

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 167/03 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480034574.5

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537683C

[22] 申请日 2004.8.6

[21] 申请号 200480034574.5

[30] 优先权

[32] 2003.9.30 [33] US [31] 10/676,892

[86] 国际申请 PCT/US2004/025652 2004.8.6

[87] 国际公布 WO2005/118731 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.23

[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰 贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 G·D·默费尔德 R·克尼格尔
A·E·阿卡 P·D·赛伯特
Z·苏

[56] 参考文献

CN1040040A 1990.2.28

JP7316471A 1995.12.5

US5580660A 1996.12.3

US2003072945A1 2003.4.17

US2002026028A1 2002.2.28

US2003180542A1 2003.9.25

CN1077205A 1993.10.13

US5210155A 1993.5.11

审查员 邓军谋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

权利要求书 6 页 说明书 44 页

[54] 发明名称

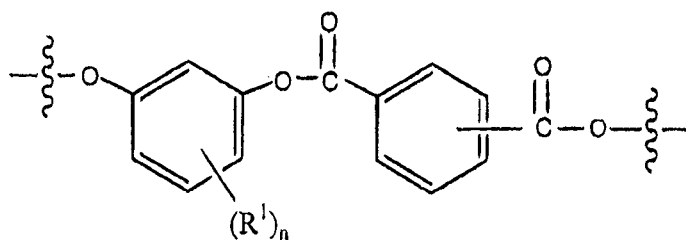
涂料组合物,其制备,和由其制造的涂层制品

[57] 摘要

一种涂料组合物,包括组分 A、B 和任选 C,其中,组分 A 包括至少一种羟基封端的聚芳酯。组分 B 是能够与组分 A 羟端基反应的有机物质,组分 C 是催化剂或催化剂混合物。所述羟基封端聚芳酯通过溶液聚合方法制备。

1. 一种涂料组合物, 包含组分 A、B 和任选 C,

(i) 组分 A, 包含至少一种聚芳酯, 其包含具有通式 I 的结构单元,



式 I

其中 R^1 每次出现时均独立地为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, n 为 $0 \sim 3$, 所述聚芳酯还包含酚羟基基团;

(ii) 组分 B, 包含至少一种包含一个或多个官能团的“有机物质”, 所述官能团是以化学方式与组分 A 的聚芳酯的酚羟基反应的; 和任选

(iii) 组分 C, 一种或多种催化剂, 其加速组分 A 聚芳酯与组分 B “有机物质”之间的化学反应,

其中, 组分 B 包含至少一种蜜胺型树脂、脲醛树脂或其组合。

2. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 组分 B 的官能团选自异氰酸酯、酐、环氧化物、酰氯、羧酸、活性羧酸酯、磺酰氯、缩醛酰胺和缩醛胺。

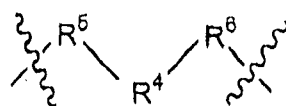
3. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 另外还包含共树脂, 所述共树脂表示没有落在属于组分 B 的“有机物质”的材料类别的聚合物物质。

4. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 组分 A 的含量为涂料组合物总重量的 $1 \sim 99\text{wt}\%$ 。

5. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 组分 B 的含量为涂料组合物总重量的 $99 \sim 1\text{wt}\%$ 。

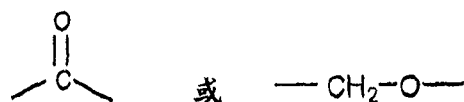
6. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 组分 C 的含量为涂料组合物总重量的 $0.00001 \sim 10\text{wt}\%$ 。

7. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 组分 A 另外还包含具有通式 VIII 的结构单元:

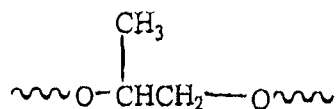


式(VIII)

其中 R^4 是 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基, 或 $C_4 \sim C_{20}$ 脂环族基及 R^5 和 R^6 彼此独立地表示键

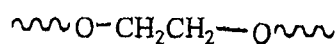


8. 按照权利要求 7 的涂料组合物, 其中, 所述 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基 R^4 包括具有通式 IX 的结构单元



式(IX)

9. 按照权利要求 7 的涂料组合物, 其中, 所述 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基 R^4 包括具有通式 X 的结构单元



