

公告本

發明專利說明書 FP14063A

(2008 年 4 月修正)

※ 申請案號：94113426

※ 申請日期：94 年 4 月 27 日

※ IPC 分類：C09D 167/07 (2006.01)

175/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 18/67 (2006.01)

輻射可硬化型低光澤粉末被覆組成物

63/91 (2006.01)

RADIATION CURABLE LOW GLOSS POWDER COATING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID：

表面處理專業公司

SURFACE SPECIALTIES S.A.

代表人：(中文/英文) (簽章)

艾利斯狄史崔克

DESTRYKER, ELISE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

比利時布魯塞爾 B-1070 艾利狄拉瑞屈喬 60 號

Allee de la Recherche, 60, B-1070 Bruxelles, Belgium

國 籍：(中文/英文)

比利時

Belgium

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.魯克莫恩斯/MOENS, LUC
- 2.內爾諾普斯/KNOOPS, NELE
- 3.丹尼爾梅特恩斯/MAETENS, DANIEL

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.比利時
Belgium

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐盟/EP, 2004年05月07日, 04011009.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.魯克莫恩斯/MOENS, LUC
- 2.內爾諾普斯/KNOOPS, NELE
- 3.丹尼爾梅特恩斯/MAETENS, DANIEL

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.比利時
Belgium

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐盟/EP, 2004年05月07日, 04011009.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於可藉輻射變硬且可作為低光澤油漆或清漆之粉末組成物。

【先前技術】

在室溫為乾燥、細微分割、自由流動、固態材料之粉末塗料近年來因許多原因而已超越液體塗料廣受歡迎。其一為粉末塗料為使用者及環境友善材料，因為其實際上無通常存在於液體塗料中之有害易失有機溶劑載劑。因此，粉末塗料在硬化時若有亦僅對環境釋放極少之揮發性材料。如此排除液體塗料附帶之溶劑排放問題，如空氣污染及塗覆操作工作者之健康危害。

粉末塗料亦清潔且便於使用。由於其為乾燥、固體形式，其係以清潔方式塗布至基材上。不似液體塗料，粉末在灑出之情形易於掃除且不需要特殊之清潔及噴灑容納器具。因此改良作業衛生。黏附至工作者及塗覆設備（其導致增加之機械關機及清潔成本）之髒亂液體不會被用到。

粉末塗料係本質上 100%可再循環。過度噴灑之粉末可完全收回且與粉末進料再組合。如此提供非常高之被覆效率且實質上降低產生之廢料量。在塗布時無法完成液體塗料之再循環，其導致增加之廢料及不當之廢料處置成本。

粉末油漆係如粉末使用靜電或磨擦帶電噴鎗、流體床技術等塗布於基材，而且在將粉末加熱硬化時使之在基材

上流動。

粉末油漆可為熱固性或熱塑性透明或有色油漆塗料，而且一般為工廠用塗料且在加熱下硬化。

儘管有許多優點，現在熱固性粉末塗料通常在至少 150°C 之溫度硬化。低於此推薦溫度則塗料具有不良之外觀及不良之物理與化學性質。此限制之結果，粉末塗料通常無法用於塗覆熱敏性基材，如木頭及塑膠，或含熱敏性組件之組合金屬部份。熱敏性基材或組件均要求低硬化溫度，較佳為低於 140°C ，以避免顯著之退化及/或變形。

近來已提議以可在低溫藉紫外光(UV)或電子束(EB)硬化之粉末作為此問題之解答。

UV 或 EB 粉末仍需要暴露於高於玻璃轉移溫度(T_g)或熔化溫度(T_m)之熱，以使粉末在輻射硬化前在基材上以連續、平滑、熔化膜充分地熔化及流動。然而，由於 UV 或 EB 粉末係調配成在遠低於傳統粉末塗料之溫度熔化及流動，一般為約 $90-140^{\circ}\text{C}$ 之級數，基材上之熱負載顯著地降低。因此，UV 或 EB 粉末僅需要暴露於恰足以使粉末流動成為平滑熔化膜所需之低溫熱量。

UV 粉末之硬化或變硬係藉由使熔化膜暴露於來自 UV 光源（如汞 UV 燈）之光而完成，其快速地將膜硬化。由於交聯反應係以 UV 輻射而非熱啟動，此步驟使此粉末塗料以較傳統熱硬化型粉末更快地且在遠低之溫度硬化。

UV 或 EB 可硬化型粉末之另一個重要優點為將加熱流動步驟自硬化步驟分開。如此造成 UV 或 EB 粉末在流

動時將基材揮發物完全地脫氣，及在引發任何硬化反應之前製造平滑膜。

使用不飽和樹脂，最後組合不飽和寡聚物，作為輻射可硬化型粉末塗料之黏合劑，已成為許多專利及專利申請案之標的。

其通常申請在低於 150℃ 之溫度熔化後，繼而以 UV 或 EB 照射而得到之塗料性能，如儲存安定性、流動性、撓性、硬度、黃化抗性、及溶劑抗性（甲乙酮抗性）。

衍生自含乙烯不飽和基聚酯、聚丙烯酸共聚物、聚酯胺基甲酸酯、或環氧樹脂等之 UV 或 EB 可硬化型粉末被覆組成物已廣泛地描述。

目前，大部份這些輻射可硬化型粉末被覆組成物在熔融及硬化後提供具有高光澤之塗層，事實上其在 60° 角經常等於或甚至大於 90%。

對於意圖用於，例如，家具產業，提供品質良好之消光塗層之輻射可硬化型粉狀油漆及清漆已有增加之需求。

現已提議各種製造在熔化及照射後提供消光塗層之粉狀油漆及清漆之方法。

WO 98/55554 號專利申請包括不飽和聚合物作為黏合劑，消光性或光滑性且可藉放射線或自由基觸媒變硬之粉末油漆組成物，其特徵為該組成物包括藉由將二或更多種各包括「非晶或結晶」外觀及不飽和官能基量不同之不飽和聚合物之粉末油漆以熔化或熱或冷狀態混合，但未緊密地均化而得之物理摻合物。兩種混合物為 1:1 重量比時得

到最大不透明性。

美國專利第 6,348,242 號請求一種製造低光澤 UV 可硬化型粉末塗料（其包括結晶成分或結晶與非晶成分之摻合物）之方法。將粉末一起熱熔融後，在以 UV 輻射硬化前，使塗料中之結晶成分在至少 5 分鐘時在約為結晶成分之熔化溫度再結晶。在美國專利第 6,017,593 號中，半結晶成分之再結晶係藉由在以 UV 光硬化前將熱熔融塗料冷卻而得。

WO 97/27253 號專利申請輻射可硬化型粉末油漆黏合劑組成物，其包括一種具有不飽和基可選擇之交聯劑之聚合物，其特徵為黏合劑組成物之可聚合乙烯不飽和總量之超過 0.5 莫耳 % 之係得自伊康酸酯。

WO 02/100957 號專利係關於一種硬化時製造低光澤塗層之粉末被覆組成物。藉由將橢圓體顆粒加入粉末被覆組成物，可進一步降低光澤性同時改良平滑性。WO 02/100957 號專利之可交聯丙烯酸共聚物特徵為，可交聯基濃度範圍為可交聯丙烯酸共聚物重量之約 0.3% 至約 10%。某些適合之可交聯基包括丙烯酸基、甲基丙烯酸基、順丁烯二酸基、反丁烯二酸基、伊康酸基、及其組合。由實例明顯得知，其在甲乙酮 (MEK) 雙重磨擦測試中未得到良好之化學抗性。在以浸有 MEK 之棉花棒磨擦 50 次後，最佳值為 1 至 5 等級之 4.5。此外，由此申請案進一步重現之比較例明顯得知，WO 02/100957 號專利申請之丙烯酸共聚物在以不飽和聚酯調配但不添加橢圓體顆粒時，其高

