



(21) 申請案號：108129771

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 21 日

(51) Int. Cl. : C08J3/12 (2006.01)

C08G63/00 (2006.01)

(30) 優先權：2018/08/29 美國

62/724,222

(71) 申請人：美商宣偉投資管理有限公司 (美國) SWIMC LLC (US)

美國

(72) 發明人：梅尼克 湯姆 MELNYK, TOM (US)

(74) 代理人：廖俊龍

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 30 頁

(54) 名稱

中等分子量或高分子量聚酯粉末、粉末塗料組合物以及製造粉末的方法

(57) 摘要

本文涉及提供中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法、所得聚酯聚合物粉末和包含這種粉末的粉末塗料組合物；其中所述方法包括：提供或形成酯低聚物；通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌反應混合物將低聚物轉化為聚酯聚合物，所述反應混合物包含低聚物和能夠與水和二甲苯形成共沸物的非反應性載體；通過共沸回流從所述反應混合物中除去水，以提供在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；並施加真空以從漿料中除去二甲苯並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體(其可以是粉末形式或隨後形成粉末)。

A process of providing a medium or high molecular weight polyester powder, the resultant polyester polymer powder, and a powder coating composition that includes such powder; wherein the process includes: providing or forming an ester oligomer; converting the oligomer to a polyester polymer by stirring at elevated pressure and elevated temperature a reaction mixture that includes the oligomer and a nonreactive carrier capable of forming an azeotrope with water and xylenes; removing water from the reaction mixture via azeotropic reflux to provide a syrup including a medium or high molecular weight polyester polymer in the nonreactive carrier; and applying a vacuum to remove the xylenes from the syrup and form a solid (which may be in the form of a powder or subsequently formed into a powder) that includes the medium or high molecular weight polyester polymer.

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

中等分子量或高分子量聚酯粉末、粉末塗料組合物以及製造粉末的方法

MEDIUM OR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYESTER POWDERS, POWDER COATING COMPOSITIONS, AND PROCESSES OF MAKING POWDERS

【中文】

本文涉及提供中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法、所得聚酯聚合物粉末和包含這種粉末的粉末塗料組合物；其中所述方法包括：提供或形成酯低聚物；通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌反應混合物將低聚物轉化為聚酯聚合物，所述反應混合物包含低聚物和能夠與水和二甲苯形成共沸物的非反應性載體；通過共沸回流從所述反應混合物中除去水，以提供在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；並施加真空以從漿料中除去二甲苯並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體（其可以是粉末形式或隨後形成粉末）。

【英文】

A process of providing a medium or high molecular weight polyester powder, the resultant polyester polymer powder, and a powder coating composition that includes such powder; wherein the process includes: providing or forming an ester oligomer; converting the oligomer to a polyester polymer by stirring at elevated pressure and elevated temperature a reaction mixture that includes the oligomer and a nonreactive carrier capable of forming an azeotrope with water and xylenes; removing water from the reaction mixture via azeotropic reflux to provide a syrup including a medium or high molecular weight polyester polymer in the nonreactive carrier; and applying a vacuum to remove the xylenes from the syrup and form a solid (which may be in the form of a powder or subsequently formed into a powder) that includes the medium or high molecular weight polyester polymer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

中等分子量或高分子量聚酯粉末、粉末塗料組合物以及製造粉末的方法

MEDIUM OR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYESTER POWDERS, POWDER COATING COMPOSITIONS, AND PROCESSES OF MAKING POWDERS

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種聚酯粉末、粉末塗料組合物以及製造粉末的方法，特別是指一種具有物理性能優化的中等分子量或高分子量聚酯粉末、粉末塗料組合物以及製造粉末的方法。

【先前技術】

【0002】 線性聚酯通常由低聚物製備，所述低聚物是通過經由直接酯化使一種或多種二羧酸與一種或多種二醇反應、通過經由酯交換使一種或多種二甲酯與一種或多種二醇一起反應或者通過在單一反應混合物中既進行直接酯化又進行酯交換來製成的。在直接酯化的情況下，水從反應混合物中放出；在酯交換的情況下，甲醇從反應混合物中放出。可通過縮聚將所得低聚物轉化為較高分子量的聚酯聚合物。支化聚酯可以通過引入三官能或更高官能的反應物代替一些二羧酸、二醇或二甲酯來製備。

【0003】 低分子量聚酯通常在單階段反應中製備，該單階段反應既實現直接酯化又實現縮聚。該反應通常在大氣壓和接近二醇的標準沸點的溫度下進行（例如，在使用乙二醇的反應中，溫度為 170-210°C）。通常使用大的二醇過量。可以在接近反應結束時加入少量（例如 3%）的二甲苯，以幫助從反應混合物中蒸餾出水。最終產物是低分子量聚酯，其在冷卻至室溫後可以是液體或在某些情況下是無定形固體。

【0004】 中等分子量和高分子量聚酯通常經由兩階段工藝來製備。第一階段通常是直接酯化或酯交換反應以形成液體低分子量低聚物，第二階段通常是縮聚反應以將低聚物轉化為具有目標分子量的聚合物。完成這兩個階段可能

需要相當長的時間。第一階段酯化反應可以例如使用與上述低分子量聚酯直接酯化反應條件類似的條件進行。第二階段縮聚反應通常使用熔融或固態聚合，以及真空（例如，0.1-1 mm Hg 壓力）和高溫（例如，高於環境溫度的溫度，例如對於衍生自乙二醇的聚酯，270-290°C）下進行。真空和熱幫助去除多餘的二醇。反應混合物通常具有足夠高的粘度，因此在縮聚反應過程中攪拌它會過於困難。最終產品是中等分子量或高分子量聚酯，冷卻後是固體。固體產品通常在裝運到最終用戶之前進行造粒。最終使用者可以使用擠出機或其他合適的裝置進而熔化粒料，並將熔體形成膜或將其模塑成固體物體。例如，容器（例如，在聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂的情況下為瓶子）代表用於粒化聚酯樹脂的非常大量的用途。

【發明內容】

【0005】 本發明提供了製備中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法、所得粉末和包含這種粉末的粉末塗料組合物。

【0006】 在一個實施方式中，該方法包括：提供或形成酯低聚物；通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌反應混合物而將低聚物轉化為聚酯聚合物，所述反應混合物包含低聚物和能夠與水和芳族溶劑（例如，二甲苯、甲苯、芳烴100、芳烴150）形成共沸物的非反應性載體；通過共沸回流從反應混合物中除去水，以提供在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；並施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體（其可以是粉末形式或隨後形成粉末）。

【0007】 在另一個實施方式中，提供了通過本文所述的方法形成的聚酯聚合物粉末。

【0008】 在另外還有一個實施方式中，提供了包含這種聚酯聚合物粉末和一種或多種添加劑的粉末塗料組合物。

【0009】 術語“共沸物”是指形成恒沸點混合物的兩種或更多種純化化合物的混合物。

【0010】 術語“升高的溫度”是指至少120°C的溫度。

【0011】 術語“升高的壓力”是指高於大氣壓的壓力。

【0012】 術語“酯化”是指直接酯化或酯交換。

【0013】 當用於聚合物時，術語“低分子量”是指Mn小於4000 amu的聚合物，“中等分子量”是指Mn為4000至7000 amu的聚合物，“高分子量”是指Mn大於7000 amu的聚合物。

【0014】 術語“非反應性載體”是指這樣的溶劑或其它載體，其可以溶解、分散或以其它方式溶液化(solubilize)中等分子量或高分子量聚酯以形成所公開的聚酯漿料，所述非反應性載體不是用於形成聚酯的反應物(例如，不是二元醇)，並且在縮聚溫度下不會與聚酯反應(例如，不會與聚酯酯交換)。

【0015】 術語“非粘度技術”是指用於監測聚合物形成反應的進程而無需粘度測量的方法。

【0016】 術語“縮聚溫度”是指至少200°C的溫度。

【0017】 術語“聚酯”是指直鏈和支鏈聚酯。

【0018】 術語“聚酯漿料”是指在室溫下易於傾倒並且在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的液體(中間產物)。