式(X)

10. 按照权利要求 7 的涂料组合物, 其中, 在组分 A 中的通式 VIII 结构单元的含量为涂料组合物总重量的 0.01 ~ 50wt%。

11. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 所述聚芳酯的数均分子量为 2000 ~ 5000g/mol。

12. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 所述聚芳酯的数均分子量为 500 ~ 2500g/mol。

13. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 催化剂选自叔胺、季铵盐、季磷盐、路易斯酸及其混合物。

14. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 另外还包含至少一种溶剂。

15. 按照权利要求 14 的涂料组合物, 其中, 所述溶剂选自酰胺、酯、醚、酮、醇、芳烃、卤代溶剂及其混合物。

16. 按照权利要求 15 的涂料组合物, 其中, 所述溶剂选自二甲基乙酰胺、四氢呋喃及其混合物。

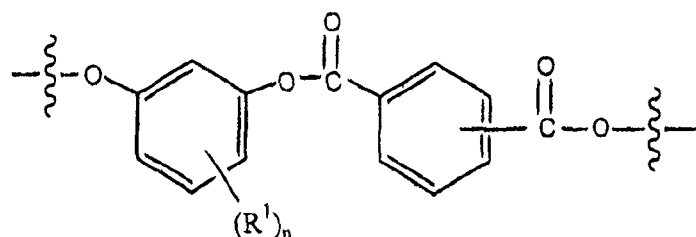
17. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 另外还包含水。

18. 按照权利要求 17 的涂料组合物, 所述涂料组合物是在水中的分散体。

19. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 另外还包含至少一种选自无机颜料、有机颜料、无机填料和有机填料的添加剂。

20. 一种粉末涂料组合物, 包含组分 A、B 和任选 C,

(i) 组分 A, 包含至少一种聚芳酯, 其包含具有通式 I 的结构单元,



式 I

其中 R^1 每次出现时均独立地为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, n 为 0 ~ 3, 所述聚芳酯还包含酚羟基基团;

(ii) 组分 B, 包含至少一种包含一个或多个官能团的“有机物质”, 所述官能团是以化学方式与组分 A 的聚芳酯的酚羟基反应的; 和任选

(iii) 组分 C, 一种或多种催化剂, 其加速组分 A 聚芳酯与组分 B “有机物质”之间的化学反应,

其中, 组分 B 包含至少一种蜜胺型树脂、脲醛树脂或其组合。

21. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 组分 B 的官能团选自异氰酸酯、酐、环氧化物、酰氯、羧酸、活性羧酸酯、磺酰氯、缩醛酰胺和缩醛胺。

22. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 另外还包含共树脂, 所述共树脂表示没有落在属于组分 B 的“有机物质”的材料类别的聚合物物质。

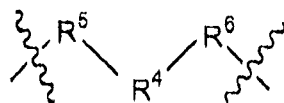
23. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 组分 A 的含量为粉末涂料组合物总重量的 1 ~ 99wt%。

24. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 组分 B 的含量为粉末涂料组合物总重量的 99 ~ 1wt%。

25. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 组分 C 的含量为粉末涂料组合物总重量的 0.0001 ~ 10wt%。

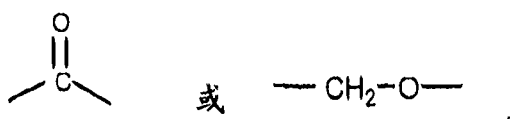
26. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 组分 A 另外还包

含具有通式 VIII 的结构单元:

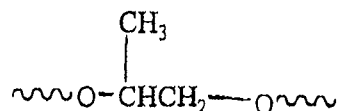


式 VIII

其中 R^4 是 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基, 或 $C_4 \sim C_{20}$ 脂环族基及 R^5 和 R^6 彼此独立地表示键

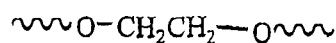


27. 按照权利要求 26 的粉末涂料组合物, 其中, 所述 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基 R^4 包括具有通式 IX 的结构单元



式 IX

28. 按照权利要求 26 的粉末涂料组合物, 其中, 所述 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基 R^4 包括具有通式 X 的结构单元:



式 X

29. 按照权利要求 26 的粉末涂料组合物, 其中, 在组分 A 中的通式 VIII 结构单元的含量为粉末涂料总重量的 0.01 ~ 50wt%。

30. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 所述聚芳酯是数均分子量为 2000 ~ 5000g/mol 的聚芳酯低聚物。

31. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 所述聚芳酯是数均分子量为 500 ~ 2500g/mol 的聚芳酯低聚物。

32. 按照权利要求 30 的粉末涂料组合物, 其中, 所述低聚聚芳酯是无定形的。

33. 按照权利要求 30 的粉末涂料组合物, 其中, 所述低聚聚芳酯是结晶固体。

34. 按照权利要求 20 的粉末涂料组合物, 其中, 催化剂选自叔胺、

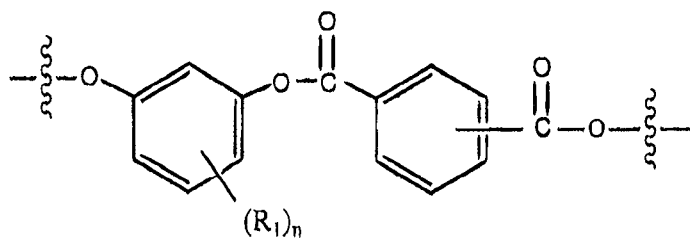
季铵盐、季磷盐、路易斯酸及其混合物。

35. 一种涂层制品，包含：

底材层，包含至少一种热塑性聚合物，热固性聚合物，纤维素材料、玻璃或金属，和

至少一层在上述层之上的固化涂层，所述涂层包括组分 A、B 和 C 的固化反应产物：

(i) 组分 A，包含至少一种低聚聚芳酯，所述聚芳酯包括具有通式 I 的结构单元，



式 I

其中， R_1 每次出现时均独立地为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基， n 为 $0 \sim 3$ ，所述低聚聚芳酯还包含羟端基；

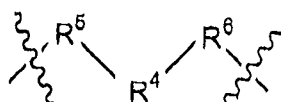
(ii) 组分 B，包含至少一种包含一个或多个官能团的“有机物质”，所述官能团是以化学方式与组分 A 的低聚聚芳酯的反应性羟端基进行反应的；和

(iii) 至少一种催化剂，其加速组分 A 低聚聚芳酯和组分 B“有机物质”之间的反应，

其中，组分 B 包含至少一种蜜胺型树脂、脲醛树脂或其组合。

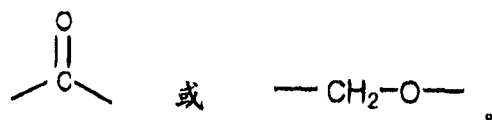
36. 按照权利要求 35 的涂层制品，其中，该涂层另外还包含共树脂，所述共树脂表示没有落在属于组分 B 的“有机物质”的材料类别的聚合物物质。

37. 按照权利要求 35 的涂层制品，其中，组分 A 另外还包含具有通式 VIII 的结构单元：



式 VIII

其中 R^4 是 $C_2 \sim C_{100}$ 脂族基, 或 $C_4 \sim C_{20}$ 脂环族基, 及 R^5 和 R^6 彼此独立地表示键,



涂料组合物，其制备，
和由其制造的涂层制品

技术领域

本发明涉及包含聚芳酯的涂料组合物，制备聚芳酯的方法以及采用本发明涂料组合物制备的涂层制品。

背景技术

现代工业和技术常常使用有机涂料保护各种敏感底材免受环境的有害影响。许多这类涂料受长期色泽不稳定所限，有机涂层随时间推移而泛黄可作为这种限制的根据。归因于涂层成分聚合物组分的泛黄可以由紫外（UV）辐射的作用引起。基于聚合物材料的有机涂料经常遇到的另一个问题是，在其施涂之后涂层的耐化学性和耐溶剂性均差。柔韧的、耐化学药品的和耐候的（即，耐阳光和其它环境条件的影响）涂层，为人们所珍视并且极力探求。