不飽和當量無法獲得平滑面漆；甚至觀察到相對 60° 光澤值高達 96% 之塗層。

儘管現有各種獲得消光面漆之方法，經驗已顯示，其中仍有一或多種歸因於調配問題（調色、添加劑之依附性）、處理問題（擠壓器型式、擠壓溫度...之依附性）、塗布問題（硬化時間與溫度之依附性），及特別地關於光澤值之再現性與可靠性之整體被覆性能之缺點。

因此仍有粉狀輻射可硬化型組成物之需求，其較佳為藉由單一擠壓程序製備，而且可製造無先行技藝之缺陷及/或缺點及/或限制之消光塗層。

【發明內容】

現已令人驚奇地發現用於製備低光澤塗層之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其包括 30 至 90 重量%之一或多種不飽和當量超過 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸酯基非晶聚酯樹脂、及 10 至 70 重量%之一或多種不飽和當量小於 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸酯基非晶聚酯樹脂之混合物，作為黏合劑。

在塗布、熔化及藉照射硬化時，這些粉末被覆組成物可得提供範圍為 10 至 80%，較佳為 10 至 80% 之相對 60° 光澤值之可調整且可再現平滑消光面漆。這些塗料在 MEK 雙重磨擦測試中亦證明非常良好之化學抗性。

本說明書中之名詞「低光澤」、「半光澤」、「消光」、與「半消光」意圖為依照 ASTM D523 測量為 10 至 80% 之相對光澤值。

本發明亦關於用於製備組成本發明粉末被覆組成物之黏合劑之樹脂混合物之方法。

依照本發明，組成本發明粉末被覆組成物之黏合劑之樹脂混合物較佳為得自具有（甲基）丙烯酸酯基與環氧官能基之單體，與包括一或多種含羧酸基聚酯及一或多種含羧酸基丙烯酸共聚物之緊密混合物之羧酸基之嵌段反應。依照本發明，具有（甲基）丙烯酸酯基與環氧官能基之單體較佳為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-環氧基環己基甲酯、1,2-乙二醇縮水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、1,3-丙二醇縮水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇醚（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇醚（甲基）丙烯酸酯、1,3-（2-乙基-2-丁基）丙二醇縮水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、丙烯酸縮水甘油醚、及其混合物。

本發明之組成物可得證明傑出平滑性、硬度與溶劑抗性之面漆。

此外已發現，乾燥摻合本發明之輻射可硬化型粉末被覆組成物與一或多種其他包括一或多種不飽和樹脂之粉末被覆組成物，則可進一步修改及調整 60° 相對光澤值。

本發明較佳地提供一種用於製備粉末組合物之黏合劑之方法，其中將具有（甲基）丙烯酸酯基與環氧官能基之單體，較佳為（甲基）丙烯酸縮水甘油酯，反應包括以下之樹脂混合物之羧酸基：

- a) 30 至 90 重量 % 之一或多種含羧基非晶聚酯樹脂；
- b) 10 至 70 重量 % 之一或多種含羧基丙烯酸共聚物。

亦可使用此技藝已知之其他合成方法。例如，可使用含羧基聚酯及丙烯酸共聚物單獨或分別地與羥基（甲基）丙烯酸酯之直接酯化，或含羥基聚酯及丙烯酸共聚物單獨或分別地與（甲基）丙烯酸之直接酯化。

該組成物可用於製備提供具有可由 10 調整至 80% 之降低光澤（如依照 ASTM D523 標準以 60° 幾何測量）之品質優良塗層之粉末油漆及清漆。

本發明之酸官能化非晶聚酯可得自過量之一或多種多元酸與一或多種多元醇之直接酯化，或得自羥基官能化聚酯之多元酸之羧化及鏈延長。

聚酯較佳為以下之反應產物

1. 酸組分，其含 50 至 100 莫耳 % 之對酞酸及 / 或異酞酸、及 0 至 50 莫耳 % 之至少一種其他飽和或不飽和脂族、環脂族或芳族二或多羧酸，如酞酸、1,4-環己二羧酸、1,3-環己二羧酸、1,2-環己二羧酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二碳二酸、伊康酸、檸康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸等，或對應之酐，及

2. 醇組分，其含 20 至 100 莫耳 % 之新戊二醇、及 0 至 80 莫耳 % 之至少一種其他脂族或環脂族多元醇，如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、氫化聯酚 A、新戊二醇之羥基三甲基乙酸酯、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、異戊四醇等。

較佳為，使用 50 至 100 莫耳 % 之對酞酸作為酸組分。

羧基官能化非晶聚酯較佳地進一步特徵為範圍為 10 至 90 毫克 KOH/克，而且更佳為 20 至 70 毫克 KOH/克之酸數，及 1200 至 15000，而且更佳為 1500 至 8500 之數量平均分子量，如凝膠穿透層析術 (GPC) 所測量。其依照 ASTM D4287-88 在 200°C 之 Brookfield 圓錐/板黏度較佳為 10 至 50000 mPa.s，及其玻璃轉移溫度為 35 至 85°C，如依照 ASTM D3418-82 以差式掃描熱度計 (DSC) 所測量。

對於含羧基非晶聚酯之製備，通常使用裝有攪拌器、惰氣（氮）入口、連接水冷式冷凝器之蒸餾管、及連接溫度調節器之溫度計之習用反應器。

用於製備這些聚酯之酯化條件為習用的，即，可使用比例為反應物之 0 至 1 重量 % 之衍生自錫（如氧化二丁錫、二月桂酸二丁錫、或三辛酸正二丁錫）或衍生自鈦（如鈦酸四丁酯）之一般酯化觸媒，而且視情況地加入比例為反應物之 0 至 1 重量 % 之抗氧化劑，如酚化合物 Irganox

丙烯腈、乙酸乙烯酯、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、C4-20 烯烴、與 α -烯烴。其可單獨或以二更多種之組合使用。

本發明之含羧酸基丙烯酸共聚物較佳為具有 75 至 300 毫克 KOH/克，而且更佳為 75 至 200 毫克 KOH/克之酸數，數量平均分子量為 1000 至 60000，而且更佳為 2000 至 15000，在 200°C 為 10 至 50000 mPa.s 之 Brookfield 圓錐/板黏度，及以差式掃描熱度計測量為 45 至 120°C 之玻璃轉移溫度。這些參數係依照含羧酸基非晶聚酯參數之相同標準測定。

依照本發明，含羧酸基之丙烯酸共聚物可由高玻璃轉移、低數量平均分子量，及低玻璃轉移、高數量平均分子量丙烯酸共聚物組成。

含羧酸基之丙烯酸共聚物通常藉習用聚合技術製備，不論是團塊、在乳液中、或在有機溶劑之溶液中。溶劑本性極不重要，只要其為惰性且易溶解單體與合成之共聚物。適當之溶劑包括甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯等。單體係在單體之 0.1 至 4.0 重量%之量之自由基聚合引發劑（過氧化苯甲醯基、過氧化二丁基、偶氮貳異丁腈等）存在下共聚合。

