



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I604023 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：105122496

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 15 日

(51) Int. Cl. : C09D167/02 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30) 優先權：2015/07/21 美國

62/194,901

(71) 申請人：威士伯採購公司 (美國) VALSPAR SOURCING, INC. (US)

美國

(72) 發明人：梅爾尼克 湯瑪斯 J MELNYK, THOMAS J. (US)

(74) 代理人：廖俊龍

(56) 參考文獻：

CN 102388080A

US 2007/0269668A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

一種製造塗料組合物之方法及其產品

(57) 摘要

本發明涉及一種製造塗料組合物之方法及其產品，特別是指一種藉新型線性聚酯樹脂，通過來源於生物基材料或生物原料的一種或多種脂族或脂環族多官能酸，與一種或多種脂族或脂環族多元醇的縮合來製造的塗料組合物，且本發明還提供使用所述新型線性聚酯樹脂的塗料組合物並經塗布的塗布製品。

公告本

發明摘要

※ 申請案號： 105122496

C09D 167/02 (2006.01)※ 申請日 105/07/15 ※ IPC 分類： *C09D 7/12* (2006.01)*C08J 3/24* (2006.01)**【發明名稱】** (中文/英文)

一種製造塗料組合物之方法及其產品

【中文】

本發明涉及一種製造塗料組合物之方法及其產品，特別是指一種藉新型線性聚酯樹脂，通過來源於生物基材料或生物原料的一種或多種脂族或脂環族多官能酸，與一種或多種脂族或脂環族多元醇的縮合來製造的塗料組合物，且本發明還提供使用所述新型線性聚酯樹脂的塗料組合物並經塗布的塗布製品。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（）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)

一種製造塗料組合物之方法及其產品

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種塗料組合物，特別是指一種藉新型線性聚酯樹脂通過來源於生物基材料或生物原料的一種或多種脂族或脂環族多官能酸，與一種或多種脂族或脂環族多元醇的縮合所製造的塗料組合物。

【先前技術】

【0002】 高固體份聚酯樹脂被用於多種工業液體應用中，這種類型的常規聚酯包括醇酸、低分子量寡酯體系和高度分支的或樹狀的聚酯體系。

【0003】 來自石油來源的原料的不斷上漲的成本、可持續性和廢物方面的環境擔憂已經造成了全球對製造來自可再生和環保的生物基或生物來源原料的聚合物和樹脂的需求。例如，來源於廢料和回收原料的醇酸樹脂以及其它聚酯被用於製造適合多種應用的“綠色”塗料組合物。因此，用過的烹調油（被稱為黃色油脂或褐色油脂）通常被收集起來，然後過濾掉廢水流並使其轉化為動物飼料、生物柴油燃料等。此外，廢棄烹調油可被用作生產醇酸樹脂的脂肪酸原料，但這些醇酸樹脂可能缺乏水稀釋型塗料組合物所需的早期耐水性、耐久性和硬度。

【0004】 然而，現有的高固體份醇酸和聚酯體系可能缺乏常規工業塗料的硬度、耐久性和耐氣候性，且常規高固體份體系中所使用的相對低分子量的聚酯導致機械性質差的產品。此外，當用在卷材生產線（coil line）中時，常規聚酯體系有時會產生烘箱污垢，其中聚酯的低分子量殘餘物在卷材工藝期間形成然後冷凝返回到塗布基材上。

【0005】 由前所述，可以意識到，本領域需要這樣的高固體份聚酯塗料組合物，其是由生物基可再生原料製成的，並且具有最佳的機械性

質和性能同時還消除了特定加工問題。

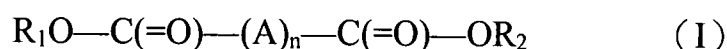
【發明內容】

【0006】 本發明提供了包含一種或多種新型聚酯的塗料組合物。所述塗料組合物包含粘合劑樹脂和任選的至少一種顏料。粘合劑樹脂包含新型聚酯、任選的交聯劑和常規用於塗料組合物中的其它任選添加劑。本發明還提供了塗布製品，其包含用本發明所述塗料組合物塗布的基材。