通常，已经看出，在本领域已知的大规模生产的涂料组合物的性能方面，存在着耐候性和柔韧性之间的折衷方案。解决该问题的一个方案是将极其柔韧的环氧树脂与聚酯组合，从而提供具有改进耐候性的涂层。类似地，将已知具有良好耐候性但柔韧性差的丙烯酸类树脂与聚酯树脂组合能改善其柔韧性。还已知，含有聚甲醛树脂和各种添加剂来改善柔韧性或冲击强度的组合物。

在本发明中已经发现，因良好的耐候性和耐化学性而众所周知的某些类型聚芳酯，在制备具有优良耐刮性和其它性能的新颖涂料组合物中是有用的。迄今，已经借助界面聚合方法制备了羟基封端的聚芳酯单元。尽管在进行聚芳酯界面合成的最新研究，但是这种界面方法被不能控制增长的聚芳酯链的分子量所限制。典型地，界面聚合方法提供高分子量的聚芳酯，该材料不适用于某些涂层应用。

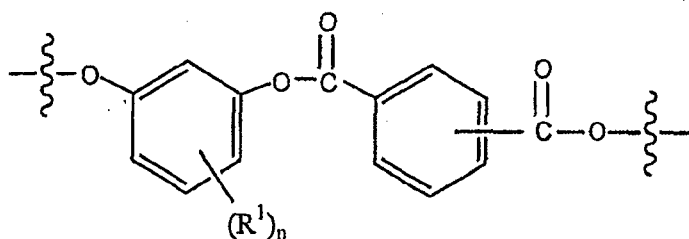
所以，仍感兴趣的是，开发呈现耐刮性、柔韧性、耐化学性和耐候性的，适用于在各类底材上以各种施涂方式施涂的涂料组合物。还需要关于制备包含间苯二酚链结构单元的、具有受控分子量的聚合物的合成方法学。本发明旨在这些和其它课题，并提供这些课题的新的

高效的解决方法。

发明内容

一方面，本发明提供一种包括组分 A、B 和任选 C 的涂料组合物。

(i) 组分 A，包含至少一种聚芳酯，所述聚芳酯包含具有通式 I 的结构单元，



式 I

其中 R^1 每次出现时均独立地为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基， n 为 0~3，所述聚芳酯还包含酚羟基基团；

(ii) 组分 B，包括至少一种包含一个或多个官能团的“有机物质”，所述官能团是以化学方式与组分 A 的聚芳酯的酚羟基反应的；和任选

(iii) 组分 C，一种或多种催化剂，其加速组分 A 聚芳酯羟基基团与组分 B “有机物质”之间的化学反应。

另一方面，本发明提供包括至少一种聚芳酯的粉末涂料，所述聚芳酯包括具有通式 I 的结构单元。又另一方面，本发明提供一种制备包含具有通式 I 的结构单元的聚芳酯的方法。再另一方面，本发明提供一种涂层制品，该制品包括自本发明涂料组合物制备的涂层。

具体实施方式

通过参考本发明优选实施方案的如下详述和其中所包括的实施例，可以更容易地理解本发明。在如下说明书和随之而来的权利要求中，涉及许多定义为具有如下含义的术语。

单数形式“一个”和“该”包括一个以上的所涉及的对象，除非上下文另外清楚地进行了规定。

“任选的”或“任选地”意指，随后叙述的事件或情况可以发生

或者可以不发生，所进行的叙述包括事件发生的实例以及事件不出现的实例。

本文所用术语“脂族基团”指具有至少一价化合价的基团，其由不成环的原子的线形或支化排列组成。该排列可以包括诸如氮、硫和氧的杂原子，或者可以排它地由碳和氢组成。脂族基团的例子包括甲基、亚甲基、乙基、亚乙基、己基、六亚甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基和乙硫基等。

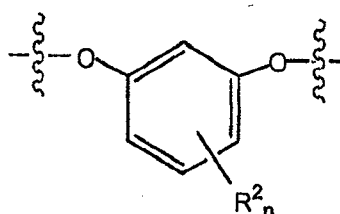
本文所用术语“脂环族基团”指下述的基团，其具有至少一价化合价、包含成环的但不是芳族的原子排列，并且不另外包含芳环。该排列可以包括诸如氮、硫和氧的杂原子，或者可以排它地由碳和氢组成。脂环族基团的例子包括环丙基、环戊基、环己基、2-环己基乙-1-基和四氢呋喃基等。

