

307791

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1994.02.09 388/94-0

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)

本發明係關於一種固態組成物，可與紫外線交聯、以固態寡聚體陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯為基礎的多官能基親核性鏈轉移劑和用於陽離子聚合反應的光起始劑。此新穎環氧樹脂組成物較佳作為粉體塗裝組成物。

藉著光照射而引起陽離子聚合反應而硬化以環氧樹脂為基礎且含光起始劑的粉體塗裝組成物，在 M. Wittig et al (RADTECH Europe Conference, May 2nd-6th, 1993, Conference Proceedings, pages 533-544) 中有記載。此種硬化的優點為可使用在所要溫度熔解的固態環氧樹脂。然而，與自由基所引起的聚合反應比較，光照射引起的陽離子聚合反應需要較長時間，也因為必須使用低光感度的起始劑的緣故。同時，硬化塗裝的機械性質也不令人滿意。

Journal of Radiation Curing/Radiation Curing, Spring 1991, pages 29-35 報導使用在液態環氧樹脂紫外線照射引起陽離子聚合反應中，路易斯鹼如吡啶，N-乙炔基吡咯烷酮或 N, N-二甲基苯胺作為光起始劑的添加劑，並以多元醇作為鏈轉移劑，其提到使用路易斯鹼造成反應時間的遲滯，對粘結劑領域上的應用頗為有利。

同理，Journal of Radition Curing, October 1986, pages 3-9 敘述只使用液態環脂肪系或低粘度芳香系環氧樹脂來研究多元醇作為環氧樹脂之紫外線照射起始陽離子聚

五、發明說明(二)

合反應的鏈轉移劑。

Radcure Europe 85 Conference, May 6th-8th, 1985
的技術資料 FC 85-417敘述不同分子量的二環氧丙基醚陽離子光聚合反應，其係使用鐵芳香鹽作為陽離子光起劑而得自雙酚 A 的二環氧丙基醇與雙酚 A 的先進反應，該資料報導該二環氧丙基醚的分子量對光聚合反應期間的反應程度沒有影響，二環氧丙基醇的分子量愈高，光聚合二環氧丙基的玻璃轉移溫度愈低。因此可以推演該先進二環氧丙基醚的二級羥基不會參與陽離子光聚合反應。

需要在 130℃ 以下具備優良流動能力，優良反應性及同時具備高貯存穩定性的粉體塗裝組成物。與作為環氧樹脂塗裝組成物進行熱交聯反應不可能達到以上性質，因為在較低溫度產生交聯反應需要較多的硬化劑，因此降低可硬化環氧樹脂組成物的玻璃轉移溫度到會降低貯存穩定性的程度。

很令人感到驚訝的是，目前已經發現玻璃轉移溫度高於 35℃ 的固態環氧樹脂可在使用陽離子光起始劑如銻鹽及在少量分子內不含氮原子的鏈轉移劑存在下，藉著紫外線照射被聚合到實質上較高的聚合程度。再者，已經發現所得到的產物具備高玻璃轉移溫度，而此類固態環氧樹脂組成物可方便地的作為粉體塗裝組成物。

據上所述，本發明係關於一種固態組成物，其包括

(a) 一固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環

五、發明說明(3)

氧丙基酯，固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯及液態或結晶性單體之單、雙或多環氧基樹脂的混合物，或固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和環系乙醯基的混合物，該寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和含有寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯的混合物具備高於35℃的玻璃轉移溫度(T_g)，

(b) 多官能基親核性鏈轉移劑，

(c) 0.05到3%重量(以成份(a)為基準)的陽離子聚合光起始劑，和選擇性的成份

(d) 習用的粉體塗裝組成物添加劑，該組成物沒有含一級，二級或三級氮原子的化合物，或者所含此類化合物數量最多只占成份(c)的50%(以莫耳濃度為基準)。

新穎組成物較佳不含分子包含一級，二級或三級氮原子的化合物。

作為混合物成份(a)的固態寡式聚環氧丙基醚可方便地為二環氧丙基醚，其係得自於二烴酚如雙酚，與環氧氯丙烷在所謂Taffy process中反應，或者先進的二環氧丙基醚，其係得自於二烴酚的二環氧丙基醚如雙酚二環氧丙基醚與先進劑(典型為二價酚如雙酚A)的先進反應。

