

申請日期	86.10.22
案 號	86115586
類 別	C08G63/21

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 474955		
一、發明 名稱	中 文	以半晶形聚酯及含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物為基料之粉末組成物
	英 文	POWER COMPOSITIONS BASED ON SEMI-CRYSTALLINE POLYESTERS AND ON ACRYLIC COPOLYMERS CONTAINING ETHYLENICALLY UNSATURATED GROUPS
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅克蒙斯 Luc MOENS 2. 珍瑪瑞羅特 Jean-Marie LOUTZ 3. 丹尼爾梅騰斯 Daniel MAETENS 4. 瑞翠克羅森 Patrick LOOSEN 5. 馬克芬克賀菲 Marc VAN KERCKHOVE 1-5皆為比利時
	國 籍	1-5皆為比利時
三、申請人	住、居所	1. 比利時 B-1640 聖傑尼西魯德伊傑斯弗根南 30 號 2. 比利時 B-1180 布魯賽爾南根菲路 149A 號 3. 比利時 1080 布魯塞爾艾分紐瑞寇賀爾 108 號 4. 比利時 B-2870 羅斯柏克卡達狄克 71 號 5. 比利時 B-1457 尼爾聖芬瑟聖馬汀路 93 號
	姓 名 (名稱)	優稀美聯合化學公司 UCB, S.A.
三、申請人	國 籍	比利時
	住、居所 (事務所)	比利時布魯塞爾 B-1050 盧斯道 326 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	吉利斯卡帕特 Gilles CAPART

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

比利時 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
1996年10月20日 案號：09600906

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 (1)

本發明係有關於一種新穎輻射可固化粉末組成物，其包括至少含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，及有關於上述組成物的製法和用途。

更特定而言，本發明係有關於可經由紫外線或加速電子束的照射而固化的粉末組成物，其係包括至少含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯和乙烯系不飽和基（較佳為丙烯酸醯基或甲基丙烯酸醯基）之丙烯酸共聚物的混合物，該組成物本身可用來製造油漆和清漆塗料，具有獨特的性質，尤其是優異的硬度和撓曲性，優異的機械性質，引人注目的耐溶劑性以及優良的儲存安定性。

先前技藝已知的熱可固化粉末組成物，廣泛用於油漆和清漆用途，以適合各種目的。這些粉末的優點很多；一方面來看是因為溶劑可完全除去的關係，另一方面來看，使用完全百分之一百的粉末，可完全接觸基質而且留在基質上，過剩的粉末原則上可完全回收並再利用。這就是為什麼粉末組成物比塗料組成物優良的原因，後者常以有機溶劑配成溶液的狀態來使用。

熱可固化粉末組成物被發現可廣泛地用於家用電氣設備、汽車工業部件、金屬傢具、及其類似物。一般，該組成物包括熱可固化有機化合物，其構成了油漆、填料、顏料、催化劑和各種視其需要所使用之添加劑的黏著劑。

熱可固化粉末組成物有不同的形態存在。最廣為人知

五、發明說明 (>)

的組成物，包括含羧基或羥基之聚酯，丙烯酸共聚物（含縮水甘油酯、羧基或羥基）、及其類似物作為黏著劑，而與含官能基之交聯劑混合，該官能基能與上述聚合物之官能基反應。

熱固化粉末組成物中之含縮水甘油酯、羧基或羥基的丙烯酸共聚物，典型係由烷基化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙烯或烯丙基單體、丙烯醯胺、丙烯酸和甲基丙烯酸、或羥烷基或丙烯酸縮水甘油酯和甲基丙烯酸縮水甘油酯所構成。這些丙烯酸共聚物之玻璃轉換溫度為45至85℃；必需使用具有較低的玻璃轉換溫度的原因，是因為儲存期間組成物是不安定的而且會再凝聚的。

熔解後的丙烯酸共聚物，其黏度很高，在200℃下測量為10和10,000 mPa·s（利用錐／板狀測量黏度法）。丙烯酸共聚物的高黏度會引起許多問題。因為用來製備塗料之組成物，在熔解期間，塗料的流動性顯然因為高黏度的關係而變慢。

最後熱固化粉末組成物中之含縮水甘油酯、羧基或羥基的丙烯酸共聚物的另一個問題是烘烤溫度。事實上，即使小心地選擇丙烯酸共聚物之官能基和交聯劑間反應所用的交聯劑以及合適的催化劑，也從不會建議烘烤組成物的溫度低於140℃，時間也至少需要10分鐘。若使用較低的烘烤溫度，所得塗層的外觀表面較差。因此需要發展一種降低烘烤溫度及時間的方法。

更者，甚至在理想的情況下，得自於含丙烯酸共聚物

五、發明說明(3)

之熱固化組成物的塗層，總是缺乏撓曲性和耐衝擊性。

為了解決撓曲性和耐衝擊性的問題，最近已經有了解決方案，那就是在熱固化粉末組成物中添加含羧基或羥基之半結晶聚酯，參見專利申請案 W0 94/01505。

但是，雖然上述技藝具有優良的性質，但是先前技藝之半結晶聚酯也在工業化中顯示不可忽略的缺點，甚至半結晶聚酯的用途僅僅是添加至傳統丙烯酸共聚物或聚酯中的額外成分，以便修改其性質而已。

事實上，得自含半結晶聚酯之組成物的塗料，具有低表面硬度（HB鉛筆硬度）。

更者，為了在合適的溫度固化，通常至少 140℃，丙烯酸共聚物需要交聯劑及催化劑的存在。丙烯酸共聚物與交聯劑、催化劑及其添加劑，在系統之交聯溫度範圍，於擠出機中熔融，則可製得該粉末。據此，若非特別小心的話，不希望黏著劑過早交聯的情況會發生，這是因為製備粉末期間會產生丙烯酸共聚物和交聯劑間反應的關係。若不特別留意的話，黏著劑過早交聯會阻塞擠出機，引起不可忽略的實際危險。所製得的粉末因為具有凝膠顆粒，故產生了具有缺陷的塗層。更者當熔融薄膜散布在待塗覆之基質上時，過量交聯催化劑會引起過早的交聯，而塗層的黏度也會快速的增加。黏度快速的增加，無法有良好的散布，因此得到異常的塗層，例如橘皮狀剝離及類似情況發生。

為了克服上述缺點，並進一步降低含丙烯酸共聚物之

五、發明說明(4)

粉末組成物的烘烤溫度及時間，最近企圖發展一種紫外線或加速電子束可固化的組成物。例如，使用不飽和丙烯酸共聚物。因此 WO 93/25596 中揭示一種具有優良散布的塗層，且該塗層具有優良撓曲性，實際上該塗層藉由低黏度和低玻璃轉換溫度，在 100 至 150℃ 烘烤 10 至 30 分鐘而製得。但是，這種低的玻璃轉換溫度會使該組成物缺乏儲存安定性，而且在 40℃ 之延長的儲存時間後，粉末會再凝聚。

自然地，亟需要一種用來製造粉末組成物之新穎的黏著劑，該組成物可藉由紫外線或加速電子束的照射而固化，而且也無上述的缺點，因為交聯的機構與粉末的熔解並無相關。該黏著劑可以製造一種能夠低溫固化的粉末組成物，如 100 至 150℃，也能在照射前很快地熔解，如 1 至 5 分鐘間。除此之外，該組成物具有優良的儲存安定性，並且同時保證製得的清漆或油漆塗層具有優異的性質，特別是熔融狀態的流動性、表面外觀、表面硬度、撓曲性、和耐溶劑性。

令人驚異的是，欲達成上述目的，製備紫外線和加速電子束輻射固化的粉末組成物作為黏著劑時，需要的是是一種含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，該乙烯系不飽和基較佳為丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。這些聚酯製自甲基丙烯酸縮水甘油酯和半結晶聚酯，而其本身係由特殊酸和醇成分製得。

五、發明說明(5)

本發明的目的為提供一種紫外線或加速電子束輻射可固化的新穎粉末組成物，其至少包括一種含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯和至少包括一種含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，這些聚酯包括了甲基丙烯酸縮水甘油酯和含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯的反應產物，該含有羧酸末端基之半結晶聚酯選自下列：

(a)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1) 酸成分，含有

(a.1.1) 85至100莫耳%之對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸或1,12-十二雙酸，和

(a.1.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含4至14個碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元羧酸，以及

(2) 醇成分，含有

(a.2.1) 85至100莫耳%之飽和、直鏈、脂肪性之含2至12個碳原子的二醇，和

(a.2.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含2至15個碳原子的脂肪性或環脂性二-或多元醇；以及

(b)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1) 酸成分，含有

(b.1.1) 85至100莫耳%之含4至14個碳原子之飽和、直鏈的脂肪二羧酸，和

(b.1.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含4至14個

五、發明說明 (b)

碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元
羧酸；以及

(2) 醇成分，含有

(b.2.1) 85至100莫耳%之1,4-環己烷二醇或1,4-環
己烷二甲醇，和

(b.2.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含2至15個

碳原子的脂肪性或環脂性二-或多元醇；

且該含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物係由下列成分所
構成：

(c) 一種如下列成分之反應產物

(1) 含有官能基之丙烯酸共聚物

(c.1.1) 40至95莫耳%之至少一種含有丙烯醯基或
甲基丙烯醯基的單體，

(c.1.2) 5至60莫耳%之至少一種其他乙烯系不飽
和單體，和

(c.1.3) 基於(c.1.1)和(c.1.2)總用量之5至60莫
耳%的另一種含有官能基之乙烯系不飽和
單體，該官能基能夠提供加成和縮合反應
，係選自環氧基、羧基、羥基或異氰酸酯
基，以及

(2) 一種單體，

(c.2) 含有乙烯系不飽和基及能夠進行加成和縮合
反應之官能基的單體，該單體係與加入丙烯
酸共聚物(1)之(c.1.3)單體的官能基反應。

五、發明說明 (7)

根據本發明之組成物中所含的含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯，其末端基不飽和度，基於每克聚酯之雙鍵而言，通常為0.17至2.0毫當量，較佳為0.35至1.50毫當量。

除此之外，含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯較佳具有如下性質：

- 利用膠凝層析（或GPC）測量之數平均分子量為1000和20,000間，較佳為1400至8500間，
- 根據ASTM標準D 3418-82，利用示差掃描卡計（或DSC）測量定義良好的熔點約60至150℃，
- 根據ASTM D4287-88，利用錐／板狀方法（ICI黏度計）測量175℃溫度的黏度小於或等於10,000 mPa·s。