本文所用术语“芳族基团”指具有至少一价化合价和包含至少一个芳环的基团。芳族基团的例子包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基和联苯基。该术语包括含有芳族成分和脂族成分两者的基团，例如苄基基团、苄乙基基团或萘甲基基团。该术语还包括含芳族基团和脂环族基团两者的基团，例如4-环丙基苯基和1,2,3,4-四氢萘-1-基。

正如所述，本发明提供一种包括组分A、B和任选C的涂料组合物，其中组分A包括至少一种具有通式I结构单元的羟基封端的聚芳酯，组分B是能够与组分A的羟基封端基团反应的有机物质，和组分C是催化剂或催化剂混合物。

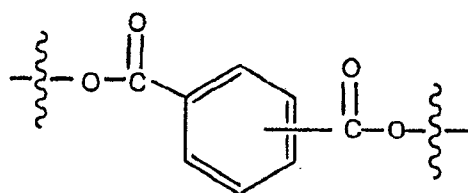
典型地，组分A包括包含芳化聚酯链结构单元的羟基封端的聚芳酯。所述链结构单元包括至少一个与至少一个芳族二羧酸部分组合的二羟基取代的芳族烃部分。在一个特定实施方案中，该二羟基取代的芳族烃部分衍生自1,3-二羟基苯部分，举例说明为通式(II)结构部分，一般在本说明书全文中称作间苯二酚或间苯二酚部分。在通式(II)中， R^2 是 C_{1-12} 烷基或卤素中至少之一，和n是0~3。间苯二酚或间苯二酚部分，在本发明上下文中使用，应理解为包括未取代的1,3-二羟基苯和取代的1,3-二羟基苯两者，除非还有明确说明。通式I组分A的含量，在涂料组合物中，为涂料组合物的约1~约99wt%。在一个实施方案中，组分A中通式II结构单元的含量为涂料组合物总重量

的约 0.01 ~ 约 50wt%。在另一个实施方案中,组分 A 中通式 II 结构单元的含量为涂料组合物总重量的约 0.1 ~ 约 20wt%。在又另一个实施方案中,组分 A 中结构单元 II 的含量为涂料组合物总重量的约 0.1 ~ 约 10wt%。



式 II

适宜的二羧酸残基包括衍生自单环部分的芳族二羧酸残基,包括间苯二甲酸、对苯二甲酸,或间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物,或者衍生自多环部分者。在多种实施方案中,芳族二羧酸残基衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物,典型地以通式 III 结构部分举例说明。



式 III

所以,在一个特定实施方案中,本发明提供包括羟基封端的聚芳酯的涂料组合物,所述聚芳酯包含间苯二酚-芳化聚酯链结构单元,典型地以通式 (I) 结构部分举例说明,其中 R^1 和 n 如上文限定。

存在于组分 A 中的羟基封端的聚芳酯可以通过多种方法制备,所述方法包括二羟基取代的芳族烃与芳族二酰氯的界面反应。关于以这些界面反应生产羟基封端聚芳酯的实施方案公开在共同未决的美国申请 No 120582 和 USP6,306,507 和 6,294,647 中。通过仔细控制在羟基封端聚芳酯的界面制备期间的反应参数,可以克服往往在这类聚芳酯中存在的差的热稳定性问题。

典型地,已经证明,难以实现羟基封端的聚芳酯的分子量控制。

在不存在链终止剂时，以界面方式生产的羟基封端聚芳酯的分子量对化学计量控制较不敏感。在二羟基取代芳族化合物及其盐高度不溶于形成界面反应混合物的有机相的溶剂中时，尤其是这样。早期控制聚芳酯分子量的尝试发现，通过增加所使用的二羟基取代芳族化合物与二酐的摩尔比，通过减少存在于二羟基取代芳族化合物与二酐的界面反应中的水量，能够在不使用封端的条件下，实现对羟基封端聚芳酯分子量的提高控制。不能控制羟基封端聚芳酯分子量，限制了羟基封端聚芳酯在制备涂料配方中的应用，原因在于，与低聚聚芳酯比较，较高分子量的聚芳酯的玻璃化转变温度 (T_g) 较高，以及其羟基含量较低。