【0019】 術語“聚合物”和“聚合物材料”包括但不限於有機均聚物，共聚物(例如嵌段、接枝、無規和交替共聚物，三元共聚物等)，及其共混物和改性物。此外，除非另有特別限定，術語“聚合物”應包括材料的所有可能的幾何構型。這些構型包括但不限於全同立構、間同立構和無規立構對稱。

【0020】 當關於可以在混合物中發現的組分使用時，術語“基本上不含”是指基於混合物重量含有小於5重量%的組分。

【0021】 二甲苯(即二甲苯(xylol)或二甲苯(dimethylbenzene))是二甲苯的三種異構體中的任何一種。作為溶劑，它通常是這些異構體的混合物並稱為二甲苯。本文中，術語二甲苯(xylene)和多種二甲苯(xylenes)可互換使用。

【0022】 本文中，術語“包括”(或“包含”、“含有”)及其變體在這些術語出現在說明書和申請專利範圍中時不具有限制性含義。這些術語將被理解為暗示包括所述步驟或組分或者步驟或組分的組，但不排除任何其它步驟或組分或者步驟或組分的組。“由.....組成”意味著包括並限於短語“由.....組成”之後的任何內容。因此，短語“由.....組成”表示所列元素是必需的或強制

性的，並且不存在其他元素。“本質上由.....組成”是指包括在該短語之後列出的任何元素，並且限於不干擾或有助於本公開中針對所列元素指定的活動/活性或作用的其他元素。因此，短語“基本上由.....組成”表示所列元素是必需的或強制性的，但是其他元素是任選的並且可以存在或不存在，這取決於它們是否實質上影響所列元素的活動/活性或作用。本說明書中以開放式語言敘述的任何元素或元素組合（例如，“包括”及其衍生詞）被認為是另外地以封閉式語言（例如，“由.....組成”及其衍生詞）和部分封閉式語言（例如，“本質上由.....組成”及其衍生詞）進行敘述。

【0023】 詞語“優選的”和“優選地”是指在某些情況下可以提供某些益處的本公開的實施方式。然而，在相同或其他情況下，其它實施方式也可以是優選的。此外，對一個或多個優選實施方式的描述並不意味著其他申請專利範圍是無用的，並且不旨在將其他實施方式排除在本公開的範圍之外。

【0024】 在本申請中，不使用數量詞限定的術語以及諸如“一個”（“a”）、“一個”（“an”）和“該”的術語不旨在僅指單個實體，而是包括可以用於說明的特定示例的一般類型。術語“一個”（“a”）、“一個”（“an”）和“該”可與術語“至少一個”互換使用。短語“至少一個”和“包括至少一個”後跟一個列表指的是任何一個列表中的專案以及列表中兩個或多個專案的任意組合。

【0025】 如本文所用，術語“或”通常以其通常含義使用，包括“和/或”，除非上下文另有明確說明。

【0026】 術語“和/或”表示所列元素中的一個或全部或所列元素中的任何兩個或更多個的組合。

【0027】 同樣在本文中，假設所有數字均由術語“約”修飾，並且在某些實施方式中，優選地，由術語“確切地”修飾。如本文中結合測量的量使用，術語“約”指的是本領域技術人員在測量和執行與測量目標和所用測量設備的精度相稱的注意水準時所預期的測量的量的變化。本文中，“至多”某一數位（例如，至多50）包括該數位（例如，50）。

【0028】 同樣在本文中，通過端點列舉的數值範圍包括該範圍內包

含的所有數位以及端點（例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等）。

【0029】 如本文所用，術語“室溫”是指20°C至25°C的溫度。

【0030】 術語“在……範圍內”或“在某一範圍內”（和類似的陳述）包括所述範圍的端點。

【0031】 貫穿本說明書的對“一個實施方式”、“實施方式”、“某些實施方式”或“一些實施方式”等的引用意味著結合該實施方式描述的具體特徵、配置、組成或特性包括在本公開的至少一個實施方式中。因此，在貫穿本說明書的各個地方出現的這些短語不一定是指本公開的相同實施方式。此外，具體特徵、配置、組成或特性可以在一個或多個實施方式中以任何合適的方式組合。

【0032】 本公開的上述發明內容並非旨在描述本公開的每個公開的實施方式或每種實施方案。下面的描述更具體地舉例說明了說明性實施方式。在整個申請的多個地方，通過實例清單提供指導，這些實例可以以各種組合使用。在每種情況下，所列舉的列表僅用作代表性組，並且不應被解釋為排他性列表。因此，本公開的範圍不應限於本文描述的特定說明性結構，而是至少延伸到由申請專利範圍的語言描述的結構，以及那些結構的等同物。在本說明書中作為替代方案肯定地列舉的任何元素可以根據需要以任何組合明確地包括在申請專利範圍中或從申請專利範圍中排除。儘管本文中可能已經討論了各種理論和可能的機制，但是在任何情況下這種討論都不應限制可要求保護的主題。

【圖式簡單說明】

【0033】

無

【實施方式】

【0034】 本公開提供了製備中等分子量或高分子量聚酯聚合物粉末的方法、所得聚酯聚合物粉末和包含這種聚酯粉末的粉末塗料組合物。

【0035】 在一個實施方式中，提供了一種提供中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法，其包括：提供或形成酯低聚物；通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌反應混合物而將低聚物轉化為聚酯聚合物，所述反應混合物包含低聚物和能夠與水和芳族溶劑形成共沸物的非反應性載體（例如，二甲苯、甲苯、

芳烴 100、芳烴 150)；通過共沸回流從反應混合物中除去水，以提供在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；並施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體（其可以是粉末形式或隨後形成粉末）。

【0036】 形成漿料的該方法的步驟公開在美國專利 No. 9,624,342 (Brandenburger 等人) 中。總之，該專利描述了進行兩階段反應的方法。該方法使用一種裝置（如美國專利 No. 9,624,342 的圖 1 所示），該裝置包括用於通過直接酯化或酯交換形成酯低聚物的酯化反應器。酯化反應器配備有安裝在軸上並由馬達驅動的葉輪。分餾塔能夠通過出口除去水。調節惰性氣體供應並將其進料至反應器。羧酸反應物（通常為固體形式）可使用擠出機熔融並進料至反應器。對於可在擠出機中降解且可簡單地以固體形式加入酯化反應器中的反應物（例如間苯二甲酸或對苯二甲酸），可省略擠出機。對於熔融行為使得其可以在容器中融化並直接進料到反應器中的反應物（例如鄰苯二甲酸酐），也可以省略擠出機。調節二元醇反應物（通常為液體形式）並將其進料到酯化反應器中。調節催化劑溶液並將其進料到酯化反應器中。在酯化反應完成時，從酯化反應器中除去低聚物或低分子量聚酯產物並進料到縮聚反應器中。

【0037】 縮聚反應器是可加壓的容器，其配備有安裝在軸上並由馬達驅動的葉輪。回流蒸餾塔從縮聚反應器中除去反應副產物和蒸發的非反應性載體，並將它們送至冷凝器。將冷凝的非反應性載體收集在冷凝器的底部，除去反應副產物，並將冷凝的非反應性載體返回到塔中。縮聚反應在壓力下進行，並且可以使用已知技術以各種方式監測其進展。當判斷縮聚反應完成時，從縮聚反應器中除去縮聚反應產物漿料。

【0038】 上面概述的美國專利 No. 9,624,342 中所描述的酯化和縮聚反應，可分別稱為第一和第二階段，涉及低聚反應和聚合物形成。本領域普通技術人員將理解，低聚和聚合之間的分界線可能稍微難以分開，並且一些聚合物形成可在酯化反應器中進行，並且一些低聚反應可在縮聚反應器中進行。這些反應也可以在單個可加壓的反應器中進行，如在美國專利 No. 9,624,342 的圖 2 中描述。

