至 20 個碳原子, 該(環) 烷基較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苄基或二氫二環戊二烯基, 及(C) 0 至 45 莫耳%, 更佳為 0 至 30 莫耳%的具有烯系不飽和雙鍵與選自羧基、縮水甘油基、羥基及/或異氰酸酯基的官能基之單體。

有利地該丙烯酸系共聚物的元素(A)、(B) 及(C) 的量(總和) 不超過 100 莫耳%且較佳為等於 100 莫耳%。

有關根據該等聚酯的官能性之較佳官能基參見下文。

該丙烯酸系共聚物（在本發明的任何具體實施例中）可或可不包含所定義的第二官能性。（除了，但是較佳為替代，該第二官能性）該丙烯酸系共聚物可包含其他基團（例如當該聚酯為羧基官能基時可包含羥基）。有利地該丙烯酸系共聚物不包含官能性，沒有官能基。

丙烯酸聚合

該等丙烯酸系共聚物可經由任何習用的聚合技術予以製備，無論是總體，在乳液中，或在有機溶劑的溶液中。適合的溶劑包括甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯及/或二甲苯。該等單體可在佔該等單體的 0.1 至 4.0 重量%的量之自由基聚合起始劑（過氧化苯甲醯、過氧化二丁基及偶氮雙-異丁腈等）存在下共聚合。

為了達到分子量及其分佈的良好控制，可在反應過程中添加鏈轉移劑，較佳為硫醇型，如正十二基硫醇、三級十二烷硫醇、異辛基硫醇，或鹵化碳型，如四溴化碳、溴三氯甲烷等等。該鏈轉移劑可以至多用於該共聚合的單體之 10 重量%的量使用。

聚合可在習用條件和設備之下進行。裝配攪拌器、冷凝器、惰性氣體（氮，例如）入口和出口及計量泵供入系統的雙壁反應器一般係用以製備該丙烯酸共聚物。因此，當該聚合在，例如，溶液中進行時，將有機溶劑引入該反應器且在惰性氣體環境（氮、二氧化碳等）下加熱至迴流溫度且需要時，所需的單體、自由基聚合起始劑和鏈轉移

劑的均相混合物可接著歷經數小時加至該溶劑。該反應混合物可維持在指示溫度下數小時，同時攪拌。需要時，所獲得的共聚物隨後可在真空中脫離該溶劑。

視需要地第二步驟可用於該官能化丙烯酸系共聚物與包含烯系不飽和基團和能與該丙烯酸系共聚物的官能基反應之官能基的第二單體反應的情況。為了製備包含（甲基）丙烯酸酯基的丙烯酸系共聚物需要此第二步驟（其中該第二單體包含丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基）。

該第二步驟反應可以總體或在如上述第一步驟中的溶劑中進行。該單體係於 50 與 180°C 之間的溫度下緩慢加至含有帶官能基的丙烯酸系共聚物、佔反應物的 0.01 至 1 重量 % 之比例的自由基聚合抑制劑和視需要佔反應物的 0.01 至 1 重量 % 之比例的觸媒之反應混合物。該反應混合物係持續攪拌數小時。藉由滴定監測該反應的進度。當第二反應步驟完成時，在真空中，較佳利用薄膜蒸發器自該溶劑分離出該烯系官能基丙烯酸系共聚物。

粉末組成物

除了上述成分以外，可將其他的習用成分加至本發明的組成物，如：流動控制劑（例如 Resiflow PV5（Worlee）、Modaflow 和 Additol（Cytec Surface Specialities）、Acronal 4F（BASF））、分散劑如 Solplus L300 and L400（Lubrizol）、脫氣劑如苯偶姻（BASF）；摩擦添加物（如 Additol P 950（Cytec Surface Specialities））、UV-光