可藉演進方法被轉變成寡聚體環氧丙基化合物的二環氧丙基醚者，典型為單核酚如間苯二酚或氫醌的環氧丙基醚，或者為多核酚，例如雙(4-羟基苯基)甲烷，4，

五、發明說明(4)

4'-二羥基聯苯，雙(4-羥基苯基)醚，2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷或2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷。

適合作為新穎組成物的固態寡聚體聚環氧丙基醚也可以為環氧基酚醛類，其係得自於鹼性條件下，酚醛與環氧氯丙烷或 β -甲基環氧氯丙烷反應，或者在酸性觸媒及後續用鹼處理，此均為習知方法。酚醛類為醛如甲醛，乙醛，氯醛或糠醛和酚類如酚或核上被氯原子或(C₁-C₉)烷基取代的酚(典型為4-氯酚，2-甲基酚或4-三級丁基酚)之縮合產物。

適合作為新穎組成物的固態寡聚體聚環氧丙基酯為寡聚體聚環氧丙基酯，同樣地藉於Taffy process或演進方法而得自單體聚環丙基酯。方便地使用脂肪系聚羧酸的環氧丙基酯，例如琥珀酸，己二酸或癸二酸，或者環脂肪系聚羧酸的環氧丙基酯，例如六氫對苯二甲酸，六氫異酞酸或4-甲基六氫異酞酸，或者芳香系聚羧酸的環氧丙基酯，例如酞酸，異酞酸或對苯二甲酸。

可與固態寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯混合而作為成份(a)的液態或結晶性單體之單、雙或多環氧基樹脂者，典型為聚環氧丙基酯和聚(β -甲基環氧丙基)酯，其可得自於分子內至少含一羧基的化合物如對苯二甲酸或六氫異酞酸與環氧氯丙烷或 β -甲基環氧氯丙烷的反應；聚環氧丙基醚或聚(β -甲基環氧丙基)醚，可得自於

五、發明說明(五)

至少含一自由態醚系羥基和／或酚系羥基的化合物在鹼性條件下與環氧氯丙烷或 β -甲基環氧氯丙烷反應，或者在酸性觸媒存在下及後續用鹼處理；和環脂肪系環氧樹脂，例如雙(2,3-環氧基環戊基)醚，2,3-環氧基環戊基環氧丙基醚，1,2-雙(2,3-環氧基環戊基氧基)乙烷或3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯。

新穎環氧樹脂組成物較佳包括作為混合物成份(a)的固態寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯或固態環氧基-酚酚醛或環氧基-甲酚酚醛。

新穎環氧樹脂組成物特別包括固態寡聚體聚環氧丙基醚。

新穎組成物的一較佳具體實施例中，混合物成份(b)的玻璃轉移溫度至少為40℃。

作為多官能基親核鏈轉移劑(b)的新穎環氧樹脂組成物可以包括例如多價羧酸，醛，酚或一級脂肪醇。鏈轉移劑可被溶於反應性稀釋劑如4-丁內酯，1,2-丙烯碳酸酯或環系乙醯基，例如二噁茂烷。

合適的多價羧酸典型為脂肪系聚羧酸，例如琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸或二聚合或三聚合亞油酸；脂肪系羥基羧酸，例如酒石酸，乳酸或檸檬酸；環脂肪系聚羧酸，例如四氫酞酸，4-甲基四氫酞酸，六氫酞酸，六氫對苯二甲酸，六氫異酞酸或4-甲基六

五、發明說明(6)

氫酞酸；或芳香系聚羧酸，例如酞酸，異酞酸或對苯二甲酸，苯偏三酸或二苯甲酮四羧酸。

適合作為多官能基親核鏈轉移劑(b)的醛類典型為脂肪系，芳脂肪系或芳香系，例如丙二醛，丁二醛，戊二醛，異酞二醛，對苯二醛或水楊醛。

適合作為多官能基親核鏈轉移劑(b)的酚類典型為多烴類以及單核或多核酚，例如間苯二酚，氫醌，雙(4-羟基苯基)甲烷，4,4'-二羟基聯苯，雙(4-羟基苯基)砒，2,2-雙(羟基苯基)丙烷或2,2-雙(3,5-二溴-4-溴-4-羟基苯基)丙烷。