含有羧酸末端基之半結晶聚酯(a)的酸成分，包括85至100莫耳%之對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸或1,12-十二雙酸，以及視需要含有高至15莫耳%之一種或多種含4至14個碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元羧酸，如順丁烯二酸、反丁烯二酸、間苯二甲酸、苯二甲酸、對苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。可以使用這些酸的自由形式及其官能基衍生物的形態，特別是其酸酐形式。使用的多羧酸（或其酸酐）至少含有三個羧基，例如偏苯三酸（或其酸酐）或苯均四酸，使得可製備支鏈聚酯。除此之外，這些二-或聚-羧酸可以單獨使用或混合使

五、發明說明 (8)

用，但較佳是單獨使用。

含羧基之半結晶聚酯(a)的醇成分，包括85至100莫耳%飽和、直鏈、脂肪性之含2至12個碳原子的二醇。其二醇的例子為乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、和1,6-己二醇。含羧基之半結晶聚酯(a)的醇成分，也可包括高至15莫耳%之一種或多種含2至15個碳原子之其他脂肪性或環脂性二-或多元醇，例如，1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇或氫化雙酚A。為製備支鏈聚酯，最好使用三羥基化或四羥基化多元醇，如三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、或異戊四醇及其混合物。

含有羧酸末端基之半結晶聚酯(b)的酸成分，包括85至100莫耳%之含4至14個碳原子之飽和、直鏈的脂肪二羧酸。酸使用的例子為丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二雙酸、及其類似物。可以使用這些酸的自由形式及其官能基衍生物的形態，特別是其酸酐形式。除此之外，這些酸可以單獨使用或混合使用，但較佳是單獨使用。

含有羧酸末端基之半結晶聚酯(b)的酸成分，也可高至15莫耳%一種或多種含4至14個碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元羧酸，如順丁烯二酸、反丁烯二酸、對苯二甲酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸或1,4-環己烷二羧酸。使用的多羧酸（或其酸酐）至少含有三個羧基，例如偏苯三

五、發明說明(9)

酸 (或其酸酐) 或苯均四酸 , 使得可以製備支鏈聚酯。除此之外 , 這些二 - 或聚 - 羧酸可以單獨使用或混合使用 , 但較佳是單獨使用。

含羧酸末端基之半結晶聚酯 (b) 的醇成分 , 包括 85 至 100 莫耳 % 1,4-環己烷二醇或 1,4-環己烷二甲醇。含羧酸末端基之半結晶聚酯 (b) 的醇成分也可包括高至 15 莫耳 % 一種或多種其他脂肪性或環脂性二 - 或多二醇 , 例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、和 1,6-己二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇和氫化雙酚 A。為製備支鏈聚酯 , 最好使用三羥基化或四羥基化多元醇 , 如三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、或異戊四醇及其混合物。

根據本發明 , 加入組成物之含乙烯系不飽和基的丙烯酸共聚物 , 較佳的不飽和基為丙烯醯基或甲基丙烯醯基 , 其不飽和程度的含量佔每克聚酯之 0.35 至 3.5 毫當量 , 較佳為 0.5 至 2.5 毫當量。

除此之外 , 這些丙烯酸共聚物較佳的特性如下 :

- 利用膠凝層析 (或 GPC) 測量之數平均分子量為 1000 和 8000 間 , 較佳為 2000 至 6000 間 ,
- 玻璃轉換溫度範圍為 45 至 100°C ,
- 根據 ASTM D4287-88 , 利用錐 / 板狀方法 (ICI 黏度計) 測量 125°C 溫度的黏度為 10,000 至 100,000 mPa · s。

含乙烯系不飽和基的丙烯酸共聚物可在兩步驟製得 , 首先利用的是自由基聚合。

五、發明說明 (10)

第一步驟中，含官能基的丙烯酸共聚物係利用三種不同型態單體 (c.1.1)、(c.1.2)和(c.1.3)進行自由基共聚而製得。

單體 (c.1.1)包括了丙烯醯基或甲基丙烯醯基，係選自如丙烯酸或甲基丙烯酸之甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、異丁酯、第三丁酯、2-乙基己酯、硬脂酯、十三烷酯、環己酯、苜酯、苯酯、二甲胺乙基、二乙胺乙基、異冰片酯、聚矽烷酯、或己內酯、及其類似物的單體。這些單體可以單獨使用，不過更常的是混合使用。加入丙烯酸共聚物之單體用量，基於(c.1.1)和(c.1.2)混合的單體而言為40至95莫耳%。

(c.1.2)單體為乙烯系不飽和化合物，而不像(c.1.1)單體選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯酯或丙酸乙烯酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、羥甲基丙烯醯胺、氯乙烯、乙烯、丙烯、4至20個碳原子之烯烴、及其類似物。這些單體可以單獨使用，也可混合使用，其用量基於(c.1.1)和(c.1.2)混合的單體而言為5至60莫耳%。

不像(c.1.1)和(c.1.2)單體，(c.1.3)單體為一種帶有能進行加成和縮合反應之官能基的乙烯系不飽和化合物。這些官能基選自環氧基、羧基、羥基或異氰酸酯基。帶有官能基之單體的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸的縮水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的羥乙酯、和甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯或甲基丙

五、發明說明 (11)

醯基異氰酸酯、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙烯基)苯、順丁烯二酸酐或四氫苯二甲酸酐。

(c.1.3)單體的用量基於(c.1.1)和(c.1.2)混合的單體而言，為5至60莫耳%。

(c.1.3)單體可完全，較佳為部分地，經含有上述任一種官能基之聚合起始劑來取代，例如在丙烯酸共聚物鏈上引入羧基之4,4'-偶氮(氰基戊酸)，或引入羟基之2,2'-偶氮[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯醯胺]，其可使丙烯酸共聚物上帶有這些官能基。鏈轉換劑也可同樣地扮演這樣的角色，如3-氫硫基丙酸或3-氫硫基-1-丙醇。

含乙烯系不飽和基的丙烯酸共聚物(較佳的不飽和基為丙烯醯基或甲基丙烯醯基)製法的第二步驟，帶有官能基之丙烯酸共聚物(因為(c.1.3)單體加入所造成)與(c.2)單體反應，該(c.2)單體同時兼具乙烯系不飽和基以及能進行加成或縮合反應之官能基(因為(c.1.3)單體加入丙烯酸共聚物所造成)。這些單體(c.2)的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸的縮水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的羟乙酯、甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯醯基異氰酸酯、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙烯基)苯、順丁烯二酸酐或四氫苯二甲酸酐。事實上，這些單體(c.2)與(c.1.3)單體相同，但是，較佳之不飽和單體(c.2)之乙烯系不飽和基為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。明顯地單體

五、發明說明 (12)

(c.2)選自具有能與製自第一步驟之丙烯酸共聚物反應的官能基。因此，若丙烯酸共聚物含縮水甘油基，則此係（例如）為了與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而製。相反來說，若丙烯酸共聚物含有羧基，例如由丙烯酸或甲基丙烯酸引介，則其係為了與（例如）丙烯酸或甲基丙烯酸之縮水甘油酯或 β -甲基縮水甘油酯進行反應而製。若丙烯酸共聚物含有異氰酸基，則其係為了與丙烯酸或甲基丙烯酸之羥乙酯、及其類似物進行反應而製。

根據本發明組成物之半結晶聚酯和丙烯酸共聚物的重要特性，係實質上所有鏈上所含的乙烯系不飽和基，較佳為丙烯醯基和／或甲基丙烯醯基。均在照射後交聯。

為了有效使用粉末組成物，半結晶聚酯必需符合下列要求：

- 一 聚酯具備高的結晶度；例如根據ASTM標準D 3418-82決定的結晶度大於或等於10焦耳／克，較佳為15焦耳／克；和
- 一 結晶時間要夠短。

為了達成上述性質的需要，聚酯鏈必需儘可能地規則。因此，進入組成物之半結晶聚酯的酸成分和醇成分係為直鏈對稱化合物。

更者，必需注意與甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，不會影響所得半結晶聚酯的性質。

由於本發明組成物之半結晶聚酯的特性，故提供了一種具有優良儲存安定性的塗料，並且得到塗覆溫度較低

五、發明說明(13)

(100至150℃)的塗料。很明顯地，低塗覆溫度，可節省能源，具有經濟上的利益。另外一個並非不足道的優點在於可以得到在熱敏減基質(如木製品和塑膠品)上的塗層，因此擴大了這種形態產品的應用範圍。

但是，相對於已知的半結晶聚酯和不含有乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物而言，根據本發明之含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯以及含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的粉末組成物，亦可提供許多額外而又重要的優點。

如說明書先前所介紹，為了在低溫之熱效應下固化，習知的半結晶聚酯，不管是單獨使用或與丙烯酸共聚物混合使用，均需要加入交聯劑和催化劑，結果形成有缺陷的塗層(凝膠顆粒和橘皮狀剝離)。

根據本發明包括半結晶聚酯和丙烯酸共聚物混合物之粉末組成物的重要優點，包括能在低溫、熔融狀態下，以紫外線或加速電子束施加短時間的照射(1至5分鐘)後，即可固化，而且無須加入額外的交聯劑和催化劑。

這樣一來，可以大致克服上述因為加入交聯劑和催化劑後，熱固化所造成的缺點。

因為不含交聯劑，任何與後者過早的反應均被排除，包括擠出機中的粉末製備期間，特別熔融薄膜要分散在待塗覆的基質表面時。若造成熔融薄膜固化之交聯僅在其曝露於紫外線或加速電子束下開始進行，則容易得到適合使熔融薄膜完美地分佈之黏度。這些優點實際說明了本發明製造了一種非常緊密、具有平滑外觀也無外觀

五、發明說明 (14)

缺陷的塗料。

本發明之半結晶聚酯和丙烯酸共聚物混合物的粉末組成物，其另一個優點在於照射固化後，塗料具有非常優良的撓曲性，這些優點都是在得自只含丙烯酸共聚物而不含半結晶聚酯的塗料所沒有的。更者，同時，本發明組成物還具有優良的表面硬度，比起得自只含丙烯酸共聚物的組成物還要好；這樣的結果是令人意外的，因目前已知傳統的含有羧基或羥基之半結晶聚酯，在含有相同官能基的非晶形聚酯或丙烯酸共聚物的組成物中，會使得表面硬度降低。