吸收劑（如 Tinuvin 900（Ciba）、受限胺光安定劑，例如 Tinuvin 144（Ciba）或 Cyasorb UV3853（Cytec））、抗氧化劑（如 Irganox 1010（Ciba））、其他安定劑（如 Tinuvin 312 and 1130（Ciba）及/或亞磷酸鹽或亞磷酸鹽安定劑）。有利地本發明的粉末塗佈組成物包含至少一種流動控制劑（上文所稱或此技藝中習知者）。著色系統及透明漆二者均可製備且各種染料和顏料可用以製備本發明的組成物。有用的顏料和染料之實例為：金屬氧化物（如二氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅）、金屬氫氧化物、金屬粉末、硫化物、硫酸鹽、碳酸鹽、矽酸鹽如矽酸銨、碳黑、滑石、瓷土、重晶石、鐵藍、鉛藍、有機紅及/或有機褐紫。

根據本發明的組成物之成分可經由在混合器或攪拌器（例如鼓形拌和機）中乾摻合而予以混合。該預混物可接著於介於 70 至 150°C 的溫度下在單螺桿擠出機如 BUSS-Ko-Kneter 或雙螺桿擠出機如 PRISM 或 APV 中均質化。當冷卻下來時可將該擠出物磨碎為具有介於 10 至 150 μm 的粒徑之粉末。該粉末組成物可利用噴粉槍如靜電型 CORONA 槍或 TRIBO 槍沈積在該基材上。也可使用選擇性眾所周知的粉末沈積方法如流體化床技術。沈積之後可將該粉末加熱至 120 與 250°C 之間的溫度，造成粒子流動且稠合（fuse）在一起以在基材表面上形成沒有缺陷的塗層。

本發明許多其他變化具體實施例對於熟於此藝之士將

顯而易見且此等變化均被考慮在本發明廣義範圍以內。另外的具體實施例，此處的申請專利範圍中提供本發明的多個方面和其較佳特徵。咸明瞭本發明的某些特徵，其係清楚說明於各別具體實施例的內文中，也可合併提供於單一具體實施例中。相反地，為求簡潔，單一具體實施例的內文中所述的本發明之各種特徵也單獨或以任何適合的次組合提供。

其他用於粉末組成物中的習用術語和成分對於熟於此藝之士係眾所周知，例如在 "Powder Coatings- Chemistry and technology, T.A. Misev, 1991 J. Wiley & Sons Ltd" 中，在此以引用方式將其內文併入本文，尤其是 42 至 82 段、131 至 162 段和 224 至 284 段。

實施例

現在本發明將參照下列僅經由例示方式的非限定實施例詳細予以說明。

實施例 1 (聚酯)

將 14.55 份的二乙二醇、18.07 份的乙二醇和 1.53 份的季戊四醇置於裝配攪拌器、連至以水冷卻的冷凝器之蒸餾管、氮氣入口和附接至溫度調節器的溫度計之習用四頸圓底燒瓶。將該燒瓶內容物加熱，同時在氮作用下攪拌，至約 140°C 的溫度，迄時添加 70.13 份的對苯二甲酸和 0.10 份的單丁基錫酸。於 240°C 時在大氣壓力下持續進行

該反應直到將約 95% 的理論水量蒸餾掉且獲得透明經羥基官能化的預聚物為止。將此預聚物保持於 200°C，同時在下個步驟中添加 10.81 份的鄰對苯二甲酸，接著將該混合物逐漸加熱至 230°C。於 230°C 下 2 小時之後且當該反應混合物呈透明時，添加 0.09 份的亞磷酸三丁酯且將該反應容器的壓力逐漸降至 50 mm Hg。於 230°C 和 50 mm Hg 的壓力下 3 小時之後，獲得具有 AN=50mg KOH/g，黏度 = 於 200°C 時 4500 mPa.s 的產物。將該聚酯留置於 180°C，且添加 0.98 份的二甲基月桂基胺。攪拌半小時之後排出反應器的內容物。

實施例 2 及 3 (聚酯)