【0039】 多種二羧酸或其酸酐或酯可用於形成酯低聚物。用於直接酯化反應的代表性二羧酸包括但不限於飽和羧酸、不飽和羧酸、它們的酸酐、及其組合，並且最終的聚酯可以是飽和或不飽和的聚酯。二羧酸可以是芳族的、脂族的或脂環族的。示例性的二羧酸包括但不限於馬來酸、氯代馬來酸、富馬酸 (fumaric acid)、衣康酸、檸康酸、中康酸、蘋果酸、琥珀酸、戊二酸、d-甲基戊二酸、己二酸、癸二酸、庚二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸 (IPA)、對苯二甲酸 (TPA)、二氫鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、氯菌酸、十二烷二酸、順-5-降冰片烯-2,3-二羧酸、2,6-萘二羧酸、二甲基-2,6-萘二羧酸 (dimethyl-2,6-naphthenic dicarboxylic acid)、1,4-環己烷二羧酸、及其酸酐。優選的二羧酸包括對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、戊二酸、己二酸、1,4-環己烷二羧酸、2,6-萘二羧酸、六氫鄰苯二甲酸、己二酸及其酸酐和酯。任何上述二羧酸的酯 (例如甲基酯) 可用於酯交換反應。如果需要，反應混合物可含有少量的一元羧酸或酯或少量的三元或更高級的羧酸或酯，包括但不限於，例如，乙基己酸、丙酸、偏苯三酸、苯甲酸、4-甲基苯甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸及其酸酐或酯。

【0040】 多種二元醇可用於形成酯低聚物。用於直接酯化反應的代表性二元醇包括但不限於具有 2 個或更多個 (例如，2 至 8 個) 碳原子的直鏈、環狀和支鏈脂族二醇；具有 4 個或更多個 (例如，4 至 20，或 4 至 10) 碳原子的脂族和芳族醚二元醇；及其組合。示例性二元醇包括但不限於乙二醇 (也稱為 EG，在大氣壓下沸點 (B.P.) 為 195°C)，1,2-丙二醇 (丙二醇或 PG，B.P. 188°C)，1,3-丙二醇 (沸點 214°C)，2-甲基-1,3-丙二醇 (MPDiol，B.P. 212°C)，2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇或 NPG，B.P. 208°C)，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 (TMPD Glycol，初始 B.P. 220°C)，2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 (BEPG，B.P. 103-106°C)，3-羥基-2,2-二甲基丙基 3-羥基-2,2-二甲基丙酸酯，1,3-丁二醇 (B.P. 204°C)，1,4-丁二醇 (B.P. 230°C)，3-甲基-1,5-戊二醇 (MPD，B.P. 249°C)，1,6-己二醇 (B.P. 250°C)，1,2-環己二醇 (在 10 mm Hg 下 B.P. 118-120°C)，1,4-環己二醇 (在 50mmHg 下 B.P. 150°C)，1,4-雙(羥甲基)環己烷 (環己烷二甲醇或 CHDM，B.P. 283°C)，2,2-二甲基庚二醇，2,2-二甲基辛二醇，二乙二醇 (DEG，B.P. 245°C)，三甘醇

(TEG, B.P. 285°C), 二丙二醇 (B.P. 229-232°C), 三丙二醇 (B.P. 273°C), 聚乙二醇(PEG), 對苯二酚雙(2-羥乙基)醚, 二乙烯醚二醇(diethylene ether glycol) (BP 197°C), 聚(乙烯醚)二醇(poly(ethylene ether) glycol), 2,2-雙-(對羥基環己基)-丙烷, 5-降冰片烯-2,2-二甲醇和 2,3-降冰片烯二醇。反應混合物可以在不使用或基本上不使用 EG 或 PG 的情況下製備, 而是使用較高沸點的二醇(其在常規聚酯聚合物合成中通常不能單獨使用)製備。例如, 可以僅使用具有至少 196°C、至少 200°C、至少 204°C 或至少 208°C 的大氣壓沸點的二醇製備反應混合物。這可以使得能夠合成具有特別理想的物理性質(例如, 改變的結晶度, 玻璃化轉變溫度, 軟化點或熔體流動速率)的新型聚酯聚合物, 這些物理性質在 EG 或 PG 衍生的聚酯聚合物中是不可獲得的或不容易獲得的。優選的二醇包括 2-甲基-1,3-丙二醇, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇, 1,3-丁二醇, 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。如果需要, 反應混合物可含有少量單官能醇或少量三官能或更高官能的醇, 包括但不限於 2-乙基己醇, 2-環己基乙醇, 2,2-二甲基-1-丙醇, 月桂醇, 苯甲醇, 環己醇, 甘油, 三羥甲基丙烷, 三羥甲基乙烷, 二-三羥甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇和三季戊四醇。

【0041】 可以使用各種催化劑進行酯化, 並且對於本領域普通技術人員來說是熟悉的。示例性催化劑包括但不限於鈦、錫、鏷、鋅、銅、鎂、鈣、錳、鐵和鈷的無機和有機化合物, 包括氧化物、碳酸鹽和磷化合物、烷基化合物、芳基化合物和芳基衍生物、以及其兩種或多種的組合。代表性的催化劑包括但不限於鈦催化劑(例如, 鈦酸四異丙酯和鈦酸四異丁酯); 混合鈦/鋇催化劑; 乙醯丙酮鏷; 醋酸鈷; 有機鈦和有機鋇化合物, 例如美國專利 No 3,056,818(Werber)、3,326,965(Heinz 等人)、5,981,690(Lustig 等人)和 6,043,335(Banach 等人)中公開的那些; 和錫催化劑, 包括正丁基錫酸、辛基錫酸等, 以及如美國專利 No. 6,281,325(Kurian 等人)和 6,887,953(Eng)中描述的其他催化劑。催化劑的用量應足以促進所需的直接酯化或酯交換反應, 例如, 基於聚酯重量, 百萬分之 5 份(ppm)至 10000ppm 的催化劑。

【0042】 聚酯聚合物的官能團可以是酸官能的、羥基官能的或其組合。優選地, 聚酯聚合物的官能團主要是酸官能的(例如, 具有至少 17 的酸值)。

在某些實施方式中，聚酯聚合物的酸值為至少 18、至少 19、或至少 20。在某些實施方式中，聚酯聚合物的酸值為至多 26。理想地，對於聚酯聚合物，酸值和羥值的目標值是，酸值為 20 至 26，羥值為 1 至 3。為了增加主要為羥基官能（例如，酸值小於 3）的聚酯聚合物的酸官能團，酸酐（例如，鄰苯二甲酸酐）可用於開環反應。該反應的溫度足以開環但低於引起額外的酯化的溫度。該溫度通常為 130°C 至 170°C。

【0043】 直接酯化反應的羥基:酸摩爾比（或酯交換反應的羥基:酯比）可以是，例如，至少 0.5:1，至少 0.8:1，至少 0.9:1，至少 0.95:1，至少 0.98:1，或至少 1:1。直接酯化反應的羥基:酸摩爾比（或酯交換反應的羥基:酯比）可以是，例如，至多 2:1，至多 1.5:1，至多 1.2:1，至多 1.1:1，至多 1.05:1，或至多 1.02:1。

【0044】 本文中，對於酸官能聚合物，直接酯化反應的羥基:酸摩爾比（或酯交換反應的羥基:酯比）可以是，例如，至少 0.908:1 且至多 0.967:1。

【0045】 本文中，對於羥基官能聚合物，直接酯化反應的羥基:酸摩爾比（或酯交換反應的羥基:酯比）可以是，例如，至少 1.1:1 且至多 1.033:1。

【0046】 所需的比例可以遠低於通常用於直接酯化（其中通常使用顯著過量的二元醇）的比例。因此，所公開的方法可以減少酯化反應開始時所用的二元醇量，並且可以使用沸點高於乙二醇沸點 196°C 的二元醇進行反應。這可以加快反應速率，改變副反應的數量，或使得更容易獲得酯低聚物或最終聚酯的目標數均分子量。例如，約 1.025:1 的羥基:酸比可以提供約 10000 amu 的最終聚酯產物，並且約 1.01:1 的羥基:酸比可以提供約 20000 amu 的最終聚酯產物。當羥基:酸或羥基:酯的摩爾比接近 1:1 時，最終產物數均分子量將急劇增加，因此在酯化反應過程中仔細監測比例將有助於避免超過目標數均分子量。

