

公 告 本

申請日期	91.7.10
案 號	91115300
類 別	C09B5/03

587090

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型 名稱	中 文	可由輻射固化之粉末被覆組成物
	英 文	Radiation curable powder coating compositions
二、發明 創作 人	姓 名	1.蒙斯路克(MOENS Luc) 2.梅坦斯丹尼爾(MAETENS Daniel) 3.拜森斯奎斯(BUYSENS Kris)
	國 籍	1-3 皆屬比利時
三、申請人	住、居所	1.比利時辛特－吉尼什斯－羅德 B-1640 伊斯弗吉 蘭 30 號 2.比利時布魯塞爾 B-1070 瑞尼康海道 108 號 3.比利時奧登納德 9700 馬羅利街 5A 號
	姓 名 (名稱)	優稀美聯合化學公司 UCB, S.A.
代 表 人 姓 名	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：

EPO 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權
2001.07.19 01117485.1

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

本發明係關於包含至少一種乙烯系不飽和樹脂和至少一種含磷之化合物之輻射可固化粉末塗覆組成物以及此等組成物之製備和使用。

更特別言之，本發明係關於經由輻射例如紫外線輻射或加速之電子束可固化之粉末組成物，其黏合劑係由至少一種乙烯系不飽和樹脂和至少一種含磷之化合物所組成，其對於製造顯示獨特聯合各性質之塗料和清漆塗層有用，此等聯合性質是良好流動和機械性質而最重要的是，顯著黏著至金屬基體上。

粉末塗料，其在室溫下是乾，經細分之自由流動固體物質最近多年來較液體塗料獲得相當大的普及。儘管其許多優點，現在熱固性粉末塗料通常須在至少 140°C 之溫度下固化。低於此所建議之溫度，塗層具有不良外觀以及不良物理與化學性質。由於此限制之結果，通常未將粉末塗料採用於塗覆感熱性基體例如木和塑膠或含有感熱性化合物之組合金屬部件。感熱性基體或化合物兩者需要低固化溫度，較佳低於 140°C 以避免顯著降解及/或變形。最近，建議使用低溫輻射可固化之粉末作為此問題之解決方式。

使用不飽和樹脂(最終與不飽和寡聚物併用)作為輻射可固化之粉末塗料之黏合劑已揭示於先前技藝中。今天，經應用在木料或塑膠基體上之產業輻射可固化粉末塗料通常產生令人滿意之結果。然而，當使用在金屬基體上時，關於輻射可固化之粉末塗料所經驗之主要問題之

五、發明說明（2）

一是經固化薄膜之不良黏附至金屬表面。假定：此等塗層之不良黏附性質之原因是經常快速固化聚合物質附隨以一些薄膜收縮。反之，熱固性粉末塗料物質通常顯示合格之黏附性質至金屬基體上。將金屬黏著促進劑引入塗覆系統中已揭示於專利文獻中。

美國專利案 5,612,093 號中記述使用羧酸的鈦和鋇錯合物作為塗覆組成物中之腐蝕抑制劑。可將此等塗層在室溫下或經由加熱或經由輻射而固化，基於是否黏合劑係由物理、化學或氧化乾燥之樹脂或熱固性或輻射可固化之樹脂所組成。除去抗腐蝕作用以外，述及鈦和鋇錯合物對於塗層—金屬黏著的有利影響。

美國專利案 4,163,809 號中記述證明優良黏著至金屬上之輻射可固化之塗覆組成物其中含有高玻璃轉移溫度聚合物質(含有乙烯屬不飽和基團)之黏附促進劑添加劑。

使用含磷之化合物作為結構黏著組成物之黏著促進劑記述於美國專利案 5,641,834 中。因此，此等結構黏合劑具有黏合金屬表面至各種基體上之特性特徵，基體包括塑膠、強化塑膠、纖維、玻璃、陶瓷、木和金屬。然而，有先前技藝，聲稱或促成使用磷化合物在輻射可固化之粉末塗覆組成物中，以便於應用和固化時，獲得塗料膜的良好黏著至金屬基體上，例如經由正交試驗 (ASTM(美國材料試驗學會)D3359)所量測者。

而且，在一方面，已知熱固性粉末塗料之良好金屬黏著特性，並在另一方面，考慮該事實：含有磷化合物之

五、發明說明（3）

結構黏著組成物是室溫可固化之系統，絕對沒有指示：一旦在經由加熱予以熔化後，將其在照射之影響下固化，含磷之化合物授予金屬黏著至粉末塗層上。

雖然此等黏著促進劑補救液體塗層系統之短點，但是當關於輻射可固化粉末塗層時，是否彼等是輻射可固化，直至現在，尚無解答。然而，當需經濟、環境友善之塗層時，例如用於含有感熱性組份之組合金屬部件，當可保證良好黏著至不同金屬和合金時，才可考慮施加輻射可固化之粉末。

因此，本發明的目的在提供能於熔化時經由輻射予以固化之粉末塗覆組成物，其提供一種塗料薄膜證明對於金屬具有顯著之黏著性。而且，於固化該粉末塗覆組成物時，薄膜具有各種物理性質的優良聯合例如光滑度和撓性。

出人意料以外，現已發現：包含至少一種乙烯系不飽和樹脂和至少一種含磷化合物之輻射可固化粉末塗覆組成物於熔化和固化時顯示各種物理性質之優良聯合例如光滑度，撓性。最重要的是，顯著黏著至金屬基體甚至不須廣泛之金屬表面製備。

因此，本發明提出一種輻射可固化之粉末塗覆組成物，其包含：

- (a) 80.0 至 99.5 重量百分數之至少一種乙烯系不飽和樹脂；
- (b) 0.5 至 20.0 重量百分數之至少一種含磷之化合物及

五、發明說明 (5)

酸，係選自對苯二甲酸、間苯二酸、酞酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、富馬酸、馬來酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸，苯偏三酸，苯均四酸及其酸酐，單獨或係混合物；

— 一種醇組份，其包含脂族或環脂族多元醇，係選自1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫化之雙酚 A，2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁烷二醇、4,8-雙(羥甲基)-環[5,2,1,0^{2.6}]癸烷、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-1,3-丙二醇、新戊二醇、新戊二醇之羥基特戊酸酯、三羥甲基丙烷、二、三羥甲基丙烷、異戊四醇、單獨或係混合物。

此等聚酯其以羥基基團及/或羧酸基團封端者其特徵為：範圍自 10 至 100mg KOH/g(特別自 25 至 75mg KOH/g)之酸值(AN)及/或羥基值(OHN)；自 800 至 14000(特別自 1000 至 8000)之數量平均分子量(Mn)；當聚酯是非晶形時，自 40 至 85°C 之玻璃轉移溫度(Tg)或自 60 至 150°C 之熔化溫度而當聚酯是半結晶時，具有小於 50°C 之玻璃轉移溫度；自 0 至 4.0 之不飽和度；宜每克之聚酯自 0 至 2.5 毫當量之雙鍵及在 200°C 時所測得之小

五、發明說明 (6)

於 50000mPa.s 之 ICI 錐 / 板黏度。

羥基或羧基官能之聚酯更進一步可被轉化成爲乙烯系不飽和聚酯，舉例而言例如，以(甲基)丙烯酸鹽基團封端之聚酯。關於此點，使羥基或羧基官能之聚酯與二異氰酸酯、(甲基)丙烯酸羥烷酯和聚酯之終端羥基基團或與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯和聚酯的終端羧基基團產生反應。使用於與上述反應中之二異氰酸酯起反應之(甲基)丙烯酸羥烷酯宜選自(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-羥丁酯等。使用於與(甲基)丙烯酸羥烷酯起反應之二異氰酸酯及上述反應中含有羥基基團之聚酯宜選自 1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基-環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯 IPDI)，四甲基-二甲苯二異氰酸酯(TMEDI)、六甲、二異氰酸酯(HDI)，三甲基六甲、二異氰酸酯，4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷，4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷，此等與 2,4-二異氰酸基二苯基甲烷之技術混合物及上述二異氰酸酯的高級同系物，2,4-二異氰酸基甲苯及其與 2,6-二異氰酸基甲苯之技術混合物以及 α,α' -二甲基-間-異丙基苯基異氰酸酯(TMI)的共聚產物。

爲了製備含有羥基及 / 或羧基基團之聚酯，通常使用配有惰性氣氛(N_2)入口、經連接至水冷之冷凝器上之蒸餾柱和經連接至溫度調節器上之溫度計的攪拌器。

使用於製備此等聚酯之酯化條件可能是習用之酯化條

五、發明說明 (7)

件，即：可能使用普通酯化觸媒，例如自錫所衍生者，例如氧化二丁基錫，二月桂酸二丁基錫或三辛酸正二丁基錫，或自鈦所衍生者，例如鈦酸四丁酯，其比例是反應物的 0 至 1 重量%並視需要添加抗氧化劑例如酚化合物 Irganox 1010(Ciba)或 Ionol CP(Shell)或亞磷酸鹽或亞磷酸鹽型之穩定劑例如亞磷酸三丁酯或亞磷酸三苯酯其比例是例如反應物的 0 至 1 重量%。

聚酯化反應通常在自 130°C 逐漸增加至大概 180 至 250°C 之溫度下，首先在常壓下然後在該過程的每一步驟終了時之減壓下進行，維持此等條件直至獲得聚酯其顯示所需要之羥基值及 / 或酸值。酯化度經由測定反應期間所形成之水的數量及所獲得之聚酯的性質舉例而言，羥基值，酸值，分子量及 / 或黏度予以監測。

含有(甲基)丙烯酸醯基團 a.1)之聚酯可以下列方式之一予以製備。

於完成上述之聚縮合時，容許呈熔融狀態之含有羥基或羧基官能基團之聚酯(其在反應器中見到)冷卻至 100 至 160°C 之溫度下並添加一種自由基聚合抑制劑例如吩噻嗪或氫醌型之抑制劑其比例是相對於聚酯之重量 0.01 至 1%而氮經由氧氣入口所取代。

當自含有羥基基團之聚酯開始時，將大體上相等數量的(甲基)丙烯酸羥烷酯加至其中。當添加所有的(甲基)丙烯酸羥烷酯時，將相等數量之二異氰酸酯緩慢加至混合物中。視需要可使用適合羥基 / 異氰酸酯反應之觸媒

五、發明說明 (8)

。此等觸媒之實例包括有機錫化合物(例如，二月桂酸二丁基錫，二馬來酸二丁基錫，氧化二丁基錫，辛酸亞錫，1,3-二乙醯氧基-1,1,3,3-四丁基-二錫氧烷)。此等觸媒宜以相對於聚酯之重量 0 至 1%數量使用。