類似於實施例 1 利用表 1 所列的成分製備實施例 2 及 3。在表 1 中提供所得的聚酯類之特性。

表 1：

原料	實施例 2	實施例 3
新戊二醇	19.77	25.53
乙二醇	1.91	7.92
二乙二醇		
2-甲基-1,3-丙二醇	16.76	8.22
三羥甲基丙烷	1.45	
對苯二甲酸	65.32	67.48
單丁基錫酸	0.07	0.07
鄰苯二甲酸	8.96	6.75
己二酸	0.12	2.05
亞磷酸三丁酯	0.13	0.09
二甲基月桂基胺	0.93	
溴化乙基三苯基磷		0.05
酸數 (mg KOH/g)	33	30
200°C時的 Brookfield 黏度	5500	5500

實施例 4 (丙烯酸系共聚物)

將順丁烯二酸二異丙酯 (17.62 份) 加至裝配攪拌器、以水冷卻的冷凝器、氮氣入口和附接至溫度調節器的熱電耦之 5 公升雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過順丁烯二酸二異丙酯洗淨氮。於 170°C 時在 5 小時內以蠕動泵添加 1.1 份的過氧化二第三丁基、48.75 份的苯乙烯、23.35 份的丙烯酸丁酯和 9.83 份的丙烯酸之混合物。在 170°C 下持續進行反應直到獲得具有下列特性的含有羧基之丙烯酸系共聚物：AN (mg KOH/g) = 76；黏度 = 於 170°C 時 7500 mPa.s； M_n = 3400；重量平均分子量 (M_w) = 12800； T_g = 55°C。

實施例 5 (丙烯酸系共聚物)

將順丁烯二酸二異丙酯 (44 份) 加至如實施例 4 的雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過該溶劑洗淨氮。於 170°C 時在約 6 小時內以蠕動泵將 1.10 份的過氧化二第三丁基、109 份的苯乙烯、25 份的異苄基丙烯酸酯和 71.00 份的甲基丙烯酸縮水甘油酯之混合物供入該燒瓶。當添加完成時，在 170°C 下持續進行反應另外 2 小時。接著施加稍微真空 10 分鐘以除去未反應的單體且隨後排出樹脂且獲得下列特性：

Brfld ^{170°C} (錐 / 板)	5090 mPa.s
M _n	2500
M _w	7500
環氧當量	515 g/當量
T _g (DSC, 20°C /分鐘)	50°C

實施例 6 至 10 (粉末組成物)

接著經由第一次乾摻合不同成分而將上述製備的樹脂調合成白色粉末 (下表 2 所提供的調合物) 且接著利用 PRISM 16 mm L/D 15/1 雙螺桿擠出機於 85°C 的擠出溫度下將熔融物均質化。接著將經均質化的混合物冷卻且在 Alpine 研磨機中磨碎。接著篩選該粉末且選擇粒徑在 10 與 110 μm 之間的部分以供塗佈及測試。

表 2

成分	以重量計的相對量
黏合劑	590
Modaflow P6000	10
苯偶姻：	4
BaSO ₄ ：	200
TiO ₂	200

該調合物中的黏合劑包含實施例 1 至 3 的聚酯類之一者、實施例 4 和 5 的丙烯酸系共聚物之一者及具有能與羧基官能基聚酯和丙烯酸系共聚物反應的官能基之硬化劑（細節提供於下表 3 中）。

測試結果

藉由靜電沈積法利用 GEMA -Volstatic PCG 1 噴槍將由此獲得的粉末沈積在冷軋鋼（0.8 mm 厚）上。一旦該塗膜厚度達到約 80 μm，將嵌板轉移至通風烘箱，其中固化於 180°C 的溫度下進行 15 分鐘。