【0047】 酯低聚物可以在酯化步驟中形成。在某些實施方式中，酯化發生在非反應性載體中。在一些實施方式中，該酯化步驟基本上不含乙二醇或丙二醇。

【0048】 酯化可以使用間歇或連續反應過程進行。可以在進料之前、進料期間、混合期間或其組合中使用加熱。溫度可保持恒定值或可在酯化過程中

變化。希望將反應物保持在足以促進快速反應以及水、甲醇或其它副產物放出同時避免低聚物分解的溫度。(轉化步驟的)反應混合物通常包括低聚物和 5 重量%或更多(或 10 重量%或更多)的非反應性載體。

【0049】 對於衍生自乙二醇的聚酯，建議反應溫度為 210-235°C。酯化反應可方便地在大氣壓或升高的壓力下進行，例如，在至少 34 千帕 (KPa) (5 磅/平方英寸 (psi)) 的表壓下，通常至多 100 KPa (15 psi)，至多 200 KPa (29 psi)，至多 300 KPa (44 psi)，至多 400 KPa (58 psi) 或至多 500 KPa (73 psi)。使用升高的壓力可以提高反應速率，並且使用升高的壓力和比不存在壓力時所用溫度低的溫度可以限制副反應的數量。酯化反應優選形成酸官能和任選地羥基官能的低聚物，其具有比羥值更大的酸值。

【0050】 與製備固體聚酯產品的典型實踐不同，所公開的酯化反應可以使用載體進行，所述載體在中間產物漿料中的存在不會令人討厭。在低聚反應期間添加載體也將使得難以使用通常採用的特性粘度測量技術來監測反應進程。然而，通過採用非粘度測量技術(下面更詳細地討論)來監測低聚反應和縮聚反應中的一個或兩個，儘管存在改變反應混合物粘度的載體，但仍可進行監測。

【0051】 可以使用各種載體，包括下面更詳細討論的非反應性載體。分餾可用於從酯化反應器中除去水、甲醇和其它副產物，並使二元醇(和如果使用的話，非反應性載體)返回反應器。在生產設置中，酯化反應可以是，例如，在少於 8 小時、少於 7 小時或少於 6 小時內進行，包括加熱反應物所需的時間，但不包括冷卻產物的時間。得到的低聚產物可以在仍然熱的時候立即轉化為較高分子量的聚酯，或者可以根據需要以任何方便的方式冷卻或儲存，之後轉化。

【0052】 縮聚反應可以在與用於酯化的反應器不同的反應器中進行，或者在用於進行酯化的同一反應器中進行。在升高的壓力和升高的溫度下將低聚物與合適的催化劑和非反應性載體組合。通過與非反應性載體的共沸回流除去水和二元醇。得到的中間產物是漿料而不是固體。通過避免在該方法的這個階段產生固體，可以使用更廣泛的二醇反應物，包括更高沸點的二醇，否則其未反應的殘餘物可能難以使用真空和加熱除去。例如，所公開的方法能夠使用沸點接近或超過聚酯產物可能分解的溫度的二醇。

【0053】 漿料通常含有可觀數量（例如，5 重量%或更多）的非反應性載體。在製備中等分子量或高分子量聚酯樹脂的常規方法中添加載體是不希望的，因為必須除去添加的載體以獲得通常所需的固體最終產物。在縮聚期間添加降低粘度的載體也將使得難以使用特性粘度測量技術來監測聚合物形成反應。然而，通過採用非粘度測量技術，儘管存在改變反應混合物粘度的載體，仍可進行監測。

【0054】 中等分子量聚酯的目標數均分子量可以是，例如，4000 至 7000 amu，5000 至 7000 amu，5000 至 6000 amu，或 6000 至 7000 amu。高分子量聚酯的目標數均分子量可以是，例如，大於 7000 amu（例如，至少 7001 amu），7001 至 30000 amu，7001 至 25000 amu，7001 至 20000 amu，8000 至 30000 amu，8000 至 25000 amu，8000 至 20000 amu，10000 至 25000 amu，10000 至 20000 amu，10000 至 18000 amu 或 10000 至 16000 amu。

【0055】 如上所述，可能期望的是採用接近 1:1 的羥基:酸或羥基:酯摩爾比。在這種情況下，聚合物數均分子量可以迅速增加。當形成高分子量聚酯或使用粘度測量技術來監測反應進程時，可能太容易超過所期望的反應終點。當聚合物形成反應正在進行時，替代的監測方法，例如使用凝膠滲透色譜法測定數均分子量，或滴定以測定羥值，同樣可能太耗時。所公開的酯低聚反應和縮聚反應中的一種或兩種的進展或完成優選採用非粘度監測技術。可以採用各種這樣的技術，主要標準是測量結果的快速可用性和精確度與使用特性粘度測量值可獲得的精度一樣好或優選地更好。使用近紅外分析來監測羥基和酸基團的消失是特別優選的技術。也可以使用如美國專利 No.6,887,953（Eng）中所述的核磁共振。測量結果可用於確定在酯低聚反應或縮聚反應期間是否應將額外的原料（例如，另外的二酸或二元醇）添加到反應器中以校正反應混合物並輔助達到目標數均分子量。非粘度技術也可以與粘度技術（例如特性粘度的測量或攪拌器扭矩的監測）組合以監測酯低聚和縮聚反應（例如，低聚物轉化為聚合物）

【0056】 可以配製聚酯聚合物以獲得除分子量之外的目標性質，或者獲得在商業供應的聚酯聚合物中不可獲得的給定數均分子量的性質。例如，本公開的聚酯聚合物可具有大於 20°C、大於 25°C、大於 30°C、大於 40°C 或大於

50°C的玻璃化轉變溫度 (Tg)。本公開的聚酯聚合物可具有至多 70°C、至多 65°C、至多 60°C、至多 55°C、至多 40°C或至多 35°C的 Tg。

【0057】 聚酯聚合物的一個優選亞類具有大於 25°C且至多 65°C的 Tg。例如，可以選擇 Tg 以便提供在室溫下不發粘的聚酯聚合物，但其具有足夠的柔韌性，使得使用聚合物製成的塗層在彎曲時能夠抵抗破裂或開裂。

【0058】 另一種優選的聚酯聚合物亞類含有線性聚酯聚合物，其聚合物主鏈不含或基本上不含環氧乙烷或環氧丙烷基團。

【0059】 另外還有一種優選的聚酯聚合物亞類衍生自至少一些芳族二羧酸、酸酐或酯。

【0060】 在縮聚反應中可以使用各種催化劑，各種催化劑對於本領域普通技術人員來說是熟悉的。示例性催化劑包括但不限於上述與酯化反應有關的那些，其用量足以促進縮聚反應，例如，基於聚酯重量，5 ppm 至 10000 ppm 催化劑。

【0061】 可以使用各種非反應性載體。代表性的非反應性載體包括但不限於烴、碳氟化合物、酮及其混合物。所選擇的非反應性載體可以基於各種參數進行選擇，包括當與水混合時的共沸點特性、任何預期的後續處理步驟或儲存考慮因素、或揮發性有機化合物 (VOC) 考慮因素。例如，非反應性載體的沸點可以高於可以儲存聚酯漿料的最高預期溫度 (例如，至少 60°C)，直至高達或甚至超過聚酯產品可能會分解的溫度 (例如，至多或超過 250°C，至多或超過 260°C，至多或超過 275°C，或至多或超過 300°C)。在某些實施方式中，非反應性載體可具有至少 60°C、至少 140°C、至少 150°C或至少 175°C的沸點。在某些實施方式中，非反應性載體可具有至多 300°C的沸點。在某些實施方式中，非反應性載體的沸點可為 60°C至 300°C、140°C至 300°C、150°C至 300°C、或 175°C至 300°C。優選地，非反應性載體的沸點大於或等於所用芳族溶劑的沸點 (例如，二甲苯 (140°C)、甲苯 (111°C)、芳烴 100 (100°C)、芳烴 150 (150°C))。

【0062】 示例性的非反應性載體包括烷烴，例如庚烷 (B.P. 98°C)、辛烷 (B.P. 126°C)；礦物油精 (B.P. 140-300°C) 及其混合物；芳烴，包括甲苯 (B.P. 110°C)、二甲苯 (B.P. 140°C)，石油醚 (ligroin, B.P. 60-90°C)；市售材