根據本發明之輻射固化粉末組成物，其包括至少一種含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，較佳每100重量份組成物中包括40至100重量份含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯和丙烯酸共聚物。除了半結晶聚酯和丙烯酸共聚物外，本組成物還可視需要包括光起始劑和各種傳統上使用之額外物質，以使用來製造粉末油漆和清漆。這些組成物相對於聚合物的混合重量而言，較佳包含5至50重量份，特佳包含5至35重量份含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯，此外還含有50至95重量份，較佳65至95重量份含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物。

另外，根據本發明另一個具體實施例，輻射固化粉末組成物也包括乙烯性不飽和寡聚物。如上述提及的乙烯性不飽和寡聚物包括三(2-羥乙基)異氰酸基之三丙烯

五、發明說明(15)

酸酯或三甲基丙烯酸酯、由環氧化合物（如雙酚 A 的二縮水甘油醚）和丙烯酸或甲基丙烯酸反應而得之丙烯酸環氧酯和甲基丙烯酸環氧酯、由有機二-或多元異氰酸酯與羥烷基丙烯酸或羥烷基甲基丙烯酸（視需要還加入單-和/或多羥基醇）反應而得之丙烯酸胺基甲酸酯和甲基丙烯酸胺基甲酸酯（例如，羥乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯與甲苯二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯的反應產物）、因為這些乙烯性不飽和寡聚物含有可聚合的雙鍵，故其也可參與輻射固化，結果能夠提供表面硬度進一步增加之塗層。視適用領域而定，每 100 重量份本發明組成物中含有 0 至 20 重量份，較佳 0 至 10 重量份之乙烯性不飽和寡聚物。

為了製備含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯，首先準備含有羧酸末端基之直鏈或支鏈的聚酯，再將所製得之含羧基聚酯與甲基丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯反應。

可根據傳統方法，經由一個或多個步驟的酯化，來合成製得含羧酸末端基之半結晶聚酯。

若以一步驟合成含羧酸末端基之半結晶聚酯，則欲一起反應之一或多種合適的二-或多元羧酸與一或多種合適的二醇或多元醇的計量而言，前者為過剩。

為了以兩步驟合成含羧酸末端基之半結晶聚酯，首先從一種或多種合適的二-或多元羧酸，和一種或多種計量上過剩之合適的二醇或多元醇反應製得含羥基末端基

五、發明說明 (16)

的聚酯，接著所得含羥基末端基的聚酯與一種或多種其他合適的二-或多元羧酸進行酯化，可得到含羧基末端基之半結晶聚酯。

製備含羧基末端基之半結晶聚酯，通常利用傳統的反應器，其備有攪拌器、氮氣入口、水冷式冷凝器連接之蒸餾管、以及與溫度調節器連結的溫度計。

上述聚酯之酯化條件是習知的，即能利用常用的酯化催化劑，該催化劑可衍生自錫（如二丁錫氧化物、二月桂酸二丁錫或三辛酸正丁錫）或衍生自鈦（如鈦酸四丁酯），催化劑用量基於反應物而言佔0至1重量%，還視需要加入如酚化合物 Irganox 1010（汽巴嘉基公司提供）或 Ionol CP（殼牌公司提供）之抗氧化劑，或者單獨或再加入如亞磷酸三丁酯或亞磷酸三苯酯之磷酸鹽或亞磷酸鹽的安定劑，用量基於反應物而言佔0至1重量%。

通常聚酯化進行的溫度從130°C增至約180至250°C，而且製法中每個階段均先在正常壓力下進行，再逐漸於減壓下進行，維持上述條件，直到所得聚酯具有所需羥基值和／羧酸值。酯化度的控制，係經由反應中水生成的量和所得聚酯的性質來決定，聚酯性質例如羥基值、酸值、分子量和／或黏度。

所得含羧基之半結晶聚酯的性質如下：

- 酸值為10至150毫克 KOH／克，較佳為20至100毫克 KOH／克，

五、發明說明 (17)

- 數平均分子量為 800 至 20,000, 較佳為 1000 至 8500,
- 根據 ASTM 標準 D 3418-82, 利用示差掃描卡計 (或 DSC) 測量定義良好的熔點約 60 至 150°C,
- 根據 ASTM D4287-88, 利用錐 / 板狀方法 (ICI 黏度計) 測量 175°C 之熔融狀態的黏度小於 10,000 mPa·s,
- 官能度較佳為 2 至 3 間。

含甲基丙烯酸醯基的半結晶聚酯，製法如下。當完成了聚縮合後，上述反應器中之熔融狀態的聚酯，冷卻至 100 至 160°C，接著緩慢加入聚合起始劑，加入實際上等當量的甲基丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯。

用來製備含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯和非晶形聚酯的操作條件，也是利用傳統技術，即可能使用酸 / 環氧反應的催化劑，例如含胺的衍生物（如 2-苯基咪唑啉）、磷（如三苯基磷）、四級銨衍生物（如四級丙基氯化銨或四級丁基溴化銨）、或磷鹽（如乙基三苯基溴化磷或苄基三苯基氯化磷）、或基於鉻的催化劑，該催化劑的用量基於反應物佔 0.01 至 1.0 重量%，而且還加入自由基聚合起始劑（如吩噻嗪）或氫醌型態的起始劑，用量基於反應物佔 0.01 至 1.0 重量%。

加成反應的溫度介於 100 至 160°C。反應的進行程度，利用所得聚酯的性質來監控，例如羥基值、酸值、不飽和度和 / 或殘餘環氧基的含量。

已知聚合技術中的第一步驟中，含官能基的丙烯酸共

五、發明說明 (18)

聚物可在總體、乳液或懸浮或者在有機溶劑之溶液中進行聚合。這些溶劑中可提及者為甲苯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、二甲苯、及其類似物。共聚合的單體中，還混有自由基聚合起始劑，例如苯醌基過氧化物、第三丁基過氧化物、癸醌基過氧化物、偶氮雙異丁腈、特-醋酸基過氧醋酸酯、4,4'-偶氮(氰基戊酸)、2,2'-偶氮[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙烯醌胺]、及其類似物，其用量基於單體的0.1至5重量%。

為了能夠合適地控制分子量，在反應期間視需要選用鏈轉移劑，該鏈轉移劑較佳為硫醇基型態，如正-十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、異辛基硫醇、3-氫硫基丙酸或3-氫硫基-1-丙醇、及其類似物，或者鹵化碳型態，如四溴化碳、溴三氯甲烷、及其類似物。鏈轉移劑的用量，基於加入共聚合之單體的0至10重量%。

含官能基之丙烯酸共聚物的製備，通常使用護套式圓柱反應器，該反應器備有攪拌器、迴流冷凝器、惰性氣體(例如氮氣)入口管和出口管、以及藉由計量泵的進料系統。

聚合條件依循傳統。因此，製法可藉由溶液聚合，如反應器加入有機溶劑，在引入惰性氣體(氮氣、二氧化碳、及其類似物)的情況下進行迴流，接著加入均質化的單體混合物，製法也可藉由自由積聚合起始劑進行，視需要在數小時內逐漸加入鏈轉移劑。反應混合物保持在攪拌之迴流下數個小時，接著蒸餾掉大部分的溶劑。

五、發明說明 (9)

接著將所得共聚物之殘餘溶劑在真空下除去。得到固體產物，其是為丙烯酸共聚物，很容易將之研磨成灰白色粉末。

在第二步驟中，含官能基的丙烯酸共聚物與含有乙烯系不飽和基之 (c.2) 單體反應，較佳為丙烯醯基或甲基丙烯醯基，而且該官能基可與含官能基的丙烯酸共聚物反應。

反應的進行可能是總體式，或如第一步驟所述在溶劑中進行。將單體緩慢加入含官能基之丙烯酸共聚物的反應混合物中，基於反應物之自由基聚合起始劑的比例為 0.01 至 1 重量%，視需要還加入基於反應物用量為 0.01 至 1 重量%的催化劑，反應溫度為 50 至 150℃。反應混合物保持攪拌狀態數小時。利用滴定來監控反應進程度。

根據本發明另個製造過程，係將含羧基之丙烯酸共聚物，與丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，則如上述說明的，先得到含羧基之半結晶聚酯。用來製備丙烯酸共聚物之單體的聚合，直接在熔融聚酯之溶液中進行。接下來的步驟中，含羧基之聚酯和丙烯酸共聚物，藉由加入的甲基丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯而進行反應。利用酸值的決定來監控反應的程度。得到含甲基丙烯醯末端基之聚酯和含甲基丙烯醯基之丙烯酸共聚物的混合物，該混合物再與其他添加劑混合，添加劑會在稍後介紹。

五、發明說明(一)

含甲基丙烯醯末端基之聚酯和上述含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，用來作為製備粉末組成物的黏著劑，該組成物可利用紫外線或加速電子束來固化，而該組成物特別合適作為清漆和油漆，根據習知之摩擦電或靜電槍的噴灑或在流體床中的沉積技術，可將清漆和油漆沉積塗覆在物品上。

這就是為什麼可根據本發明之輻射固化粉末組成物來製備清漆和油漆，以及利用該組成物來製得粉末式清漆和油漆。

最後，本發明還有關於塗覆物品的方法，其特徵在於將本發明之該輻射可固化粉末組成物，藉由摩擦電或靜電槍噴霧的沉積或藉由流體床的沉積來塗覆在該物品上，接著將塗料在100至150℃加熱約1至5分鐘，得到熔化塗料，並利用紫外線和加速電子束來照射熔融狀態的塗料以便固化之。

根據本發明粉末組成物，其雖利用紫外線和加速電子束的輻射固化，但不一定需要使用光起始劑，因為此種輻射本身提供足夠高的自由基，以迅速進行固化。相對地，當利用波長為170至600奈米（紫外線）之輻射進行本發明粉末組成物的光固化時，至少一種光起始劑的存在是必要的。

根據本發明所使用的光起始劑，係選自符合本發明目的之商品。

合適的光起始劑為芳族羰基化合物（如苯酮及其烷基

五、發明說明(ㄨ)

化或鹵素化衍生物)、蒽醌及其衍生物、噻吡酮及其衍生物、苯偶姻醚、芳族或非芳族 α -雙酮、苯偶醯二烷基縮醛、苯乙酮衍生物、和磷氧化物。

合適的光起始劑，例如2,2'-二乙氧苯乙酮、2-、3-或4-溴苯乙酮、2,3-戊雙酮、羥基環己基苯酮、苯甲醛、苯偶姻(二苯乙醇酮)、苯酮、9,10-二溴蒽、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、4,4'-二氯苯乙酮、吡酮、噻噸酮、苯偶醯二甲縮酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯醯基)磷氧化物、及其類似物。較佳還可視需要選用光活化劑，如三丁胺、2-(2-胺乙胺基)乙醇、環己胺、二苯胺、三苄胺或胺基丙烯酸酯，又如二級胺的加成產物，如二甲胺、二乙胺、二乙醇胺，還有例如多元丙烯酸多元醇酯，如二丙烯酸的三羥甲基丙烷酯、二丙烯酸的1,6-己二醇酯、及其類似物。