下表 3 中提供塗層成品的著色特徵，其中：

- 第 1 欄 調合物的識別碼
- 第 2 欄 非晶形聚酯的類型和量
- 第 3 欄 丙烯酸系共聚物的類型和量
- 第 4 欄 硬化劑的類型和量，其中：

PT810=Araldite 810 (Huntsman) =異氰尿酸三縮水甘油酯

EP3003=Epikote 3003 (Hexion) 雙酚 A-型環氧樹脂

XL552=Primid XL552 (EMS) =N,N,N',N'-肆 - (2-羥
乙基) -己二醯胺

第 5 欄：目視評估，其中 10 代表非常平滑的高光澤塗層
且 0 代表具有降低的 60°光澤度值之強橘皮狀塗層

第 6 欄：塗層缺陷程度如針孔和陷口，其中

M0 意指無缺陷且 M5 意指許多缺陷及

G0 意指缺陷係小的而 G5 意指缺陷係大的

第 7 欄：如第 6 欄的缺陷程度，但是在本發明的粉末受到
0.1%以 Crylcoat 2425-0 (Cytec) 為底的 TGIC-粉末污染
之後。

表 3

第 1 欄	第 2 欄	第 3 欄	第 4 欄	第 5 欄	第 6 欄	第 7 欄
識別碼	聚酯編號	丙烯酸編號	硬化劑	目視	缺陷	污染缺陷
實施例 6	Ex1:355.7	Ex5:7.2	EP3003:237.1	6	M0	M0
實施例 7	Ex1:353.5	Ex4:10.8	EP3003:235.7	5	M0	M0
實施例 8	Ex2:413.7	Ex5:9.0	EP3003:177.3	4	M0	M1 G0
實施例 9	Ex3:551.9	Ex5:6.6	PT810:41.5	6	M0	M0
實施例 10	Ex3:563.7	Ex5:6.6	XL552:29.7	3	M0	M0

實施例 6 至 10 的塗層於 180°C 下固化 15 分鐘之後均
顯示突出的可撓性 (根據 ASTM D2794 DI/RI=200/200
kg.cm) 。

比較例 1 至 4

經由比較，以上述的相同方法將實施例 1 至 3 的聚酯
樹脂調合為下表 4 所述的白色粉末。塗層也以前述的方式

製備且測試。

表 4

成分	以重量計的相對量
Binder	590
Modaflow P6000	10
苯偶姻:	4
BaSO ₄	200
TiO ₂	200

這些比較例的黏合劑含有硬化劑和聚酯類但是沒有丙烯酸系共聚物。下表 5 中提供進一步的細節。

表 5

第 1 欄	第 2 欄	第 4 欄	第 5 欄	第 6 欄
識別碼	聚酯編號	硬化劑	目視	缺陷
比較例 1	Ex1: 354	EP3003:236	6	M4-G2
比較例 2	Ex2: 413	EP3003: 77	4	M4-G2
比較例 3	Ex3: 48.7	PT810: 41.3	7	M4-G4
比較例 4	Ex3:560.5	XL552:29.5	4	M4-G4

結果比較

表 5 顯示獲自包含以 0% 到至高 72 重量 % 的 NPG 所製備的羧基官能基非晶形聚酯的黏合劑之固化粉末塗層仍含有許多表面缺陷（如陷口、魚眼和針孔），即使使用交聯劑亦同。這是從先前技藝可預期的結果。

然而表 3 的結果顯示非常令人意外的是沒有任何缺陷的適合平滑塗層係獲自使用與表 5 相同黏合劑系統的本發

附接至溫度調節器的溫度計之習用四頸圓底燒瓶。於 130°C 的溫度下添加 640.03 份的對苯二甲酸和 0.70 份的丁基錫酸。於 220°C 時在大氣壓力下持續進行該反應直到將約 95% 的理論水量蒸餾掉且獲得具有下列特性的經羧基官能化的預聚物：

AN	6 mg KOH/g
OHN	55 mg KOH/g

將 79.74 份的反丁烯二酸加至處於 210°C 的第一步驟預聚物。於 210°C 下經 2 小時期間之後逐漸施以 50 mm Hg 的真空直到獲得下列特性：

AN	35.5 mg KOH/g
OHN	3 mg KOH/g
BrkFld ^{175°C} (錐/板)	3790 mPa.s

隨後將該經羧基官能化的聚酯冷卻至 150°C，將 0.58 份的二第三丁基氫醌和 4.73 份的溴化乙基三苯基磷與緩慢補給的 47.97 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯一同添加。於 150°C 時在氮下攪拌該混合物 1 小時直到獲得下列特性：

AN	14.3 mg KOH/g
OHN	23 mg KOH/g
BrkFld ^{200°C}	3300 mPa.s
Tg ^{quenched} (DSC, 20°/min)	47°C