料，如來自 ExxonMobil Corp.的“AROMATIC”系列流體（如 AROMATIC 150 和 AROMATIC 200）和來自 Shell Chemical Co 的 SHELLSOL 系列流體（例如，SHELLSOL A100 和 SHELLSOL A150）及其混合物；石油溶劑，包括石油石腦油、VM&P 石腦油、Stoddard 溶劑、煤油（B.P. 150°C）及其混合物；植物衍生的溶劑，包括松節油（B.P. 150-180°C）；酮類，包括甲基乙基甲酮（B.P. 80°C）、甲基異丁基甲酮（B.P. 117°C）、甲基異戊基甲酮（B.P. 144°C）、甲基戊基甲酮（B.P. 150°C）、環己酮（B.P. 156°C）、異丁基甲酮（B.P. 168°C）、甲基己基甲酮（B.P. 173°C）、甲基庚基甲酮（B.P. 192°C）及其混合物，以及不同類別的非反應性載體的混合物。芳烴是優選的非反應性載體。應使用足夠的非反應性載體以提供可攪拌的反應混合物並提供聚酯漿料形式的中間產物。

【0063】 非反應性載體可以以相對高的比例使用，例如，以相當於 5 重量%或更多、10 重量%或更多、15 重量%或更多、20 重量%或更多、30 重量%或更多、40 重量%或更多、或 50 重量%或更多的中間產物聚酯漿料重量的量。非反應性載體可以是，例如，至多 95 重量%、至多 90 重量%、至多 85 重量%、至多 80 重量%、至多 70 重量%、至多 60 重量%、或至多 50 重量%的聚酯漿料重量。大量非反應性載體通常有助於提高縮聚反應速率，縮短縮聚反應迴圈時間或降低所需的攪拌扭矩。

【0064】 縮聚反應可以在任何方便的升高的溫度（高於 120°C）下進行，只要聚合物以合適的速率形成並且不會不希望地降解即可。縮聚反應溫度可以是，例如，至少 200°C、至少 215°C、或至少 225°C（通過測量反應物本身的溫度而不是反應物上方的頂部空間來確定）。縮聚反應溫度可以是，例如，至多 260°C、至多 250°C、或至多 235°C（通過測量反應物本身的溫度而不是反應物上方的頂部空間來確定）。

【0065】 縮聚反應可在高於大氣壓的壓力下進行，例如，在至少 34 KPa（5 psi）的表壓下進行。縮聚反應可以在至多 100 KPa（15 psi）、至多 200 KPa（29 psi）、至多 300 KPa（44 psi）、至多 400 KPa（58 psi）或至多 500 KPa（73 psi）的表壓下進行。

【0066】 對於衍生自乙二醇的聚酯，210°C 至 250°C、更優選 210°C 至

235°C的溫度和 200 KPa 至 350 KPa 的壓力是優選的。在生產設置中，縮聚反應可以例如在少於 8 小時、少於 7 小時或少於 6 小時內進行，加熱反應物或冷卻產物的時間未計算在內。這些時間比傳統固態聚酯縮聚所需的時間短得多。

【0067】 通過在壓力下而不是在真空下進行縮聚反應，縮聚反應速率可以增加或迴圈時間可以縮短。可以攪拌縮聚反應混合物，從而進一步縮短迴圈時間。與常規縮聚反應相比，縮聚反應可在降低的溫度下進行，因此限制了副反應的發生。在縮聚反應期間使用壓力而不是真空也可以降低總體資本或操作成本，因為真空反應器可以比加壓反應器更昂貴地構建或更難操作。然而，應該注意的是，使用所公開的方法製備高分子量聚酯（與中等分子量聚酯製備相比）要求使用擴大的縮聚反應釜攪拌馬達，更長或更高溫度的反應迴圈時間，增加穿過反應器的氮氣或其他吹掃氣體的流量，更快地測量縮聚反應進程，或這些措施的組合。

【0068】 在某些實施方式中，在縮聚反應之後，該方法還包括使壓力升高（或降低）至 100 KPa（15 psi）。

【0069】 中間產物聚酯漿料可含有例如 5 重量%至 95 重量%的聚酯固體和 95 重量%至 5 重量%的非反應性載體，所需量的聚酯和非反應性載體通常在一定程度上取決於聚酯的數均分子量。中等分子量聚酯漿料可包含例如 40 重量%至 95 重量%的聚酯固體和 60 重量%至 5 重量%的非反應性載體，或 50 重量%至 80 重量%的聚酯固體和 50 重量%至 20 重量%的非反應性載體。高分子量聚酯漿料可包含例如 5 重量%至 80 重量%的聚酯固體和 95 重量%至 20 重量%的非反應性載體，10 重量%至 70 重量%的聚酯固體和 90 重量%至 30 重量%的非反應性載體，或 20 重量%至 60 重量%的聚酯固體和 80 重量%至 40 重量%的非反應性載體。如果需要，在縮聚反應完成後，可以向聚酯漿料中加入另外的載體（包括非反應性載體）。例如，一旦漿料充分冷卻，可以加入反應性載體（例如酯），以阻止與聚酯的反應；然而，在一個優選的實施方式中，漿料不含或基本上不含可在縮聚溫度下（例如，在發生縮聚反應的溫度或實際溫度下）與聚酯反應的醇、二元醇或酯。

【0070】 通過施加真空以從中間產物漿料中除去芳族溶劑，將中間

產物漿料轉化成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體。真空通常以至少 23 英寸汞柱 (23.7 千帕斯卡) 的水準施加，並且通常至多 29 英寸汞柱 (3.3 千帕斯卡)。從漿料到粉末的這種轉化所需的時間通常為至少 1 小時，並且通常不超過 3 小時。從漿料到粉末的這種轉化溫度通常為至少 220°C，並且通常不超過 250°C。然後將材料從真空室中排出並進一步冷卻以固化 (例如，在帶上)。一旦硬化，材料經歷一個或多個顆粒減小步驟 (例如，研磨) 以形成粉末。

【0071】 這與至少以下方式形成中等分子量或高分子量固體聚酯聚合物的常規方法不同：(1) 常規方法需要非常高的真空 (例如，小於 0.1 千帕斯卡) 以通過去除二醇/二醇 (通常為乙二醇) 縮合來驅動酯交換反應；(2) 酯交換反應與反應物的化學計量比無關，因為分子量通過除去二醇驅動並通過特性粘度測量監測。

【0072】 與常規方法截然不同，本公開的共沸回流方法依賴於準確且快速地監測反應物的化學計量比，以便將反應驅動至高分子量。該方法允許加入反應物的量的偏差，以及在反應過程中通過蒸餾塔的二元醇損失。化學計量測定的首選方法使用傅裡葉變換近紅外 (FT-NIR) 光譜測定法。在本公開的方法中，因為在反應器中引入有機溶劑以促進共沸回流，所以採用非固態粘度來與分子量確定相關聯。製備聚合物和可溶性溶劑的稀溶液，通常使用 Gardner Holdt 粘度測量。

【0073】 最終的聚酯粉末產物包括殘餘 (即，大於 0 重量%) 的芳族溶劑。通常，其量小於 1.5 重量%。

【0074】 這種聚酯粉末產品可以與各種一種或多種添加劑混合以形成粉末塗料組合物。這些任選的添加劑包括可在擠出過程中添加的材料，但也可在以後添加。添加劑可以單獨添加或與其他添加劑組合添加，以對粉末面漆 (finish) 或粉末組合物提供所需的效果。這些添加劑可以改善粉末塗料的塗覆、塗料的熔化和/或固化、或最終塗料的性能或外觀。

【0075】 可用於粉末的任選添加劑的實例包括：固化催化劑、顏料、交聯劑、抗沖改性劑、抗氧化劑、顏色穩定劑、滑爽添加劑、UV 吸收劑、光穩定劑 (例如受阻胺光穩定劑)、導電性添加劑、摩擦帶電添加劑、抗腐蝕添加劑、

填料、紋理劑、脫氣添加劑、流動控制劑、觸變劑和邊緣覆蓋添加劑。其他添加劑包括性能添加劑，例如橡膠化劑（rubberizer）、減摩劑和微膠囊。另外，添加劑可以是研磨劑、熱敏催化劑、有助於產生多孔最終塗層的試劑、或改善粉末潤濕性的試劑。這些添加劑的量和類型對於本領域普通技術人員來說將是熟悉的或將變得熟悉。