【0007】 在一種實施方式中，本發明所述的新型聚酯可以由具有反應性官能團的化合物形成，所述反應性官能團包括例如，羥基、酸、酸酐、醯基和酯官能團等。在合適條件下，具有反應性羥基官能團的化合物可以與酸、酸酐、醯基或酯基團反應從而形成聚酯。適用於形成聚酯的化合物包括單官能化合物、二官能化合物和多官能化合物，其中二官能化合物是優選的。一方面，合適的化合物包括具有單一類型反應性官能團的那些，例如單官能醇、二官能醇或多官能醇或者單官能酸、二官能酸或多官能酸。另一方面，合適的化合物包括具有兩種或更多種類型反應性官能團的那些，例如具有酸酐和酸官能團的化合物或者具有酸和羥基官能團的化合物。

【0008】 在一種實施方式中，本發明所述的新型聚酯可以是線性聚酯。“線性聚酯”表示一種或多種縮合聚合物，其可以通過至少一種單官能羥基官能化合物、二官能羥基官能化合物或多官能羥基官能化合物（例如，多元醇）與一種或多種單官能羧基官能化合物、二官能羧基官能化合物或多官能羧基官能化合物（例如，酸、酸酐等）的縮合形成。一個方面，本發明所述線性聚酯是通過二官能醇與二官能酸的縮合形成的縮合聚合物。

【0009】 在一種實施方式中，本發明所述的新型線性聚酯是通過脂族或環狀脂族酸、酯或酸酐與合適多元醇的縮合來製備的。合適的二官能脂族酸、酯或酸酐包括具有式 (I) 中所示結構的化合物：



在式 (I) 中， R_1 和 R_2 各自獨立地為 H、未取代的或取代的 C1-C6 烷基、或者未取代的或取代的 C2-C6 亞烷基；A 是未取代的或取代的 C1-C10 烷基、未取代的或取代的 C2-C10 亞烷基、或者未取代的或取代的 C3-C10 環烷基的二價有機基團；且 n 為 1-20 之間的整數。在優選的方面， R_1 和 R_2 各自獨立地為 H、A 是 $-CH_2-$ 且 n 是 2-4 之間的整數。

【0010】 式 (I) 的二官能脂族酸、酯或酸酐的實例包括但不限於，琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、二乙醇酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、衣康酸、二聚脂肪酸、蘋果酸、這些酸的酯等。在優選的方面，二官能脂族酸是琥珀酸或己二酸，其中琥珀酸是最優選的。

【0011】 在一種實施方式中，用於形成本發明所述線性聚酯的二官能脂族酸來源於生物基材料，即，來源於生物原料或者使用生物原料製造的材料或產品。這些材料是可再生的且通常獲自活體或者由活體產生，所述活體例如植物、樹、藻類、細菌、酵母、真菌、原生動物、昆蟲、動物等。從此類生物材料中獲得二酸的方法是本領域技術人員已知的。例如，許多有機酸（包括但不限於，富馬酸、蘋果酸、琥珀酸等）可通過各種細菌和/或黴菌的厭氧發酵得到。生物基或生物來源的二官能酸是優選的，因為與這類材料的生產和使用相關的生態足跡較低。

【0012】 式 (I) 的二官能環狀脂族酸、酯或酸酐的實例包括但不限於，1,2-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸和 1,4-環己烷二甲酸以及它們的甲基酯、六氫鄰苯二甲酸酐 (HHPA) 等。

【0013】 適用於製備本發明所述新型聚酯的多元醇包括脂族多元醇和環狀脂族多元醇，其中脂族多元醇是優選的。合適的脂族多元醇的實例包括但不限於，二醇例如 1,6-己二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、四甲基戊二醇 (TMPD)、三羥甲基乙烷、3-羥基-2,2-二甲基丙基 3-羥基-2,2-二甲基丙酸酯 (HPHP) 等。目前優選

的化合物包括 2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇和 TMPD，其中 TMPD 是最優選的。

【0014】 合適的環狀脂族多元醇的實例包括但不限於，1,2-環己二醇、1,3-環己二醇和 1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇和 1,4-環己烷二甲醇、氫化雙酚 A 等。

【0015】 雖然二官能芳族酸、酯和酸酐可用於製備聚酯，但應該限制芳族化合物的量。不限於理論，人們認為芳族化合物可損害含粘合劑樹脂（包含本發明所述的線性聚酯）的塗料組合物的氣候穩定性、反射性和其它性能屬性。