實施例 13 (無官能基丙烯酸系共聚物)

將 392.16 重量份的醋酸正丁酯加至在如實施例 4 之

溫和氮溢流條件之下的雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過該溶劑洗淨氮。於 125°C 的溫度時，在 215 分鐘內以蠕動泵（peristaltic pump）將 9.80 份溶於另外 98.04 份醋酸正丁酯中的第三丁基過氧基苯甲酸酯供至該反應器。在起始劑添加之後 5 分鐘，以蠕動泵在約 180 分鐘內將 98.04 份苯乙烯、95.49 份丙烯酸丁酯、140.10 份甲基丙烯酸正丁酯、156.57 份甲基丙烯酸甲酯和 9.80 份正十二基硫醇供至該燒瓶。當添加完成時，於 125°C 時持續進行反應另外 100 分鐘。接著，加熱該反應混合物以供於 175°C 和 600 mbar 的減壓下在旋轉蒸發器中汽提 30 分鐘。在這 30 分鐘之後，將溫度保持在 175°C 但是將壓力降至 50 mbar 另外 90 分鐘直到獲得具有下列特性的丙烯酸系共聚物：

BrkFld ^{200c} (錐/板)	8300 mPa.s
Mn	7560
Mw	19202
Tg (DSC, 20°C/min)	51°C

實施例 14 至 15 (粉末組成物)

實施例 11 的羥基官能基聚酯和實施例 12 的不飽和聚酯調合為根據下文 (表 6) 所提供的配方之粉末。量：以重量計的相對量。

表 6

	實施例 14	實施例 15
聚酯	Ex11:308	Ex12:750
丙烯酸系	Ex13:6.16	Ex13:7.50
硬化劑	B1530*:42.00	
lrgacure2959		5.00
lrgacure819		20.00
Kronos2160	150.00	250.00
苯偶姻	1.75	
流動控制劑	5.00**	5.00***

* B1530：阻隔的異佛爾酮二異氰酸酯 (Vestagon)

** Modaflow

*** Modaflow P6000

試驗結果

如前述製備且測試塗層。在 200°C 時 18 分鐘的固化計劃（對於該羥基官能基聚酯）之後及在 140°C 時熔融 3 分鐘（Medium Infrared and Convection）且在 3 m/min 下照射（各自 160W 的 H+V 燈泡）（對於該不飽和聚酯）之後，獲得具有良好 MEK 耐性（二者均 >200 次 MEK 擦拭）分別 DI/RI=200/200 kg.cm（實施例 14）和 DI/RI=100/80 kg.cm（實施例 15）的良好可撓性。當進行相同的固化計劃時比較例獲得類似的特性。這些比較例的黏合劑含有硬化劑和聚酯但是不含丙烯酸系共聚物。

本發明的粉末再次獲得沒有任何缺陷的適合平滑塗層但是根據比較例的粉末並沒有。

實施例 16（無官能基丙烯酸系共聚物）

將 395.06 重量份的醋酸正丁酯加至在如實施例 4 之溫和氮溢流條件之下的雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過該溶劑洗淨氮。於 125°C 的溫度時，在 215 分鐘內以蠕動泵將 12.35 份溶於另外 98.77 份醋酸正丁酯中的第三丁基過氧基苯甲酸酯供至該反應器。在起始劑添加之後 5 分鐘，以蠕動泵在約 180 分鐘內將 87.15 份苯乙烯、65.66 份甲基丙烯酸正丁酯、341.02 份甲基丙烯酸甲酯供至該燒瓶。當添加完成時，於 125°C 時持續進行反應另外 100 分鐘。接著，加熱該反應混合物以供於 175°C 和 600 mbar 的減壓下在旋轉蒸發器中汽提 30 分鐘。在這 30 分鐘之後，將溫度保持在 175°C 但是將壓力降至 50 mbar 另外 90 分鐘直到獲得具有下列特性的丙烯酸系共聚物：