適合作為多官能基親核鏈轉移劑(b)的一級脂肪醇為所有分子內含至少一個，較佳至少含二個一級脂肪系羟基者，典型為乙二醇，聚合度為2到小於1000的聚乙二醇，聚環氧乙烯-聚環氧丙烯-聚環氧乙烯嵌塊共聚物，新戊二醇，2-乙基-2-丙基-1,3-丙二醇，羟基特戊醯羟基特戊酸鹽，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，3(4)，8(9)-雙(羟基甲基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷，1,1,1-三羟基甲基丙烷，雙(2-羟基乙基氫醌)醚，羟基數小於110毫克氫氧化鉀/克的羟基末端之聚酯， β -羟基醚，與 ϵ -己內醯胺接枝的二級羟基，或多價醇與 ϵ -己內醯胺的反應產物。

多官能親核鏈轉移劑一般被使用的數量為每1當量環

五、發明說明(7)

氧丙基有多達 1 當量官能基的鏈轉移劑。較佳者，鏈轉移劑官能基（例如羥基）對環氧丙基的比例為 0.05 到 0.8。

作為多官能基親核鏈轉移劑（b），新穎混合物較佳包括一級脂肪多元醇。

作為新穎組成物中成份（c）的陽離子聚合反應的光起始劑，例如翁鹽，被揭示於 EP-0297442 和 EP-0580552。

新穎組成物一般含有用於陽離子聚合反應的光起始劑的數量為 0.05 到 3% 重量（以環氧樹脂成份（a）為基準）。

視需要新穎組成物可額外含有敏化劑，例如蒽，蒽衍生物，二萘嵌苯或其它多核芳香系化合物。

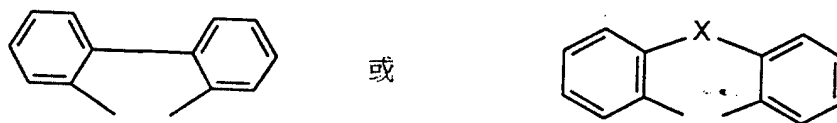
新穎環氧樹脂組成物較佳含有銻鹽作為陽離子光起始劑，特別是下式 I 的銻鹽



其中 A，A₁ 和 A₂ 為相同或不同的脂肪系，環脂肪系或芳香系，可不被取代或被單或多取代，可含有雜原子，A，A₁，A₂ 其中二者可被連接成為一環或環結構，Q⁻ 為錯合陰離子，例如 BF₄⁻，FeCl₄⁻，PF₆⁻，SbF₆⁻，AsF₆⁻，SnCl₆⁻，SbCl₆⁻，BiCl₅⁻ 或 SbF₆OH⁻。

五、發明說明(8)

式 I 中，每一個 A，A₁ 和 A₂ 可典型地不被取代或被鹵素取代的 (C₁ - C₂) 烷基，例如甲基，乙基，正丙基，三級丁基或 4-氯丁基，環脂肪系基，例如環己基或環戊基，其未被取代或被烷基，烷氧基或鹵原子取代，未被取代的芳香基或被烷基，烷氧基，苯基硫基或鹵原子取代的芳香基，例如苯基，萘基，甲基苯基，甲氧基苯基，氯苯基，溴苯基，二氯苯基，二甲基苯基，或 A，A₁ 和 A₂ 其中二者被連接成為一環，例如四甲撐，或五甲撐，或環結構，例如