根據本發明之粉末組成物，每100重量份組成物中含有0至15重量份，較佳1.5至8重量份的光起始劑。

根據本發明之輻射固化粉末組成物，還可包括傳統用於粉末清漆和油漆製造的各種添加劑。

根據本發明之輻射固化粉末組成物，視需要選擇加入之額外物質，尤其是吸收紫外線輻射的化合物，如Tinuvin 900(汽巴嘉基所提供)、基於立體阻胺之光安定劑(例如由汽巴嘉基所提供之Tinuvin 144)流動調節劑(如Worlee提供之Resiflow PV5)、Modaflow(孟山脫提供)、Acronal 4F(BASF提供)、或Crylcoat

五、發明說明(22)

109 (UCB提供)、如苯偶姻之除氣劑、及其類似物。

各種顏料和無機填料也可加入本發明之輻射固化粉末組成物中。提及的顏料和無機填料，例如金屬氧化物（如二氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅、及其類似物）、金屬氫氧化物、金屬粉末、硫化物、硫酸鹽、碳酸鹽、矽酸鹽（例如矽酸鋁）、碳黑、滑石、高嶺土、重土（氧化鋇）、鐵藍、鉛藍、有機紅、有機暗紅、及其類似物。

根據本發明用於清漆之輻射固化粉末組成物，其中使用之額外添加材料的用量為一般用量，而添加物質之乳濁性質可被忽略。

製備輻射固化之粉末組成物時，將含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯、含乙烯系不飽和基的丙烯酸共聚物、視需要選用的乙烯系不飽和寡聚物、視需要選用的光起始劑、以及各種傳統用來製造粉末油漆和清漆之各種額外的物質，一起乾燥混合，例如利用轉鼓式混合器。也可能一開始將熔融狀態之半結晶聚酯和丙烯酸共聚物混合，或使用合成在結晶聚酯中的丙烯酸共聚物，接著將粉末其他成分與此兩者混合。在擠出機之70至150℃溫度範圍內將混合物均質化，例如在Buss Ko-Kneter單軸螺桿擠出機、或Werner-Pfleiderer、APV-Baker或Prism型態之雙軸螺桿擠出機中進行均質混合。接著冷卻擠出機，並研磨、過篩，得到顆粒尺寸為10至150微米的粉末。

若不使用上述方法，還可將半結晶聚酯、含乙烯系不

五、發明說明(24)

飽和基的丙烯酸共聚物、視需要選用的不飽和寡聚物、視需要選用的光起始劑、以及各種額外添加的物質，溶解於溶劑（如二氯甲烷）中，並研磨得到約含30重量%固體物質之均勻懸浮液，蒸發溶劑，例如根據噴霧乾燥的方法。

所得粉末油漆和清漆，完全適合藉由習用技術塗覆在待塗覆的物品上，亦即藉由已知流體床的沉積技術或者摩擦電或靜電噴霧槍塗覆。

塗覆物品後，藉由強制循環爐加熱或紅外燈加熱沉積塗料，溫度在100至150℃間，加熱時間為1至5分鐘，可達成塗料熔化而且粉末顆粒平滑均勻連續地散布在該物品表面上的目的。藉著用輻射線來使熔融塗料固化，如發射紫外線，例如功率至少80至240瓦/線性公分之中等壓力汞燈UV輻射器，或利用任何其他已知習知技藝所用的光源，光源距離約5至20公分，照射時間約1至20秒。

熔融狀態的塗料也可利用至少150 KeV的加速電子束來固化，該電子束裝置的功率係直接作用在藉由聚合固化之組成物層厚度上。

根據本發明之輻射固化的粉末組成物，可應用在大部分各種的基質上，例如紙、紙版、木材、織物、不同性質的金屬、塑膠（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、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物（ABS）、或

五、發明說明 (24)

纖維素醋酸基丁酸酯、及其類似物)。

下列實施例用來說明本發明，但非用來限制本發明。
除非另有說明，所有實施例所提「份」均為「重量份」。

實施例 1

含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯的三階段合成

【第一階段】

將 419.2 份 1,6-己二醇和 2.1 份作為催化劑之三辛酸正丁基錫酯，加入四頸圓底燒瓶中，該燒瓶備有攪拌器、與水冷式冷凝器連接之蒸餾管、氮氣入口以及與溫度調節器連結的溫度計。在氮氛下加熱混合物，並攪拌至約 140°C 的溫度，接著再加入 545.4 份對苯二甲酸，持續攪拌，混合物逐漸加熱至 230°C。收集約 95% 理論值的水，則可得到透明的聚酯。

得到含羥基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸值	6 毫克 KOH / 克
羥基值	41 毫克 KOH / 克

【第二階段】

將第一階段所得之含羥基末端基的聚酯，冷卻至 200°C，接著再加入 84.8 份間苯二甲酸。接著將反應混合物溫度加至 225°C。讓反應混合物留置在該溫度下約 2 小時，直到反應混合物變成透明，再加入 0.8 份亞磷酸三丁酯，並將壓力逐漸減至 50 毫米汞柱。在減壓之 225°C 溫度下持續反應 3 小時。

得到含羧基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

五、發明說明 (25)

酸 值	31 毫 克 KOH / 克
羥 基 值	2 毫 克 KOH / 克
175℃ 下 的 ICI 黏 度	2500 mPa. s

【 第 三 階 段 】

將第二階段所得之含羧基末端基的聚酯，冷卻至150℃，接著再加入0.5份作為聚合起始劑之二-第三丁基氫醌以及加入4.6份作為催化劑之乙基三苯基溴化磷。在氧氣氣氛下，將70.3份的甲基丙烯酸縮水甘油酯緩慢地加入混合物中，並持續攪拌。加入一小時後，得到含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸 值	1 毫 克 KOH / 克
羥 基 值	28 毫 克 KOH / 克
不 飽 和 基 含 量	0.5毫 當 量 / 克
150℃ 下 的 ICI 黏 度	4000 mPa. s
熔 點 (由 示 差 掃 描 卡 計 (DSC) 決 定)	120℃
之，每分鐘加熱速率為20℃)	
數 平 均 分 子 量 M_n (GPC)	4020

實施例 2

含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯的二階段合成

【 第 一 階 段 】

將152.2份乙二醇、727.1份1,12-十二烷二酸、和2.0份作為催化劑之三辛酸正丁基錫酯，加入四頸圓底燒瓶中，該燒瓶備有攪拌器、與水冷式冷凝器連接之蒸餾管、氮氣入口以及與溫度調節器連結的溫度計。在氮氣下

五、發明說明 (26)

加熱混合物，並攪拌至約 140℃ 的溫度，形成的水在此溫度下開始蒸餾。持續加熱，使得反應物溫度逐漸到達 220℃。當達大氣壓停止蒸餾，加入 0.8 份亞磷酸三丁酯，並逐漸建立 50 毫米汞柱的真空度。在減壓的 220℃ 下持續反應 3 小時。

得到含羧基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸值	102 毫克 KOH / 克
羥基值	4 毫克 KOH / 克

【第二階段】

步驟如同實施例 1 的第三階段，不過將第一階段所得含羧基末端基之聚酯，首先冷卻至 140℃；接著加入 3.9 份苺基三苺基氯化磷，和 1.2 份二-第三丁基氫醌；再將 201.1 份甲基丙烯酸縮水甘油酯緩慢地加入混合物中。在 140℃ 之氧氛下持續攪拌反應混合物一小時。

得到含甲基丙烯醯末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸值	1.7 毫克 KOH / 克
羥基值	78 毫克 KOH / 克
不飽和基含量	1.4 毫當量 / 克
100℃ 下的 ICI 黏度	10 mPa. s
玻璃轉換溫度 T _g (DSC, 20℃ / 分鐘)	67℃
M _n (GPC)	1406

實施例 3

含甲基丙烯醯末端基之丙烯酸共聚物的二階段合成

【第一階段】

五、發明說明(27)

將 358.7 份醋酸正丁酯加入 5 升護套反應器中，該反應器備有攪拌器、水冷式冷凝器、氮氣入口、以及與溫度調節器連結的溫度探針。邊加熱邊攪拌反應器的內容物，而藉由氮氣清潔溶劑。當溫度達 92℃ 時，將 5.67 份 2,2'-偶氮(2-甲基丁腈)和 89.6 份醋酸正丁酯之混合物加入反應混合物中。此混合物藉蠕動泵以 215 分之時間添加。該混合物加入混合物五分鐘後，再於反應混合物中加入 127.5 份甲基丙烯酸縮水甘油酯、170.8 份丙烯酸異冰片酯、3.78 份甲基丙烯酸丁酯、146.3 份苯乙烯、17.93 份正-十二烷基硫醇和 2.24 份硫帶二丙酸二-十三烷酯的混合物。藉由另一個蠕動泵，將後者混合物在 180 分鐘內加入。在 315 分鐘整個的合成過程中，將反應混合物倒進旋轉式蒸發器中，在 150℃ 下進行溶劑蒸發 45 分鐘。

得到的含縮水甘油官能基之丙烯酸共聚物為白色粉末。其環氧基(E.E.W.)的含量為 1.89 毫當量/克，且利用板/錐黏度計(ICI 黏度)測量其在 125℃ 時，黏度為 50,000 mPa·s。

【第二階段】

從第一階段所得的共聚物，置於 5 升之備有空氣入管、與溫度調節器連結的溫度探針以及反應物的入管的圓底燒瓶中。一面將共聚物加熱至 100℃，一面用空氣清潔。30 分鐘後，將 0.08 份二-第三丁基氫醌加入共聚物中，60 分鐘後，經由蠕動泵在 30 分鐘內，逐漸將 77.21

五、發明說明 (28)

份 甲 基 丙 烯 酸 加 入 反 應 混 合 物 中 。 整 個 合 成 過 程 中 ， 溫 度 保 持 恆 定 。 在 固 定 期 間 ， 以 滴 定 決 定 酸 值 。 當 酸 值 達 6.2毫 克 KOH / 克 後 ， 冷 卻 得 到 含 甲 基 丙 烯 醯 基 之 丙 烯 酸 共 聚 物 。