在其他情況，當自含有羧基基團之聚酯開始時，將大體上相等數量的(甲基)丙烯酸縮水甘油酯加至其中。視需要可使用適合酸/環氧反應之觸媒。此等觸媒的實例包括胺類(例如 2-苯基咪唑啉)，磷類(例如三苯磷)、鉍鹽(例如溴化四丁鉍或氯化四丙鉍)，磷鹽(例如溴化乙基三苯磷或氯化四丙基磷)。此等觸媒宜以相對於聚酯之重量，0.05 至 1%數量使用。反應的進展程度經由測定所獲得之聚酯的性質予以監測，例如羥基值、酸值、不飽和度及/或自由(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或(甲基)丙烯酸羥烷酯之含量。

因此，根據本發明之乙烯系不飽和聚酯含有鏈中不飽和終端停留之不飽和基團或兩者。

乙烯系不飽和聚酯顯示下列特性：

- 經由凝膠透過色譜法(GPC)所量測之自 1100 至 16000 數量平均分子量(Mn)，宜在 1300 至 8500 間。
- 每克之聚酯自 0.17 至 4.00 毫當量之雙鍵(宜係 0.35 至 2.50)之不飽和度。
- 當聚酯是非晶形時，具有在 200°C 下小於 50000 mPa.s 之 ICI 錐/板熔體黏度而當聚酯是半結晶時，具有在 175°C 下小於 10000 mPa.s 者如依照 ASTM

五、發明說明 (9)

D4287 所測得。

- 當聚酯是非晶形時，自 35 至 80°C 之玻璃轉移溫度 (Tg) 或自 60 至 150°C 之熔化溫度及當聚酯是半結晶時，小於 50°C 之玻璃轉移溫度如依照 ASTM D3418 經由微差掃描熱量測定法 (DSC) 所測得。

本發明的粉末組成物之乙烯系不飽和丙烯酸系共聚物 (a.2) 係自具有官能基團之乙烯系不飽和單體與具有官能基團之丙烯酸系共聚物 (其能與含有乙烯系不飽和基團之單體的官能基團產生反應) 的反應予以製備。

具有可反應之官能基團之丙烯酸系共聚物係由自 40 至 95 莫耳%之至少一種丙烯酸或甲基丙烯酸單體、自 0 至 60 莫耳%之至少一種其他乙烯系不飽和單體及自 5 至 60 莫耳%之具有選自環氧、羧基、羥酸或異氰酸酯等基團之官能基團之乙烯系不飽和單體所組成。

因此，本發明的粉末組成物之乙烯系不飽和丙烯酸系共聚物 (a.2) 係以兩步驟程序予以製備。

第一步驟中，丙烯酸酯共聚物以習用之聚合程序製備，例如整體聚合、乳化聚合，溶液或有機溶劑中聚合，其中將某些部份的官能單體共聚而獲得官能之丙烯酸酯共聚物。此種官能之單體 (通常其以 5 至 60 莫耳%之數量存在) 宜是一種環氧官能之單體，例如以 (甲基) 丙烯酸縮水甘油酯為基礎。然而，酸性官能之單體，舉例而言以 (甲基) 丙烯酸為基礎，羥基官能之單體，舉例而言以 (甲基) 丙烯酸羥乙酯為基礎，或異氰酸酯官能之單體，

五、發明說明 (10)

舉例而言以來自美國氰胺公司之 TMI(苯、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-4-(1-甲基乙基))為基礎或來自 Showa Denko 之 MOI(2-異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯)。

各單體係在自由基引發劑之存在下予以共聚，例如過氧化苯甲醯，過氧化第三·丁基，過氧化癸醯、偶氮二異丁腈等其數量為單體的自 0.1 至 5 重量%。製備丙烯酸系共聚物之有用單體是(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)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯，(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、聚矽氧烷(甲基)丙烯酸酯及己內酯(甲基)丙烯酸酯。此等單體通常以 40 至 95 莫耳%間之數量存在。

可能以 0 至 60 莫耳%間數量存在之其他可共聚單體舉例而言，是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、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、丙烯及 C_{4-20} α 烯烴。

第二步驟中，加成反應在自第一步驟所獲得之丙烯酸酯共聚物的官能化單體與可與該官能化單體產生反應之含有甲基丙烯酸酯基團之化合物間予以進行。可各自(產

五、發明說明 (11)

生)反應之化合物，舉例而言，是(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸(β -甲基)縮水甘油酯，MOI，(甲基)丙烯酸羥乙酯、馬來酐、烯丙基縮水甘油醚，羥丁基乙烯基醚，烯丙醇。

第二步驟之加成反應可以整體或以溶劑而為之。典型之溶劑是甲苯、二甲苯、乙酸正丁酯等。將可與官能化之丙烯酸酯聚合物反應之含有不飽和基團之化合物在 50 至 150°C 溫度下添加。攪拌混合物歷數小時。反應之進展經由滴定追蹤。

本發明之粉末組成物的乙烯系不飽和丙烯酸系共聚物(a.2)顯示下列特性：

- 經由 GPC 所量測之自 1000 至 8000(宜係 2000 至 6000 間)之數量平均分子量(Mn)。
- 每克之丙烯酸系共聚物，自 0.35 至 3.50(宜自 0.5 至 2.5)毫當量之雙鍵之不飽和度。
- 根據 ASTM D4287，在 200°C 下測得之小於 50000mPa.s 之 ICI 錐 / 板熔體黏度。
- 根據 ASTM D3418，經由 DSC 所測得之自 45 至 100 °C 之玻璃轉移溫度(Tg)。

本發明粉末組成物之含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂(a.3)係舉例而言，自(甲基)丙烯酸與含有縮水甘油基基團之聚苯氧基樹脂，例如與以雙酚 A 為基質之環氧樹脂或酚或甲酚環氧線型酚醛樹脂，舉例而言例如歐洲專利 00102704 中所述者的反應可獲得。

五、發明說明 (12)

關於製備含有(甲基)丙烯酸基團之聚苯氧基樹脂(a.3)通常使用配置攪拌器、氧氣入口，(甲基)丙烯酸入口和經連接至溫度調節器之溫度計的習用反應器。將自由基聚合抑制劑以相對於環氧樹脂的重量 0.01 至 1% 之比例加至靜置在 100°與 150°C 間溫度下之環氧樹脂。然後將大體上有等數量的(甲基)丙烯酸緩慢加至熔融環氧樹脂中。視需要可使用適合酸/環氧反應之觸媒。此類觸媒之實例包括胺類(例如 2-苯基咪唑啉)、磷類(例如三苯磷)，銨鹽(例如溴化四丁銨或氯化四丙銨)，磷鹽(例如溴化乙基三苯磷或氯化四丙基磷)。此等觸媒宜以相對於環氧樹脂之重量 0.05 至 1% 數量使用。

該反應的進展程度經由測定所獲得之含有(甲基)丙烯酸基團之聚苯氧基樹脂的性質予以監測，例如酸值，羥基值，和不飽和程度。

經摻合入依照本發明之組成物中的含有(甲基)丙烯醯基團之聚苯氧基樹脂(a.3)宜顯示每克之樹脂，0.2 至 6.0，特別 0.5 至 4.5 毫當量之雙鍵的不飽和度，在特佳之具體實施例中，另外顯示下列特性：

— 經由凝膠透過色譜法(GPC)所量測之自 500 至 5000 (宜 650 至 35000)之數量平均分子量(Mn)。

— 根據 ASTM D3418，經由微差掃描熱量測定法(DSC)所測定之自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度(Tg)。

— 根據 ASTM D4287 使用錐/板黏度計在 ICI 黏度之名稱下所熟知在 200°C 下所測得之小於 25000 mPa.s 的熔

五、發明說明 (13)

融狀態黏度。

本發明粉末組成物的含有乙烯系不飽和基團之非芳族環氧樹脂 (a.4) 自舉例而言，(甲基)丙烯酸與含有縮水甘油基團之非芳族樹脂例如脂族氫化之雙酚 A 基質之環氧樹脂的反應可獲得。

術語“非芳族”意欲包括脂族、環脂族、甚至不飽和化合物。

關於備含有(甲基)丙烯醯基基團之非芳族環氧樹脂，遵循如用於製備含有(甲基)丙烯醯基基團之聚苯氧基樹脂之相同步驟。

本發明粉末組成物的乙烯系不飽和非芳族環氧樹脂 (a.4) 顯示下列特性：

- 經由凝膠透過色譜法 (GPC) 所量測之自 450 至 5000 (宜 1000 至 3500) 之數量平均分子量 (Mn)。
- 每克之不飽和樹脂，自 0.4 至 4.5 (宜自 0.5 至 2.5) 毫當量之雙鍵之不飽和度。
- 根據 ASTM D3418，經由微差掃描熱量測定法 (DSC) 所測定之自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度 (T_g)。

根據 ASTM D4287，使用錐 / 板黏度計 (在 ICI 黏度之名稱下所熟知) 在 200°C 下所測得之小於 20,000 mPa.s 之熔融狀態黏度。

本發明粉末組成物的含有乙烯系不飽和基團之聚胺甲酸酯 (a.5) 自二異氰酸酯化合物、多元醇和含有不飽和羰基化合物所衍生。使用於製備含有(甲基)丙烯醯基基團

五、發明說明 (14)

之聚胺甲酸酯之多元醇係選自 C_2-C_{15} 脂族或環脂族二醇、聚酯二醇或聚醚二醇。

C_2-C_{15} 脂族或環脂族二醇之實例是乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇之羥基特戊酸酯、1,4-環己(烷)二醇、1,4-環己(烷)二甲醇、氫化之雙酚 A、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁(烷)二醇、4,8-雙(羥甲基)-三環-[5,2,1,0,2,6]-癸烷。特徵為自 8200 至 4000 數量平均分子量(Mn)之聚酯多元醇係自化學計量過量的脂族或環脂族多元醇與芳族、脂族或環脂族多元酸予以製備，此等多元酸和多元醇係選自關於製備聚酯醯胺的含有(甲基)丙烯醯基基團之聚酯先前所引述者中。

聚醚多元醇之實例是聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、聚丁二醇、嵌段共聚物舉例而言，聚氧丙烯二醇與聚氧乙烯二醇之組合，聚-1,2-氧丁烯與聚氧乙烯二醇、聚-1,4-丁二醇與聚氧乙烯二醇及自兩或多種氧化烯的摻合物或連續加成物所製備之共聚物二醇。該聚烷聚醚多元醇可經由任何所熟知方法予以製備，舉例而言例如，由 Interscience 出版有限公司出版之「百科全書技術」，Vol.7,p.p.257-262(1951)中所揭示之方法。