為了達成分子量及其分布之良好控制，在反應期間亦可加入鏈轉移劑，較佳為硫醇型，如正十二碳硫醇、第三-十二碳硫醇、異辛硫醇，或鹵烴型，如四溴化碳、三溴

氯甲烷等。鏈轉移劑通常以用於共聚合之單體之至多為 10 重量 % 之量使用。

通常使用裝有攪拌器、冷凝器、惰氣（氮）入口與出口、及計量泵進料系統之圓柱形雙壁式反應器製備含羧酸基丙烯酸酯。聚合係在習用條件下進行。因此，在溶液中進行聚合時，首先將有機溶劑引入反應器中且在惰氣（氮、二氧化碳等）下加熱至回流溫度，然後在需要時，將所需單體、自由基聚合引發劑與鏈轉移劑之均勻混合物經數小時逐漸加入溶劑。然後將反應混合物維持在指定溫度數小時，同時攪拌。然後將溶劑在真空下自得到之共聚物去除。

一或多種含（甲基）丙烯酸基之非晶聚酯與一或多種含（甲基）丙烯醯基之丙烯酸共聚物之混合物較佳為按以下方式製備：

在多縮合完成時，使在上述反應器中實得之熔化狀態之含羧基官能基非晶聚酯冷卻至 100 至 180°C 間之溫度。繼而將界定量之含羧酸基丙烯酸共聚物，及可選擇之自由基聚合抑制劑（如苯并噁吡啉或氫醌型抑制劑），以相對聚酯與丙烯酸共聚物之重量為 0.01 至 1% 之比例加入。

然後對其加入實質上等量之具（甲基）丙烯醯基之含環氧基單體，較佳為縮水甘油甲基丙烯酸酯。視情況地可使用酸/環氧基反應用觸媒。此觸媒之實例包括胺（例如，2-苯基咪唑啉）、膦（例如，三苯膦）、銨鹽（例如，溴化四甲銨或氯化四丙銨）、磷鹽（例如，溴化乙基三苯磷

或氯化四丙鎂)。這些觸媒較佳為以相對聚酯重量為 0.05 至 1%之量使用。

反應混合物較佳為在約 100 至 160°C之溫度 1 至 8 小時之時間而產生。

反應進度可藉由測定所得樹脂混合物之性質而監測，例如，羥數、酸數、不飽和程度及/或含自由縮水甘油基不飽和單體之含量。

依照本發明之進一步具體實施例，輻射可硬化型粉末組成物另外可包括乙烯不飽和寡聚物及/或一或多種含（甲基）丙烯酸鹽基半結晶聚酯。

至於這些乙烯不飽和寡聚物之實例，可提及異三聚氰酸參（2-羥乙酯）之三丙烯酸酯與三甲基丙烯酸酯、藉環氧化合物（例如，聯酚 A 之二縮水甘油醚）與丙烯酸或甲基丙烯酸之反應形成之環氧基丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯、藉有機二-或多異氰酸酯與丙烯酸羥烷酯或甲基丙烯酸羥烷酯及視情況單及/或多羥化醇之反應形成之胺基甲酸酯丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯（例如，（甲基）丙烯酸羥乙酯與甲苯二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯之反應產物）、丙烯酸丙烯酸酯或甲基丙烯酸（例如，藉丙烯酸單體之共聚合而得之（甲基）丙烯酸與含縮水甘油基寡聚物之反應產物，如甲基丙烯酸正丁酯與甲基丙烯酸甲酯）、選自磷酸及亞磷酸、磷酸、與磷酸之有機衍生物之含磷化合物，該有機衍生物具有至少一種特徵為存在至少一個烯烴不飽和單位之有機部份，例如，2-（甲基）丙烯酸鹽氧基乙基磷

酸酯、貳（2-（甲基）丙烯酸鹽氧基乙基）磷酸酯等。

可加入本發明輻射可硬化型粉末組成物之半結晶聚酯通常得自二異氰酸酯與含（甲基）丙烯酸羥烷酯及羥基半結晶聚酯之反應，或得自（甲基）丙烯酸縮水甘油酯或（甲基）丙烯酸甲基縮水甘油酯與含羧基之半結晶聚酯之反應，如上述非晶不飽和聚酯之產物。

含半結晶羥基或羧基聚酯較佳為酸組分（其含 75 至 100 莫耳 % 之對酞酸、1,4-環己二羧酸或具有 4 至 14 個碳原子之飽和直鏈脂族二羧酸，及 0 至 25 莫耳 % 之至少一種其他飽和或不飽和脂族、環脂族或芳族二或多羧酸）與二醇組分（其含 75 至 100 莫耳 % 之 1,4-環己二甲醇、1,4-環己二醇或具有 2 至 12 個碳原子之飽和直鏈脂族二醇，及 0 至 25 莫耳 % 之至少一種其他脂族或環脂族二或多元醇）之反應產物。

視情況地併入依照本發明之組成物中之含（甲基）丙烯酸鹽基半結晶聚酯較佳為具有至少 700 克/雙鍵之不飽和當量，而且進一步較佳地特徵為 1000 至 21000，更佳為 1300 至 9000 之數量平均分子量，約 60 至 150℃ 之熔點，如依照 ASTM D3418-82 以差式掃描熱度計 (DSC) 所測量，低於 50℃ 之玻璃轉移溫度，及在 175℃ 為小於 10000 mPa.s 之 Brookfield 圓錐/板黏度。熔點以外之其他參數係依照如含羧酸基非晶聚酯之參數之相同標準測定

因為這些乙烯不飽和寡聚物及半結晶聚酯含可聚合雙鍵，其亦參與輻射硬化，結果可提供具有進一步增加之改

良流動性與表面硬度之塗層。視預定之應用而定，依照本發明之組成物含每 100 份依照本發明之黏合劑（其包括含（甲基）丙烯酸酯基聚酯與丙烯酸共聚物之混合物）為 0 至 60，較佳為 0 至 30，更佳為 0 至 10 重量份之乙烯不飽和單體及 / 或 0 至 60，較佳為 0 至 30，更佳為 0 至 20 重量份之至少一種半結晶聚酯。

非晶聚酯與含（甲基）丙烯酸酯基之丙烯酸共聚物混合物，視情況地及乙烯不飽和寡聚物及 / 或含（甲基）丙烯酸酯基半結晶聚酯，其均敘述於上，意圖在消光或半光澤塗層用粉末組成物 (A) 之製備中作為黏合劑。

本發明之粉末組成物 (A) 可直接或乾燥摻合一或多種包括一或多種選自以下不飽和樹脂之其他粉末 (B) 而使用：

- 含（甲基）丙烯酸酯基聚酯，其可得自二異氰酸酯與（甲基）丙烯酸羥烷酯及含羥基聚酯之反應，或得自縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯與含羧基聚酯之反應。此聚酯異於組成物 (A) 之含（甲基）丙烯酸酯基聚酯。
- 含（甲基）丙烯酸酯基丙烯酸共聚物，其係得自環氧基官能基單體（例如，縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯）、酸官能基單體（例如，（甲基）丙烯酸）、羥基官能基單體（例如，（甲基）丙烯酸羥乙酯）、或異氰酸官能基單體（例如，TMI（苯，1-（1-異氰酸基-1-甲基乙基）-4-（1-甲基乙烯基）

) 或 MOI (2-異氰酸基乙酯甲基丙烯酸酯)), 各與含羧酸基、縮水甘油基、異氰酸基、或羥基之丙烯酸共聚物之反應。此含(甲基)丙烯鹽基之丙烯酸共聚物異於組成物(A)之丙烯酸共聚物。

- 含(甲基)丙烯鹽基之(氫化)聚苯氧樹脂, 其係由(氫化)聚苯氧樹脂之縮水甘油基與以下之反應製備:

- (甲基)丙烯酸

- (甲基)丙烯酸羥烷酯(如(甲基)丙烯酸羥乙酯)與酐(如酞酸酐或琥珀酸酐)之反應產物

- 含(甲基)丙烯鹽基聚酯鹽胺, 其係由縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯與羧基封端聚酯鹽胺之反應製備, 該聚酯鹽胺係由羧基封端聚酯與二胺之反應製備

- 含(甲基)丙烯鹽基之聚胺基甲酸酯, 其係由(甲基)丙烯酸羥烷酯及多元醇與聚異氰酸酯之反應製備

- 含(甲基)丙烯鹽基寡聚物

依照本發明之粉末被覆組成物(B)較佳為包括含(甲基)丙烯鹽基之聚酯, 其視情況地組合含(甲基)丙烯鹽基之(氫化)聚苯氧樹脂。

依照本發明之粉末被覆組成物較佳為包括 20 至 100 重量%之粉末組成物(A)及 0 至 80 重量%之粉末組成物(B)

，更佳為 50 至 100 重量 % 之粉末組成物 (A) 及 0 至 50 重量 % 之粉末組成物 (B)。

依照本發明之粉末組成物意圖藉 UV 輻射或藉加速電子束硬化，該組成物可特別地作為清漆與油漆，其證明為 10 至 80 % 之 60° 相對光澤值。

對於以加速電子束將依照本發明之粉末組成物輻射硬化，因此型輻射本身提供足以極快速地硬化之大量自由基產生，而不必使用光引發劑。相反地，在關於以波長為 200 至 600 奈米之間之輻射（UV 輻射）將依照本發明之粉末組成物光硬化時，存在至少一種光引發劑為重要的。

依照本發明可使用之光引發劑係選自常用於此目的者。

可使用之適當光引發劑為芳族羰基化合物，如二苯基酮與其烷化或鹵化衍生物、蒽醌與其衍生物、硫吡酮與其衍生物、安息香醚、芳族或非芳族 α -二酮、二苯乙二酮二烷基縮醛、苯乙酮衍生物、及氧化磷。

適當之光引發劑為，例如，2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-、3-或 4-溴苯乙酮、2,3-戊二酮、羥基環己基苯基酮、苯甲醛、安息香、二苯基酮、9,10-二溴蒽、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、4,4'-二氯二苯基酮、吡酮、硫吡酮、二苯乙二酮二甲基縮醛、氧化二苯基（2,4,6-三甲基苄基）磷等。使用光活化劑為視情況有利的，如三丁胺、2-（2-胺基乙胺基）乙醇、環己胺、二苯胺、三苄胺、或胺基丙烯酸酯，例如，二級胺（如二甲胺、二乙胺、二乙醇胺等

）與多元醇聚丙烯酸酯（如三羥甲基丙烷或 1,6-己二醇之二丙烯酸酯等）之加成產物。

依照本發明之粉末組成物，於每 100 重量份之依照本發明黏合劑，通常含 0 至 15 份，而且較佳為 0.5 至 8 份之光引發劑及可選擇之光活化劑。

依照本發明之輻射可硬化型粉末組成物亦可含各種習用上用於製造粉末油漆與清漆之另外之物質。

可選擇被加入如本發明之輻射可硬化型粉末組成物之另外物質特別地為吸收 UV 輻射之化合物，如 Tinuvin 900 (Ciba)，基於立體位阻胺之光安定劑（例如，得自 Ciba 之 Tinuvin 144），流體性調節劑，如 Resiflow PV5 (Worlee)、Modaflow (Monsanto)、Acronal 4F (BASF)、或 Crylcoat 109 (UCB)，脫氣劑，如安息香等。

對依照本發明之輻射可硬化型粉末組成物可進一步加入各種塗料性質修改物質，如經聚四氟乙烯修改聚乙烯蠟（例如，得自 Lubrizol 之 Lanco Wax TF1830）、聚乙烯蠟（例如，得自 BYK Chemie 之 Ceraflour 961）、聚丙烯蠟（例如，得自 Lubrizol 之 Lanco Wax PP1362）、聚醯胺蠟（例如，得自 ELF Atochem 之 Orgasol 3202 D NAT 1）、有機聚矽氧（例如，得自 Protex 之 Modarez S304P）等，或其摻合物。這些修改物質係視情況地以對 100 份依照本發明之黏合劑為 0 至 10 份加入。

各種顏料及無機填料亦可加入依照本發明之輻射可硬化型粉末組成物。至於顏料及顏料及之實例，可提及金屬

氧化物（如二氧化鈦、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（例如，矽酸鋁）、碳黑、滑石、高嶺土、鋇氧、鐵藍、鉛藍、有機紅、有機茶色等。

這些另外之物質可以一般量使用，應了解，如果依照本發明之輻射可硬化型粉末組成物係作為清漆，則省略添加具有不透明性質之另外物質。

對於輻射可硬化型粉末組成物(A)之製備，通常將含（甲基）丙烯酸酯基之非晶聚酯及丙烯酸共聚物混合物、乙烯不飽和寡聚物及/或含（甲基）丙烯酸酯基半結晶聚酯、（如果以下存在）光引發劑、各種習用上用於製造粉末油漆與清漆之另外物質、視情況地及塗料性質修改物質乾燥混合，例如，在搖動混合器中。然後將乾燥混合物在擠壓器（例如，Buss Ko-Kneter 單螺絲擠壓器，或 Werner-Pfleiderer、APV-Baker 或 Prism 型雙螺絲擠壓器）中在範圍為 60 至 150℃之溫度均化。然後使擠壓物冷卻，研磨及篩選以得到其中粒度為 10 至 150 微米之粉末。在意圖為不同粉末之乾燥摻合物時，以類似之方式製備另一種粉末被覆組成物(B)。然後可使用高性能混合器（類似用於粉末預混物製備之設備）將如此得到之不同之粉末乾燥混合。

除了以上之方法，亦可將本發明黏合劑系統之不同飽和組分、可選擇之光引發劑、及各種另外物質，溶於如二氯甲烷之溶劑中研磨，而得到含約 30 重量%之固體物質

之均勻懸浮液，繼而依照此技藝已知之方法將溶劑蒸發，例如，藉由在約 50℃ 之溫度噴灑乾燥。

如此得到之粉末油漆及清漆完全適合應用於藉習用技術（即，藉流體化床之已知沈積技術或藉磨擦或靜電噴鎗）塗覆之物品。

在塗布於相關物品後，爲了得到粉末顆粒在該物品表面上熔化及散佈成爲平滑、均勻及連續塗層之目的，在強力循環烤箱中或藉紅外線燈將沈積之塗料在 80 至 150℃ 之溫度加熱約 0.5 至 10 分鐘之時間。然後藉輻射，例如，來自中壓汞蒸氣 UV 發射器或最新技藝之任何其他已知來源，在約 5 至 20 公分之距離發射之至少 80 至 250 瓦/線性公分之 UV 光，將熔化塗料硬化 1 至 60 秒之時間。較佳爲，在熔化後不延遲即將熔化塗料硬化。熔化塗料亦可藉至少 150 keV 之加速電子束硬化，所使用裝置之功率爲欲聚合硬化之組成物層厚度之直接函數。

依照本發明之輻射可硬化型粉末組成物可塗布於大部份基材，例如，紙、紙板、木頭、纖維板、織物、本性不同之金屬、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（ABS）之共聚物）、或乙酸丁酸纖維素等。