得 到 共 聚 物 之 特 性 如 下：

不 飽 和 基 的 含 量	1.63毫 當 量 雙 鍵 / 克
板 / 錐 黏 度	65,000 mPa . s
玻 璃 轉 換 溫 度 T _g (DSC, 20℃ / 分 鐘)	58℃
M _n (GPC)	5645

實 施 例 4

含 甲 基 丙 烯 醯 末 端 基 之 丙 烯 酸 共 聚 物 的 二 階 段 合 成

【 第 一 階 段 】

將 221.3份 醋 酸 正 丁 酯 ， 加 入 上 述 實 施 例 3 第 一 階 段 所 用 相 同 的 設 備 ， 且 一 面 攪 拌 加 熱 ， 一 面 利 用 氮 氣 清 潔 之 。 經 由 蠕 動 泵 ， 維 持 110℃ ， 並 在 180分 鐘 內 ， 將 102.7份 甲 基 丙 烯 酸 羥 乙 酯 、 88.54份 丙 烯 異 冰 片 酯 、 162.9份 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 、 88.54份 丙 烯 酸 正 丁 酯 、 和 13.39份 2, 2'-偶 氮 雙 (2-甲 基 丙 腈) 之 混 合 物 加 入 。 整 個 合 成 時 間 為 315分 鐘 ， 則 可 得 到 含 羥 官 能 基 之 丙 烯 酸 共 聚 物 ， 其 特 性 如 下：

羥 基	96.5 毫 克 KOH / 克
板 / 錐 黏 度 (125℃)	22,500 mPa . s
玻 璃 轉 換 溫 度 T _g (DSC, 20℃ / 分 鐘)	53℃

【 第 二 階 段 】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (29)

從第一階段所得的溶液，加入上述實施例 3 第二階段所用相同的設備。利用 234.7 份醋酸正丁酯加入第二階段所用圓底燒瓶中，並沖洗之。將反應混合加熱至 400℃，一面用空氣清潔。30 分鐘後，將 0.09 份 Norsocryl 200 (由 Elf Atochem 公司提供的抑制劑) 加入反應混合物中。一小時後，在恆定的溫度下，經由蠕動泵在 180 分鐘內，逐漸將 87.6 份甲基丙烯酸醯異氰酸酯加入反應混合物中。在固定時間間隔內，藉由氫氯酸之二丁胺的反滴定，來決定異氰酸酯的含量。當異氰酸酯的含量小於起始值的 0.3% 以下時，將反應混合物置於旋轉蒸發器中，在真空之 30℃ 下除去溶劑。得到的含甲基丙烯酸醯基之丙烯酸共聚物之特性如下：

不飽和基的含量	1.45 毫當量雙鍵 / 克
玻璃轉換溫度 T _g	51℃
M _n (GPC)	3125
板 / 錐黏度 (100℃)	50,000 mPa. s

實施例 5

含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯以及含甲基丙烯酸醯末端基之丙烯酸共聚物之混合物的三階段合成

【第一階段】含羧基末端基之半結晶聚酯的合成

將 216.5 份乙二醇、905.7 份 1,12-十二烷二酸、和 2.5 份三辛酸正丁基錫酯的混合，根據實施例 1 步驟來進行反應。在氮氛下，一面攪拌、一面加熱反應器內的內容物，直到溫度達 140℃。反應排出的水，在此可開始蒸

五、發明說明 (30)

餾。繼續加熱至 220℃。當達正常壓力後，停止蒸餾，將 1.0 份亞磷酸三丁酯加入反應混合物中，並逐漸減壓至 50 mmHg。在 220℃、50 mmHg 三小時後，得到含羧基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸值	56 毫克 KOH / 克
羥基值	2 毫克 KOH / 克
板 / 錐黏度 (100℃)	950 mPa. s

【第二階段】在第一階段所得聚酯中，合成含羧基之丙烯酸共聚物

首先將第一階段所得 264.6 份聚酯，加入備有攪拌器、水冷式冷凝器、氮氣入口管和與溫度調節器連結的溫度探針的圓底燒瓶中。一面攪拌加熱圓底燒瓶的內容物，並利用氮氣清潔聚酯。經由蠕動泵，維持 92℃，並在 180 分鐘內，將 220.3 份甲基丙烯酸丁酯、41.9 份苯乙烯、200.7 份丙烯酸異冰片酯、64.8 份丙烯酸、10.02 份 2, 2'-偶氮雙 (2-甲基丙腈) 和 36.97 份正十二烷基硫醇之混合物加入反應混合物。整個合成期間約佔 315 分鐘，溫度均維持恆定 +/- 0.3℃。含羧基之半結晶聚酯和第二階段所得之含羧基之丙烯酸共聚物的混合物，其特性如下：

玻璃轉換溫度 Tg (DSC, 20℃ / 分鐘)	69℃
板 / 錐黏度 (125℃)	1800 mPa. s
酸值	75.8 毫克 KOH / 克

【第三階段】含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶聚酯以及含

五、發明說明 (21)

甲基丙烯酸醯末端基之丙烯酸共聚物之混合物的合成

將第二合成階段所得的混合物放置在相同的設備中，加熱至 130℃，利用空氣清潔混合物，並加入 0.1 份二 - 第三丁基氫混。30 分鐘後，利用蠕動泵在 30 分鐘內，將 160.71 份甲基丙烯酸縮水甘油酯加入反應混合物中。在規則期間監控酸值。240 分鐘後，酸值為 12 毫克 KOH / 克。得到含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯以及含甲基丙烯酸醯末端基之丙烯酸共聚物之混合物，其特性如下：

玻璃轉換溫度 Tg (DSC, 20℃ / 分鐘)	66℃
板 / 錐黏度 (125℃)	400 mPa . s
不飽和基的含量	0.911 毫當量雙鍵 / 克
M _n (GPC)	5280

每 100 份混合物中，含有 31.4 份含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯，以及 68.6 份含甲基丙烯酸醯末端基之丙烯酸共聚物。

實施例 6

含甲基丙烯酸醯末端之半結晶聚酯的二階段合成

【第一階段】

將 191.4 份乙二醇、800.6 份 1,12-十二烷二酸和 2.2 份作為催化劑之三辛酸正丁基錫酯，根據實施例 2 第一階段所述的整個製程加以反應。

得到含羧基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸值	52 毫克 KOH / 克
羰基值	2 毫克 KOH / 克

五、發明說明 (22)

【 第二階段 】

首先將第一階段所得聚酯冷卻至 140℃，接著加入 0.7 份二-第三丁基氫醌和 4.4 份苄基三苯基氯化磷。將 111.8 份甲基丙烯酸縮水甘油酯緩慢地加入混合物中，並在 140℃ 之氧氛下持續攪拌反應混合物一小時。得到含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸 值	2.0 毫 克 KOH / 克
經 基 值	48 毫 克 KOH / 克
不飽和基的含量	0.8 毫 當 量 雙 鍵 / 克
100℃ 下的 ICI 黏 度	150 mPa. s
熔 點 (DSC, 20℃ / 分 鐘)	65℃
M _n (GPC)	2530

實 施 例 7

含甲基丙烯酸醯末端基之半結晶聚酯的二階段合成

【 第一階段 】

將 502.6 份 1,4-環己烷二甲醇、545.4 份己二酸和 2.3 份作為催化劑之三辛酸正丁基錫酯，根據實施例 2 第一階段所述的整個製程加以反應。

得到含羧基末端基之半結晶聚酯，其特性如下：

酸 值	31 毫 克 KOH / 克
經 基 值	2 毫 克 KOH / 克

【 第二階段 】

首先將第一階段所得聚酯冷卻至 140℃，接著加入 0.4 份二-第三丁基氫醌和 4.6 份苄基三苯基氯化磷。將 71.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (33)

份 甲 基 丙 烯 酸 縮 水 甘 油 酯 緩 慢 地 加 入 混 合 物 中 ， 並 在 140℃ 之 氧 氛 下 持 續 攪 拌 反 應 混 合 物 一 小 時 。 得 到 含 甲 基 丙 烯 醯 末 端 基 之 半 結 晶 聚 酯 ， 其 特 性 如 下 ：

酸 值	1.7 毫 克 KOH / 克
羥 基 值	30 毫 克 KOH / 克
不 飽 和 基 的 含 量	0.5 毫 當 量 雙 鍵 / 克
100℃ 下 的 ICI 黏 度	3600 mPa . s
熔 點 (DSC , 20℃ / 分 鐘)	67℃
M _n (GPC)	4024

實 施 例 8

含 丙 烯 醯 末 端 基 之 丙 烯 酸 共 聚 物 的 二 階 段 合 成

【 第 一 階 段 】

將 376.5 份 醋 酸 正 丁 酯 ， 加 入 如 實 施 例 3 第 一 階 段 所 用 相 同 的 反 應 器 中 ， 一 面 加 熱 一 面 攪 拌 反 應 器 的 內 容 物 ， 還 利 用 氮 氣 來 清 潔 溶 劑 ， 並 將 溫 度 提 升 至 92℃ 。 藉 由 蠕 動 泵 ， 在 215 分 鐘 內 ， 將 94.12 份 醋 酸 正 丁 酯 和 5.95 份 2,2'-偶 氮 (2-甲 基 丁 腈) 之 混 合 物 加 入 反 應 器 中 。 從 一 開 始 加 入 反 應 混 合 物 的 五 分 鐘 後 ， 再 加 入 66.89 份 甲 基 丙 烯 酸 縮 水 甘 油 酯 、 179.26 份 丙 烯 酸 異 冰 片 酯 、 45.41 份 甲 基 丙 烯 酸 正 丁 酯 、 179.02 份 苯 乙 烯 、 和 18.82 份 正 - 十 二 烷 基 硫 醇 的 混 合 物 。 後 者 混 合 物 在 180 分 鐘 內 加 入 。 在 315 分 鐘 整 個 的 合 成 過 程 中 ， 將 反 應 混 合 物 倒 進 旋 轉 式 蒸 發 器 中 ， 在 175℃ 下 進 行 溶 劑 蒸 發 2 小 時 。

得 到 的 含 縮 水 甘 油 官 能 基 之 丙 烯 酸 共 聚 物 ， 其 環 氧 基

五、發明說明 (34)