五、發明說明 (15)

可使用以製備本發明的含有(甲基)丙烯醯基基團之聚胺甲酸酯之聚異氰酸酯實例是 1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯, IPDI), 四甲基二甲苯基二異氰酸酯(TMxDI), 六甲二異氰酸酯(HDI)、三甲基六甲二異氰酸酯, 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷, 此等化合物與 2,4-二異氰酸基二苯基甲烷之技術混合物, 及示上述二異氰酸酯的高級同系物, 2,4-二異氰酸基甲苯及彼等與 2,6-二異氰酸基甲苯之技術混合物, 以及 α, α' -二甲基-間-異丙烯基-苄基異氰酸酯(TMI) 之共聚產物。

使用以製備含有(甲基)丙烯醯基基團之聚胺甲酸酯之(甲基)丙烯酸羥烷酯是丙烯酸或甲基丙烯酸之羥烷酯(羥烷基基團中宜具有 2 至 4 個碳原子)例如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2 與 3-羥丙酯及(甲基)丙烯酸 2,3 與 4-羥丁酯。

經由上述各種起始組份產生反應而製備聚胺甲酸酯可在惰性溶劑中例如丙酮、乙酸乙酯, 乙酸丁酯或甲苯中進行, 宜在 20 至 100°C 之反應溫度下。該反應在第一反應步驟中, 宜經由聚異氰酸酯與(甲基)丙烯酸羥烷酯反應, 然後使所產生之反應產物與多元醇反應而進行。

該反應可經由使用適當觸媒予以加速, 例如辛酸錫, 二月桂酸二丁基錫或第三胺類例如二甲基苄胺。作為反應產物所獲得之聚胺甲酸酯或胺基甲酸乙酯丙烯酸酯經

五、發明說明 (16)

由添加適當抑制劑和抗氧化劑例如酚及 / 或氫醌保護以防過早不需要之聚合，此等抑制劑和抗氧化劑之數量基於聚胺甲酸酯是 0.001 至 0.300 重量 %。可將此等輔助劑在產生聚胺甲酸酯之反應前，期間或後添加。

本發明的含有(甲基)丙烯酸醯基基團之聚胺甲酸酯其特徵為：自 800 至 15000(宜自 1300 至 8500)之數量平均分子量(Mn)，自 40 至 100°C 之玻璃轉移溫度(Tg)，每克之聚胺甲酸酯範圍自 0.15 至 0.20(宜自 0.35 至 1.50)毫當量之雙鍵的不飽和度及在 200°C 下所量測之小於 100000 mPa.s 之 ICI 錐 / 板黏度。

本發明的含有乙烯系不飽和基團之聚酯醯胺(a.6)係自(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與以羧基封端之聚酯醯胺之反應予以製備，該聚酯醯胺係自以羧基封端之聚酯與二胺之反應而製備。

使用於合成聚酯醯胺之以羧基基團封端之聚酯自以混合物或單獨所使用之脂族，環脂族或芳族多元酸及以混合物或單獨所使用之脂族或環脂族多元醇予以製備；多元酸和多元醇兩者係選自此等實例中如關於製備含有(甲基)丙烯酸醯基基團之聚酯較先所引述。

用於製備聚酯醯胺之可單獨或聯合使用之二胺實例係選自乙二胺、1,3-丙二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,2-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、1,4-環己烷二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、N-(2-胺乙基)-1,2-乙二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷，

五、發明說明 (17)

4,4'-二胺基二環己基甲烷，3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，4,4'-二胺基二苯基甲烷及類似化合物。

因此，使用以製備含有(甲基)丙烯酸醯基基團之聚酯醯胺之聚酯醯胺係以如美國專利案 5,306,736 中所宣稱之兩或多步驟程序予以製備。

於完成合成含有羧基基團之聚酯醯胺時，將大體上等量之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯加至其中，因此，用以製備含有(甲基)丙烯酸醯基基團之聚酯之如上所述步驟自羧基基團官能之聚酯開始，而以含有(甲基)丙烯酸醯基基團之聚酯醯胺結束其特徵為：自 800 至 16000(宜自 1300 至 8500)之數量平均分子量(Mn)、當聚酯是非晶形時，自 40 至 70°C 之玻璃轉移溫度(Tg)，每克之聚酯範圍自 0.15 至 2.00(宜自 0.35 至 1.50)毫當量之雙鍵之不飽和度及在 200°C 下所測得之小於 50000mPa.s 之 ICI 錐 / 板黏度。

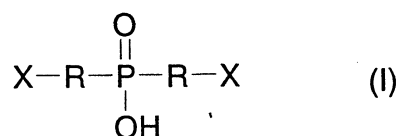
本發明粉末組成物的乙烯系不飽和樹脂(a.1)，(a.2)，(a.3)，(a.4)，(a.5)與(a.6)係單獨使用或以包含一型的一或數種樹脂(a)之混合物或併用兩或多型(a.1)或(a.2)或(a.3)或(a.4)或(a.5)或(a.6)之混合物而使用。

此外，可將至多 20 重量%(宜至多 10 重量%)之單體或低分子量乙烯系不飽和寡聚物(c)加至組成物中。單體係選自異氰尿酸酯三(2-羥烷酯)之三(甲基)丙烯酸酯例如異氰尿酸酯三(2-羥乙基)酯之三丙烯酸酯，(異)氰尿酸三烯丙酯或酞酸二烯丙酯。可使用之寡聚物是具有乙烯

五、發明說明 (18)

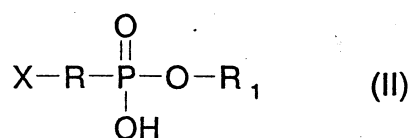
基醚及 / 或烯丙醚及 / 或(甲基)丙烯酸酯端基之聚胺甲酸酯寡聚物及視需要聚醚、聚酯或聚碳酸酯主鏈，係自各自之羥烷基乙烯基醚，羥烷基烯丙醚，烯丙醇或(甲基)丙烯酸羥烷酯與聚異氰酸酯，視需要羥基官能寡聚物的反應所製備，此寡聚物係聚醚、聚酯或聚碳酸酯。可使用之其他寡聚物是含有烯丙醚 - 酯基團之寡聚物例如三羥甲基丙烷二烯丙醚或異戊四醇三烯丙醚和多元羧酸或酐之酯例如三羥甲基丙烷二烯丙醚二酯和苯偏三酸酐之三酯或己二酸之異戊四醇三烯丙醚二酯。亦可使用含有乙烯基醚基團之寡聚物，例如丁基乙烯基醚，環己基二甲醇二乙烯基醚、丁基二乙烯基醚、羥基乙烯基醚，三甘醇二乙烯基醚。最後，亦可使用超分支之不飽和寡聚物。此型的寡聚物，尤其聚酯型者，充分記述於美國專利案 6,114,489 號中。

本發明粉末組成物的含磷之化合物 (b) 係選自下列所構成之族群：磷酸和次磷酸、膦酸和磷酸之有機衍生物，此等有機衍生物具有至少一個有機部份其特徵為：至少一個官能基的存在，宜予以終端定位。此等有機衍生物可能是飽和或不飽和，宜具有至少一個有機部份其特徵為：至少一個烯系不飽和單位之存在。更特別，此等含磷之化合物具有下列各個特性式

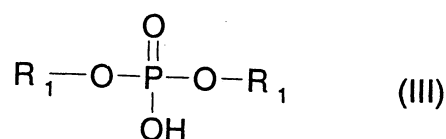


五、發明說明 (19)

其中每一個 R 是相同或不同，且每一 R 獨立是通過碳—碳鍵直接連接至磷原子上之二價有機基團，該二價基團係選自下列所構成之族群：二價未經取代之有機基團及具有至少一個取代基團之二價有機基團，此取代基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基，含自 1 至 8 個碳原子(宜 1 至 4 個碳原子)之烷基基團及具有含有至少一個芳族環之至少一個部份之芳基基團；及其中，每一個 X 是相同或不同，且每一個 X 獨立係選自下列所構成之族群之一個官能基團：氫、羥基、胺基、巰基、鹵素和 $\text{CH}_2=\text{C}<$ ；



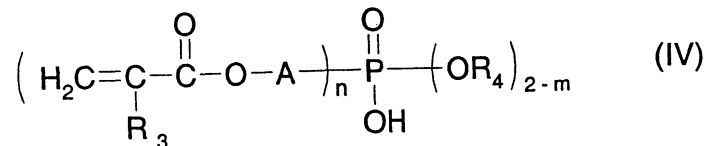
其中 R 與 X 係如先前所界定；而 R_1 是氫或 $-\text{R}_2-\text{X}$ 其中 R_2 是通過碳—氧鍵直接連接至氧基團之二價有機基團，該二價基團 R_2 係選自下列所構成之族群：二價不飽和有機基團及具有至少一個取代基基團之二價有機基團，此取代基基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基、含自 1 至 8 個碳原子(宜自 1 至 4 個碳原子)之烷基基團及具有至少一個部份(其中含有至少一個芳族環)之芳族基團而 X 係如先前所界定；及



五、發明說明 (20)

其中 R_1 如先前所界定。

現行較佳類別之含磷化合物具有下式：



其中 R_3 係選自下列所構成之族群：氫、鹵素、具有自 1 至 8(宜 1 至 4 個)碳原子之烷基基團及 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ； R_4 係選自下列所構成之族群：氫，具有自 1 至 8(宜 1 至 4)個碳原子之烷基基團，具有自 1 至 8(宜 1 至 4 個)碳原子之鹵(代)烷基基團； A 係選自下列所構成之族群： $R_{50}-$ 和 $R_{60})_n$ ，其中 R_5 是含有 1 至 9(宜 2 至 6)個碳原子之脂族或環脂族伸烷基基團； R_6 是具有 1 至 7 個(宜 2 至 4)碳原子之伸烷基基團； n 是自 2 至 10 之一個整數而 m 是 1 或 2，宜是 1。

在 I 至 IV 各式中，二價有機基團 R 與 R_2 可具有一種複合結構，即：該基團可含有至少一個，或一系列的至少兩個未經取代或經取代之烴類基團含有或經由 O ， S ， $-\text{COO}$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{NHCOO}-$ 予以相互分離及 $R_{70})_p$ 其中 R_7 是含有 2 至 7(宜係 2 至 4)碳原子之伸烷基基團，而 p 是自 2 至 10 之一個整數。該二價基團宜是具有自 1 至 22(宜係 1 至 9)個碳原子在任何非重複單位中之直鏈或環之伸烷基基團。應了解：具有複合結構之二價基團可具有兩或多個此等直鏈或環。此等二價基團可能