【實施方式】

以下之實例描述本發明而非限制之。除非另有指示，實例中提及之份爲重量份。

實例 1. 非晶羧基官能化聚酯之製備

步驟 1

將 377.630 份之新戊二醇、32.893 份之乙二醇與 1.499 份之三辛酸正丁錫觸媒置於裝有攪拌器、氮入口、及連接溫度調節器之熱偶之習用四頸圓底燒瓶中。

將燒瓶內容物在氮氣下攪拌加熱至約 140℃之溫度。此時將 550.335 份之對酞酸與 67.370 份之異酞酸攪拌加入，及將混合物逐漸加熱至 230℃之溫度。蒸餾係自約 190℃開始。在蒸餾理論水量之約 95%且得到透明預聚物後，將混合物冷卻至 200℃。

如此得到之羥基官能化預聚物特徵為：

AN= 8 毫克 KOH/克

OHN= 63 毫克 KOH/克

步驟 2

對在 200℃靜置之第一步驟預聚物加入 79.252 份之異酞酸與 32.294 份之己二酸。此時將混合物逐漸加熱至 225℃。在 225℃二小時期間後且在反應混合物為透明時，加入 0.508 份之亞磷酸三丁酯且逐漸施加 50 毫米 Hg 之真空。

在 225℃及 50 毫米 Hg 經 3 小時後，得到以下特徵：

AN= 32 毫克 KOH/克

OHN= 2 毫克 KOH/克

Brookfield^{200℃}= 3500 mPa.s

實例 2. 非晶羧基官能化聚酯之製備

步驟 1

在 1.789 份之三辛酸正丁錫觸媒存在下，使 420.140 份之新戊二醇與 522.498 份之對酞酸及 81.545 份之異酞酸反應，如實例 1。

如此得到之羥基官能化預聚物特徵為：

AN= 4 毫克 KOH/克

OHN= 54 毫克 KOH/克

步驟 2

加入 110.073 份之異酞酸與 0.448 份之亞磷酸三丁酯，且如實例 1 持續進行反應直到得到以下之特徵：

AN= 33 毫克 KOH/克

OHN= 3 毫克 KOH/克

Brookfield^{200℃}= 4400 mPa.s

實例 3. 非晶羧基官能化聚酯之製備

在 2.490 份之三辛酸正丁錫與 0.996 份之磷酸三丁酯存在下，使 420.009 份之新戊二醇與 721.587 份之異酞酸反應，如實例 1。使反應首先在大氣壓力下然後在 50 毫米 Hg 之真空下持續，直到得到以下特徵：

AN= 36 毫克 KOH/克

OHN= 2 毫克 KOH/克

Brookfield^{200℃}= 2000 mPa.s

實例 4. 含甲基丙烯醯基非晶聚酯之製備

步驟 1

在 2.072 份之三辛酸正丁錫觸媒存在下，使 374.023

份之新戊二醇及 10.642 份之三羥甲基丙烷與 567.278 份之對酞酸反應，如實例 1，直到得到具有以下特徵之羥基官能化預聚物：

$$\begin{aligned} \text{AN} &= & 5 \text{ 毫克 KOH/克} \\ \text{OHN} &= & 45 \text{ 毫克 KOH/克} \end{aligned}$$

步驟 2

加入 96.495 份之異酞酸與 32.294 份之己二酸與 0.458 份之亞磷酸三丁酯。如實例 1 持續進行反應直到得到具有以下特徵之羧基官能化聚酯：

$$\begin{aligned} \text{AN} &= & 33 \text{ 毫克 KOH/克} \\ \text{OHN} &= & 1 \text{ 毫克 KOH/克} \\ \text{Brookfield}^{200^\circ\text{C}} &= & 6700 \text{ mPa.s} \end{aligned}$$

步驟 3

將羧基官能化聚酯冷卻至 150°C，而且加入 0.464 份之二第三丁基氫醌與 4.584 份之溴化乙基三苯鎂。繼而將 77.240 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯在氧下緩慢地攪拌加入（30 分鐘）。加入結束 1 小時後，得到具有以下特徵之甲基丙烯酸鹽基不飽合聚酯：

$$\begin{aligned} \text{AN} &= & 3 \text{ 毫克 KOH/克} \\ \text{Brookfield}^{200^\circ\text{C}} &= & 4700 \text{ mPa.s} \\ \text{U.E.W.} &= & 1840 \text{ 克/雙鍵} \end{aligned}$$

實例 5. 含甲基丙烯酸鹽基半結晶聚酯之製備

步驟 1

在如實例 1 之反應器中，在 2.30 份之三辛酸正丁錫

存在下，將 205.40 份之乙二醇與 827.90 份之十二碳二酸在 220℃之溫度反應。在蒸餾出約 95%之理論水量且得到透明預聚物後，加入 0.90 份之亞磷酸三丁酯且逐漸施加 50 毫米 Hg 之真空。

在 220℃及 50 毫米 Hg 經 3 小時後，得到以下特徵：

AN= 36 毫克 KOH/克

OHN= 2 毫克 KOH/克

步驟 2

將羧基官能化聚酯冷卻至 150℃且加入 0.09 份之二第三丁基氫醌與 0.46 份之溴化乙基三苯磷。繼而將 7.73 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯在氧下緩慢地攪拌加入（30 分鐘）。加入結束 1 小時後，得到具有以下特徵之結晶甲基丙烯酸酯基不飽合聚酯：

AN= 1.1 毫克 KOH/克

Brookfield^{200℃}= 220 mPa.s

Tm= 80-85℃

U.E.W.= 1700 克/雙鍵

實例 6 至 12. 羧基官能化丙烯酸共聚物之製備

將 (X)份（如表 1 所示）之量之正丁醇置於裝有攪拌器、兩個加成漏斗、及連接溫度調節器之熱偶之習用四頸玻璃反應器中，而且在溫和氮溢流條件下加熱至 118℃。繼而將過氧基苯甲酸第三丁酯與 (Y)份（如表 1 所示）之正丁醇之混合物經 215 分鐘期間加入反應器。在開始加入丙烯酸混合物後 5 分鐘，將丙烯酸異苧酯、苯乙烯與正十

二 碳 硫 醇 經 180 分 鐘 期 間 加 入 。 這 些 產 物 之 使 用 量 示 於 表 1 。 在 加 入 均 結 束 後 ， 將 混 合 物 在 118℃ 攪 拌 又 100 分 鐘 期 間 。

在 合 成 結 束 後 ， 將 反 應 混 合 物 加 熱 至 175℃ 以 汽 提 。 對 其 在 30 分 鐘 內 施 加 600 毫 巴 之 低 壓 。 然 後 將 壓 力 降 至 50 毫 巴 又 90 分 鐘 ， 同 時 將 溫 度 保 持 在 175℃ 。

表 1

組成物	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12
丙烯酸	76.14	77.07	77.07	115.61	38.54	37.69	46.12
丙烯酸異苄酯	220.72	410.73	223.41	202.45	244.38	187.32	254.37
苯乙烯	185.06		187.32	169.74	204.89	262.79	187.32
正十二碳硫醇	21.69	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76
正丁醇(X)	385.54	390.24	390.24	390.24	390.24	390.24	390.24
過氧基苯甲酸第三丁酯	14.46	14.63	14.63	14.63	14.63	14.63	14.63
正丁醇(Y)	96.39	97.56	97.56	97.56	97.56	97.56	97.56