(E.E.W.)的含量為0.949毫當量／克，且在125℃時，ICI黏度為48,000 mPa·s。

【第二階段】

從第一階段所得的共聚物，加入如實施例3第二階段所用相同的反應器中。一面利用空氣清潔，一面將共聚物加熱至100℃。30分鐘後，將0.094份Norsocryl 200加入共聚物中。60分鐘後，經由蠕動泵在30分鐘內，逐漸將33.91份丙烯酸加入反應混合物中。整個合成過程中，溫度保持恆定，在固定期間，以滴定決定酸值。當300分鐘後，酸值達4.10毫克KOH／克後，冷卻得到的含丙烯醯基之丙烯酸共聚物。該共聚物的特性如下：

不飽和基的含量	0.815毫當量雙鍵／克
板／錐黏度 (ICI, 125℃)	60,000 mPa·s
玻璃轉換溫度 T _g (DSC, 20℃／分鐘)	55℃
M _n (GPC)	3950

實施例 9

含甲基丙烯醯末端基之丙烯酸共聚物的二階段合成

【第一階段】

將374.02份醋酸正丁酯，加入如實施例3第一階段所用相同的反應器中，一面加熱一面攪拌反應器的內容物，還利用氮氣來清潔溶劑，並將溫度提升到92℃。藉由蠕動泵，在215分鐘內，將93.50份醋酸正丁酯和5.91份2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)之混合物加入反應器中。從一開始加入反應混合物的五分鐘後，再加入73.45份

五、發明說明 (35)

甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯、178.03份丙烯酸異冰片酯、52.22份甲基丙烯酸正丁酯、163.82份苯乙烯、和18.70份正-十二烷基硫醇的混合物。後者混合物在180分鐘內加入。在315分鐘整個的合成過程中，將反應混合物倒進旋轉式蒸發器中，在175℃下進行溶劑蒸發2小時。

得到的含 β -甲基縮水甘油官能基之丙烯酸共聚物，其環氧基 (E.E.W) 的含量為0.950毫當量／克，且在125℃時，ICI黏度為48,000 mPa·s。

【第二階段】

從第一階段所得的共聚物，加入如實施例3第二階段所用相同的反應器中。一面利用空氣清潔，一面將共聚物加熱至130℃。30分鐘後，將0.093份 Norsocryl 200 加入共聚物中。60分鐘後，經由蠕動泵在30分鐘內，逐漸將40.24份甲基丙烯酸加入反應混合物中。整個合成過程中，溫度保持恆定，在固定期間，以滴定決定酸值。當300分鐘後，酸值達7.30毫克KOH／克後，冷卻得到的含甲基丙烯鹽基之丙烯酸共聚物。該共聚物的特性如下：

不飽和基的含量	0.747毫當量雙鍵／克
板／錐黏度 (ICI, 125℃)	20,000 mPa·s
玻璃轉換溫度 T_g (DSC, 20℃／分鐘)	45℃
M_n (GPC)	3665

實施例 10

五、發明說明 (36)

含甲基丙烯酸酯末端基之丙烯酸共聚物的二階段合成

【第一階段】

將 370.3 份二甲苯，加入如實施例 3 第一階段所用相同的反應器中，一面加熱一面攪拌反應器的內容物，還利用氮氣來清潔溶劑，並將溫度提升到 142°C。藉由蠕動泵，在 215 分鐘內，將 92.58 份二甲苯和 13.89 份苯甲酸第三丁基過氧酯之混合物加入反應器中。從一開始加入反應混合物的五分鐘後，再加入含有 93.18 份 1-(1-異氰酸酯基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基)苯 (TMI) 203.7 份丙烯酸異冰片酯、64.20 份甲基丙烯酸正丁酯、和 101.83 份苯乙烯的混合物。後者混合物在 180 分鐘內加入，而整個的合成過程需要 318 分鐘。

得到的含異氰酸酯基的丙烯酸共聚物，其環氧基 (E. W) 的含量為 0.971 毫當量 / 克，且在 125°C 時，ICI 黏度為 44,500 mPa · s。

【第二階段】

從第一階段所得的共聚物，加入如實施例 3 第二階段所用相同的反應器中。一面利用空氣清潔，一面將共聚物加熱至 70°C。30 分鐘後，將 0.0925 份 Norsocryl 200 加入共聚物中。60 分鐘後，經由蠕動泵在 120 分鐘內，逐漸將 60.22 份甲基丙烯酸羟乙酯加入反應混合物中。整個合成過程中，溫度保持恆定，在固定期間，利用二丁胺和 0.1N 氫氯酸在二甲基醯胺中的反滴定，來決定異氰酸酯基的含量。當加入甲基丙烯酸羟乙酯將要達 120

五、發明說明 (27)

分鐘時，異氰酸酯基的含量小於0.01毫當量／克，可得到含甲基丙烯酸酯基之丙烯酸共聚物，並將之冷卻。該反應混合物置於旋轉式蒸發器中，在150℃下乾燥2小時。

該共聚物的特性如下：

不飽和基的含量 0.862毫當量雙鍵／克

板／錐黏度 (ICI, 125℃) 35,000 mPa·s

玻璃轉換溫度 T_g (DSC, 20℃／分鐘) 84℃

M_n (GPC) 4300

實施例 11

含乙烯基之丙烯酸共聚物的二階段合成

【第一階段】

將347.95份醋酸乙酯，加入如實施例3第一階段所用相同的反應器中，一面加熱一面攪拌反應器的內容物，還利用氮氣來清潔溶劑，並將溫度提升到78℃。藉由蠕動泵，在215分鐘內，將86.99份醋酸乙酯和5.50份2,2'-偶氮(2-甲基丙腈)之混合物加入反應器中。從一開始加入反應混合物的五分鐘後，再加入含有56.58份甲基丙烯酸羟乙酯、260.96份甲基丙烯酸甲酯、117.37份甲基丙烯酸正丁酯、和26.09份正十二烷基硫醇。後者混合物在180分鐘內加入，在315分鐘之整個合成過程後，冷卻反應混合物，並將之保持在70℃ 16小時。

得到的含羟基的丙烯酸共聚物，其羟基值為52.0毫克KOH／克，且在175℃時，ICI黏度為8000 mPa·s。

【第二階段】

五、發明說明 (38)

半小時後，將 4.66 份第三丁基氫混和 1.73 份二月桂酸二丁錫酯加入第一階段之反應混合物中。將 87.46 份 1-(1-異氰酸酯基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基)苯(TMI)和 4.66 第三丁基氫混之混合物，在 2 小時內加入反應混合物中，其用量基於第一階段所得含經基之共聚物的經基當量數為 1/1。在加入 TMI 後，每間隔一小時，即取出反應混合物的樣品。在此固定期間，利用二丁胺和 0.1N 氫氯酸在二甲基醯胺中的反滴定，來決定異氰酸酯基的含量。加入 TMI 2 小時後，不再可能偵測得到異氰酸酯基。

該反應混合物置於旋轉式蒸發器中，在 150℃ 下乾燥 2 小時。

得到含乙烯基之丙烯酸共聚物（該乙烯係藉由加入 TMI 之 1-甲基乙基自由基而得），其特性如下：

不飽和基的含量	0.769 毫當量雙鍵 / 克
板 / 錐黏度 (ICI, 150℃)	8400 mPa. s
玻璃轉換溫度 Tg (DSC, 20℃ / 分鐘)	55℃
M _n (GPC)	2500

實施例 12

含乙烯基之丙烯酸共聚物的二階段合成

【第一階段】

將 377.5 份醋酸正丁酯，加入如實施例 3 第一階段所用相同的反應器中，一面加熱一面攪拌反應器的內容物，還利用氮氣來清潔溶劑，並將溫度提升至 92℃。藉由

五、發明說明 (39)

蠕動泵，在 215 分鐘內，將 94.4 份醋酸正丁酯和 5.97 份 2,2'-偶氮 (2-甲基丙腈) 之混合物加入反應器中。從一開始加入反應混合物的五分鐘後，再加入含有 60.4 份甲基丙烯酸羥乙酯、142.6 份甲基丙烯酸正丁酯、47.21 份苯乙烯、和 4.72 份正十二烷基硫醇。後者混合物在 180 分鐘內加入。整個合成過程需要 315 分鐘。

得到含羥基之丙烯酸共聚物的乾燥樣品，其 M_n 為 5600，且在 150°C 之 ICI 黏度為 47,000 mPa·s。

【第二階段】

將第一階段所得反應混合物放至於實施例 3 第二階段所用的反應器中。藉由空氣清潔，並加熱至 125°C。將預熱至 90°C 之 45.5 份順丁烯二酸酐，在 120 分鐘內利用活塞泵加入。整個合成過程保持溫度恆定。在規則期間內，利用滴定決定酸值。當酸值達 22 毫克 KOH/克時，冷卻反應混合物，並將之放置在旋轉蒸發器中，並在 150°C 下乾燥 2 小時。

得到含乙烯基之丙烯酸共聚物 (加入順丁烯二酸酐的乙烯不飽和基)，其特性如下：

不飽和基的含量	0.878 毫當量雙鍵 / 克
板 / 錐黏度 (ICI, 150°C)	36,000 mPa·s
玻璃轉換溫度 T_g (DSC, 20°C / 分鐘)	47.5°C
M_n (GPC)	5880

實施例 13

粉末塗料組成物的製備，該等組成物之安定性以及輻射

五、發明說明 (40)

固化後所得塗料的性質

從實施例 1 至 12 製得之含甲基丙烯酸酯末端基之半結晶
聚酯、和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物，製備三系
列不同配方的粉末 A、B 和 C。在這些配方中，聚酯和丙
烯酸共聚物混合物的用量均以重量份來記錄。每種合成
實施例和每種聚酯和丙烯酸共聚物共聚物之使用比例，
列於表 II：

A) 半結晶聚酯和 / 或丙烯酸共聚物：	96.65 重量份
光起始劑 (來自汽巴嘉基之商品， Irgacure 1800)	2.50 重量份
流動調整劑 (Byk 356)	0.5 重量份
除氣劑 (Benzoin)	0.35 重量份
B) 半結晶聚酯和丙烯酸共聚物：	69.40 重量份
二氧化鈦 (Kronos CL 2310)	29.75 重量份
流動調整劑 (Byk 356)	0.5 重量份
除氣劑 (Benzoin)	0.35 重量份
C) 半結晶聚酯和 / 或丙烯酸共聚物：	72.49 重量份
光起始劑 (來自汽巴嘉基之商品， Irgacure 2959 和 Irgacure 819 的 混合物，比 1/1)	2.50 重量份
二氧化鈦 (Kronos CL 2310)	24.16 重量份
流動調整劑 (Byk 356)	0.5 重量份
除氣劑 (Benzoin)	0.35 重量份
利用聚酯和丙烯酸共聚物之乾燥混合，可製得上述配	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