五、發明說明 (21)

是飽和或不飽和；脂族，環脂族或芳族；且關於複合結構，可包括其混合物且通常具有 1 至大約 22 個碳原子在具有碳原子之每一鍵或環中。

在式 I 至 III 各式中，代表性 X-R 和 X-R₂ 基團包括，(並非受限為此)低碳烯基、環烯基、羥基-低碳烯基、鹵代低碳烯基、羧基-低碳烯基，低碳烷基、胺基、低碳烷基、羥基-低碳烷基，巰基-低碳烷基，烷氧基-低碳烷基、鹵代-低碳烷基、二磷基甲胺基-低碳烷基、苯基羥基磷基甲基、胺苯基羥基磷基甲基、鹵代苯基羥基磷基甲基、苯胺基磷基甲基、鹵代苯胺基磷基甲基、羥基磷基甲基、低碳烷基羥基磷基甲基、鹵代低碳烷基羥基磷基甲基及胺基、低碳烷基羥基磷基甲基；術語"低碳"係述及含 1 至 8 個(宜 1 至 4)碳原子之基團。

代表性含磷之化合物包括(但不限於)磷酸，2-甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯，雙(2-甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸酯，2-丙烯醯氧基乙基磷酸酯、雙(2-丙烯醯氧基乙基)磷酸酯、甲基-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸酯，乙基甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯，甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯、乙基丙烯醯氧基乙基磷酸酯；式 IV 之化合物其中 R₃ 是氫或甲基而 R₄ 是丙基、異丁基、乙基己基、鹵代丙基、鹵代異丙基或鹵代乙基己基，乙烯基磷酸、環己烯-3-磷酸， α -羥基丁烯-2-磷酸，1-羥基-1-苯基甲烷-1,1-二磷酸，1-羥基-1-甲基-1,1-二磷酸，1-胺基-1-苯基-1,1-二磷酸，3-胺基-1-羥

五、發明說明 (22)

基丙烷 - 1,1 - 二磷酸，胺基 - 三(亞甲基磷酸)， γ - 胺基丙基磷酸， γ - 縮水甘油基丙基磷酸，磷酸 - 單 - 2 - 單乙酯，烯丙基磷酸，烯丙基次磷酸， β - 甲基丙烯醯氧基乙基磷酸，二烯丙基磷酸，雙(β - 甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸和烯丙基甲基丙烯醯氧基乙基磷酸。非晶形及 / 或半結晶聚酯(a.1)及 / 或丙烯酸系共聚物(a.2)及 / 或聚苯氧基樹脂(a.3)及 / 或脂族環氧樹脂(a.4)及 / 或聚胺基甲酸酯樹脂(a.5)及 / 或聚酯醯胺樹脂(a.6)都含有乙烯系不飽和基團，含有磷基團之化合物(b)和視需要，乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)(均如上所述)意欲使用於製備經由 UV 輻射或經由加速之電子束可固化之粉末組成物中作為黏合劑，可能特別使用此等組成物作為清漆或塗料，其有助於藉摩擦帶電或靜電噴射槍，根據沉積之技術或根據流化床中沉積之技術而施加。可將此等輻射可固化之粉末組成物本身使用作為清漆或塗料或若需要，可使用此等組成物經由添加於製造粉末清漆和塗料時習見所使用之另外組份來製造清漆或塗料。因此，本發明亦係關於使用此等組成物所獲得之粉末清漆或塗料。

最後，本發明亦係至於塗覆物件之方法，更詳言之，塗覆金屬物件之方法包括：經由沉積而施加依照本發明之輻射可固化粉末組成物至物件上例如經由使用摩擦帶電或靜電噴射槍之噴射或經由在流化床中沉積，繼以熔化經如此獲得之塗層例如在 80 至 150°C 溫度下加熱歷大概 0.5 至 10 分鐘的時間並經由 UV 輻射或經由加速之電

五、發明說明 (23)

子束固化呈熔化狀態之塗層。

關於使用加速之電子束來輻射固化依照本發明之粉末組成物，不須使用光引發劑，因為此型之輻射本身單獨能產生自由基其係充分的高可極快速固化。反之，當關於使用波長在 200 至 600nm 間之輻射 (UV 輻射) 來光固化根據本發明之粉末組成物時，至少一種光引發劑之存在甚為重要。

根據本發明可使用之光引發劑係選自為了此目的一般所使用者中。

可使用之適當光引發劑是芳族羰基化合物例如二苯甲酮及其烷基化或鹵化之衍生物，蔥醌及其衍生物，噻噸酮及其衍生物、苯偶姻醚，芳族或非芳族 α 二酮，苯偶醢二烷基縮酮，苯乙酮衍生物和磷氧化物。可能適合之光引發劑，舉例而言，2,2'-二乙氧基苯乙酮、2,3, 或 4-溴(代)苯乙酮、2,3-戊二酮，羥基環己基苯基酮、苯醛、苯偶姻、二苯甲酮、9,10-二溴(代)蔥，2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮，4,4'-二氯二苯甲酮、咕噸酮、硫代咕噸酮、苯偶醢二甲基縮酮、二苯基(2,4,6-三甲基苄基)氧化磷等。視需要使用光活化劑可能有利，例如三丁胺，2-(2-胺基乙胺基)乙醇，環己胺，二苯(基)胺，三苄胺或胺基丙烯酸酯，舉例而言例如，第二胺例如二甲胺，二乙胺，二乙醇胺等與多元醇聚丙烯酸酯例如三羥甲基丙烷之二丙烯酸酯，1,6-己二醇等的加成產物。依照本發明之粉末組成物可含有 100 重

五、發明說明 (24)

量份之依照本發明組成物中黏合劑，0至15(宜0.5至8)份之光引發劑。

依照本發明，各自之輻射可固化粉末組成物及粉末清漆或塗料亦可含有於製造粉末塗料和清漆時習見使用之各種加成物質。視需要添加至依照本發明之輻射可固化粉末組成物中之加成物質，例如製造粉末清漆或塗料時尤其是吸收UV射之化合物例如 Tinuvin900(Ciba)，基於空間受阻胺之光穩定劑(例如來自Ciba之Tinuvin144)，流度調整劑例如 Resiflow PV5(Worlee)，Modaflow(孟山都公司)，Acronal 4F(BASF)或 Crylcoat 109(UCB)，除氣劑例如苯偶姻等。

另外可添加各種塗層性質改質之物質至根據本發明之輻射可固化粉末組成物中，例如以聚四氟乙烯改質之聚乙烯蠟(例如來自Lubrizol公司之Lanco Wax TF 1830)，聚乙烯蠟(來自BYK化學公司之Ceraflour 961)，聚丙烯蠟(例如來自Lubrizol公司之Lanco 蠟 PP1362)，聚醯胺蠟(例如來自ELF Atochem公司之Orgasol 3202D NAT)，有機矽酮(例如來自Protex公司之Modarez S304P)等，或彼等之摻合物。此等改質之物質視需要以100重量份之根據本發明組成物中黏合劑，自0至10份而添加。亦可將各顏料和無機填料加至依照本發明之輻射可固化粉末組成物中。作為顏料和填料之實例可述及：金屬氧化物例如氧化鈦，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，矽酸鹽，舉例

五、發明說明 (25)

而言例如矽酸鋁，碳黑，高嶺土，重晶石，鐵藍，鉛藍，有機紅，有機紫醬等。

此等加成物質以通常數量而使用，但是應了解：依照本發明之輻射可固化粉末組成物使用作為清漆時，應省略添加具有不透明性質之加成物質。

關於製備本發明之輻射可固化粉末組成物，非晶形及/或半結晶聚酯(a.1)及/或丙烯酸系共聚物(a.2)及/或聚苯氧基樹脂(a.3)及/或脂族環氧樹脂(a.4)及/或聚胺甲酸酯樹脂(a.5)及/或聚酯醯胺(a.6)都含有乙烯系不飽和基團，含磷之化合物(b)，視需要乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)視需要光引發劑，視需要為製造粉末塗料或清漆習見使用之各種加成物質及視需要塗層性質改質之物質予以乾混合，例如在轉鼓式混合器中為之。然後將混合物在擠製機中在範圍自 60 至 150°C 溫度下均質化，舉例而言在 Buss Ko-Kneter 單螺桿擠製機或 Werner-Pfleiderer, APV-Baker 或 Prism 型的雙螺桿擠製機中進行。然後容許將擠出物冷卻，為了獲得粒子粒度 10 與 150 μm 間之粉末，將它研磨並篩選。

或者，對於乙烯系不飽和樹脂(a.1)及/或(a.2)及/或(a.3)及/或(a.4)及或(a.5)及/或(a.6)，一旦製成且仍在熔融階段，可添加其他乙烯系不飽和樹脂(a.1)及/或(a.2)及/或(a.3)及/或(a.4)及/或(a.5)及/或(a.6)，含磷之化合物(b)及/或乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)作為固體或液體階段，因此構成本發明粉末組成物之黏合劑

五、發明說明 (26)

。在其他情況，乙烯系不飽和樹脂(a.1)及/或(a.2)及/或(a.3)/或(a.4)及/或(a.5)及/或(a.6)一旦製成且仍在熔融階段可使用作為製備其他乙烯系不飽和樹脂(a.1)及/或(a.2)及/或(a.3)及或(a.4)及/或(a.5)及/或(a.6)及/或乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)和含磷之化合物(b)之溶劑，因此組成本發明粉末組成物之黏合劑。如上所述，將視需要光引發劑，視需要之習見使用於製造粉末塗料和清漆之各種加成物質及視需要之塗層性質改質之物質混合至如此所獲得之黏合劑中。

代替上述之方法，亦可能溶解/懸浮本發明的黏合劑系統之不同不飽和組份，視需要之光引發劑及各種加成物質在溶劑例如二氯甲烷中，為了獲得含有大概 30 重量%之固體物質之均勻懸浮液而研磨並隨後蒸發溶劑，舉例而言，根據就其本身而論所熟知之方法，經由在大概 50°C 溫度下噴霧乾燥。

經如此獲得之粉末塗料和清漆完全適合於經由習用技術施加至欲予塗覆之物件上，換言之，經由例如流化床中沉積的眾所周知技術或經由使用摩擦帶電或靜電噴射槍而施加。

在已施加至相關之物件上後，將所沉積之塗層加熱，例如在強制循環烘箱中或藉 80 至 150°C 溫度下之紅外(線)燈歷大概 0.5 至 10 分鐘之時間其目的是獲得粉末粒子的熔化和分佈成為平滑，均勻且連續之塗層在物件表面上。然後將熔化之塗層經由輻射而固化，舉例而言例