【0016】 類似地，芳族多元醇也應該僅以有限量使用，因為這些化合物可負面影響含粘合劑（包含本發明所述的線性聚酯）的最終塗料組合物的物理和性能屬性。

【0017】 因此，本發明所述的線性聚酯包含少於約 20 重量%、優選地少於 15 重量%、更優選地少於 10 重量%、最優選地少於 5 重量%的芳族基團。優選地，包括線性聚酯樹脂的粘合劑樹脂包含少於 40 重量%、優選地少於 30 重量%、更優選地少於 20 重量%、最優選地少於 10 重量%的芳族基團。

【0018】 相對於本領域已知的其它聚酯，本發明所述的新型線性聚酯具有高羥基當量。優選的本發明所述線性聚酯具有約 500-2500、更優選地 1000-2000、最優選地 1200-1600 的羥值。優選的本發明所述線性聚酯具有約 2-20、優選地約 5-10 的酸值。

【0019】 本發明所述線性聚酯的數均分子量(Mn)可適當地在約 1000-10000、優選地約 1500-6000、更優選地約 3000-5000 的範圍內。

【0020】 相對於本領域已知的其它聚酯，本發明所述的新型線性聚酯具有較高的 T_g。優選的本發明所述線性聚酯具有約-30°C 至 20°C、優選地-20°C 至 10°C、更優選地-10°C 至 0°C 的 T_g。

【0021】 相對於本領域已知的其它聚酯，本發明所述的新型線性

聚酯具有低溶液粘度。優選的線性聚酯展示出小於約 10,000 cps、優選地小於約 5000 cps、更優選地在約 4000-5000 cps 之間（在 Gardner-Holt 粘度量表上大約 Z3）的溶液粘度。

【0022】 本發明所述線性聚酯可以通過任何常規方法來製造，優選利用催化劑並使惰性氣體通過反應混合物。酯化幾乎定量地發生並且可以通過確定酸值和/或羥值或者通過監測產物的 Gardner-Holt 粘度來進行監測。

【0023】 本發明所述聚酯通常在有機溶劑中製造，所述有機溶劑例如 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、環己酮、二甲苯、高沸點芳族溶劑例如 AROMATIC 100、AROMATIC 150 等、及其混合物。

【0024】 可被配製到塗料組合物中的粘合劑包含本發明所述線性聚酯。在一種實施方式中，粘合劑還可包含任選的交聯劑化合物。交聯劑可用於促進塗料的固化和建立期望的物理性質。合適的交聯劑包括芳族交聯劑和非芳族交聯劑。再次，由於之前所述的原因，目前認為限制塗料中芳香性（aromaticity）的總量將為塗料提供最高的反射率。由於該原因，當所有其它考慮相同時，預期非芳族交聯劑比芳族交聯劑更加優選。

【0025】 具有羥基的聚酯可通過羥基固化，例如（i）利用氨基塑膠，其是醛類（尤其是甲醛）的反應產物（寡聚物），或者（ii）利用攜帶氨基或醯胺基的物質，例如為三聚氰胺、脲、雙氰胺、苯丙胍胺和甘脲，或者（iii）利用封閉型異氰酸酯。羥基交聯劑是本領域技術人員眾所周知的。

【0026】 合適的交聯劑包括用具有 1-4 個碳原子的烷醇改性的氨基塑膠。在許多情況下適合使用氨基塑膠的前體例如六羥甲基三聚氰胺、二羥甲基脲、六甲氧基甲基三聚氰胺、和其它的醚化形式。因此，多種市售氨基塑膠及其前體可用於與聚酯組合。合適的氨基交聯劑包括由 Cytek 以商品名 CYMEL 出售的那些（例如，CYMEL 301、CYMEL 303 和 CYMEL 385 烷基化三聚氰胺-甲醛樹脂或者這些樹脂的混合物是有用的）

或者由 Solutia 以商品名 RESIMENE 出售的那些。羥基反應性交聯劑通常以足以與聚酯的至少一半羥基反應的量提供，即，以羥基官能團的化學計量的至少一半存在。優選地，交聯劑足以與聚酯的所有羥基官能團充分反應，且具有氮交聯官能團的交聯劑以相對於每當量的聚酯羥基官能團約 2-約 12 當量的氮交聯官能團的量提供。這通常轉化為在約 10 phr 至約 70 phr 之間提供氨基塑膠。