其中 X 為 - O -，- CH₂ -，- NH -，- CO -，- CH₂ - CH₂ - 或 - S -。

本發明非常特殊的較佳光起始劑為芳香系鎢鹽，特別是未取代的三芳基鎢六氟磷酸鹽或三芳基鎢六氟鎂酸鹽或三芳基鎢六氟磷酸鹽或被苯基硫基取代的三芳基鎢六氟鎂酸鹽。

除了上述光起始劑之外，習用陽離子光起始劑也適合使用，例如芳基鎰鹽與非親核性抗衡離子，例如 BF₄⁻，PF₆⁻，SbF₆⁻，或揭示於 EP-A-562897 的系統。R.S. Davidson 在 Journal of Photochem. Photobiol. A: Chem, 73 (1993), pages 81-96 中對可能適合用於環氧樹

五、發明說明(9)

脂陽離子聚合反應的光起始劑作探討。

可用於新穎組成物的粉體塗裝組成物 (d) 的習用添加劑為一般用的染料，顏料，例如較佳為二氧化鈦，消泡劑，較佳為苯偶姻，流動控制劑，例如聚乙烷基乙縮醛，如聚乙烷基丁醛 (Movital® B 30, HOECHST販售)，聚乙二醇，甘油，丙烷基共聚物，麻面防止劑或填料，特別是礦物填料，例如石英粉或天然硫酸鋇。

分子內含有一級，二級或三級氮原子的化合物典型為觸媒硬化劑或觸媒，可被加入新穎組成物中，或者是成份 (a)，(b) 或 (d) 的雜質，較佳為化合物成份 (a) 的觸媒基，特別是在作為先進樹脂的寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯中。新穎組成物可以只含此類雜質或觸媒基，例如三級胺，典型為咪唑，例如 2 - 甲基咪唑，N - 苄基二甲基胺或 2，4，6 - 參 (二甲基胺基乙基) 酚，使用數量使其莫耳濃度最多為新穎組成物中光起始劑莫耳濃度的 50 %。

製備粉末組成物的進行可以在熔融狀態下混合混合物成份，較佳在射出模造機器如 Buss KO 捏合機中進行，溫度範圍為 70 °C 到 200 °C，粉碎冷卻後的熔融物，或者在低於 120 °C 及高剪切力下使混合物的成份均勻化，例如在球輾磨機中。

新穎環氧樹脂組成物為外露到光線及其交聯反應只會被光照射引起時可以穩定貯存的混合物。在光誘導陽離子

五、發明說明(10)

聚合反應之前，新穎環氧樹脂組成物可在高溫下如90℃到180℃熔合，而不會喪失其潛在性。

如本案一開始所述，新穎環氧樹脂組成物較佳被作為粉體塗裝組成物，它可以被方便地被機械輾磨成粒徑小於100微米的顆粒，在進行Tribo或Corona充電之後進行靜電沈積，在被塗裝者上形成均勻層。然後粉末層在循環空氣烘箱或被輻射熱如短波或中等波紅外輻射照射之下而熔化。

交聯反應係將熔化層外露到光化照射。對光射而言，可使用任何種類會發射波長強度為300到400nm的光源，例如氙燈，金屬鹵素燈，紫外線高壓燈，汞氙燈和汞中壓燈。電子束照射也可用來進行交聯反應。

較佳者，熔化層被照射成為高溫下的熔化狀態。然而，也可能使熔化層在冷卻下玻璃化，在外露到光照射下而交聯玻璃化層，使其在典型的90℃以上溫度範圍進行熱後處理而反應完全。

光照射也可以透過光罩進行影像處理。如果除去未曝光和未反應的影像部份，例如用溶劑加以顯影，然後得到一般可方便作為光阻的凸影像。

新穎環氧樹脂組成物也適合用於塗裝感熱基質，例如塑膠，木材或紙，也適合製備三度空間模造物，其係在流體床中用掃描雷射照射新穎環氧樹脂組成物。再者，新穎環氧樹脂組成物也可被用於乾網目印刷的粉末。乾網目印

五、發明說明(11)