在本发明范围中已经发现，当在就有机反应物而论基本均质的反应介质中制备聚芳酯时，能够实现对羟基封端的聚芳酯的分子量的优良控制。这样，一方面，本发明提供一种制备几乎任何分子量的聚芳酯的方法，在这样方法的工艺中，一种或多种二羟基取代的芳族烃部分与至少一种二羧酸部分的反应，在就有机反应物而论的基本均质的条件下，进行。

本文揭示的新颖方法，可以用于制备各种各样的高分子量和低分子量以及广泛变化的结构单元的羟基取代的聚芳酯。所谓“高分子量”意指，聚芳酯的重均分子量 (M_w) 超过每摩尔 15,000 克，通过凝胶渗透色谱 (GPC)，采用聚苯乙烯 (PS) 分子量标样进行测定。所谓“低分子量”意指，聚芳酯的重均分子量为每摩尔 15,000 克或以下，通过凝胶渗透色谱 (GPC)，采用聚苯乙烯 (PS) 分子量标样进行测定。对于本公开内容来说，“低聚聚芳酯”和“低分子量聚芳酯”可以互换使用。

按照本发明的方法用于制备羟基封端的聚芳酯的新颖方法，包括：使下述物质以反应混合物的形式在至少一种惰性有机溶剂中接触，即，至少一种二羟基取代的芳族部分、至少一种有机碱和至少一种二羧酸二酐（为方便起见，称作“二酐”）。

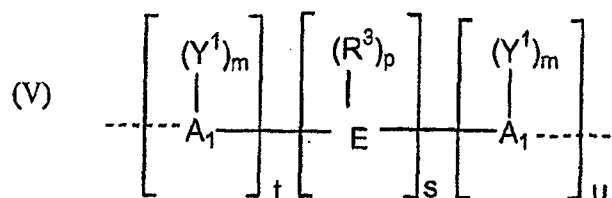
在本发明的一个实施方案中，整个工艺采取多个单独步骤的形式。这样，在第一步中，至少一种二羟基取代的芳族烃部分，在至少一种惰性有机溶剂中，与至少一种有机碱混合，形成混合物。典型地，包含二羟基取代的芳族烃部分、有机碱和惰性有机溶剂的混合物基本

上是均质的。在由二羟基取代的芳族烃部分、有机碱和惰性有机溶剂形成的混合物范围内，“基本均质”意指，至少约 50%，优选至少约 75%，和还更优选至少约 90%二羟基取代的芳族烃部分溶解在有机溶剂中。

适宜用于制备羟基封端聚芳酯的二羟基取代的芳族烃包括通式 (IV) 所代表者，



其中，D 是二价芳族基团。在一些实施方案中，D 具有通式 (V) 结构，



其中， A^1 各自独立地表示芳族基团例如亚苯基，亚联苯基和亚萘基等。 E 可以是亚烷基或烷叉基基团例如亚甲基，亚乙基，乙叉基，亚丙基，丙叉基，异丙叉基，亚丁基，丁叉基，异丁叉基，亚戊基，戊叉基和异戊叉基等。在 E 是亚烷基或烷叉基基团时，它也可以由通过不同于亚烷基或烷叉基的部分连接的两个或多个亚烷基或烷叉基基团组成，所述部分如芳族连接基，叔氨基连接基，醚连接基，羰基连接基，含硅的连接基或含硫的连接基如硫化物、亚砷和砷等，或含磷的连接基如氧磷基和磷酰基等。另外， E 可以是脂环族基团（如，环戊叉基，环己叉基，3,3,5-三甲基环己叉基，甲基环己叉基，2-[2.2.1]-双环庚叉基，新戊叉基，环十五烷叉基，环十二烷叉基，金刚烷叉基等）；含硫的连接基，如硫化物，亚砷或砷；含磷的连接基，如氧磷基，磷酰基；醚连接基；羰基连接基；叔氨基团；或含硅的连接基如硅烷或甲硅烷氧基。 R^3 在每次出现时，均独立地为一价烃基团如烷基，芳基，芳烷基，烷芳基或环烷基。 Y^1 在每次出现时，均独立地为无机原子如卤素（氟、溴、氯、碘）；无机基团如硝基；有机基团如烯基，烯丙基，或上述 R^3 ，或含氧基团如 OR 。字母“ m ”表示任何从零到可以取代的 A^1 上的位置数的整数，并且包括零；“ p ”表示从零到可以取代的 E 上的位置数的整数，并且包括零；“ t ”