特徵

Mn	2050	2125	4015	6225	5360	4360	4390
Mw	4715	4565	9185	12925	12880	10025	11870
Mw/Mn	2.3	2.15	2.3	2.1	2.4	2.3	2.7
Tg TMA 開始(°C)	100	90	104	109	102	101	104
Brookfield 黏度 mPa.s	4300	3000	9300	27000	8300	6900	9700

(5 號圓錐 200°C/200

RPM)

樹脂中之殘餘正丁醇	0.02	<0.05	0.10	0.21	0.07	0.25	<0.05
-----------	------	-------	------	------	------	------	-------

(重量%)

酸數 (毫克 KOH/克)	101.5	105.23	104.40	149.75	53.30	51.60	64.20
---------------	-------	--------	--------	--------	-------	-------	-------

比較例 13. 含甲基丙烯酸鹽基之丙烯酸共聚物之製備

將 175.03 份之量之乙酸丁酯置於裝有攪拌器、兩個加料漏斗、及連接溫度調節器之熱偶之習用四頸玻璃反應器中，而且加熱至 120°C。繼而將 325.55 份之甲基丙烯酸

縮水甘油酯、87.01 份之苯乙烯與 186.78 份之甲基丙烯酸甲酯之混合物經 390 分鐘期間加入。同時將 53.76 份之過氧基苯甲酸第三丁酯與 62.51 份之乙酸丁酯加入反應器。

在 120℃經 390 分鐘後，加入包括 8.5 份之過氧基苯甲酸第三丁酯與 8.5 份之乙酸丁酯之第二混合物，而且將反應器保持在 120℃又 4 小時之反應期間。

在此反應期間後，加入 52.51 份之乙酸丁酯、25.75 份之丙烯酸與 1.60 份之 4-甲氧基酚之溶液，而且將反應器保持在 120℃又 4 小時。在此期間後，反應溶液特徵為 0.65 毫克 KOH/克之酸數。施加真空以蒸發使用之溶劑。得到具有以下特徵之丙烯酸共聚物：

AN=	0.9 毫克 KOH/克
Brookfield ²⁰⁰ °C=	9600 mPa.s
殘餘溶劑=	0.2 重量 %
Tg=	50℃
U.E.W.=	1927 克/雙鍵
Mn=	3770
Mw=	8180

實例 14. 含甲基丙烯醯基丙烯酸共聚物之製備

將 360.89 份之量之乙酸丁酯置於裝有攪拌器、兩個加成漏斗、及連接溫度調節器之熱偶之習用四頸玻璃反應器中，而且加熱至 92℃。繼而將 90.22 份之乙酸丁酯與 5.70 份之 2,2'-偶氮貳（2-甲基丁腈）之混合物經 215 分鐘期間加入。此加入開始後 5 分鐘，將 128.25 份之甲基丙烯

酸縮水甘油酯、322.79 份之苯乙烯與 22.55 份之十二碳硫醇之第二加成混合物經 180 分鐘期間加入反應器。

在加入結束時，反應持續 100 分鐘。繼而施加真空以蒸發使用之溶劑。得到具有以下特徵之丙烯酸共聚物：

T _g =	76 °C
E.E.W. (環氧基當量量) =	530 克/當量
M _n =	2685
M _w =	5650

然後將如此得到之丙烯酸共聚物加熱至 125 °C 之溫度。設定通過反應容器之氣流。

將 2.25 份之 Norsocryl 200 加入反應器，及在 15 分鐘後加入 2.25 份之乙酸第三丁鎂。繼而將 65.01 份之丙烯酸經 30 分鐘期間加入。

在 200 分鐘之反應期間後，得到具有以下特徵之丙烯酸共聚物：

AN=	4.5 毫克 KOH/克
Brookfield ^{200 °C} =	35000 mPa.s
殘餘溶劑 =	0.2 重量 %
T _g =	70 °C
U.E.W.=	670 克/雙鍵
M _n =	3145
M _w =	9660

實例 15 至 26 及比較例 27 至 29. 含甲基丙烯醯基非晶聚酯及丙烯酸共聚物，而且在實例 24 至 26 中與含甲基丙烯

鹽基結晶聚酯之摻合物之製備

將(Z)份(如表3第3欄所示)之羧酸官能化丙烯酸共聚物加入在氮氣氛下在160°C靜置之"W"份(如表3第2欄所示)之羧基官能化聚酯。一旦將混合物均化,則以氧取代氮氣氛,而且加入0.1重量%之甲基乙基氫醌、0.05重量%之亞磷酸三丁酯、與0.25重量%之溴化乙基三苯鎂,其均以相對"W"+"Z"之量表示。繼而將"V"份(如表3第4欄所示)之甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)在約1小時內加入混合物,同時以氧通過而攪拌且將反應介質飽和。加入結束後1小時,得到依照本發明之不飽和樹脂混合物,其證明為少於5毫克KOH/克之殘餘酸數。至於實例24至26,對如此得到之樹脂混合物進一步加入"U"份(如表3第5欄所示)之實例5之含甲基丙烯酸鹽基半結晶聚酯,同時在氧下在160°C之溫度攪拌約半小時。將如此得到之實例15至29之樹脂混合物進一步作為粉末組成物之黏合劑。

表 3

實例	羧化聚酯 ("W"份)	羧化丙烯酸共聚物 ("Z"份)	GMA ("V"份)	甲基丙烯酸酯基半結晶聚酯 ("U"份)
15	實例 1: 419.2	實例 7: 419.2	161.6	
16	實例 2: 672.7	實例 8: 224.3	103.0	
17	實例 3: 666.9	實例 8: 222.4	110.7	
18	實例 1: 821.9	實例 8: 91.2	86.9	
19	實例 1: 769.0	實例 8: 135.7	95.3	
20	實例 1: 718.8	實例 8: 179.9	101.5	
21	實例 1: 669.4	實例 8: 223.1	107.5	
22	實例 1: 653.6	實例 9: 217.9	128.5	
23	實例 1: 421.1	實例 6: 421.1	157.8	
24	實例 1: 657.5	實例 8: 73.0	69.5	實例 5: 200.0
25	實例 1: 615.2	實例 8: 108.6	76.2	實例 5: 200.0
26	實例 3: 533.5	實例 8: 177.9	88.6	實例 5: 200.0
27	實例 1: 688.2	實例 10: 229.4	82.4	
28	實例 1: 688.2	實例 11: 229.4	82.4	
29	實例 1: 683.2	實例 12: 227.8	89.0	

衍生自實例 1 至 3 及實例 6 至 12 與依照以下實例 15 至 29 而得之含甲基丙烯酸酯基樹脂之不飽和當量示於表 2，其係以克/雙鍵表示。

表 2

實例 1	1890 克/db
實例 2	1840 克/db
實例 3	1700 克/db
實例 4	1840 克/db
實例 5	1700 克/db
實例 6	695 克/db
實例 7	675 克/db
實例 8	675 克/db
實例 9	520 克/db
實例 10	1200 克/db
實例 11	1230 克/db
實例 12	1020 克/db

實例 30 至 41 與 46 及比較例 42 至 45. 輻射可硬化型粉末被覆組成物之製備

由實例 15 至 29 之非晶聚酯與含 (甲基) 丙烯醯基丙烯酸共聚物之摻合物 (黏合劑)，視情況地組合含 (甲基) 丙烯醯基半結晶聚酯而製備一系列之白色粉末，其可用於藉靜電噴鎗之助噴灑而製造塗層，這些粉末之調配物如下：