刷方法以及進行的裝置被揭示於PCT說明書 W092/03295。

實例 1

29.66克的固態雙酚 A 二環氧丙基醚(與雙酚 A 反應,環氧價為 1.3 當量/公斤)在攪拌下熔化。在 160℃ 將 0.337 克三乙二醇加入此熔融物中,此混合物被攪拌 2 分鐘。然後對混合物加入 0.3 克光起始劑溶液 UV-I 6974® (三芳基銻六氟銻酸鹽於丙烯酸鹽中的混合物,由聯礦公司販售)。然後將此熔融物倒入鋼板上使其冷卻,冷卻到室溫,然後予以輾磨。羟基對環氧丙氧基的比例及所得到粉末中起始劑的數量如表 1 所示。

實例 2-11

重覆實例 1,但是使用不同混合物比例的環氧樹脂和三乙二醇或者使用另外的多元醇。羟基對環氧丙氧基的比例及所得到粉末中起始劑的數量如表 1 所示。

表 1: 粉體塗裝包括先進雙酚 A 的二環氧丙基醚,多元醇和光起始劑。

實例 1	多元醇 型態	環氧樹脂 [克]	多元醇 [克]	羟基/環氧丙基 [當量]	起始劑 [重量%]
1	A	29.66	0.34	0.10	1
2	A	27.22	2.78	0.50	1
3	A	28.75	1.26	0.30	0.25
4	B	27.57	2.50	0.40	1
5	C	27.71	2.39	0.20	1

五、發明說明(12)

6	D	28.28	1.71	0.50	0.5
7	D	28.86	1.18	0.40	0.5
8	E	27.525	2.48	0.50	0.5
9	F	19.88	10.22	0.40	1
10	F	17.08	13.00	0.50	1
11	F	49.89	9.43	0.20	0.5

A=三乙二醇

B=雙(2-羥基乙基氫醌)醚

C=CAPA 316® (多價醇和 ϵ -己內醯胺的反應產物,由Solvay販售)

D=1,1,1-三羥基甲基丙烷

E=2'-2-甲基丙基-1,3-丙二醇

F=對苯二甲酸和新戊二醇的羥基終端聚酯(OH價為100毫克氫氧化鉀/克;MG=3600,由GPC以聚苯乙烯標準加以測定)

實例 12

以5克實例1的光起始劑溶液和95克固態雙酚A的二環氧丙基醚(與雙酚A反應,環氧價為1.3當量/公斤)製成母體混合物,使成份在175℃熔融物中在混合5分鐘,接著將其倒在鋼板上冷卻。將12克母體混合物置於球磨機中與37.49克固態的雙酚A的二環氧丙基醚(以雙酚A反應,環氧當量735)和9.43克羥基價為100毫克氫氧化鉀/克的羥基終端聚酯(製備於對苯二甲酸和新戊二醇)一起研磨,在135℃熔融混合器射出而達到均質化。

五、發明說明(13)

實例 13

28.64克的固態雙酚A的二環氧丙基醚(以雙酚A反應,環氧當量735)和0.55克的3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯在攪拌下被熔化。將0.812克的三乙二醇加入160℃的熔融物,攪拌2分鐘之後,加入0.15克光起始劑溶液UV-I 1674®。冷卻熔融物,使冷卻到室溫,予以研磨。

實例 14

重覆實例13,但是使用不同混合物比例的雙酚A的二環氧丙基醚 (A)(以雙酚A反應),3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯(B),三乙二醇(TEG)和光起始劑。

實例13和14的混合物比例如表2所示。

實例	A	B	TEG	光起始劑
	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]
13	95.00	1.81	2.61	0.50
14	92.49	3.98	2.86	0.56

實例 15和 16

大致上依照實例13的程序,固態的雙酚A二環氧丙基醚(A)(以雙酚A反應,環氧當量為735)和對苯二甲酸酯(B)在攪拌下熔化。將新戊二醇(NPG)加入160℃的熔融物,攪拌2分鐘之後,加入0.15克光起始劑溶液UV-I 1674®。冷卻熔融物,使冷卻到室溫,予以研磨。混合比例如表3所示。

實例	A	B	NPG	光起始劑
----	---	---	-----	------

五、發明說明 (14)