方 A 和 C 之粉末組成物，組成物中包括光起始劑以及各種傳統用來製造粉末油漆和清漆等其他物質。所得混合物置在 16 毫米 Prism 雙螺桿擠出機 (L/D=15/1) 中，並在約 70 至 140℃，較佳約 80 至 100℃ 溫度間均質化，冷卻擠出物並在 Retsch ZM 100 研磨機中研磨，其中網目尺寸為 0.5 毫米。完成後，篩過的尺寸使顆粒尺寸落在 20 至 100 微米間。

取部分粉末進行安定化測試。為能完成該實驗，將 25 克粉末置於 100 毫升容器中。容器置於水浴中，並將之浸入水中至 3/4 的高度。

測試以天計，水浴溫度設定為 38℃。評估 24 小時後以及接續 5 天的粉末聚集體，並根據表 I 來增添溫度，

表 I

	T °C	評 估
第 1 天	38	第 2 天
第 2 天	40	第 3 天
第 3 天	42	第 4 天
第 4 天	45	第 5 天

根據下列規則，每天將粉末分成五級，5 (優良)，0 (非常差)：

- 5：優良，粉末為流體且沒有問題發生；
- 4：佳，粉末為流體且在手上稍具移動性；
- 3：可令人接受，粉末為流體且在手上具有移動性；但會出現少量聚集體；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(42)

2：差，粉末只可被流體化但有問題，出現許多聚集體；

0：非常差，粉末無法流體化。

在測試的最後一天，粉末聚集體的評估級數如下：

++：沒有聚集體出現；

＋：少量聚集體出現，但稍施壓力可使聚集體變小形成粉末；

+-：出現較大聚集體，但稍施壓力可使聚集體變成粉末；

-：還算硬的聚集體；

--：硬的聚集體；

---：形成堅實的團塊。

結果列於表 II。

藉由靜電噴霧槍，以 70kV 的壓力，將上述配方之另一個粉末部分，施加在未經處理的冷軋鋼板上，形成厚為 50 至 70 微米的薄膜。

再者，在配方 A 和 C 的塗料上，施加中波段的紅外線輻射（Hereaus C IR 發射體，輻射密度為 80 kW/m²），溫度保持 130℃ 約 4 分鐘。得到熔融狀態的粉末塗料後，再利用 100 W/cm 中壓力汞蒸汽紫外燈（DQ 1023，由 Heraeus Instruments GmbH 所提供）對相距 15 公分的該塗料，施加紫外線的輻射 2 秒鐘。

利用上述配方 A 的方法，以 IR 施加於配方 B 的塗料上，使之呈熔融狀態，但施加溫度 120℃ 3 分鐘，接著是 200℃ 30 秒。接著在氮氛下，以 170 KeV 線形陰極產生

五、發明說明(43)

的加速電子束(由 Energy Sciences Inc. 所提供)來照射。

得到固化塗料，進行傳統測試。結果列於表 II，其中

- 第一行表示測試的組成物；
- 第二行表示使用配方的種類
- 第三行表示含甲基丙烯醯末端基之半晶形聚酯的合成實施例號數，且行中還列出相對於聚酯和丙烯酸共聚物之重量 % 的含量；
- 第四行表示含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的合成實施例號數，且行中還列相對於聚酯和丙烯酸共聚物之重量 % 的含量；
- 第五行表示耐直接衝擊的數值，單位為 kg. m，其根據 ASTM 標準 D2795；
- 第六行表示耐反向衝擊的數值，單位為 kg. m，其根據 ASTM 標準 D2795；
- 第七行表示角度為 45°、施力為 7.5 牛頓之鉛筆硬度，其根據 ASTM 標準 D3363-92A；
- 第八行表示耐甲乙酮的性質，其係利用浸有甲乙酮之羊毛墊對固化薄膜表面進行兩倍摩擦運動(向前和向後)，但卻不損及固化膜表面的外觀；
- 第九行表示目測塗料的結果，目測角度為 60°，「優」表示固化塗膜具有平滑又具光澤的表面，但無表面的缺陷，如彈坑、針孔及其類似缺陷，「可」表示固化塗膜稍具橘子皮般的外觀，不過具有光澤，而且表面

五、發明說明(44)

瑕疵小於80%；和

—第十行表示儲存安定性，以上述說明方法評估。

很清楚地看出根據本發明之基於含甲基丙烯醯末端基之半晶形聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物之混合物的粉末組成物，能製得具有優良性質的油漆和清漆。

事實上，根據本發明(a)至(d)、(g)、(i)至(k)、(m)和(n)組成物所製得的塗料性質，與(e)、(f)、(h)、(l)和(o)比較組成物(不包括含甲基丙烯醯基之半結晶聚酯)所製得的塗料，可以知道：

- 根據本發明組成物之撓曲性較佳(直接和反向衝擊)；
- 根據本發明組成物之表面外觀佳；
- 其耐溶劑性相同。

關於本發明組成物和比較組成物之表面硬度，可達非常高，高至3H。

在熔化溫度如120-130°C時，可得上述所有性質。

更者，根本發明之組成物具有儲存安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(45)

表 II

組成物	配方	半結晶聚酯： 實施例號數及含量	丙烯酸共聚物： 實施例號數及含量	耐直接 衝擊	耐反向 衝擊	鉛筆 硬度	MEK 摩擦	目測 評估	儲存安定性
(a)	A	實施例 2 20	實施例 3 80	40	20	3H	>100	優	5,4,4,4+
(b)	A	實施例 5 31.4	實施例 5 68.6	40	40	H	>150	優	5,5,5,4++
(c)	A	實施例 2 15	實施例 4 85	40	40	3H	>100	優	5,4,3,3+
(d)	B	實施例 2 20	實施例 3 80	20	20	2H	>100	優	5,5,4,4+
(e)*	A	-	實施例 3 100	0	0	2H	50	可	5,5,4,3+
(f)*	C	-	實施例 8 100	0	0	2H	40	可	5,4,4,3+
(g)	C	實施例 7 30	實施例 8 70	40	40	2H	>100	優	5,4,4,3+
(h)*	C	-	實施例 9 100	0	0	2H	50	可	5,4,4,3+
(i)	C	實施例 6 15	實施例 9 85	20	40	3H	>100	優	4,4,3,3+
(j)	A	實施例 7 30	實施例 10 70	40	40	3H	>100	優	5,4,3,3+
(k)	C	實施例 7 30	實施例 10 70	20	40	2H	>100	優	5,4,3,3+
(l)*	A	-	實施例 11 100	0	0	H	40	可	5,4,4,3+
(m)	A	實施例 2 25	實施例 11 75	40	40	2H	>100	優	5,4,4,3+
(n)	A	實施例 2 20	實施例 12 80	40	40	3H	>100	優	4,4,3,3+
(o)*	A	-	實施例 12 100	0	0	2H	20	可	5,4,4,3+

含 * 之組成物 (e)、(f)、(h)、(l) 和 (o) 為 比較例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 以半晶形聚酯及含乙烯系不飽和基)
之丙烯酸共聚物為基料之粉末組成物

本發明揭示一種輻射可固化之粉末組成物，其可用於油漆或清漆，該組成物係至少含有一種含有甲基丙烯鹽末端基之半晶形聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，上述聚酯係包括一種甲基丙烯酸縮水甘油酯和含有羧酸末端基之半結晶聚酯的反應產物，該含羧酸末端基之半結晶聚酯選自下列：

(a)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1) 酸成分，含有

(a.1.1) 85至100莫耳%之對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸或1,12-十二雙酸，和

(a.1.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含4至14個碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元羧酸，以及

(2) 醇成分，含有

(a.2.1) 85至100莫耳%之飽和、直鏈、脂肪性之含2至12個碳原子的二醇，和

(a.2.2) 0至15莫耳%之至少一種其他含2至15個碳原子的脂肪性或環脂性二-或多元醇；以及

(b)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1) 酸成分，含有

(b.1.1) 85至100莫耳%之含4至14個碳原子之飽和、直鏈的脂肪二羧酸，和

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(b.1.2) 0 至 15 莫耳 % 之至少一種其他含 4 至 14 個
碳原子的脂肪性、環脂性或芳族二-或多元
羧酸，以及

(2) 醇成分，含有

(b.2.1) 85 至 100 莫耳 % 之 1,4-環己烷二醇或 1,4-環
己烷二甲醇，和

(b.2.2) 0 至 15 莫耳 % 之至少一種其他含 2 至 15 個
碳原子的脂肪性或環脂性二-或多元醇；

且該含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物係由下列成分所
構成：

(c) 一種如下列成分之反應產物

(1) 含有官能基之丙烯酸共聚物

(c.1.1) 40 至 95 莫耳 % 之至少一種含有丙烯醯基或
甲基丙烯醯基的單體，

(c.1.2) 5 至 60 莫耳 % 之至少一種其他乙烯系不飽
和單體，和

(c.1.3) 基於 (c.1.1) 和 (c.1.2) 總用量之 5 至 60 莫
耳 % 的另一種含有官能基之乙烯系不飽和
單體，該官能基能夠提供加成和縮合反應
，係選自環氧基、羧基、羥基或異氰酸酯
基，以及

(2) 一種單體，

(c.2) 含有乙烯系不飽和基及能夠進行加成和縮合
反應之官能基的單體，該單體係與加入丙烯
酸共聚物 (1) 之 (c.1.3) 單體的官能基反應。

四、英文發明摘要(發明之名稱: POWER COMPOSITIONS BASED ON SEMI-CRYSTALLINE)
POLYESTERS AND ON ACRYLIC COPOLYMERS CONTAINING
ETHYLENICALLY UNSATURATED GROUPS

A description is given of radiation-curable powder compositions, usable as paint or varnish, which comprise a mixture of at least one semi-crystalline polyester containing end methacryloyl groups and of at least one acrylic copolymer containing ethylenically unsaturated groups, these polyesters comprising the reaction products of a glycidyl methacrylate and of a semi-crystalline polyester containing end carboxyl groups, the said semi-crystalline polyester containing end carboxyl groups being chosen from