黏合劑	750.0 份
二氧化鈦 ¹	250.0 份
•-羥基酮 ²	12.5 份
氧化貳鹽基磷 ³	12.5 份
流體性調節劑 ⁴	10.0 份

這些粉末組成物係藉由將含（甲基）丙烯酸鹽基之樹脂混合物、光引發劑與含（甲基）丙烯酸鹽基半結晶聚酯、（如果存在）各種習用上用於製造粉末油漆與清漆之另外物質乾燥混合而製備。將得到之混合物在 Prism 16 毫米 (L/D = 15/1) 雙螺絲擠壓器（得自 Prism 公司）中在約 70 至 140 °C 之溫度均化，而且將擠壓物在 Alpine 100UPZ（得自 Alpine 公司）研磨機中研磨。爲了完成，將粉末篩選以得到 10 至 110 微米間之粒度。

將如此調配之粉末以電壓爲 60 kV 之靜電噴鎗塗布於冷軋鋼板（0.6 毫米）上成爲 40 至 100 微米之膜厚度。

然後使沈積之塗層在 140°C 之中波長紅外線 / 對流烤箱 (Triab) 中熔化約 3 分鐘之時間，然後接受 160 瓦 / 公分摻錄及 / 或 160 瓦 / 公分中壓汞蒸氣 UV 燈泡 (Fusion UV Systems Ltd.) 發射之總 UV 劑量爲 4000 毫焦 / 平方公分之紫外光照射。

使如此得到之硬化塗層接受習用測試。得到之結果報

¹ Kronos 2310 (Kronos)

² Irgacure 2959 (Ciba)

³ Irgacure 819 (Ciba)

⁴ Resiflow PV5 (Worlee Chemie)

告於表 4，其中：

第 1 欄：調配物之實例號碼

第 2 欄：所使用黏合劑之實例號碼

第 3 欄：表示依照 ASTM D523 測量之 60° 光澤

第 4 欄：表示以浸有 MEK 之棉墊磨擦移動兩次（來回）而不有害地影響硬化膜之表面外觀之次數。施加之壓力如同以鉛筆橡皮擦擦拭鉛筆筆跡時。

第 5 欄：表示依照 Wolff-Wilborn 刮痕裝具測試儀之鉛筆硬度。

表 4

粉末之實例號碼	黏合劑摻合物之實例號碼	光澤 60°	MEK 雙重磨擦	鉛筆硬度
30	15	27	> 100	H-2H
31	16	22	> 100	H-2H
32	17	13	> 100	H-2H
33	18	79	> 100	H-2H
34	19	72	> 100	H-2H
35	20	64	> 100	H-2H
36	21	28	> 100	H-2H
37	22	32	> 100	H-2H
38	23	24	> 100	H-2H
39	24	58	> 100	H-2H
40	25	41	> 100	H-2H
41	26	17	> 100	H-2H
42	27	91	100	H-2H
43	28	100	100	H-2H
44	29	98	100	H-2H
45	*	96	40	H-2H
46	*	51	100	H-2H

*比較性粉末號碼 45 具有 700.0 份之實例 4 之聚酯與 300.0 份之實例 13 之丙烯酸共聚物之摻合物作為黏合劑。粉末號碼 46 具有 750.0 份之實例 4 之聚酯與 250.0 份之實例 14 之丙烯酸共聚物之摻合物作為黏合劑。

對於所有依照本發明（實例 30 至實例 41 與實例 46）之粉末，在塗布及硬化時感受到呈現卓越平滑性之塗層。

此外，對所有塗層觀察到超過 100 次雙重磨擦之 MEK 抗性，其顯示遠比依照先行技藝得到之塗層為佳之化學抗性。鉛筆硬度亦評估為約 H/2H。

如由表 4 明顯可知，依照本發明之粉末組成物均證明具有範圍為 13 至 79% 之 60° 相對光澤值。

由實例 33 至 36 明確可知，光澤值可藉由，例如，修改聚酯/丙烯酸共聚物比例（90/10 比例：光澤=79；75/25 比例：光澤=28）而調整。

由實例 17 與實例 26、實例 18 與實例 24、及實例 19 與實例 25 之比較明顯可知，藉由併入半結晶聚酯而可進一步監測光澤；光澤變化係視聚酯性質而定。

由以比較方式再製之實例 42 至 45 明顯可知，在含甲基丙烯酸酯基丙烯酸共聚物之不飽和當量高於 700 克/雙鍵之情形，得到相對 60° 光澤值大於 90 之高光澤塗層。

實例 47. 含甲基丙烯酸酯基聚苯氧樹脂之製備

在裝有攪拌器、氧入口、（甲基）丙烯酸入口、及連接溫度調節器之熱偶之習用四頸圓底燒瓶中，將 910 份 Araldite GT7004（具有 715-750 之 EEW 及 95-101°C 之軟化點之聯酚-A-聚苯氧樹脂）在氧下加熱至 140°C 之溫度。繼而加入 0.8 份之溴化乙基三苯磷，而且開始加入 90 份之丙烯酸，其含 0.2 份之二第三丁基氫醌。丙烯酸加入在

3 小時期間完成。在丙烯酸加入結束後 1.5 小時，得到具有以下特徵之樹脂：

AN=	7 毫克 KOH/克
不飽和=	806 克/雙鍵
Brookfield ^{200℃} =	700 mPa.s
Tg=	49℃
Mn=	1650

實例 48. 富含甲基丙烯酸酯基之異酞酸之非晶聚酯之製備

步驟 1

將 329.0 份之新戊二醇與 2.0 份之三辛酸正丁錫觸媒置於如實例 1 之習用四頸圓底燒瓶中。將燒瓶內容物在氮下攪拌加熱至約 140℃之溫度。此時將 571.3 份之異酞酸攪拌加入，及將混合物逐漸加熱至 225℃之溫度。蒸餾係自約 190℃開始。在 225℃經 2 小時期間後及在反應混合物為透明時，加入 0.7 份之亞磷酸三丁酯且逐漸施加 50 毫米 Hg 之真空。在 225℃及 50 毫米 Hg 經 3 小時後，得到以下特徵：

AN=	46 毫克 KOH/克
OHN=	4 毫克 KOH/克
Brookfield ^{200℃} =	5700 mPa.s

步驟 2

將羧基官能化聚酯冷卻至 150℃，而且加入 1.1 份之二第三丁基氫醌與 3.9 份之溴化乙基三苯磷。繼而將 92.3 份之甲基丙烯酸縮水甘油酯在氧下緩慢地攪拌加入（30

分鐘)。加入結束 1 小時後，得到具有以下特徵之甲基丙
烯醯基不飽合聚酯：

AN=	3 毫克 KOH/克
OHN=	39 毫克 KOH/克
不飽和=	1540 克/雙鍵
Brookfield ^{200℃} =	1800 mPa.s
Tg=	42℃
Mn=	3100

實例 49 至 50. 兩種粉末(A)與(B)之乾燥摻合物

繼而將包括實例 21 之黏合劑之粉末乾燥摻合實例 4
之聚酯樹脂與實例 47 之含甲基丙烯醯基聚苯氧樹脂之
50/50 混合物，及實例 48 之富含甲基丙烯醯基異酞酸之聚
酯與實例 47 之含甲基丙烯醯基聚苯氧樹脂之 50/50 混合
物。

在將乾燥摻合物熔化及硬化後得到之塗層之油漆性能
報告於表 5。

表 5

	50/50 乾燥摻合物	光澤 60°	MEK-磨擦	鉛筆硬度
實例 49	實例 21+實例 4/47	48	> 100	H-2H
實例 50	實例 21+實例 48/47	50	> 100	H-2H

五、中文發明摘要：

一種用於製備低光澤塗層之輻射可硬化型粉末被覆組成物，包括 30 至 90 重量%之一或多種不飽和當量超過 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸醯基非晶聚酯樹脂、及 10 至 70 重量%之一或多種不飽和當量小於 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸醯基丙烯酸共聚物之混合物，作為黏合劑。

六、英文發明摘要：

A radiation curable powder coating composition for preparing low gloss coatings, comprises as a binder a mixture of 30 to 90 weight% of one or more (meth)acryloyl group containing amorphous polyester resins having an unsaturated equivalent weight of more than 700 g/double bond and 10 to 70 weight% of one or more (meth)acryloyl group containing acrylic copolymers having an unsaturated equivalent weight of less than 700 g/double bond.