表示至少等于 1 的整数；“s”是或者零或者 1；和“u”表示任何整数，包括零。

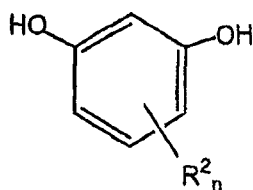
就 D 为由上文通式 (V) 所示的二羟基取代芳族烃化合物而论，当存在一个以上 Y^1 取代基时，它们可以是相同或不同的。对于 R^1 取代基来说，同样如此。在通式 (V) 中在“s”为零，“u”不是零时，没有插入的烷叉基或其它桥，芳族基团 A^1 直接相连接。在芳族基团 A^1 上 Y^1 和羟基的位置，能够在就羟基位置（在图 V 中未示出，但以虚线表示）而论的邻、间或对位变化，和基团能够处于连位、非对称或对称关系，其中烃残基中的两个或多个环碳原子由 Y^1 和羟基取代。在一些特定实施方案中，下标数“t”、“s”和“u”均为 1；两个芳族基团 A^1 为未取代的亚苯基；和 E 为烷叉基团如异丙叉基团。在一些特定实施方案中，两个芳族基团 A^1 为对亚苯基，但是两个也可以是邻或间亚苯基，或者一个是邻或间亚苯基，而另一个是对亚苯基。

由通式 (V) 所表示的二羟基取代的芳族烃的一些举例说明的非限制性例子包括在 USP 4,217,438 中以名称或式子（通称或具体的）公开的二羟基取代的芳族烃。二羟基取代的芳族烃的一些具体例子包括：4,4'-（3,3,5-三甲基环己叉基）联苯酚，4,4'-双（3,5-二甲基）联苯酚，1,1-双（4-羟基-3-甲基苯基）环己烷，4,4-双（4-羟基苯基）庚烷，2,4'-二羟基二苯基甲烷，双（2-羟基苯基）甲烷，双（4-羟基苯基）甲烷，双（4-羟基-5-硝基苯基）甲烷，双（4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基）甲烷，1,1-双（4-羟基苯基）乙烷，1,1-双（4-羟基-2-氯苯基）乙烷，2,2-双（4-羟基苯基）丙烷（通称为双酚 A），2,2-双（3-苯基-4-羟基苯基）丙烷，2,2-双（4-羟基-3-甲基苯基）丙烷，2,2-双（4-羟基-3-乙基苯基）丙烷，2,2-双（4-羟基-3-异丙基苯基）丙烷，2,2-双（4-羟基-3,5-二甲基苯基）丙烷，（3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羟基苯基）丙烷，双（4-羟基苯基）环己基甲烷，2,2-双（4-羟基苯基）-1-苯基丙烷，2,4'-二羟基苯砜，2,6-二羟基萘，氢醌，间苯二酚和 C_{1-12} 烷基取代的间苯二酚。

在本发明的各个实施方案中使用的术语“烷基”意欲表示正烷基，支链烷基，芳烷基，环烷基和双环烷基。在各个实施方案中，正烷基和支链烷基是含有 1-约 12 个碳原子者，包括，作为举例说明的非限制性例子，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，

新戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基和十二烷基。在各个实施方案中, 环烷基是含有 3~约 12 个环碳原子者。这些环烷基的一些举例说明的非限制性例子包括环丁基, 环戊基, 环己基, 甲基环己基和环庚基。在各个实施方案中, 芳烷基是含有 7~约 14 个碳原子者; 这些包括, 但不限于, 苄基, 苯基丁基, 苯基丙基和苯基乙基。在种种实施方案中, 在本发明的种种实施方案中使用的芳基是含有 6~18 个环碳原子者。这些芳基的一些举例说明的非限制性例子包括苯基, 联苯基和萘基。

在本发明的一个实施方案中, 二羟基取代的芳族烃是具有通式 VI 的间苯二酚部分, 其中 R^2 和 n 如在结构 II 中所限定。



通式 (VI)