- (a) a polyester which is the reaction product of
- (1) an acid constituent which contains (a.1.1) 85 to 100 mol % of terephthalic acid, of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid or of 1,12-dodecanedioic acid and (a.1.2) 0 to 15 mol % of at least one other aliphatic, cycloaliphatic or aromatic di- or polycarboxylic acid having from 4 to 14 carbon atoms, and
 - (2) an alcohol constituent which contains (a.2.1) 85 to 100 mol % of a saturated, straight-chain, aliphatic diol having from 2 to 12 carbon atoms and (a.2.2) 0 to 15 mol % of at least one other aliphatic or cycloaliphatic di- or polyol having from 2 to 15 carbon atoms; and
- (b) a polyester which is the reaction product of
- (1) an acid constituent which contains (b.1.1) 85 to 100 mol % of a saturated, straight-chain, aliphatic dicarboxylic acid having from 4 to 14 carbon atoms and (b.1.2) 0 to 15 mol % of at least one other aliphatic, cycloaliphatic or aromatic di- or polycarboxylic acid having from 4 to 14 carbon atoms, and

四、英文發明摘要 (發明之名稱：)

- (2) an alcohol constituent which contains (b.2.1) 85 to 100 mol % of 1,4-cyclohexanediol or of 1,4-cyclohexanedimethanol and (b.2.2) 0 to 15 mol % of at least one other aliphatic or cycloaliphatic di- or polyol having from 2 to 15 carbon atoms;
- and the said acrylic copolymer containing ethylenically unsaturated groups being composed of the
- (c) reaction product of
- (1) an acrylic copolymer carrying functional groups containing (c.1.1) 40 to 95 mol % of at least one monomer containing the acryloyl or methacryloyl group, (c.1.2) 5 to 60 mol % of at least one other ethylenically unsaturated monomer and (c.1.3) 5 to 60 mol %, calculated with respect to the total of the amounts of (c.1.1) and (c.1.2), of another ethylenically unsaturated monomer carrying a functional group capable of undergoing an addition or condensation reaction and chosen from the epoxy, carboxyl, hydroxyl or isocyanato groups, with
- (2) a monomer (c.2) containing an ethylenically unsaturated group and a functional group capable of undergoing an addition or condensation reaction with the functional group of the monomer (c.1.3) incorporated in the acrylic copolymer (1).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

修正
年月日
補充

第 86115586 號「以半晶形聚酯及含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物為基料之粉末組成物」專利案(年 90 年 4 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種輻射可固化之粉末組成物，其特徵在於該組成物至少含有一種含有甲基丙烯酸酯末端基之半晶形聚酯和含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的混合物，該聚酯係包括一種甲基丙烯酸縮水甘油酯和含有羧酸末端基之半結晶聚酯的反應產物，該含羧酸末端基之半結晶聚酯選自下列：

(a)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1)酸成分，含有

(a.1.1)85 至 100 莫耳%之對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸或 1,12-十二雙酸，和

(a.1.2)0 至 15 莫耳%之至少一種其他含 4 至 14 個碳原子的脂肪系、環脂系或芳族二-或多元羧酸，以及

(2)醇成分，含有

(a.2.1)85 至 100 莫耳%之飽和、直鏈、脂肪性之含 2 至 12 個碳原子的二醇，和

(a.2.2)0 至 15 莫耳%之至少一種其他含 2 至 15 個碳原子的脂肪系或環脂系二-或多元醇；
以及

(b)一種如下列成分之反應產物的聚酯

(1)酸成分，含有

六、申請專利範圍

(b.1.1)85 至 100 莫耳 % 之含 4 至 14 個碳原子之飽和、直鏈的脂肪二羧酸，和

(b.1.2)0 至 15 莫耳 % 之至少一種其他含 4 至 14 個碳原子的脂肪系、環脂系或芳族二-或多元羧酸，以及

(2)醇成分，含有

(b.2.1)85 至 100 莫耳 % 之 1,4-環己烷二醇或 1,4 環己烷二甲醇，和

(b.2.2)0 至 15 莫耳 % 之至少一種其他含 2 至 15 個碳原子的脂肪系或環脂系二-或多元醇；

且該含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物係由下列成分所構成：

(c)一種如下列成分之反應產物

(1)含有官能基之丙烯酸共聚物

(c.1.1)40 至 95 莫耳 % 之至少一種含有丙烯醯基或甲基丙烯醯基的單體，

(c.1.2)5 至 60 莫耳 % 之至少一種其他乙烯系不飽和單體，和

(c.1.3)基於(c.1.1)和(c.1.2)總用量之 5 至 60 莫耳 % 的另一種含有官能基之乙烯系不飽和單體，該官能基能夠提供加成和縮合反應，係選自環氧基、羧基、羥基或異氰酸酯基，以及

六、申請專利範圍

(2)一種單體，

(c.2)含有乙烯系不飽和基及能夠進行加成和縮合反應之官能基的單體，該單體係與加入丙烯酸共聚物(i)之(c.1.3)單體的官能基反應；

其中含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物之數平均分子量為 1000 至 8000；

其中聚酯和丙烯酸共聚物的混合物中，包括 5 至 55 重量份之含甲基丙烯醯末端基之半晶形聚酯，以及包括 50 至 95 重量份之乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物，上述重量係以兩成分的總重量來計；

其中丙烯酸共聚物(c)之乙烯系不飽和基為丙烯醯基或甲基丙烯醯基，而單體(c.2)之乙烯系不飽和基為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中二-或多元羧酸(a.1.2)係選自順丁烯二酸、反丁烯二酸、間苯二甲酸、苯二甲酸、對二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、偏苯三酸、苯均四酸、及其對應的酐上述單獨或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中飽和、直鏈、脂肪系二醇(a.2.1)選自乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中脂肪系或環脂

六、申請專利範圍

系二-或多元醇(a.2.2)選自 1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫化雙酚 A、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、異戊四醇及其混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中在於飽和、直鏈、脂肪系二羧酸(b.1.1)係選自丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二雙酸、及其對應的酐、上述單獨或其混合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中二-或多元羧酸(b.1.2)係選自順丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、偏苯三酸、苯均四酸、及其對應的酐、上述單獨或其混合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中脂肪系或環脂系二-或多元醇(b.2.2)選自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫化雙酚 A、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、異戊四醇及其混合物。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含甲基丙烯酸酯末端基之半晶形聚酯的不飽和度，係以每克聚酯之雙鍵毫當量來表示，係為 0.17 至 2.0，較佳為 0.35 至 1.50。
9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中含甲基丙烯酸酯末端基之半晶形聚酯的不飽和度，係以每克聚酯之雙鍵毫當量來表示，係為 0.35 至 1.50。
10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含甲基丙烯酸酯

六、申請專利範圍

末端基之半晶形聚酯的數平均分子量為 1000 和 20,000 間。

11. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含甲基丙烯酸酯末端基之半晶形聚酯的數平均分子量為 1400 至 8500 間。
12. 如申請專利範圍第 10 之組成物，其中含甲基丙烯酸酯末端基之半晶形聚酯的熔點為 60 至 150°C。
13. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中甲基丙烯酸縮水甘油酯選自甲基丙烯酸縮水甘油酯和甲基丙烯酸 β -甲基縮水甘油酯。
14. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基之單體(c.1.1)，選自如丙烯酸或甲基丙稀酸的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、異丁酯、第三丁酯、2-乙基己酯、硬脂酯、十三烷酯、環己酯、苄酯、苯酯、二甲胺乙酯、二乙胺乙酯、異冰片酯、聚矽烷氧酯或己內酯、及其類似物、上述單獨或其混合物。
15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含乙烯系不飽和基之單體(c.1.2)，除了單體(c.1.1)外，選自如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯酯或丙酸乙烯酯、丙烯酸胺、甲基丙烯酸胺、羥甲基甲基丙烯酸胺、氯乙烯、乙烯、丙烯、4 至 20 個碳原子之烯烴、及其類似物、上述單獨或其混合物。
16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含有能夠進行加成或縮合反應之乙烯系不飽和基的單體(c.1.3)，除

六、申請專利範圍

了單體(c.1.1)和(c.1.2)外，選自環氧基、羧基、羥基或異氰酸酯基，其可能為丙烯酸或甲基丙烯酸的縮水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的羥乙酯、和甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯或甲基丙烯醯基異氰酸酯、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙烯基)苯、順丁烯二酸酐或四氫苯二甲酸酐。

17. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中同時含有乙烯系不飽和基、以及能夠與進行加成或縮合反應之官能基的單體(c.2)，該單體係與加入丙烯酸共聚物之(c.1.3)單體的官能基反應。
18. 如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中同時含有乙烯系不飽和基、以及能夠與進行加成或縮合反應之官能基的單體(c.2)，該單體係與加入丙烯酸共聚物之(c.1.3)單體的官能基反應，其中(c.1.3)單體包括丙烯醯基或甲基丙烯醯基。
19. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的不飽和度，係每克共聚物為 0.35 至 3.5 之雙鍵毫當量。
20. 如申請專利範圍第 20 項之組成物，其中含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的不飽和度，係每克共聚物為 0.5 至 2.5 之雙鍵毫當量。
21. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物，在 125℃的黏度為 10,000 至 100,000 mPa·s。

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含乙烯不飽和基之丙烯酸共聚物之數平均分子量為 2000 至 6000。
23. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物的玻璃轉換溫度為 45 至 100℃。
24. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中聚酯和丙烯酸共聚物的混合物中，包括 5 至 35 重量份之含甲基烯醯末端基之半晶形聚酯，以及包括 65 至 95 重量份之乙烯系不飽和基之丙烯酸共聚物，上述重量係以兩成分的總重量來計。
25. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中不使用交聯劑和催化劑。
26. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中還另外包括：每 100 重量份組成物至高為 20 重量份之乙烯性不飽和寡聚物。
27. 如申請專利範圍第 1 項之~~紫外線~~照射可固化之組成物，其中還另外包括光起始劑以及~~視~~需要還包括光活化劑。
28. 如申請專利範圍第 27 項之組成物，其中每 100 重量份組成物包括高至 15 重量份之光起始劑。
29. 如申請專利範圍第 28 項之組成物，其中每 100 重量份組成物包括高至 0.5 至 8 重量份之光起始劑。
30. 一種塗覆物品的方法，其中如將申請專利範圍第 1 項之~~項~~之輻射可固化之粉末組成物，經由摩擦電或靜電槍的噴灑或在流體床中的沉積，沉積塗覆在該物品上，

六、申請專利範圍

其係先在 100 至 150℃ 將塗料加熱熔融 1 至 5 分鐘，再將熔融狀態的塗料，曝露於紫外線輻射或加熱電子束一段時間，使該塗料可充分形成固化塗膜。

31. 一種粉末清漆和油漆，其係將申請專利範圍第 1 項至

之組成物，利用加速電子束輻射固化之。

32. 一種粉末清漆和油漆，其係將申請專利範圍第 1 項之

組成物，利用紫外線輻射固化之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線