五、發明說明 (27)

如經由中壓汞蒸氣 UV 輻射器所發射之 UV 光，宜係具有至少 80 至 250W/ 線性 cm，或經由現代技術發展水準之任何其他眾所周知來源，放置在大概 5 至 20 厘米的距離並歷足夠固化塗層之一段時間，例如 1 至 60 秒。

亦可將熔融塗層使用宜至少 150 keV 之加速電子束予以固化，所採用之裝置的功率係欲經由聚合予以固化之組成物層厚度之直接函數。

本發明的輻射可固化粉末塗層亦可以水中之分散液而使用，如該項技藝中所熟知。

本發明亦送於經由塗覆方法予以部份或完全塗覆之物件。

依照本發明之輻射可固化粉末組成物，雖然可將彼等施加至許多不同基體上，舉例而言例如紙、硬紙、木、纖維板、紡織物，塑膠例如聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯，聚烯烴、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚胺甲酸酯、聚醯胺，共聚物例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)或纖維素醋酸丁酸酯等，但是更特別，將其設計供施加至不同性質之金屬基體，例如銅，鋁，鋼等上，甚至不須廣泛之金屬表面製備。基體可能使用另外塗層舉例而言例如底漆預處理。

下列之實例係舉例說明本發明但非限制本發明。除去當在其他情況指示，遍及敘述和各實例中所述及之份數是重量份。

實例 1

五、發明說明 (28)

步驟 1

將 369.7 份之新戊二醇、10.2 份之三羥甲基丙烷連同 2.1 份之三辛酸正丁基錫之混合物置入習用 4 頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 140°C 之溫度。其後，乘攪拌時添加 528.7 份之對苯二甲酸連同 27.8 份之己二酸，將混合物逐漸加熱至 230°C 之溫度。蒸餾自大約 190°C 開始。在蒸餾出大約 95% 理論數量之水後，獲得一種透明預聚物，將混合物冷卻至 200°C。

如此獲得之羥基官能化預聚物其特徵為：

AN= 10 mg KOH/g

OHN= 51 mg KOH/g

步驟 2

將 96.5 份之間苯二酸加至靜置在 200°C 下之第一步驟預聚物中。其後，將混合物逐漸加熱至 225°C。在 225°C 下歷 2 小時期間後且當反應混合物係透明時，添加 0.8 份之亞磷酸三丁酯並逐漸施加 50mm Hg 之真空。

在 225°C 下 3 小時及 50mm Hg 後，獲得下列特性。

AN= 37 mg KOH/g

OHN= 2 mg KOH/g

ICI200°C = 5400 mPa.s

步驟 3

將羧基官能化之聚酯冷卻至 150°C，添加 0.9 份之二-第三-丁基氫醌連同 4.6 份之溴化乙基三苯磷。隨後

五、發明說明 (29)

乘攪拌時在氧氣下緩慢添加(30分鐘)77.3份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。在加成終了後一小時，獲得具有下列特性之甲基丙烯酸酯基不飽和聚酯：

AN=	5 mg KOH/g
OHN=	39 mg KOH/g
不飽和 =	1.5 meq/g
ICI200°C =	3800 mPa.s
Tg 驟冷 (DSC, 20°C /分) =	56°C
Mn(GPC) =	4000

實例 2

將 372.8 份之新戊二醇，10.2 份之三羥甲基丙烷連同 2.3 份之三辛酸正丁基錫觸媒之混合物置入如實例 1 中之習用四頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 140°C 之溫度。其後乘攪拌時添加 661.8 份之間苯二酸，將混合物逐漸加熱至 230°C 之溫度。蒸餾自大約 190°C 開始。當在大氣壓下之蒸餾停止時，逐漸施加 50mm Hg 之真空。在 230°C 及 50mm Hg 下 3 小時後，獲得下列特性：

AN=	38 mg KOH/g
OHN=	3 mg KOH/g

隨後將羧基官能之聚酯冷卻及甲基丙烯酸反應根據實例 1 之步驟進行。當將聚酯靜置在 150°C 時，添加 0.5 份之二 - 第三丁基氫醌連同 4.6 份之溴化乙基三苯磷連同緩慢供給 81.1 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。將混合物在

五、發明說明 (30)

150°C 下在氧氣中攪拌歷 1 小時直至獲得下列特性：

AN=	1 mg KOH/g
OHN=	35 mg KOH/g
不飽和 =	0.6 meq/g
ICI200°C =	4600 mPa.s
Tg 驟冷 (DSC, 20°/分) =	46°C
Mn(GPC)=	4030

實例 3

乙烯系不飽和聚酯之合成

將 591.8 份之新戊二醇和 2.0 份之三辛酸正二丁基錫觸媒之混合物置入習用之四頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 140°C 之溫度。其後，乘攪拌時添加 386.4 份之間苯二酸，257.6 份之富馬酸連同 0.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌並將混合物逐漸加至至 225°C 之溫度。蒸餾自大約 190°C 開始。在蒸餾出大約 95% 理論數量之水後，獲得一種透明聚合物並逐漸施加 50mm Hg 之真空直至量測出下列特性：

AN=	3 mg KOH/g
OHN=	48 mg KOH/g
不飽和 =	2.2 meq/g
ICI, 175°C =	3500 mPa.s
Tg 驟冷 (DSC) =	48°C
Mn(GPC) =	2240

實例 4

五、發明說明 (31)

如實例 1，將 170.0 份之新戊二醇，170.0 份之乙二醇和 2.0 份之三辛酸正丁基錫觸媒之混合物置入習用四頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 140°C 之溫度。其後乘攪拌時添加 395.0 份之對苯二甲酸，並將混合物逐漸加熱至 230°C 之溫度。蒸餾自大約 190°C 開始。在蒸餾出大約 95% 理論數量之水後，獲得一種透明預聚物，獲得下列特性：

AN= 2 mg KOH/g

OHN= 345 mg KOH/g

隨後，將羥基官能之預聚物冷卻至 180°C 及乘攪拌時添加 262.6 份之富馬酸。將混合物逐漸加熱至 200°C。在 200°C 下 2 小時後且當混合物是透明時，添加 0.8 份之亞磷酸三丁酯及 0.14 份之二-第三丁基氫醌並逐漸施加 50mm Hg 之真空。在 200°C 及 50mm Hg 下 3 小時後，獲得下列特性：

AN= 35 mg KOH/g

OHN= 6 mg KOH/g

不飽和 = 2.4 meq/g

ICI, 200°C = 4000 mPa.s

Tg 驟冷 (DSC, 20°/分) = 48°C

Mn(GPC) = 2740

將羥基官能之聚酯冷卻至 150°C 並添加 0.5 份之二-第三-丁基氫醌連同 4.6 份之溴化乙基三苯磷。隨後乘

五、發明說明 (32)

攪拌在氧氣下緩慢添加 70.3 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。
 在加成終了後幾小時，獲得具有下列特性之聚酯：

AN=	3 mg KOH/g
OHN=	34 mg KOH/g
不飽和=	3.3 meq/g
ICI, 200°C =	1800 mPa.s
T _g 驟冷 (DSC, 20°/分) =	42°C
Mn(GPC)=	3000

實例 5

如實例 1 中，將 144.0 份之新戊二醇、344.0 份之氫化雙酚 A，24.0 份之三羥甲基丙烷，600.0 份之 1,4-環己烷二羧酸的混合物連同 2.5 份之三辛酸正丁基錫觸媒置入習用之 4 頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 225°C 之溫度。蒸餾在大約 140°C 溫度下開始。當大氣壓下之蒸餾停止時，添加 1.0 份之亞磷酸三丁酯并逐漸建立 50mm Hg 之真空。將反應混合物維持在 225°C 及 50mm Hg 壓力下歷另外 2 小時直至獲得具有下列特性之樹脂：

AN=	53 mg KOH/g
OHN=	2 mg KOH/g

隨後，將羧基官能化之預聚物冷卻並根據實例 1 之步驟進行甲基丙烯酸化反應。

當聚酯靜置在 150°C 下時，添加 1.0 份的二-第三-丁基氫醌連同 7.5 份之溴化乙基三苯鏷，連同緩慢供給

五、發明說明 (33)

126.0 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。將混合物在 150°C 及在氧氣下攪拌 1 小時直至獲得下列特性：

AN=	3 mg KOH/g
OHN=	52 mg KOH/g
不飽和=	1.3 meq/g
ICI, 200°C =	3400 mPa.s
T _g (驟冷)(DSC, 20°C /分)=	51°C
Mn(GPC)=	3160

實例 6

根據實例 1 之步驟，將 152.2 份之乙二醇和 727.1 份之十二烷酸之混合物連同 2.0 份之三辛酸正丁基錫觸媒置入反應器中。

將燒瓶內含物乘攪拌時在氮氣下加熱至大約 140°C 之溫度。在此時，將水自反應器中蒸餾出。繼續加熱至 220°C 之溫度。當大氣壓下之蒸餾停止時，添加 0.8 份之亞磷酸三丁酯並逐漸施加 50 mm Hg 之真空。

在 220°C 和 50 mmHg 下歷 3 小時後，獲得下列特性：

AN=	52 mg KOH/g
OHN=	2 mg KOH/g

隨後，將羧基官能化之聚酯冷卻並根據實例 1 之步驟進行甲基丙烯酸化反應。當聚酯靜置在 140°C 下時，添加 1.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌和 3.9 份之氯化苄基三苯磷連同緩慢供給 201.1 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。將混合物在 140°C 和氧氣下攪拌歷 1 小時直至獲得下列

五、發明說明 (34)

特性：

AN=	2 mg KOH/g
OHN=	48 mg KOH/g
不飽和 =	0.8 meq/g
ICI, 200°C =	150 mPa.s
Tg 驟冷 (DSC, 20°/分) =	65°C
Mn(GPC) =	2530

實例 7

將 358.7 份之乙酸正 - 丁酯置入配有攪拌器、水冷卻之冷凝器，氮氣入口及附著至溫度調節器之熱探針之 5 升夾層燒瓶中。

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 溫度下，將 89.6 份之乙酸正 - 丁酯與 5.67 份之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)之混合物在 215 分鐘期間使用蠕動泵餵供入該燒瓶中。開始此餵供後 5 分鐘，使用另外之泵開始第二次餵供下列混合物：

- 127.5 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯
- 170.8 份之丙烯酸異苈基酯
- 3.78 份之甲基丙烯酸丁酯
- 146.3 份之苯乙烯
- 17.93 份之正 - 十二烷基硫醇
- 2.24 份之二 . 十三烷基硫代二丙酸酯