	[重量 %]	[重量 %]	[重量 %]	[重量 %]
15	85.05	9.45	4.27	0.99
16	80.19	8.91	8.94	0.99

實例 17

大致上依照實例 13 的程序，600 克固態的雙酚 A 二環氧丙基醚 (A) (以雙酚 A 反應，環氧當量為 585) 和 200 克環氧基甲酚酚醛 (環氧當量重 230) 在攪拌下熔化。將 2.93 克新戊二醇加入 160 °C 的熔融物，攪拌 2 分鐘之後，加入 20 克光起始劑溶液 UV-I 1674 ® 和 0.4 克的 2-甲基咪唑。冷卻熔融物，使冷卻到室溫，予以研磨。所得 500 克的粉末與 125 克硫酸鋇 (Blanc Fixe, 由 Solvay 販售)，在 90 °C 的雙螺旋擠壓機中進行均質化作用。

實例 18 和 19

600 克雙酚 A 二環氧丙基醚 (以雙酚 A 反應，環氧當量重 585) 在攪拌下熔化，將 8.55 克的三乙二醇加入 160 °C 的熔融物，攪拌 2 分鐘之後，加入 30 克光起始劑溶液 UV-I 1674 ® 和 30 克的 2-甲基噻。冷卻熔融物，使冷卻到室溫，予以研磨。

以類似方式進行實例 19，混合物比例如表 4 所示。

實例	環基當量	光起始劑 [重量 %]	2-甲基噻 [重量 %]
18	10%	0.5	0.5
19	20%	0.25	0.15

五、發明說明 (15)

實例 20 和 21

0.5%重量光起始劑 UV-I 6974® 於雙酚 A 二環氧丙基醚 (以雙酚 A 反應, 環氧當量重 735)) 中所形成的 300 克固態溶液被粉碎。對此粉末加入 9.31 克呈粉末形式及酚終端之雙酚 A 和二環氧丙基醚加成物 (酚基含量為 228/克/當量) 在乾燥狀態下混合。在 90°C 的雙螺旋擠壓機 (PRISM TSE 16) 中進行均質化作用, 冷卻並研磨。

以類似方式進行實例 21, 組成物另外含有 0.004% 重量的 2-甲基咪唑。混合物比例如表 5 所示。

實例	經基當量	光起始劑	2-甲基咪
		[重量 %]	[重量 %]
20	10%	0.5	---
21	20%	1	0.004

實例 22 到 23

大致上依照實例 20 的程序, 以 4-辛基氧苯基苯基鎳六氟鎂酸鹽 (OPHA) (其製備被揭示於美國專利第 4992571 號) 和芳基鎂六氟磷酸鹽 (為光起始劑商品化, 商品名為 KI-85, 由 Degussa 販售) 製備粉末組成物。固態環氧樹脂的環氧當量重為 685, 每一種情況下均以三乙二醇作為鏈轉移劑。

實例	經基當量	光起始劑	光起始劑
		型態	[重量 %]
22	10	OPHA	1
23	15	KI-85	3

五、發明說明(16)

24 20 UV-I 6974® / 1.5

KI-85*

*混合比例為 1:1 份重量

應用實例

a) 光反應性

實例 1-11 所得到的粉末反應性可經由光微差掃描熱度儀(photo-DSC)方法加以測定。該樣品被加熱到預設溫度,然後以紫外線等溫照射。由一開始交聯反應所產生的反應熱為反應是否完成的表徵。當照射溫度小於 110℃ 時,需要熱後聚合反應(thermal afterpolymerisation),結果如表 7 所示。

表 7: 粉體塗裝組成物反應性(由光微差掃描熱度儀加以測定)
) 粉末

實 例 粉 末	等 溫 照 射 反 應 焓				TG*)
	[KJ/環 氧 丙 基 當 量]				[℃]
	T i s o	60℃	90℃	110℃	111
1		69.4	99.5	125.1	65
2		92.3	100.7	118.7	86
3		63.8	103	84	81
4		82	103.2	114.4	86.3
5		59.5	98.7	82.3	98
6		60.9	108.1	102.8	99.8
7		58.5	98	118	73

五、發明說明(17)