【0027】 合適的交聯劑還包括封閉型異氰酸酯。美國專利 No. 5,246,557 描述了一些合適的封閉型異氰酸酯。封閉型異氰酸酯是這樣的異氰酸酯，其中每個異氰酸酯基團已經與保護劑或封閉劑反應以形成衍生物，所述衍生物在加熱後將解離以移除保護劑或封閉劑並釋放反應性異氰酸酯基團。已知適合用作多異氰酸酯的封閉劑的化合物包括脂族、環狀脂族或芳烷基一元醇、羥胺和酮肟。優選的封閉型多異氰酸酯在約 160°C 或者更低的溫度下解離。由於節能原因以及使用熱敏材料時，較低的解離溫度是期望的（假設塗料在環境溫度下仍然穩定）。催化劑的存在對於提高釋放的多異氰酸酯和含活性氫的化合物之間的反應的速率是優選的。催化劑可以是本領域已知的任何催化劑，例如，二月桂酸二丁基錫或三亞乙基二胺。

【0028】 本發明所述線性聚酯是高固體份聚酯。在優選的方面，線性聚酯是通過 TMPD 與琥珀酸的縮合所製備的 TMPD-琥珀酸酯聚酯。相對於工業液體塗料應用中使用的常規高固體份聚酯體系，這些聚酯展示出高分子量(Mn)、高 Tg 和出乎意料低的溶液粘度。

【0029】 按照慣例，高固體份聚酯體系包含兩類組合物。第一類包括具有約 750-1000 的低分子量(Mn)的略微分支的寡聚酯。然後配製這些寡聚酯以達到約 80-90%的高百分比的非揮發性物質含量(NVM%)、約 5000-10000 cps 的高溶液粘度和低於-10°C 的 Tg 值。由於相對低的分子量和低 Tg，這些材料在用於塗料組合物中時提供差的機械性能。TMPD 通常用在包含這些寡聚酯的樹脂中，因為它能夠提供卓越的物理性能，包括改

善的流動性和平整性 (leveling)。然而，空間位阻型仲羥基的存在使得難以實現較高分子量 (即， $M_n > 1500$) 而分子不分解。

【0030】 第二類高固體份聚酯體系包括樹狀或超支化聚酯。樹狀聚酯的特徵為多分支結構和大量反應性端基。這些聚酯是通過 AB2 單體的聚合得到的，從而產生了展示出分子量和端基官能度二者指數增長的分支結構。採用利用 AB2 多元醇例如二甲基丙酸(DMPA)的可控逐步合成，可以產生具有較高分子量 (M_n 為 3000 或更高)、5000 cps 或更低的低溶液粘度，同時具有比得上上文所述寡聚酯的 NVM%和 Tg 的超支化樹脂。然而，由於高端基官能度和多分支結構，這些超支化聚合物產生加工性能差的塗料。此外，DMPA 是昂貴的材料且超支化樹狀物聚酯往往過於昂貴。

【0031】 出乎意料地，本發明所述線性聚酯，例如通過 TMPD 與琥珀酸的反應形成的聚酯，能夠獲得較高分子量 ($M_n > 3000$ 或更高) 和低溶液粘度以及比得上超支化樹狀聚酯的較高 Tg。此外，這些聚酯的高線性、低官能結構能夠產生具有相較於寡聚酯和樹狀聚合物途徑具有更優機械性能的塗料。

【0032】 可被配製到塗料組合物中的粘合劑可包含本發明所述線性聚酯。在一種實施方式中，除了聚酯樹脂和任選的交聯劑化合物之外，塗料組合物還包含至多約 60 重量%的顏料和任選的填料。

【0033】 適當地，顏料：粘合劑重量比為至少 0.9:1、更優選地至少 0.95:1 和最優選地至少 1:1。在優選的實施方式中，顏料：粘合劑重量比不超過約 1.4:1。

【0034】 TiO_2 是用於本發明的高反射塗料的優選顏料。多種 TiO_2 填料均合適。目前優選利用金紅石 TiO_2 。如果期望，可對 TiO_2 進行表面處理。可選擇所用表面處理以適合塗料的特定目的。例如，為內部應用定制的塗料可使用與設計用於外部使用的塗料不同的處理。