第 094113426 號「輻射可硬化型低光澤粉末被覆組成物」專利案
(2012 年 5 月 22 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種輻射可硬化型粉末被覆組成物，其包括 30 至 90 重量 % 之一或多種不飽和當量超過 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸鹽基之非晶聚酯樹脂，及 10 至 70 重量 % 之一或多種不飽和當量小於 700 克/雙鍵之含（甲基）丙烯酸鹽基之丙烯酸共聚物之混合物，作為黏合劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含（甲基）丙烯酸鹽基之非晶聚酯樹脂係得自對應之含羧基之聚酯，而且含（甲基）丙烯酸鹽基之丙烯酸共聚物係得自對應之含羧基之丙烯酸共聚物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含羧基之聚酯為酸組分及二醇組分之反應產物，其中該酸組分含 50 至 100 莫耳 % 之對酞酸及/或異酞酸與 0 至 50 莫耳 % 之其他飽和或不飽和脂族、環脂族或芳族多元酸，該二醇組分含 20 至 100 莫耳 % 之新戊二醇與 0 至 80 莫耳 % 之其他脂族或環脂族多元醇。
4. 如申請專利範圍第 2 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含羧基之聚酯特徵為：
 - 數量平均分子量之範圍為 1200 至 15000，較佳為 1500 至 8500，經凝膠穿透層析術 (GPC) 所測量，
 - 10 至 90 毫克 KOH/克而且較佳為 20 至 70 毫克 KOH/克之酸值，

- 10 至 50000 mPa.s 之熔化黏度，依照 ASTM D4287-88 在 200℃ 以圓錐/板黏度計所測量 (Brookfield 黏度)
 - 範圍為 35 至 85℃ 之玻璃轉移溫度，依照 ASTM D3418-82 以差式掃描熱度計 (DSC) 所測量。
5. 如申請專利範圍第 2 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含羧基之丙烯酸共聚物係由 10 至 95 莫耳 % 之具有選自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸、不飽和二羧酸之單烷酯之羧酸官能基之乙烯不飽和單體，及 5 至 90 莫耳 % 之其他乙烯不飽和單體組成。
6. 如申請專利範圍第 2 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含羧基之丙烯酸共聚物特徵為：
- 數量平均分子量範圍為 1000 至 60000，較佳為 2000 至 15000，以凝膠穿透層析術 (GPC) 所測量，
 - 75 至 300 毫克 KOH/克而且較佳為 75 至 200 毫克 KOH/克之酸值，
 - 10 至 50000 mPa.s 之熔化黏度，依照 ASTM D4287-88 在 200℃ 以圓錐/板黏度計所測量 (Brookfield 黏度)
 - 範圍為 45 至 120℃ 之玻璃轉移溫度，依照 ASTM D3418-82 以差式掃描熱度計 (DSC) 所測量。
7. 如申請專利範圍第 2 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含羧基之聚酯係混合含羧基之丙烯酸共聚物，而

且將此混合物進一步與具有（甲基）丙烯酸酯基與環氧官能基之單體反應。

8. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其進一步包括每 100 重量份之黏合劑為不超過 60 且未包括 0 重量份之乙烯不飽和寡聚物及 / 或一或多種含（甲基）丙烯酸酯基之半結晶聚酯。

9. 如申請專利範圍第 8 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含（甲基）丙烯酸酯基之半結晶聚酯為以下之反應產物：

- 酸組分，其含 75 至 100 莫耳 % 之對酞酸、1,4-環己二羧酸、或具有 4 至 14 個碳原子之飽和直鏈脂族二羧酸，及 0 至 25 莫耳 % 之至少一種其他脂族、環脂族或芳族的二或多羧酸，與
- 二醇組分，其含 75 至 100 莫耳 % 之 1,4-環己二甲醇、1,4-環己二醇、或具有 2 至 12 個碳原子之飽和直鏈脂族二醇，及 0 至 25 莫耳 % 之至少一種其他脂族或環脂族的二或多元醇，然後將此半結晶聚酯與以下反應
- 在關於羧基官能化半結晶聚酯時為縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯、或甲基縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯，或
- 在關於羥基官能化半結晶聚酯時為（甲基）丙烯酸羥烷酯與二異氰酸酯。

10. 如申請專利範圍第 8 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中含（甲基）丙烯酸酯基之半結晶聚酯特徵為：

- 至少 700 克/雙鍵之不飽和當量，
- 數量平均分子量之範圍為 1000 至 21000，較佳為 1300 至 9000，以凝膠穿透層析術 (GPC) 所測量，
- 約 60 至 150°C 之界定熔點，依照 ASTM D3418-82 以差式掃描熱度計 (DSC) 所測量，
- 小於 10000 mPa.s 之熔化黏度，依照 ASTM D4287-88 在 175°C 以圓錐/板黏度計所測量 (Brookfield 黏度)。

11. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其中將黏合劑乾燥摻合不超過 80 且未包括 0 重量%之包括一或多種選自以下之不飽和樹脂之另一粉末被覆組成物 (B)：

- 含 (甲基) 丙烯酸鹽基之聚酯，其可得自二異氰酸酯與 (甲基) 丙烯酸羥烷酯及含羥基之聚酯之反應，或得自縮水甘油基 (甲基) 丙烯酸酯與含羧基之聚酯之反應，
- 含 (甲基) 丙烯酸鹽基之丙烯酸共聚物，其係得自環氧基官能基單體、酸官能基單體、羥基官能基單體、或異氰酸官能基單體，各與含羧酸基、縮水甘油基、異氰酸酯基、或含羥基之丙烯酸共聚物之反應，
- 含 (甲基) 丙烯酸鹽基之 (氫化) 聚苯氧樹脂，其係由 (氫化) 聚苯氧樹脂之縮水甘油基與以下之反應製備：
 - (甲基) 丙烯酸
 - (甲基) 丙烯酸羥烷酯與酐之反應產物，

- 含（甲基）丙烯酸鹽基之聚酯鹽胺，其係由縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯與羧基封端聚酯鹽胺之反應製備，該聚酯鹽胺係由羧基封端聚酯與二胺之反應製備，
 - 含（甲基）丙烯酸鹽基之聚胺基甲酸酯，其係由（甲基）丙烯酸羧烷酯及與具聚異氰酸酯之多元醇之反應製備，
 - 含（甲基）丙烯酸鹽基之寡聚物。
12. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其可藉 UV 照射而硬化，其另外包括對 100 重量份之黏合劑為至多 15 重量份之光引發劑，及可選擇有光活化劑。
13. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其可藉由以加速電子束照射而硬化。
14. 如申請專利範圍第 1 項之輻射可硬化型粉末被覆組成物，其另外包括對 100 重量份之黏合劑為 0 至 10 重量份之塗料層性質修改物質。
15. 一種油漆或清漆，其係獲自申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之粉末被覆組成物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。