8	61.6	78.7	105.4	97
9	72.5		117	88
0	53.7		106.7	107
11	19.5		86	

*)粉體塗裝組成物完全交聯反應的TG值,以20℃/分之加熱速率用微差掃描熱度儀測定。

實例13,17到21所得到粉末的反應性可經由光微差掃描熱度儀(photo-DSC)方法加以測定。該粉末被加熱到預設溫度,然後以紫外線等溫照射。由一開始交聯反應所產生的反應熱(反應焓)為反應是否完成的表徵。結果如表8所示。

表8:某些粉體塗裝組成物反應焓

實例粉末	照射溫度[℃]	反應焓	TG*)
		[KJ/環氧基當量]	[℃]
13	110	72	95
17	100	91	>115
18	90	93	105
19	90	95	110
20	110	93	110
21	110	86	107

b)粉體塗裝

1.)在熱板上熔化和光照

五、發明說明(18)

藉熔化或擠出成形將得到的固態混合物粗碎，然後用軸銷輾磨機中研磨和篩選。粒徑小於100微米的粉末部份被靜電噴塗到鋼板上，於IR流動烘箱（最大表面溫度為140℃，流動時間為60秒），然後於紫外線流照射器（ $I=11\text{mW/cm}^2$ ，流動時間8m/min）照射交聯中熔化。光化學誘導交聯可在以上方式中進行，以中性光楔（21-step Resolution Guide, Stauffer 販售）予以曝光，接著用溶劑予以顯影。

將實例1的粉體塗裝組成物塗佈於鋼板上，得到65微米厚的澄清光亮塗覆，其逆衝擊大於20cm/kg，硬度為2H。在預熱（70℃）中等密度纖維板（MDFB）上得到澄清硬質塗覆。

粒徑小於100微米的粉末部份被靜電噴塗到鋁板上。以下表9顯示鋁板塗佈粉體的結果，其係於加熱板上以汞燈（Oriel Photometer Illuminator）加熱，UV-A（以Goldilux Photometer with UV-A sensor, sold by Oriel）輸出為28.4mW/cm。光感應度之測定係藉中性光楔（Stauffer 21-step Resolution Guide）。衝擊試驗係以Byk衝擊試驗機讓2公斤重量置於板上而完全硬化到步驟7。

表9：衝擊試驗結果

實例粉末	溫度[℃]	光照能量	衝擊試驗
		[mJ/cm ²]	[kg.cm]
18	90	700	30
19	110	650	40
20	90	1950	10

五、發明說明(19)

20	110	1420	10
21	90	1950	10
21	110	1420	10

2.)在IR流動烘箱中熔化,在流動裝置中以紫外線交聯

粉末塗裝板在IR流動烘箱中以2個中等波長IR照射器(25.25cm;距離為15公分時輸出為32kW/m²和19.2kW/m²)加以熔化,然後立即在紫外線實驗室流動照射器(LC6,F-300熔化燈;功率為80mW/cm,由Fusion System製造)以5米/分鐘頻帶速度交聯。衝擊試驗係以Byk衝擊試驗機讓2公斤重量置於板上,結果如表10所示。

表10:衝擊試驗結果

實例粉末	IR頻帶速度 [米/公分]	紫外線通 過次數	衝擊 公斤.公分
17	1.5	2	30
18	2	1	30
19	1.5	1	40
20	1.8	2	35
21	1.5	3	25
22	2	3	30
23	1.5	2	20
24	2	2	25

四、中文發明摘要(發明之名稱：

紫外線交聯性固態粉體塗裝組成物

一種紫外線交聯性固態粉體塗裝組成物，其包括

(a) 一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯，一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯及液態或結晶性單體之單、雙或多環氧基樹脂的混合物，或一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和環系乙醚基的混合物，該寡聚體、聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和含有寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯的混合物具備高於35℃的玻璃轉移溫度(T_g)，