【0035】 本領域已知的其它添加劑 (例如，流動改性劑、粘度改性劑和其它粘合劑) 可分散在塗料組合物中。可向組合物中加入催化量的

強酸（例如，對甲苯磺酸）以加速交聯反應。

【0036】 如前所述，塗料組合物還可包含一種或多種載體（例如，溶劑）。合適的載體包括 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、環己酮、二甲苯、醇類（例如，丁醇）、高沸點芳族溶劑（例如 AROMATIC 100、150 和 200）等、及其混合物。

【0037】 如此獲得的塗料組合物可被塗覆到多種不同基材上。示例性的基材材料包括金屬、合金、金屬間組合物、含金屬的複合材料、其組合等。塗料組合物可被塗覆在新基材上或者可被用於刷新舊基材。

【0038】 在一種實施方式中，如此獲得的塗料組合物可以通過噴塗、浸塗或刷塗被塗覆到片材金屬上用於多種最終用途，例如，照明器材；建築金屬外皮，例如，溝槽板（gutter stock）、百葉窗、壁板和窗框等，但其特別適於卷塗操作，其中，組合物在片材從卷軸上解繞時被塗覆到片材上，然後隨著片材向著收取卷材繞線機移動而被烘乾。

【0039】 塗料組合物的其它用途的實例包括但不限於，作為塗層塗覆到天然材料、建築材料、卡車、軌道車、貨物集裝箱、地板材料、牆壁、傢俱、其它建築材料、機動車輛構件、飛機構件、船舶構件、機械構件、層壓製品、設備構件、電氣用具、包裝等上。

【0040】 在一種實施方式中，塗料組合物可用于生產高反射塗層。不限於理論，認為在聚合物骨架中使用環狀脂族基團有助於提高反射率，如例如美國專利 No. 7,244,506 中所述。至於反射率，對於固化的粘合劑，使用含環狀脂族基團的化合物代替含芳族基團的化合物導致較低的折射率。本發明所述的線性聚酯不含芳族基團但保持高於-10°C 的 T_g 值並且以比骨架中含環狀脂族酸或酸酐的聚酯低得多的成本提供了反射率提高的相同益處。

【0041】 在另一種實施方式中，塗料組合物可用於生產超耐久聚酯。人們認為在聚合物骨架中使用環狀脂族基團和脂族基團有助於戶外風化中涉及的 UV 穩定性。這可歸因於脂族基團和脂環族基團對特定波長

(即，約 290-310 nm) 的光是透明的。本發明所述線性聚酯中缺乏芳族基團有助於極好的 UV 穩定性，當在加速的 QUV-A 櫃中檢測時尤其如此。

【0042】 在一種實施方式中，本發明所述塗料組合物可被用作適合低異氰酸酯 2K 聚氨酯體系的高固體份聚酯。按照慣例，為了滿足低 VOC 要求，2K 聚氨酯塗料體系通常使用低分子量 (M_n 為約 1000) 聚酯，所述聚酯具有相應的低 OH 當量 (約 300-4000 mg KOH/g)。為了使塗料性能最佳，塗料體系通常使用化學計量當量濃度的異氰酸酯交聯劑。使用低 OH 當量的常規多元醇時，對異氰酸酯的需求傾向於既高又過於昂貴。通過使用本發明所述線性聚酯，可以配製這樣的高固體份塗料組合物，其具有比得上常規高固體份體系的溶液粘度但具有在 1200-1600 範圍內的 OH 當量和高於 -10°C 的 T_g 值。這種 2K 塗料相較於具有比得上的物理和機械性能特徵的常規體系需要 50%或更少異氰酸酯。

【0043】 在一種實施方式中，塗料組合物可被用作塗料，尤其是卷材塗料，用於塗布鋁片或鋼片的背面 (又名卷材襯料塗料 (coil backer coating))。按照慣例，為了滿足低 VOC 要求，行業依賴於低分子量、高固體份醇酸和聚酯樹脂。然而，當寡聚聚酯被用在高速感應加熱卷材生產線中時，觀察到了烘箱結垢。結垢自身顯示為在烘箱中凝聚且隨後滴回到塗布基材上的低分子量殘餘物。這是降低這些聚酯體系的效用的嚴重問題。本發明所述線性聚酯的溶液粘度比得上常規高固體份醇酸和聚酯樹脂，但其分子量是常規高固體份醇酸和聚酯樹脂的 2-3 倍。因此，可以在用作卷材襯料塗料的塗料組合物中使用這些聚酯樹脂，同時維持低 VOC 和顯著減少的烘箱結垢問題。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0044】 本發明的上述概述並非意圖描述本發明的每一個公開的實施方式或每一種實施情況。下面的描述更具體地舉例說明說明性的實施