此次餵供費時 180 分鐘。

在 315 分鐘的全部合成時間後，將燒瓶內含物倒空並

五、發明說明 (35)

在 45 分鐘期間，在 150°C 下於旋轉蒸發器中乾燥。

乾燥聚合物之特徵為：

E.E.W.= 1.89 meq/g

ICI125°C = 50000 mPa.s

將步驟 1 之乾樹脂轉移入配置空氣入口、熱探針及欲予餵供之甲基丙烯酸入口的 5 升圓底單層燒瓶中，將樹脂加熱至 100°C 並將空氣連續沖洗通過。30 分鐘後，添加 0.08 份之二 - 第三 - 丁基氫醌至聚合物中。60 分鐘後，將 77.21 份之甲基丙烯酸在 30 分鐘期間使用蠕動泵泵入混合物。在合成期間維持溫度恆定。將酸值通過滴定規則性核對。在 6.2 mg KOH/g 之酸值時，將聚合物冷卻。

該樹脂之特徵為：

不飽和 = 1.63 meq/g

ICI, 125°C = 65000 mPa.s

Tg(驟冷)(DSC, 20°C /分) = 58°C

Mn(GPC) = 5642

實例 8

將 221.3 份之乙酸正 - 丁酯置入配有攪拌器、水冷卻之冷凝器、氮氣入口及附著至溫度調節器之熱探針之 5 升雙層燒瓶中。

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 110°C 溫度下，將 234.7 份之乙酸正丁酯與 13.4 份之 2,2'-偶氮(2-甲基丁腈)之混合物在 215 分鐘期間

五、發明說明 (36)

使用蠕動泵餵供入該燒瓶中。開始此餵供後 5 分鐘，使用另外之泵開始第二次餵供下列混合物：

- 102.7 份之甲基丙烯酸羥乙酯
- 88.5 份之丙烯酸異苜基酯
- 162.9 份之甲基丙烯酸甲酯
- 88.5 份之甲基丙烯酸正丁酯

此次餵供費時 180 分鐘。

該丙烯酸系共聚物具有官能基團且其特徵為：

OHN = 96 mg KOH/g

ICI, 125°C = 22500 mPa.s

Tg 驟冷 (DSC, 20°C /分) = 53°C

然後如實例 7，將它以溶液形式轉移入圓底單層燒瓶中。將該溶液加熱至 40°C 並將空氣連續沖洗通過。30 分鐘後，將 0.09 份之 Norsocryl 200 (由 Elf Atochem 市售之抑制劑) 和 87.6 份之甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯在 180 分鐘內添加。異氰酸酯值通過使用氫氯酸反滴定二丁胺規則性核對。當異氰酸酯含量少於 0.3% 之起始值時，將燒瓶內含物冷卻並在 30°C 下在旋轉蒸發器中乾燥。

如此所製備之乙烯系不飽和丙烯酸系共聚物其特徵為下列特性：

不飽和 = 1.45 meq/g

ICI, 100°C = 50000 mPa.s

Tg 驟冷 (DSC, 20°/分) = 51°C

Mn(GPC) = 3125

五、發明說明 (37)

實例 9

將 910 份之 Aral dite GT7004，一種雙酚 A 型環氧樹脂在配置攪拌器，氧氣入口，(甲基)丙烯酸入口及附著至溫度調節器上之熱電偶之習用 4 頸圓底燒瓶中在氧氣下加熱至 140°C 溫度。隨後，添加 0.8 份之溴化乙基三苯磷並開始添加 90 份之丙烯酸(其中含有 0.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌)。將丙烯酸加成在 3 小時期間內完成。在完成丙烯酸加成後一個半小時，獲得具有下列特性之樹脂：

AN=	7 mg KOH/g
不飽和 =	1.24 meq/g
ICI, 200°C =	700 mPa.s
Tg(驟冷)(DSC, 20°/分)=	49°C
Mn(GPC)=	1650

實例 10

以與實例 9 中相似方式，使 934 份之 ST4100D，一種氫化之雙酚 A 型環氧樹脂(KUKDO 化學工業有限公司)與含有 0.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌之 66 份，丙烯酸產生反應。該反應係通過添加 0.8 份之溴化乙基三苯磷予以觸媒。獲得具有下列特性之樹脂：

AN=	5 mg KOH/g
不飽和 =	0.92 meq/g
ICI, 200°C =	2700 mPa.s
Tg(驟冷)(DSC, 20°/分)=	55°C

五、發明說明 (39)

實例 13

製備輻射可固化之粉末塗覆組成物

將一系列的白色粉末(其經由靜電噴射槍之協助下噴射可使用於製備塗層)自含下列之摻合物製成：乙烯系不飽和非晶形及 / 或半結晶聚酯、乙烯系不飽和丙烯酸系共聚物、乙烯系不飽和聚苯氧基樹脂、乙烯系不飽和非芳族環氧樹脂，視需要乙烯系不飽和單體或寡聚物，和依照本發明含磷之化合物及經由比較，自相同摻合物但不具有磷化合物所製成，此等粉末之調配方如下：

黏合劑	750.0 份
二氧化鈦 (Kronos 2310(Kronos))	250.0 份
α -羥基酮 (Irgacure 2959(Ciba))	12.5 份
雙醯基氧化磷 (Irgacure 819(Ciba))	12.5 份

流度調節劑 (Resiflow PV5(Worlee 化學公司))10.0 份

此等粉末組成物係由乾混合下列各物予以製備：乙烯系不飽和樹脂含磷之化合物 (b) 和乙烯系不飽和單體或寡聚物 (c)，光引發劑 (如果存在) 及製造粉末塗料和清漆時習見使用之各種附加物質。將所獲得之混合物在大概 70 至 140°C 溫度下在 Prism16mm(L/D=15/1) 雙螺桿擠製機 (來自 Prism 公司) 中均質化並將擠出物在 Alpine 100UPZ 之研磨機 (來自 Alpine 公司) 中研磨。完成後，為了獲得 10 至 110 μ m 間之粒子大小，將粉末篩選。

實例 14

塗層之特性

五、發明說明 (42)

23, 實例 32, 實例 33)容易精密調整。

各自比較實例 15 至 23 與實例 24 至 33(比較性實例)證明：未經處理之冷軋鋼和黃色鍍鉻之鋁上的直接和反向沖擊數值其實在係可相比擬或當將含磷化合物加至配方時甚至略為更好。此外，對於所獲得之塗料薄膜的目視評估，未見到影響。

實例 15 至 23 清楚顯示：對於自本發明之輻射可固化粉末組成物所獲得之塗膜的金屬基體改良之黏著性質。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 可由輻射固化之粉末被覆組成物 ）

本發明係關於經由輻射可硬化之粉末組成物，可使用於製造塗料和清漆。此等粉末組成物含有乙烯系不飽和樹脂、含磷之化合物及其單體或寡聚物。

本發明的粉末組成物特別適合於塗覆在金屬上且於在低溫下熔化和經由輻射，聯合一系列之性質，例如良好流動和薄膜撓性連同顯著黏著至基體上。

英文發明摘要（發明之名稱： Radiation curable powder coating compositions ）

The invention relates to powder compositions hardenable by radiation usable for preparing paints and varnishes. These powder compositions contain an ethylenically unsaturated resin, a phosphorous containing compound and, eventually, a monomer or oligomer

The powder compositions of the invention are especially suited for coating over metal and combine upon melting at low temperatures and curing by radiation a series of properties such as good flow and film flexibility along with an outstanding adhesion to the substrate.

五、發明說明(4)

(c)0至20.0重量百分數之至少一種乙烯系不飽和單體或寡聚物，

係以(a)，(b)，(c)的全部組成所計算。

本發明之粉末組成物的乙烯系不飽和樹脂(a)可單獨選自下列或係混合物：

(a.1)含有乙烯系不飽和基團之非晶形或半結晶之聚酯樹脂；

(a.2)含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物；

(a.3)含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂；

(a.4)含有乙烯系不飽和基團之非芳族環氧樹脂；

(a.5)含有乙烯系不飽和基團之聚胺甲酸酯；

(a.6)含有乙烯系不飽和基團之聚酯醯胺。

含磷之化合物(b)係選自下列所構成之族群：磷酸及次磷酸、麟酸或磷酸的有機衍生物，該有機衍生物具有至少一個有機部份，其特徵為：至少一個的乙烯系不飽和單位存在，宜係鏈端定位。

乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)係選自下列所構成之族群：具有(甲基)丙烯酸酯基團，丙烯基基團或乙烯基基團之化合物，寡聚物本身係自聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚胺甲酸酯、丙烯酸系共聚物等所衍生。

本發明之粉末組成物的乙烯系不飽和聚酯(a.1)係自以羥基或羧基基團封端之聚酯所衍生。彼等可能是非晶形或半結晶且係選自：

— 一種酸組份，其包含脂族或環脂族或芳族羧基多元

修正
92年3月10日
補充

五、發明說明 (38)

Mn(GPC)= 3320

實例 11

將 391 份之六甲 - 二異氰酸酯和 0.15 份之二月桂酸二丁基錫在配置攪拌器、氧氣入口、甲基丙烯酸羥乙酯之入口及附著至溫度調節器之熱電偶之習用 4 頸圓底燒瓶中在氧氣下加熱至 70°C。隨後，於大約 4 小時內，緩慢添加含有 0.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌之 606 份，甲基丙烯酸羥乙酯。當加成完成時，將溫度增加至 90°C 並添加另外 0.2 份之二 - 第三 - 丁基氫醌。在另外之 1 小時攪拌後，獲得具有下列特性之白色結晶寡聚物：

OHN= 6 mg KOH/g

不飽和 = 4.7 meq/g

ICI, 200°C = 130 mPa.s

Tg(驟冷)(DSC, 20° /分) = 66°C

Mn(GPC) = 428

實例 12

將 450 份之甲苯和 0.6 份之氫醌裝載入配置攪拌器、氧氣入口，丙烯酸羥乙酯之入口及經附著至溫度調節器上之熱電偶之習用雙層燒瓶中。其後，乘攪拌時，在 5 分鐘內添加 162.3 份之磷五氧化物。其後，於 30 分鐘期間，緩慢添加 397.7 份之丙烯酸羥乙酯連同 0.6 份之氫醌；同時爲了保持溫度低於 70°C 將混合物冷凍。在完成丙烯酸羥乙酯加成後 1 小時，將燒瓶內含物冷卻並使用旋轉蒸發器將乙烯系不飽和含磷之化合物分離析出。