【0076】 在某些實施方式中，一種或多種添加劑包括顏料、交聯劑、填料、UV 吸收劑、光穩定劑等。合適的交聯劑的實例包括環氧樹脂、縮水甘油基官能丙烯酸類樹脂、三嗪（例如異氰脲酸三縮水甘油酯（TGIC））和烷基醯胺（例如以商品名 PRIMID 得自 Estron Chemical Inc.，Calvert City，KY 的 β -羥基烷基醯胺）。在一些實施方式中，交聯劑的用量為粉末塗料組合物總重量的至少 3 重量%。在某些實施方式中，交聯劑的用量為基於粉末的總重量至多 10 重量%。

【0077】 可由聚酯粉末形成的產品包括但不限於漆料和底漆（例如，含有高分子量聚酯的耐腐蝕底漆）、卷材塗料、片材塗料和包裝塗料。

【0078】 示例性實施方式

【0079】 實施方式 1 是一種製備中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法，所述方法包括：

- a) 提供或形成酯低聚物；
- b) 通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌包含低聚物和能夠與水和芳族溶劑形成共沸物的非反應性載體（例如，二甲苯、甲苯、芳烴 100、芳烴 150）的反應混合物，將低聚物轉化為聚酯聚合物；
- c) 通過共沸回流從所述反應混合物中除去水，以提供在非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；和
- d) 施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體（其可以是粉末形式或隨後形成粉末）。

【0080】 實施方式 2 是實施方式 1 的方法，其中聚酯聚合物具有不含或基本上不含環氧乙烷或環氧丙烷基團的主鏈，並且所述漿料不含或基本上

不含在縮聚溫度下與所述聚酯聚合物反應的醇、二元醇或酯。

【0081】 實施方式 3 是實施方式 1 或 2 的方法，其中所述聚酯聚合物是中等分子量聚合物，其數均分子量為 4000 至 7000 amu (5000 至 7000 amu，5000 至 6000 amu，或 6000 至 7000 amu)。

【0082】 實施方式 4 是實施方式 1 或 2 中任一項的方法，其中所述聚酯聚合物是數均分子量大於 7000 amu 的高分子量聚合物。

【0083】 實施方式 5 是實施方式 4 的方法，其中所述聚酯聚合物是高分子量聚合物，其數均分子量為 7001 至 30000 amu，7001 至 25000 amu，7001 至 20000 amu，8000 至 30000 amu，8000 至 25000 amu，8000 至 20000 amu，10000 至 25000 amu，10000 至 20000 amu，10000 至 18000 amu，或 10000 至 16000 amu。

【0084】 實施方式 6 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述聚合物的羥值為 1 至 3。

【0085】 實施方式 7 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述聚合物的酸值為至少 18 (或至少 19，或至少 20)。

【0086】 實施方式 8 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述聚合物的酸值最高為 26。

【0087】 實施方式 9 是實施方式 7 或 8 的方法，其中所述聚合物的酸值為 20 至 26。

【0088】 實施方式 10 是前述實施方式中任一項的方法，其中 (轉化步驟的) 反應混合物包含低聚物和 5 重量%或更多 (或 10 重量%或更多) 的非反應性載體。

【0089】 實施方式 11 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述漿料包含聚合物和 5 重量%或更多 (或 10 重量%或更多) 的非反應性載體。

【0090】 實施方式 12 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述非反應性載體的沸點大於或等於所述芳族溶劑的沸點。

【0091】 實施方式 13 是實施方式 12 的方法，其中所述非反應性載體的沸點為至少 140°C (或至少 150°C)。

【0092】 實施方式 14 是實施方式 12 或 13 的方法，其中所述非反應性載體的沸點高達 300°C。

【0093】 實施方式 15 是前述實施方式中任一項的方法，其中非反應性載體包括烷烴、芳烴、石油溶劑、植物衍生的溶劑、酮或其混合物。

【0094】 實施方式 16 是前述實施方式中任一項的方法，其中將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至少 34 KPa 的表壓下攪拌。

【0095】 實施方式 17 是前述實施方式中任一項的方法，其中將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至多 500 KPa（至多 400 KPa、至多 300 KPa、至多 200 KPa 或至多 100 KPa）的表壓下攪拌。

【0096】 實施方式 18 是前述實施方式中任一項的方法，其中將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至少 200°C（至少 215°C、或至少 225°C）的溫度下攪拌。

【0097】 實施方式 19 是前述實施方式中任一項的方法，其中將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至多 260°C（至多 250°C、或至多 235°C）的溫度下攪拌。

【0098】 實施方式 20 是前述實施方式中任一項的方法，其進一步包括在將所述低聚物轉化為聚酯聚合物後使壓力升至 100 kPa 的步驟。

【0099】 實施方式 21 是前述實施方式中任一項的方法，其中提供或形成酯低聚物包括在酯化步驟中形成酯低聚物。

【0100】 實施方式 22 是實施方式 21 的方法，其中所述酯低聚物由至少一種沸點高於 196°C（或高於 200°C、或高於 204°C）的二元醇形成。

【0101】 實施方式 23 是實施方式 22 的方法，其中所述酯低聚物由不止一種二元醇形成，其中每種二元醇的沸點均高於 196°C（或高於 200°C、或高於 204°C）。

【0102】 實施方式 24 是實施方式 21 至 23 中任一項的方法，其中在酯化步驟中形成酯低聚物包括提供具有羥基:酸比例或羥基:酯比例為至少 0.5:1（至少 0.8:1、至少 0.9:1、至少 0.95:1、至少 0.98:1、或至少 1:1）的酯化反應混合物（例如，反應物、低聚物和/或聚合物）。

【0103】 實施方式 25 是實施方式 21 至 24 中任一項的方法，其中在酯化步驟中形成酯低聚物包括提供具有羥基:酸比例或羥基:酯比例為至多 2:1（至多 1.5:1、至多 1.2:1、至多 1.1:1、至多 1.05:1、或至多 1.02:1）的酯化反應混合物（例如，反應物、低聚物和/或聚合物）。

【0104】 實施方式 26 是實施方式 21 至 25 中任一項的方法，其中形成酯低聚物發生在非反應性載體中。

【0105】 實施方式 27 是實施方式 21 或 26 中任一項的方法，其中在酯化步驟中形成酯低聚物基本上不使用乙二醇或丙二醇。

【0106】 實施方式 28 是實施方式 21 至 27 中任一項的方法，其中使用近紅外分析來監測羥基和酸基團的消失。

【0107】 實施方式 29 是前述實施方式中任一項的方法，其進一步包括使用非粘度技術來監測低聚物向聚合物的轉化。

【0108】 實施方式 30 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述聚酯聚合物包含羥基官能團、羧酸官能團或其組合。

【0109】 實施方式 31 是實施方式 30 的方法，其中所述聚酯聚合物包含羧酸官能團。

【0110】 實施方式 32 是實施方式 30 或 31 的方法，其中所述聚酯聚合物的酸值為 20 至 26，羥值為 1 至 3。

【0111】 實施方式 33 是前述實施方式中任一項的方法，其中最初形成羥基官能的聚合物，並且羥基官能的聚合物在開環反應中與酸酐反應以形成羧酸官能團。

【0112】 實施例 34 為實施方式 33 的方法，其中與酸酐的反應在 130 °C 至 170 °C 的溫度下進行。

【0113】 實施方式 35 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括施加至少 23 英寸 Hg (23.7 kPas) 的真空。

【0114】 實施方式 36 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括施加高達 29 英寸 Hg (3.3 kPas) 的

真空。

【0115】 實施方式 37 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括施加真空至少 1 小時。

【0116】 實施方式 38 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括施加真空不超過 3 小時。

【0117】 實施方式 39 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括在至少 220°C 的溫度下施加真空。

【0118】 實施方式 40 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體包括在不高於 250°C 的溫度下施加真空。

【0119】 實施方式 41 是前述實施方式中任一項的方法，其中施加真空以從漿料中除去芳族溶劑並形成固體還包括施加一個或多個顆粒減小步驟（例如研磨）以形成粉末。

【0120】 實施方式 42 是前述實施方式中任一項的方法，其中所述聚酯聚合物的 Tg 大於 20°C（或大於 25°C、大於 30°C、大於 40°C、或大於 50°C）。