方式。在整個申請的幾個地方，通過實施例的列表提供指導，這些實施例可以以各種組合方式使用。在每個實例中，所列舉的列表僅用作代表性的組，而不應該被解釋為窮舉性的列表。

【0045】 在如下說明中闡明了本發明的一個或多個實施方式的細節。從說明書及申請專利範圍出發，本發明的其它特徵、目的和優點是明顯的。

【0046】 除另有指明外，本發明中使用的下列術語具有下面提供的含義。

【0047】 在本發明中使用時，術語“有機基團”是指烴基（具有除碳和氫之外的任選元素，諸如氧、氮、硫和矽），其被歸類為脂族基團、環狀基團或脂族基團和環狀基團的組合（例如烷芳基和芳烷基基團）。術語“脂族基團”是指飽和或不飽和的直鏈或支鏈烴基基團。這個術語被用於涵蓋例如烷基、烯基和炔基。術語“烷基基團”指飽和直鏈或支鏈烴基基團，包括例如甲基、乙基、異丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等等。術語“烯基基團”指具有一個或多個碳-碳雙鍵的不飽和直鏈或支鏈烴基，例如乙烯基基團。術語“炔基”指具有一個或多個碳-碳三鍵的不飽和直鏈或支鏈烴基基團。術語“環狀基團”指閉環烴基基團，其被歸類為脂環族基團或芳族基團，這二者都可以包含雜原子。術語“脂環族基團”是指，性質與脂族基團的那些性質類似的環狀烴基基團。在本發明中，術語“環狀脂族基團”與“脂環族基團”可交換使用。

【0048】 可以相同或者不同的基團被稱為“獨立的”某物。預期在本發明化合物的有機基團上會有取代。例如，短語“烷基基團”旨在不僅包括純開鏈飽和烴烷基取代基（例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等），而且包括還帶有本領域已知的其他取代基，例如烴基、烷氧基、烷基磺醯基、鹵素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等等的烷基取代基。因此，“烷基基團”包括醚基、鹵代烷基、硝基烷基、羧基烷基、烴基烷

基、磺基烷基等等。

【0049】 術語“組分”是指包含特定特徵或結構的任何化合物。組分的實例包括化合物、單體、寡聚物、聚合物、和其中所含的有機基團。

【0050】 術語“基本上不含”特定的化合物或組分表示：本發明的組合物含有基於所述組合物的總重量少於5重量%的所述化合物或組分。

【0051】 除另有說明外，指代“(甲基)丙烯酸酯”化合物（其中甲基被括起來）是指既包括丙烯酸酯化合物又包括甲基丙烯酸酯化合物。

【0052】 當用於塗料塗覆在表面或基材上的上下文中時，術語“在……上”既包括塗料直接地塗覆又包括塗料間接地塗覆在表面或基材上。因此，例如，塗料塗覆於覆蓋基材的底漆層上被看作是塗料塗覆於基材上。

【0053】 術語“揮發性有機化合物”(“VOC”)是指參與大氣光化學反應的任何碳化合物，不包括一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金屬碳化物或碳酸鹽和碳酸銨。典型地，揮發性有機化合物具有等於或大於0.1mm Hg的蒸氣壓。在本發明中使用時，“揮發性有機化合物含量”(“VOC含量”)是指每體積塗料固體的VOC的重量，被報導為例如VOC的千克(kg)數/升。

【0054】 除另有說明外，術語“聚合物”包括均聚物和共聚物（即，兩種或更多種不同單體的聚合物）二者。

【0055】 當出現在說明書和申請專利範圍中時，術語“包含”及其變體沒有限制性含義。

【0056】 術語“優選的”和“優選地”是指在某些情況下可提供某些有益效果的本發明的實施方式。然而，在相同情況或其它情況下，其它實施方式也可以是優選的。此外，一個或多個優選的實施方式的表述並不意味著其它實施方式不可用，並且並非意圖將其它實施方式排除在本發明的範圍之外。