92年5月10日 修正
補充

五、發明說明 (40)

將如實例 13 中所述使用依照本發明之黏合劑組成物及經由比較所示之使用黏合劑系統所調配之粉末使用 60 kV 電壓之靜電噴射槍施加在未經處理之冷軋鋼上以及在具有 40 至 100 μ m 薄膜厚度之黃色鍍鉻之鋁 (Cr6+) 上。

然後使所沉積之塗層在大概 3 分鐘時間期間歷經 140 $^{\circ}$ C 溫度下，中紅外線 / 對流烘箱中之熔化，然後歷經使用 160W/cm 經鎵摻雜接著 160W/cm 中壓汞蒸氣 UV- 燈泡 (來自 Fusion UV 系統有限公司) 所發射之紫外光照射 (總 UV 劑量是 400mJ/cm²)。

使如此所獲得之已固化塗層歷經習用之試驗。所獲得之結果列於表 1 中，其顯示：

第一欄：調配物實例之編號；

第二欄：對照完全黏合劑之重量以重量%計，乙烯系不飽和樹脂和視需要乙烯系不飽和寡聚物的製備實例編號；

第三欄：對照完全黏合劑之重量，實例 12 的含磷化合物之重量%；

第四欄：根據 ASTM D2795，冷軋鋼 / 黃色鍍鉻之鋁上，以 kg.cm 計，抗直接沖擊 (DI) 數值；

第五欄：根據 ASTM D2795，冷軋鋼 / 黃色鍍鉻之鋁上，以 kg.cm 計，抗反向沖擊 (RI) 數值；

第六欄：塗層之目視評估，根據此評估，"良好"或"g"意指經固化之塗層具有平滑而光澤之外觀並無明顯缺陷例如凹坑，小孔等；"中"或"m"意指：經固化之塗層顯示在 60 $^{\circ}$ 角度所量測之小於 90% 的具有光澤之輕微橘皮狀皺

92.5.30^E修正
補充

五、發明說明 (41)

紋；”不良”或”p”意指：經固化之塗層顯示在 60° 角度所量測之少於 80% 之具有光澤之橘皮狀皺紋且另外，顯然缺陷；

第七欄：經由根據 ASTM D3359 之膠帶試驗，正交黏著之分類數值，根據此試驗：

5B：切割之邊緣完全平滑；沒有晶格的方形附著；

4B：塗層的小薄片附著在交叉點上；少於 5% 的面積受到影響；

3B：塗層的小薄片沿著邊緣附著並在切割之交叉點上；受影響之面積是 5 至 15% 的晶格；

2B：塗層沿著邊緣剝落並在部份的正方形上，受影響之面積是 15 至 35% 的晶格；

1B：塗層沿著切割的邊緣剝落成爲大帶狀物且全部正方形分離；受影響之面積是 35 至 65% 的晶格；

0B：較等級 1 更壞之剝落和分離。

正交黏著試驗之評估係對未經處理之冷軋鋼和黃色鍍鉻之鋁兩者予以實施。

如自表 1 中顯然可見，將實例 12 的含磷之化合物引入黏合劑組成物中極大改良所衍生之輻射可固化粉末塗層之金屬黏附，不會使薄膜撓性或目視評估品質降低。

欲添加至黏合劑組成物中之含磷化合物(實例 12)之數量各種調配物互不相同，但是經由實驗的極限數目(實例

五、發明說明 (43)

表 1

實例編號	黏合劑中樹脂和 黏合劑中乙烯系不飽 和樹脂之重量%	黏合劑中磷 化合物之重量%	RI 鋼/鋁	DI 鋼/鋁	目視評估	正交試驗 鋼/鋁
15	Ex.1-98	2	140/140	140/140	g	5B/5B
16	Ex.1-77/ Ex.7-20	3	120/120	140/120	g	5B/5B
17	Ex.2-67/ Ex.6-30	3	120/120	140/120	g	5B/5B
18	Ex.4-46/ Ex.9-40/ Ex.11-10	4	80/80	100/80	g	5B/4B
19	Ex.5-73/ Ex.10-25	2	140/120	140/120	g-m	5B/5B
20	Ex.8-80/ Ex.6-15	5	60/40	60/40	g-m	4B/5B
21	Ex.7-50/ Ex.3-20/ Ex.10-25	5	60/60	60/40	g-m	4B/4B
22	Ex.8-48/ Ex.9-49	3	60/60	80/60	g	5B/5B
23	Ex.2-63/ Ex.9-23/ Ex.6-10	4	100/100	120/120	g	5B/5B
24	Ex.1-100	0	140/120	140/140	g	2B/2B
25	Ex.1-80/ Ex.7-20	0	120/100	120/120	g	2B/1B
26	Ex.2-70/ Ex.6-30	0	120/120	140/120	g	3B/2B
27	Ex.4-50/ Ex.9-40/ Ex.11-10	0	80/80	80/80	g	2B/2B
28	Ex.5-75/ Ex.10-25	0	120/100	120/120	g-m	3B/2B
29	Ex.8-80/ Ex.6-20	0	40/40	40/40	g-m	2B/1B
30	Ex.7-50/ Ex.3-20/ Ex.10-30	0	40/20	40/40	g-m	1B/0B
31	Ex.8-50/ Ex.9-50	0	40/40	60/60	g	3B/3B
32	Ex.2-64/ Ex.9-24/ Ex.6-10	2	100/100	120/100	g	4B/3B
33	Ex.2-65/ Ex.9-25/ Ex.6-10	0	100/100	120/120	g	2B/2B

93年4月2日

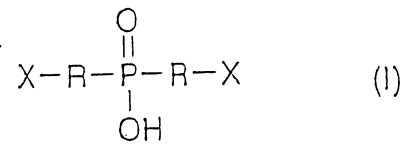
六、申請專利範圍

第 91115300 號「可由輻射固化之粉末被覆組成物」專利
案 (93 年 4 月修正)

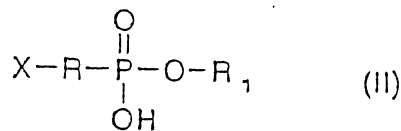
六申請專利範圍

1. 一種可由輻射固化之粉末被覆組成物，其包括：
 - (a) 80.0 至 99.5 重量%的乙烯系不飽和樹脂；
 - (b) 0.5 至 20.0 重量%的含磷之化合物；及
 - (c) 0.001 至 20.0 重量%的乙烯系不飽和單體或寡聚物，係以 (a)，(b) 與 (c) 的全部組成物予以計算。
2. 如申請專利範圍第 1 項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其包括：
 - (a) 80.0 至 99.5 重量%之選自下列之單獨或以混合物使用乙烯系不飽和樹脂：
 - (a.1) 含有乙烯系不飽和基團之非晶形及 / 或半結晶聚酯；
 - (a.2) 含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物；
 - (a.3) 含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂；
 - (a.4) 含有乙烯系不飽和基團之非芳族環氧樹脂；
 - (a.5) 含有乙烯系不飽和基團之聚胺甲酸酯；
 - (a.6) 含有乙烯系不飽和基團之聚酯醯胺；
 - (b) 0.5 至 20.0 重量%之具有下式之含磷化合物：

六、申請專利範圍



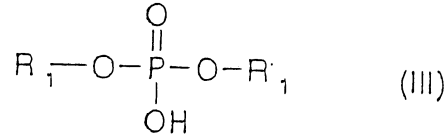
其中每一 R 係相同或不同，每一 R 獨立是通過碳—磷鍵直接連接至磷原子上之二價有機基團，該二價基團係選自下列所構成之族群：二價未經取代之有機基團及具有聚代基團之二價有機基團；此取代基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基、含自 1 至 8 個碳原子之烷基基團及具有含有芳族環之部份芳基基團，其中，每一個 X 係相同或不同，且每一個 X 獨立選自下列所構成之族群之一個官能基團：氫、羥基、胺基、巰基、鹵素和 $\text{CH}_2=\text{C}<$ ，



其中，R 與 X 係如先前所界定；而 R_1 是氫或 $-\text{R}_2-\text{X}_1$ ，其中， R_2 是通過碳—氧鍵直接連接至氧基團之二價有機基團；該二價基團 R_2 係選自下列所構成之族群：二價不飽和有機基團及具有取代基基團之二價有機基團；此取代基基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基、含 1 至 8 個碳原子之烷基基團及具有含有芳族環之部分，而 X 係如先前所界定

六、申請專利範圍

；及



其中 R₁ 如先前所界定；

(c) 0.001 至 20 重量%之乙烯系不飽和單體或寡聚物，係以 (a)，(b) 與 (c) 的全部組合物所計算。

3. 如申請專利範圍第 1 項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其包括：

(a) 90 至 99 重量%之選自下列之單獨或以混合物使用乙烯系不飽和樹脂：

(a.1) 含有乙烯系不飽和基團之非晶形及 / 或半結晶聚酯；

(a.2) 含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物；

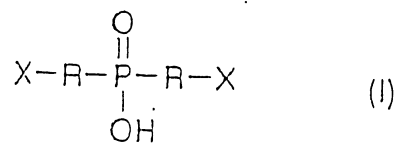
(a.3) 含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂；

(a.4) 含有乙烯系不飽和基團之非芳族環氧樹脂；

(a.5) 含有乙烯系不飽和基團之聚胺甲酸酯；

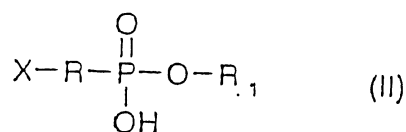
(a.6) 含有乙烯系不飽和基團之聚酯醯胺；

(b) 1 至 10.0 重量%之具有下式之含磷化合物：



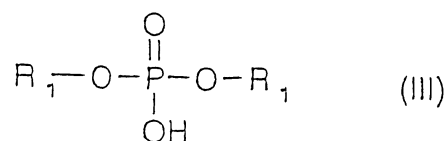
六、申請專利範圍

其中每一 R 係相同或不同，每一 R 獨立是通過碳—磷鍵直接連接至磷原子上之二價有機基團，該二價基團係選自下列所構成之族群：二價未經取代之有機基團及具有聚代基團之二價有機基團；此取代基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基、含自 1 至 8 個碳原子之烷基基團及具有含有芳族環之部分芳基基團，其中，每一個 X 係相同或不同，且每一個 X 獨立選自下列所構成之族群之一個官能基團：氫、羥基、胺基、巰基、鹵素和 $\text{CH}_2=\text{C}<$ ，