英文發明摘要(發明之名稱：

SOLID POWDER COATING COMPOSITIONS CROSSLINKABLE WITH UV RAYS

A solid powder coating composition crosslinkable with UV rays comprising

(a) a solid oligomeric, cationically polymerisable polyglycidyl ether or polyglycidyl ester, a mixture of a solid oligomeric, cationically polymerisable polyglycidyl ether or polyglycidyl ester and a liquid or crystalline monomeric mono-, di- or polyepoxy resin, or a mixture of a solid oligomeric, cationically polymerisable polyglycidyl ether or polyglycidyl ester and a cyclic acetal, said oligomeric polyglycidyl ether or polyglycidyl ester and the mixtures containing the oligomeric polyglycidyl ether or polyglycidyl ester having a glass transition temperature (T_g) higher than 35°C,

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

- (b) 作為多官能基親核性鏈轉移劑的一級脂肪多元醇，
- (c) 0.05 到 3% 重量 (以成份 (a) 為基準) 的陽離子聚合光起始劑，和選擇性的成份
- (d) 習用的粉體塗裝組成物添加劑，該組成物不含一級，二級或三級氮原子的化合物，所含此類化合物數量最多只占成份 (c) 的 50% (以莫耳濃度為基準)。

英文發明摘要 (發明之名稱:)

- (b) as a multifunctional nucleophilic chain transfer agent, a primary aliphatic polyol,
- (c) 0.05 to 3% by weight, based on component (a), of a photoinitiator for the cationic polymerisation and, as optional components,
- (d) customary additives for powder coating compositions, which compositions are free from compounds containing a primary, secondary or tertiary nitrogen atom or contain such compounds only in an amount which at most is 50% of the amount of component (c), based on the molar concentration.

公 告 本

修正
補充
年 月 日
86.1.9

申請日期	84.1.17
案 號	84100373
類 別	008L ¹ / ₂ 005 7/2

A4
C4

307791

307791

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	紫外線交聯性固態粉體塗裝組成物
	英 文	SOLID POWDER COATING COMPOSITIONS CROSSLINKABLE WITH UV RAYS
二、發明 人	姓 名	1. 尤根. 芬特 2. 菲利浦 - 古依豪瑪. 高提斯 3. 阿佛列德. 莫克利
	國 籍	1. 德國 2. 法國 3. 瑞士
三、申請人	住、居所	1. 德國 79102 美萊堡, 撒西午斯街 100 號 2. 法國 86200 慕爾豪斯, 史魯貝格街 22 號 3. 瑞士 4058 巴賽爾城, 塞金格街 18 號
	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
三、申請人	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 CH-4057 巴賽爾城, 克律貝 141 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 瓦特. 克雷懷 2. 漢斯 - 培特. 威特林

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種紫外線交聯性固態粉體塗裝組成物，其包括
- (a) 一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯，一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯及液態或結晶性單體之單、雙或多環氧基樹脂的混合物，或一種固態寡聚體、陽離子可聚合聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和環系乙醯基的混合物，該寡聚體、聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯和含有寡聚體聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯的混合物具備高於 35℃ 的玻璃轉移溫度 (T_g)，
- (b) 作為多官能基親核性鏈轉移劑的一級脂肪多元醇，
- (c) 0.05 到 3% 重量 (以成份 (a) 為基準) 的陽離子聚合光起始劑，和選擇性的成份
- (d) 習用的粉體塗裝組成物添加劑，該組成物不含一級，二級或三級氮原子的化合物，所含此類化合物數量最多只占成份 (c) 的 50% (以莫耳濃度為基準)。
2. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中不包括分子內含一級，二級或三級氮原子的化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中成份 (a) 為固態寡聚體之聚環氧丙基醚或聚環氧丙基酯或固態環氧基-酚酚醛或環氧基-甲酚酚醛。
4. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中成份 (a) 為固態寡聚體聚環氧丙基醚。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項的組成物，其中成份(c)為銻鹽。
6. 如申請專利範圍第1項的組成物，其中成份(a)為三芳基銻鹽。
7. 如申請專利範圍第1項的組成物，其中成份(c)為三芳基銻六氟磷酸鹽或三芳基銻六氟鎢酸鹽。
8. 如申請專利範圍第1項的組成物，其中該組成物被靜電噴塗於基質上，所形成的塗裝被加熱熔化，接著以紫外線照射予以交聯，並視情況予以加熱。
9. 如申請專利範圍第8項的組成物，其中加熱係以IR照射進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