【0057】 在本發明中使用時，“一種/個”、“所述”、“至少一

種/個”和“一種/個或多種/個”可互換使用。因此，例如，包含“一種”添加劑的塗料組合物可以被理解為是指該塗料組合物包含“一種或多種”添加劑

【0058】 另外在本發明中，由端點表述的數值範圍包括歸入在該範圍內的所有數值（例如，1-5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等）。此外，範圍的公開包括較廣義範圍內所包含的所有子範圍的公開（例如1至5公開1至4、1.5至4.5、1至2等）。

【0059】 在一種實施方式中，本公開提供了塗料組合物，所述塗料組合物包含粘合劑，所述粘合劑包含線性聚酯樹脂，所述線性聚酯樹脂具有至少約1000的數均分子量(Mn)、至少約1000 mg KOH/g的羥基當量和少於約5重量%的芳族基團；和任選的固化劑，所述固化劑能夠與所述線性聚酯樹脂反應從而產生交聯的聚合物網路。所述塗料組合物還包含至少一種顏料。

【0060】 在另一種實施方式中，本公開提供了塗布製品，所述塗布製品包含上面塗覆有固化塗層的基材。所述固化塗層由塗料組合物產生。在優選的方面，所述塗料組合物包含粘合劑，所述粘合劑包含線性聚酯樹脂，所述線性聚酯樹脂具有至少約1000的數均分子量(Mn)、至少約1000 mg KOH/g的羥基當量和少於約5重量%的芳族基團；和任選的固化劑，所述固化劑能夠與所述線性聚酯樹脂反應從而產生交聯的聚合物網路。所述塗料組合物還包含至少一種顏料

【0061】 在另一種實施方式中，本公開還提供了使用本發明所述的塗料組合物製備塗布製品的方法。

【0062】 通過如下實施例闡述本發明。應當理解，特定實例、材料、用量和過程要根據本發明所闡述的本發明的範圍和精神進行廣義解釋。除非另有聲明，所有份和百分比都以重量計，所有分子量都是重均分子量。除非另有聲明，所使用的所有化學品都商購自例如Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri。

【0063】 實施例1：TMPD-琥珀酸酯聚酯樹脂的製備

541 g TMPD、22 g 甘油、438 g 琥珀酸和1.0 g 丁基錫酸填充到配備有攪拌器、填充塔、冷凝器、溫度計和惰性氣體入口的2.0升燒瓶中。利用惰性氣體沖洗反應燒瓶並經6小時將內容物加熱至210°C同時除去水。使批料溫度維持在210°C直至達到低於30的酸值。移除填充塔並用Dean Stark分水器替代。將26 g 二甲苯引入反應器中以促進水的共沸除去。使反應維持在210°C直至達到低於20的酸值。將批料冷卻至180°C並向反應燒瓶中加入164 g Aromatic 100。

【0064】 獲得了最終酸值為15且最終Tg為-7.7°C的聚酯產物。作為在Aromatic 100中的80%溶液測量的最終粘度為Z3 (Gardner-Holt)。在Gardner量表上測量的顏色為1。

【0065】 實施例2：TMPD-琥珀酸酯聚酯與常規聚酯的比較

表1展示了根據實施例1製造的線性聚酯(TMPD-SA)與其它常規高固體份聚酯體系和樹狀聚酯體系之間的重要物理性質的差異。

表1. TMPD-琥珀酸酯聚酯相對於常規聚酯和樹狀聚酯

	TMPD/SA	線圈襯料	聚氨酯	樹狀多元醇
Mn	3700	730	721	3400
粘度	Z3	Z3-Z5	Z3-Z5	---
%NVM	80	84	83	90
OH 當量	1250	390	372	282
Tg°C	-7.7	-12.7	-10.5	-36.0

【0066】 實施例3：各種二醇琥珀酸酯的比較

表2比較了各種二醇琥珀酸酯與根據實施例1製造的線性聚酯（TMPD 琥珀酸酯）的Tg值。

表2. 各種二醇琥珀酸酯的Tg比較

二醇	Tg°C
----	------

新戊二醇	-17.0
丙二醇	-11.3
1,4 CHDM	-9.4
四甲基戊烷二醇(TMPD)	-7.7
2,2,4,4 四甲基-1,3 環丁二醇(TMCD)	18.0
三環癸烷二甲醇(TCDM)	15.9