BrkFld ^{200c} (錐/板)	6800 mPa.s
Mn	7690
Mw	21530
Tg (DSC, 20°C/min)	87°C

實施例 17 (無官能基丙烯酸系共聚物)

將順丁烯二酸二異丙酯 (10.6 份) 加至裝配攪拌器、以水冷卻的冷凝器、氮氣入口和附接至溫度調節器的熱電耦之 5 公升雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過順丁烯二酸二異丙酯洗淨氮。於 170°C 時在 8 小時內以蠕動泵添加 0.5 份的過氧化二第三丁基、12.7 份

的苯乙烯、5.9 份的丙烯酸丁酯和 70.8 份的甲基丙烯酸甲酯之混合物。在 170°C 下持續進行反應直到獲得具有下列特性的丙烯酸系共聚物：黏度 = 於 170°C 時 4500 mPa.s； $T_g = 40^\circ\text{C}$ 。

實施例 18 (無官能基丙烯酸系共聚物)

將順丁烯二酸二異丙酯 (10.6 份) 加至裝配攪拌器、以水冷卻的冷凝器、氮氣入口和附接至溫度調節器的熱電耦之 5 公升雙壁燒瓶。接著將該燒瓶內容物加熱且持續攪拌同時透過順丁烯二酸二異丙酯洗淨氮。於 170°C 時在 5 小時內以蠕動泵添加 0.5 份的過氧化二第三丁基、13.5 份的丙烯酸丁酯和 75.8 份的甲基丙烯酸甲酯之混合物。在 170°C 下持續進行反應直到獲得具有下列特性的丙烯酸系共聚物：黏度 = 於 170°C 時 1200 mPa.s； $T_g = 37^\circ\text{C}$ 。

將實施例 16 至 18 的丙烯酸系共聚物調合為上文實施例 6 和 7 所例示的粉末，其具有由較少量 NPG 所製備的相同或另一種羧基官能基聚酯。以彼所獲得的塗層適合且平滑。

七、申請專利範圍：

1. 一種粉末組成物，其包含下列作為黏合劑的混合物：

(A) 由 40 重量%至 98 重量%的聚酯，其由下列者製得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之 70 至 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及 / 或鄰苯二甲酸 (IPA) 及佔多元酸之 0 至 30 重量%的另一種多元酸組份；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至 85 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之 15 至 100 重量%的該另一種多羥基多元醇，該多羥基多元醇選自下列一或多者：乙二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫化雙酚 A、新戊二醇的羥基新戊酸酯、丙三醇、三羥甲基丙烷、雙(三羥甲基)丙烷、季戊四醇及 / 或其混合物，其中該聚酯(A)包含第一官能性；

(B) 由 0.2 重量%達至多 10 重量%的任意地包含第二官能性的丙烯酸系共聚物之黏合劑；及

(C) 由 3 重量%至 60 重量%任意的額外成分；

其中：

該第一官能性為羧基，該第二官能性若存在的話係選自羧基及 / 或縮水甘油基，且該額外成分包含具有會與該聚酯上的羧基反應的官能基之交聯劑；及其中：

該丙烯酸系共聚物(B)係獲自 (a) 30 至 100 莫耳%的

(甲基) 丙烯酸甲酯及 / 或 (甲基) 丙烯酸乙酯及 / 或與含有 (甲基) 丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體 ;

(b) 0 至 60 莫耳 % 的一或多種 (甲基) 丙烯酸 (環) 烷酯單體 , 其特徵為該 (環) 烷基包含 3 至 20 個碳原子 , 較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苻基或二氫二環戊二烯基 , 及 (c) 0 至 45 莫耳 % 的具有烯系不飽和雙鍵及選自羧基及 / 或縮水甘油基的官能基之單體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之粉末組成物 , 其中該丙烯酸系共聚物 (B) 係由下列各者組成 : (a) 30 至 95 莫耳 % 的 (甲基) 丙烯酸甲酯及 / 或 (甲基) 丙烯酸乙酯及 / 或與含有 (甲基) 丙烯醯基的單體不同之烯系不飽和單體 ;