其中，R 與 X 係如先前所界定；而 R_1 是氫或 $-\text{R}_2-\text{X}_1$ ，其中， R_2 是通過碳—氧鍵直接連接至氧基團之二價有機基團；該二價基團 R_2 係選自下列所構成之族群：二價不飽和有機基團及具有取代基基團之二價有機基團；此取代基基團係選自下列所構成之族群：鹵素、羥基、胺基、含 1 至 8 個碳原子之烷基基團及具有含有芳族環之部分，而 X 係如先前所界定；及

六、申請專利範圍



其中 R₁ 如先前所界定；

(c) 0.001 至 20 重量% 之乙烯系不飽和單體或寡聚物，係以 (a)，(b) 與 (c) 的全部組合物所計算。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚酯 (a, 1) 係自二異氰酸酯與 (甲基) 丙烯酸羥烷酯和含有羥基之聚酯的反應，或自 (甲基) 丙烯酸縮水甘油酯與含有羧基之聚酯的反應可獲得，關於指定之含有 (甲基) 丙烯酸醯基基團之聚酯。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚酯 (a.1) 其特徵為：
 - 範圍自 1100 至 16000 之數量平均分子量；
 - 從 500 mPa.s 到 50000 mPa.s 之熔體黏度 (錐 / 板，在 200°C)；
 - 每克之聚酯，自 0.17 至 4.00 毫當量之雙鍵之不飽和度；
 - 範圍自 35 至 85°C 之玻璃轉移溫度；
 - 範圍自 60 至 150°C 之熔點及從 -50°C 到 50°C 之玻璃

六、申請專利範圍

轉移溫度(關於半晶)。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚酯(a.1)其特徵為：

- 範圍自 1300 至 8500 之數量平均分子量；
- 從 500 mPa.s 到 50000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)；
- 每克之聚酯，自 0.35 至 2.50 毫當量之雙鍵之不飽和度；
- 範圍自 35 至 85°C 之玻璃轉移溫度；
- 範圍自 60 至 150°C 之熔點及從 -50°C 到 50°C 之玻璃轉移溫度(關於半晶)。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物(a.2)係自下列之反應而獲得：

- 具有官能基團之丙烯酸系共聚物，係得自 40 至 95 莫耳%的具有丙烯酸或甲基丙烯酸基團之至少一種單體、0.001 至 60 莫耳%的另外乙烯系不飽和單體及 5 至 60 莫耳%之乙烯系不飽和單體(其具有能與環氧、羧酸，羥基或異氰酸酯基團反應之官能基團)；
- 具有乙烯系不飽和基團及能與羧酸、環氧異氰酸酯或羥基基團反應之官能團的單體。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物(a.2)之特徵為：
- 範圍自 1000 至 8000 之數量平均分子量；
 - 範圍自 45 至 100°C 之玻璃轉溫度；
 - 每克之丙烯酸系共聚物，範圍自 0.35 至 3.50 毫當量之雙鍵的不飽和度；
 - 從 500 mPa.s 到 50000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之丙烯酸系共聚物(a.2)之特徵為：
- 範圍自 2000 至 6000 之數量平均分子量；
 - 範圍自 45 至 100°C 之玻璃轉溫度；
 - 每克之丙烯酸系共聚物，範圍自 0.5 至 2.5 毫當量之雙鍵的不飽和度；
 - 從 500 mPa.s 到 50000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。
10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂(a.3)是(甲基)丙烯酸與含有縮水甘油基基團之聚苯氧基樹脂之反應產生。
11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固

六、申請專利範圍

化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂(a.3)其特徵為：

- 範圍自 500 至 5000 之數量平均分子量；
- 範圍自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度；
- 每克之聚苯氧基樹脂，範圍自 0.2 至 6.0 毫當量雙鍵之不飽和度；
- 從 500 mPa.s 到 25000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之聚苯氧基樹脂(a.3)其特徵為：

- 範圍自 650 至 3500 之數量平均分子量；
- 範圍自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度；
- 每克之聚苯氧基樹脂，範圍自 0.5 至 4.5 毫當量雙鍵之不飽和度；
- 從 500 mPa.s 到 25000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。

13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有乙烯系不飽和基團之非芳族環氧樹脂(a.4)是(甲基)丙烯酸與含有縮水甘油基之脂族樹脂的反應產物。

14. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中乙烯系不飽和非芳族環

六、申請專利範圍

氧樹脂之特徵為：

- 範圍自 450 至 5000 之數量平均分子量；
- 範圍自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度；
- 每克之樹脂，範圍自 0.4 至 4.5 毫當量雙鍵之不飽和度；
- 從 500 mPa.s 到 20000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。

15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中乙烯系不飽和非芳族環氧樹脂之特徵為：

- 範圍自 1000 至 3500 之數量平均分子量；
- 範圍自 30 至 80°C 之玻璃轉移溫度；
- 每克之樹脂，範圍自 0.5 至 2.5 毫當量雙鍵之不飽和度；
- 從 500 mPa.s 到 20000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。

16. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有不飽和基團之聚胺甲酸酯(a.5)係自(甲基)丙烯酸羥烷酯和多元醇與聚異氰酸酯的反應而獲得，產生含有(甲基)丙烯醯基基團之聚胺甲酸酯。

17. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中爲了製備含有(甲基)丙

六、申請專利範圍

烯醯基團之聚胺甲酸酯所使用之多元醇是 C_2-C_{15} 脂族或環脂族二醇、聚酯多元醇或聚醚多元醇。

18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有(甲基)丙烯醯基團之聚胺甲酸酯之特徵為：

- 範圍自 800 至 15000 之數量平均分子量；
- 每克之聚脂，0.15 至 2.00 毫當量之雙鍵之終端不飽和度；
- 範圍自 40 至 100°C 之玻璃轉移溫度；
- 從 500 mPa.s 到 100000mPa.s 之熔體黏度(錐/板，在 200°C)。

19. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有(甲基)丙烯醯基團之聚胺甲酸酯之特徵為：

- 範圍自 1300 至 8500 之數量平均分子量；
- 每克之聚脂，0.35 至 1.50 毫當量之雙鍵之終端不飽和度；
- 範圍自 40 至 100°C 之玻璃轉移溫度；
- 從 500 mPa.s 到 100000mPa.s 之熔體黏度(錐/板，在 200°C)。

20. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有不飽和基團之聚酯醯胺(a.6)係自(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯與以羧基

六、申請專利範圍

基團封端之聚酯醯胺的反應而獲得，產生含有(甲基)丙烯酸基團之聚酯醯胺。

21. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中使用以製備以(甲基)丙烯酸基團封端之聚酯醯胺之以羧酸基團封端之聚酯醯胺，係自二胺與含有羧酸基團之聚酯的反應而獲得，該聚酯係自一或多種脂族、環脂族或芳族多元酸與一或多種脂族或環脂族多元醇的反應而製備。
22. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有(甲基)丙烯酸基團之聚脂醯胺之特徵為：
 - 範圍自 800 至 16000 之數量平均分子量；
 - 每克之聚脂自 0.15 至 2.00 毫當量之雙鍵之終端不飽和度；
 - 40 至 70°C 之玻璃轉移溫度；
 - 從 500 mPa.s 到 50000mPa.s 之熔體黏度(錐/板，在 200°C)。
23. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含有(甲基)丙烯酸基團之聚脂醯胺之特徵為：
 - 範圍自 1300 至 8500 之數量平均分子量；
 - 每克之聚脂自 0.35 至 1.50 毫當量之雙鍵之終端不飽和度；

六、申請專利範圍

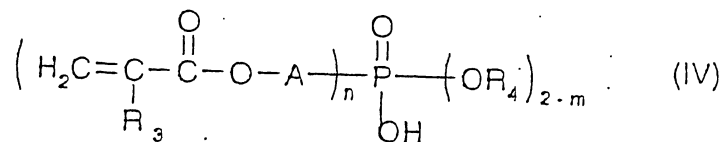
— 40 至 70°C 之玻璃轉移溫度；

— 從 500 mPa.s 到 50000mPa.s 之熔體黏度(錐 / 板，在 200°C)。

24. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其包含自 0.001 至 20.0 重量 % 之一種乙烯系不飽和單體或寡聚物 (c)。

25. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其包含自 0.001 至 10.0 重量 % 之一種乙烯系不飽和單體或寡聚物 (c)。

26 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含磷之化合物 (b) 具有下式：



其中 R_3 係選自下列所構成之族群：氫、鹵素、具有 1-8 個碳原子之烷基基團和 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ； R_4 係選自下列所構成之族群：氫，具有自 1 至 8 個碳原子之烷基基團，具有 1 至 8 個碳原子之鹵(代)烷基基團；A 係選自下列所構成之族群： $(\text{R}_{50}-\text{和 } \text{R}_{60})_n$ ，其中 R_5 是含有 1 至 9 個碳原子之脂族或環脂族伸烷基基團； R_6 是具有 1 至 7 個碳原子之伸烷基基團；n 是自 2 至 10 之一個整數，而 m 是 1 或 2。

六、申請專利範圍

27. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中含磷之化合物包括磷酸 2-甲基丙烯酸醯氧基乙酯。
28. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中對每 100 重量份的含有乙烯系不飽和基團之聚合物(a)、乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)和含磷之化合物(b)及光活化劑的總量而言，係另外包含 0.1 至 15 重量份之光引發劑。
29. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其中對每 100 重量份的含有乙烯系不飽和基團之聚合物(a)、乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)，如存在，和含磷之化合物(b)及視需要，光活化劑的總量而言，係另外包含 0.5 至 8.0 重量份之光引發劑。
30. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其另外包含每 100 重量份的含有乙烯系不飽和基團之聚合物(a)、乙烯系不飽和單體或寡聚物(c)如存在，和含磷之化合物(b)的總量，自 0.001 至 10 重量份之塗覆性質改質之物質。
31. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物，其係用於製備一種粉末清漆或粉末塗料。
32. 一種塗覆物件之方法，其係將根據申請專利範圍第 1 至 30 項中任一項之可由輻射固化之粉末被覆組成物

六、申請專利範圍

，或如申請專利範圍第 31 項之可由輻射固化之粉末被覆組成物所製得之粉末清漆或粉末塗料沉積在物件上，接著熔化如此獲得之塗層及經由輻射固化呈熔融狀態之塗層。

33 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中塗層之熔化係經由在 80 至 150°C 溫度下加熱該塗層，0.5 至 10.0 分鐘之一段時間予以實現，及 / 或呈熔融狀態之塗層的固化，係由暴露塗層至 UV 輻射下或加速之電子束下歷 1 到 60 秒的一段時間以使形成固化之塗層。

34 如申請專利範圍第 32 或 33 項中任一項之方法，其係用以部份或完全地塗覆一物件。