【0067】 實施例4：各種二醇琥珀酸酯的比較

表3比較了根據實施例1製備的TMPD-琥珀酸酯與TMPD-己二酸酯，TMPD-己二酸酯是使用類似於實施例1的方法通過己二酸與TMPD的縮合製備的線性聚酯。

表3. TMPD-琥珀酸酯與TMPD-己二酸酯的Tg比較

脂族二酸	Tg°C
琥珀酸	-7.7
己二酸	-39.3

【0068】 本發明中引用的所有專利、專利申請和出版物以及電子可得材料的全部公開內容通過引用併入。給出上述詳細說明和實施例僅僅是為了清楚理解。不應由其理解為不必要的限制。本發明並不局限於所表明和所描述的精確細節，因為對於本領域技術人員來說顯而易見的變化將包含在申請專利範圍所限定的本發明的範圍內。在一些實施方式中，在無任何未具體公開的要素的情況下，可以適當地實施本發明中以說明方式公開的本發明。

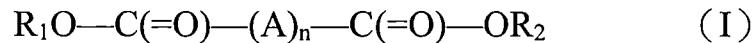
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種塗料組合物，所述塗料組合物包含：
 粘合劑，所述粘合劑包含
 線性聚酯樹脂，所述線性聚酯樹脂具有至少約1000的數均分子量(Mn)、至少約1000 mg KOH/g的羥基當量、少於約5重量%的芳族基團、約-10°C至約0°C的Tg和約4000至5000 cps的低溶液粘度；和
 任選的固化劑，所述固化劑能夠與所述線性聚酯樹脂反應從而產生交聯的聚合物網路；和
 至少一種顏料。
2. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂具有約1500至約6000的Mn。
3. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂具有約3000至約5000的Mn。
4. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂基本上不含芳族基團。
5. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂基本上不含脂環族基團。
6. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂具有約1000-2000 mg KOH/g的羥基當量。
7. 申請專利範圍第1項所述的組合物，其中所述線性聚酯樹脂具有約1200-1600 mg KOH/g的羥基當量。
8. 申請專利範圍第1項所述的塗料組合物，其中所述線性聚酯樹脂來源於脂族二醇與脂族二酸的反應。
9. 申請專利範圍第6項所述的塗料組合物，其中所述脂族二醇是四甲基戊二醇。
10. 申請專利範圍第8項所述的塗料組合物，其中所述脂族二酸具有式

(I) 的化合物的結構：



其中，

R_1 和 R_2 各自獨立地為H、C1-C6烷基、或C2-C6亞烷基；

A是式C1-C10烷基、C2-C10亞烷基、或C3-C10環烷基的二價有機基團；且

n 為1-20之間的整數。

11. 申請專利範圍第10項所述的塗料組合物，其中 R_1 和 R_2 各自獨立地為H，A是 $-CH_2-$ 且 n 是2-4之間的整數。

12. 申請專利範圍第10項所述的塗料組合物，其中所述式I的脂族二酸是琥珀酸。

13. 申請專利範圍第10項所述的塗料組合物，其中所述脂族二酸來源於生物基材料。

14. 申請專利範圍第12項所述的塗料組合物，其中所述脂族二酸是琥珀酸。

15. 一種製造塗布製品的方法，所述方法包括：

提供基材；

在所述基材上塗覆塗料組合物，所述塗料組合物包含

粘合劑，所述粘合劑包含

線性聚酯樹脂，所述線性聚酯樹脂具有至少約1000的數均分子量(Mn)、至少1000 mg KOH/g的羥基當量、少於5重量%的芳族基團、約 -10°C 至約 0°C 的Tg和約4000至5000 cps的低溶液粘度；及

任選的固化劑，所述固化劑能夠與所述線性聚酯樹脂反應從而產生交聯的聚合物網路；及

至少一種顏料；以及

固化所述基材上的所述塗料組合物以提供所述塗布製品。

16.一種塗布製品，所述塗布製品包含：

基材；

在所述基材上形成的固化塗層，其中所述固化塗層由塗料組合物形成，所述塗料組合物包含：

粘合劑，所述粘合劑包含：

線性聚酯樹脂，所述線性聚酯樹脂具有至少約1000的數均分子量(Mn)、至少1000 mg KOH/g的羥基當量、少於5重量%的芳族基團、約-10°C至約0°C的Tg和約4000至5000 cps的低溶液粘度；及

任選的固化劑，所述固化劑能夠與所述線性聚酯樹脂反應從而產生交聯的聚合物網路；以及

至少一種顏料。