【0121】 實施方式 43 是前述實施方式中任一項的方法，其中聚酯聚合物的 Tg 為至多 70°C（或至多 65°C、至多 60°C、至多 55°C、至多 40°C、或至多 35°C）。

【0122】 實施方式 44 是通過前述實施方式中任一項的方法形成的聚酯聚合物粉末。

【0123】 實施方式 45 是實施方式 44 的聚酯聚合物粉末，其包含殘留的芳族溶劑。

【0124】 實施方式 46 是實施方式 45 的聚酯聚合物粉末，其包含小於 1.5 重量%的芳族溶劑。

【0125】 實施方式 47 是粉末塗料組合物，其包含實施方式 44 至 46 中任一項的聚酯聚合物粉末和一種或多種添加劑。

【0126】 實施方式 48 為實施方式 47 的粉末塗料組合物，其中一種或多種添加劑包括顏料、交聯劑、填料、UV 吸收劑、光穩定劑等。

【0127】 實施例

【0128】 這些實施例僅用於說明目的，並不意味著過度限制所附申請專利範圍。儘管闡述本公開的寬範圍的數值範圍和參數是近似值，但具體實施例中列出的數值盡可能精確地報告。然而，任何數值固有地包含必然由其各自的測試測量中發現的標準差引起的某些誤差。至少，並且不試圖將等同原則的應用限制在申請專利範圍內，每個數值參數至少應該根據報告的有效數字的數量並通過應用普通的舍入技術來解釋。

【0129】 除非另有說明，否則實施例和說明書的其餘部分中的所有份數、百分比、比例等均以重量計，並且實施例中使用的所有試劑均來自一般化學品供應商，例如，Sigma-Aldrich Company，Saint Louis，Missouri，或可通過常規方法合成。以下縮寫可用於以下實施例中：ppm = 每百萬的份數；phr = 每百份橡膠含量的份數；mL = 毫升；L = 升；m = 米，mm = 毫米，cm = 釐米，kg = 千克，g = 克，min = 分鐘，s = 秒，h = 小時，°C = 攝氏度，°F = 華氏度，MPa = 兆帕斯卡，N-m = 牛頓 - 米，Mn = 數均分子量，cP = 厘泊。

【0130】 測試方法

【0131】 抗衝擊性

【0132】 使用 ASTM D2794（有機塗層抗快速變形作用的標準測試方法）中描述的方法測試由粉末組合物製備的固化塗層的直接和反向抗衝擊性。在某些實施方式中，固化塗層的直接抗衝擊性為 60 in-lbs 至 160 in-lbs，優選 100 in-lbs 至 160 in-lbs。在某些實施方式中，固化塗層的抗反向衝擊性範圍為 20 in-lbs 至 160 in-lbs，優選 60 in-lbs 至 160 in-lbs，更優選 100 in-lbs 至 160 in-lbs。

【0133】 柔韌性

【0134】 使用芯軸彎曲試驗測試由粉末組合物製備的固化塗層的柔韌性，如 ASTM D522（塗覆有機塗層的芯軸彎曲試驗的標準試驗方法）中所述。在某些實施方式中，固化的塗層表現出所需的柔韌性，如使用芯軸彎曲試驗在 3/8 英寸和 1/8 英寸處沒有開裂所證明的。

【0135】 耐溶劑性

【0136】 使用 ASTM D4752（用於測試耐 MEK 性的標準試驗方法）中描述的方法測試由粉末組合物製備的固化塗層的耐溶劑性。結果在視覺上以 1

至 5 的等級評定，其中 1 表示完全失效（即，在 100 次雙向摩擦後溶劑滲透到基材）並且 5 表示沒有影響（即，在 100 次雙向摩擦後溶劑對塗層沒有產生視覺上可檢測的影響）。在某些實施方式中，在 25 次雙向摩擦後，溶劑不會對塗層產生視覺上可檢測的影響。在某些實施方式中，在 100 次雙向摩擦後，溶劑對塗層沒有產生視覺上可檢測的影響。在某些實施方式中，視覺評級為至少 3、至少 4 或至少 5。

【0137】 穩定性評級

【0138】 將少量成品粉末樣品放入烘箱中，該烘箱保持在 110°F（43°C）的溫度，並在 24 小時後檢查。粉末組合物的物理穩定性評定為 1（小塊，易於破碎成自由流動的粉末）至 5（一個大塊，非常難以破碎）。在某些實施方式中，成品粉末的物理穩定性不超過 3、不超過 2、或不超過 1。

【0139】 光澤

【0140】 使用 ASTM D523（鏡面光澤度的標準測試方法）中描述的方法，將由粉末組合物製備的固化塗層的光澤度或表面光滑度測試為 20 度光澤度和 60 度光澤度。在某些實施方式中，20 度光澤度至少為 20。在某些實施方式中，20 度光澤度為至多 50。在某些實施方式中，60 度光澤度至少為 40。在某些實施方式中，60 度光澤度為至多 90。

【0141】 凝膠時間

【0142】 如 ASTM D4217（熱固性塗料粉末的凝膠時間用標準試驗方法）中所述，在 200°C 下測量成品粉末的凝膠時間。在某些實施方式中，凝膠時間理想地不超過 200 秒、不超過 150 秒、或不超過 120 秒。在某些實施方式中，凝膠時間為至少 90 秒、或至少 110 秒。

【0143】 聚酯聚合物粉末的製備

【0144】 實施例 1：OH 官能的聚酯+鄰苯二甲酸酐封端（二甲苯回流）

【0145】 將 5.7 摩爾新戊二醇（NPG，購自 Perstorp Polyols Inc.，Toledo，Ohio）、3.65 摩爾對苯二甲酸（TPA，購自 Flint Hills Resources，Wichita，Kansas）、0.1 重量份丁基錫酸（可購自 Brenntag North America，Reading，PA）

的樣品加入裝有攪拌器、填充柱、冷凝器、溫度計和惰性氣體入口的 3.0 升燒瓶中。用惰性氣體沖洗反應器，並在 5.5 小時內將反應物加熱至 235°C，同時除去水。保持反應的酸值為 3.0。將溫度降至 180°C 並將 1.80 摩爾間苯二甲酸 (IPA，得自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 加入反應器中。將反應物加熱至 235°C，同時除去水。在反應混合物澄清後，使用芳烴餾分 (二甲苯，釜中 %NVM=97.0%) 開始共沸蒸餾。保持反應的酸值 <2.0。移出填充柱並用 Dean Stark 分水器等替換。通過施加 100 mm Hg 真空來降低容器的壓力，從而有利於除去二甲苯。將混合物的溫度降至 200°C 並向反應器中加入 0.4 摩爾鄰苯二甲酸酐。將內容物在 200°C 保持 1 小時，然後排放到鋁盤上。一旦完全冷卻，便將固體樹脂切成更細的顆粒。

【0146】 固體樹脂 (粉末形式) 的最終酸值為 18.6；OH 值為 9.7；通過 GPC 測定的數均分子量 (Mn)=5578，重均分子量 (Mw)=8,579；通過 DSC 測量，T_g=51.0°C；通過 GC 測量，游離二甲苯= 0.5%；加德納色度=1 (在環己酮中的 50%NVM 溶液中測量)。

【0147】 實施例 2 (對比)：COOH 官能的聚酯 (酮回流)

【0148】 將 6.2 摩爾 NPG、4.3 摩爾 TPA、0.1 重量份丁基錫酸的樣品裝入配有攪拌器、填充柱、冷凝器、溫度計和惰性氣體入口的 3.0 升燒瓶中。用惰性氣體沖洗反應器，並在 5.5 小時內將反應物加熱至 235°C，同時除去水。保持反應的酸值為 3.0。將溫度降至 180°C 並向反應器中加入 2.1 摩爾 IPA。將反應物加熱至 235°C，同時除去水。在反應混合物澄清後，使用酮烴餾分 (甲基戊基甲酮，釜中 %NVM=97.0%) 開始共沸蒸餾。保持反應的酸值=23.0。移出填充柱並用 Dean Stark 分水器等替換。通過施加 100 mm Hg 真空來降低容器的壓力，從而促進甲基戊基甲酮的除去。將內容物冷卻至 200°C，然後排放到鋁盤上。一旦完全冷卻，便將固體樹脂切成更細的顆粒。