(b) 5 至 60 莫耳 % 的一或多種 (甲基) 丙烯酸 (環) 烷酯單體 , 其特徵為該 (環) 烷基包含 3 至 20 個碳原子 , 較佳為選自丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、十三基、環己基、異苻基或二氫二環戊二烯基 , 及 (c) 0 至 45 莫耳 % 的具有烯系不飽和雙鍵和選自羧基及 / 或縮水甘油基之官能基的單體。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物 , 其中該丙烯酸系共聚物 (B) 中的化合物 (a) 之量為至少 60 莫耳 % 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物 , 其中

該丙烯酸系共聚物(B)係以該黏合劑為基準計為 0.3 至 5 重量%的量存在。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該多元醇係由 0 至 80 重量%的新戊二醇(NPG)及 20 至 100 重量%的該另一種多羥醇製備。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該另一種醇係選自乙二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙三醇及/或三羥甲基丙烷。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該多元醇包含不多於 50 重量%的新戊二醇(NPG)。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該丙烯酸系共聚物(B)包含該第二官能性。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該丙烯酸系共聚物(B)不包含該第二官能性。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中該聚酯(A)為非晶形。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，其中：

(A) 該聚酯包含羧基官能基；

(B) 該丙烯酸系共聚物任意地包含羧基及/或縮水甘油基官能基；及

(C) 該額外成分包含具有會與該聚合物上的羧酸基團反應之官能基的交聯劑。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末組成物，該組

成物為熱固性粉末塗佈組成物且包含下列作為可共反應黏合劑：

(A) 由 40 重量%至 96 重量%的至少一種具有高於 40°C 之玻璃轉移溫度的羧基官能基聚酯，其中該聚酯已經由下列各者的反應獲得：

(i) 多元酸成分，其包含佔多元酸之 70 至 100 重量%的對苯二甲酸 (TPA) 及/或鄰苯二甲酸 (IPA) 及佔多元酸之 0 至 30 重量%的另一種多元酸組份；及

(ii) 多元醇，其包含佔多元醇之 0 至 80 重量%的新戊二醇 (NPG) 及佔多元醇之 20 至 100 重量%的該另一種多羥基多元醇；

(B) 0.3 至 5 重量%的至少一種具有 1000 至 15000 的數量平均分子量之丙烯酸系共聚物，且任意地包含羧基官能基及/或縮水甘油基官能基；

(C) 3 至 60 重量%的至少一種縮水甘油基官能基聚苯氧基樹脂及/或聚環氧樹脂及/或β-羥烷基醯胺交聯劑；

其中，除非另行指明，否則上述重量百分比係相對於成分 (A)、(B) 及 (C) 的總重量計算且係設為總量 100%。

13. 一種製造如申請專利範圍第 1 或 2 項的粉末組成物之方法，其包含下列步驟：

(a) 摻合

(A) 如申請專利範圍第 1 或 2 項所列舉的聚酯，其中該聚酯包含第一官能性；

(B) 如申請專利範圍第 1 項所列舉的任意地包含第二官能性之丙烯酸系共聚物；及

(C) 任意地額外成分；

以形成黏合劑混合物；

(b) 任意地添加另外的成分至該黏合劑混合物以形成調合物；

(c) 均質化及/或研磨步驟 (b) 的調合物以形成粉末組成物。

14. 一種以如申請專利範圍第 1 或 2 項的粉末組成物塗佈物品及/或基材之方法，其包含下列步驟：

(a) 將如申請專利範圍第 1 或 2 項的粉末組成物施於該物品及/或基材以在其上面形成塗層；

(b) 藉由熱及/或輻射固化該塗層。

15. 一種藉由申請專利範圍第 14 項的方法塗佈之物品及/或基材。

16. 一種用以製備具有低表面缺陷的粉末塗佈組成物之黏合劑，該黏合劑包含如申請專利範圍第 1 項所列舉的聚酯 (A)、如申請專利範圍第 1 項所列舉的丙烯酸系共聚物 (B) 及可能地如申請專利範圍第 1 項所列舉的額外成分 (C) 之混合物。