【0149】 固體樹脂的最終酸值為 24.0；OH 值為 1.0；通過 GPC 測定的數均分子量 (Mn)=4517，重均分子量 (Mw)=7598；通過 DSC 測量，T_g=58.8°C；通過 GC 測量，游離甲基戊基甲酮=0.5%；加德納色度=5 (在環己酮中的 50%NVM 溶液中測量)。該固體樹脂顏色較差 (非常黃)，並且具有令人討厭

的氣味。

【0150】 實施例 3：COOH 官能的聚酯（二甲苯回流）

【0151】 將 7.2 摩爾 NPG、5.6 摩爾 TPA、0.1 重量份丁基錫酸的樣品裝入配有攪拌器、填充柱、冷凝器、溫度計和惰性氣體入口的 3.0 升燒瓶中。用惰性氣體沖洗反應器，並在 5.5 小時內將反應物加熱至 235°C，同時除去水。保持反應的酸值為 3.0。將溫度降至 180°C 並向反應器中加入 1.9 摩爾 IPA。將反應物加熱至 235°C，同時除去水。在反應混合物澄清後，使用芳烴餾分（二甲苯，釜中 %NVM=97.0%）開始共沸蒸餾。保持反應的酸值=25.0。移出填充柱並用 Dean Stark 分水器等替換。通過施加 100 mm Hg 真空來降低容器的壓力，從而有利於除去二甲苯。將內容物冷卻至 200°C，然後排放到鋁盤上。一旦完全冷卻，便將固體樹脂切成更細的顆粒。

【0152】 固體樹脂的最終酸值為 25.1；OH 值為 1.0；通過 GPC 測定的數均分子量（Mn）=5040，重均分子量（Mw）=7870；通過 DSC 測量 Tg=60.1°C；通過 GC 測量，游離二甲苯=0.5%；加德納色度=1（在環己酮中的 50%NVM 溶液中測量）。當該固體樹脂與以商品名 PRIMID（購自 Estron Chemical Inc.，Calvert City，KY）得到的 β -羥基烷基醯胺交聯時，表現出優異的物理性質（參見表 2）。

【0153】 粉末塗料配方的製備及性能

【0154】 將固體聚酯樹脂樣品（實施例 1-3）研磨成粉末，然後通過將聚酯粉末與其它成分以下表 1 中所示的量預混合來製備粉末塗料，不同的是在最終研磨步驟添加氧化鋁。將預混物在擠出機（Werner-Pfleiderr ZSK-30）上以 300 轉/分鐘（rpm）和 70°C（區域 1）和 120°C（區域 2）的溫度設定點擠出。然後如表中所示用氧化鋁處理擠出的固體，並使用具有 0.5mm 篩網的 Retsch ZM 200 研磨，然後通過 140 美國標準篩網篩分。通過靜電噴塗方法將粉末組合物噴塗到測試板上，並通過在 204°C 下加熱 10 分鐘來固化。評價粉末和板的各種物理性能，結果如表 2 所示。

表 1

粉末塗料配方

| 示例 | Ex. 1 | Ex 2 | Ex 3 | Ex 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂 (實施例 1) | 72.5 | | | |
| 樹脂 (實施例 2) | | 72.5 | | |
| 樹脂 (實施例 3) | | | 72.5 | |
| 購自 DSM Inc.的 URALAC P834 高真空樹脂 (STD) | | | | 72.5 |
| PRIMID β -羥基烷基醯胺交聯劑，購自 Estron Chemical Inc. | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| RESIFLOW PL-200 丙烯酸類流動控制劑 (33% 二氧化矽載體)，購自 Estron Chemical Inc. | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 安息香 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 二氧化鈦 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 |
| 氧化鐵黃 | 3.03 | 3.03 | 3.03 | 3.03 |
| 氧化鐵紅 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 |
| 碳黑 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 |
| 硫酸鋇 | 18.9 | 18.9 | 18.9 | 18.9 |
| 聚乙烯蠟 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| TINUVIN 144 受阻胺光穩定劑，購自 BASF | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 氧化鋁 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 總計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

表 2

粉末塗料物理性能的對比

| 性能 | Ex. 1 | Ex.2 | Ex.3 | Ex.4 |
|--------------------|-------|--------|---------|---------|
| 芯軸彎曲 | 沒有開裂 | 沒有開裂 | 沒有開裂 | 沒有開裂 |
| 衝擊 (直接/反向: in-lbs) | 60/20 | 160/60 | 160/160 | 160/160 |

| | | | | |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 凝膠時間 (200°C-秒) | 200 | 118 | 112 | 112 |
| 光澤 (60°/20°) | 76.8/38.4 | 82.8/48.7 | 80.5/47.8 | 79.7/43.7 |
| MEK 抗性 | 3 | 5 | 5 | 5 |
| 穩定性評級 | 1 | 1 | 1 | 1 |

【0155】 如果使用不同的交聯劑，具有羥基和羧酸官能團的實施例 1 的固體聚酯樹脂可以提供具有更高 MEK 抗性的粉末塗層。這種交聯劑的實例包括環氧樹脂、縮水甘油基官能的丙烯酸類樹脂和三嗪（如異氰脲酸三縮水甘油酯（TGIC））。

【0156】 本文引用的專利、專利文獻和出版物的完整公開內容通過引用以其整體併入，如同每個單獨引入一樣。如果所描述的本說明書與通過引用併入本文的任何檔中的公開內容之間存在任何衝突或差異，則以所描述的本說明書為準。在不脫離本公開的範圍和精神的情況下，對本公開的各種修改和更改對於本領域技術人員將變得顯而易見。應該理解的是，本公開內容並不旨在受到本文所述的說明性實施方式和實施例的不當限制，並且這些實施方式和實施例僅作為示例呈現，並且本公開的範圍旨在僅由如下所述的申請專利範圍限制。

【符號說明】

【0157】 無

申請專利範圍

1. 一種製備中等分子量或高分子量聚酯粉末的方法，所述方法包括：
 - a) 提供或形成酯低聚物；
 - b) 通過在升高的壓力和升高的溫度下攪拌包含所述低聚物和能夠與水和芳族溶劑形成共沸物的非反應性載體的反應混合物，將所述低聚物轉化為聚酯聚合物；
 - c) 通過共沸回流從所述反應混合物中除去水，以提供在所述非反應性載體中含有中等分子量或高分子量聚酯聚合物的漿料；和
 - d) 施加真空以從所述漿料中除去芳族溶劑並形成包含中等分子量或高分子量聚酯聚合物的固體。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述聚酯聚合物具有不含或基本上不含環氧乙烷或環氧丙烷基團的主鏈，並且所述漿料不含或基本上不含在縮聚溫度下與所述聚酯聚合物反應的醇、二元醇或酯。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的方法，其中，所述聚酯聚合物是數均分子量為 4000-7000amu 的中等分子量聚合物。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項所述的方法，其中，所述聚酯聚合物是數均分子量大於 7000amu 的高分子量聚合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述聚酯聚合物的酸值為 20 至 26。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述非反應性載體的沸點大於或等於所述芳族溶劑的沸點。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至少 34 KPa 且至多 500 KPa 的表壓下攪拌。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，將所述低聚物轉化為聚酯聚合物包括在至少 200°C 的溫度下攪拌。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，還包括在將所述低聚物轉化為聚酯聚合物後使壓力升至 100 kPa 的步驟。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，提供或形成酯低聚物包括在酯化步驟中形成酯低聚物。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中，所述酯低聚物由至少一種沸點高於 196°C 的二元醇形成。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項所述的方法，其中，在酯化步驟中形成酯低聚物包括提供羥基:酸比例或羥基:酯比例為至少 0.5:1 且至多 2:1 的酯化反應混合物。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述聚酯聚合物包含羥基官能團、羧酸官能團或其組合。

14. 一種聚酯聚合物粉末，其中，所述聚酯聚合物粉末是通過如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述的方法形成的。

15. 一種粉末塗料組合物，其包含如申請專利範圍第 14 項所述的聚酯聚合物粉末和一種或多種添加劑。