烷基基团, 如果存在, 优选是直链或支链烷基基团, 并且最经常位于两个氧原子的“邻”位, 但是可以预期在其它环位。适宜的 C_{1-12} 烷基基团包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 叔丁基, 壬基和癸基, 特别优选甲基。适宜的卤基是溴、氯和氟基。 n 值可以是 0~3, 优选 0~2, 和更优选 0~1。优选的间苯二酚部分是 2-甲基间苯二酚。最优选的间苯二酚部分是其中 n 为零的未取代的间苯二酚部分。

有机碱用来溶解二羟基取代的芳族部分, 和用来加速二羟基取代的芳族部分和二羧酸二酰氯的聚合反应。有机碱的存在量可以为约 0.9~约 10 当量, 优选为约 0.9~2.5 当量, 相对于二羟基取代的芳族部分计。适宜的有机碱包括三级有机胺。

适宜的三级有机胺举例说明为三乙胺, N,N -二甲基- N -丁胺, N,N -二异丙基- N -乙胺, N,N -二乙基- N -甲胺, 2,2,6,6-四甲基哌啶及其混合物。适宜的叔胺的另外例子包括 C_1-C_6 N -烷基吡咯烷, 例如 N -乙基吡咯烷; C_1-C_6 N -烷基哌啶, 例如 N -乙基哌啶, N -甲基哌啶和 N -异丙基哌啶; C_1-C_6 N -烷基吗啉, 例如 N -甲基吗啉和 N -异丙基吗啉; C_1-C_6 N -烷基二

氢吡啶, C_1-C_6 N-烷基二氢异吡啶, C_1-C_6 N-烷基四氢喹啉, C_1-C_6 N-烷基四氢异喹啉, C_1-C_6 N-烷基苯并吗啉, 1-氮杂双环-[3.3.0]-辛烷, 奎宁环定, C_1-C_6 N-烷基-2-氮杂双环[2.2.1]辛烷, C_1-C_6 N-烷基-2-氮杂双环[3.3.1]壬烷, 和 C_1-C_6 N-烷基-3-氮杂双环[3.3.1]壬烷; N, N, N', N'-四烷基亚烷基二胺如 N, N, N', N'-四乙基-1,6-己二胺。特别优选的叔胺是三乙胺和 N-乙基哌啶。

也可以加入另外的试剂, 以溶解二羟基取代的芳族部分, 和以加速二羟基取代的芳族部分和二羧酸二酰氯的聚合反应, 所述试剂包括季铵盐, 季磷盐以及其混合物。

适宜的季铵盐包括溴化四乙铵, 氯化四乙铵, 溴化四丙铵, 氯化四丙铵, 溴化四丁铵, 氯化四丁铵, 氯化甲基三丁铵, 氯化苄基三丁铵, 氯化苄基三乙铵, 氯化苄基三甲铵, 氯化三辛基甲铵, 氯化鲸蜡基二甲基苄铵, 溴化辛基三乙铵, 溴化癸基三乙铵, 溴化月桂基三乙铵, 溴化鲸蜡基三甲铵, 溴化鲸蜡基三乙铵, 氯化 N-月桂基吡啶鎓, 溴化 N-月桂基吡啶鎓, 溴化 N-庚基吡啶鎓, 氯化三辛酰基甲铵 (往往称作 ALIQUAT 336), 氯化甲基三- $C_8 \sim C_{10}$ -烷基铵 (往往称作 ADOGEN 464); 和 N, N, N', N', N'-五烷基- α, ω -二铵盐, 如 USP 5,821,322 中所公开的。

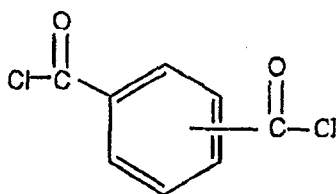
适宜的季磷盐举例说明为溴化四丁磷, 氯化苄基三苯基磷, 溴化三乙基十八烷基磷, 溴化四苯基磷, 溴化三苯基甲基磷, 溴化三辛基乙基磷和溴化鲸蜡基三乙基磷。

在按照本发明方法制备羟基封端聚芳酯中所使用的适宜惰性有机溶剂包括卤代脂族溶剂, 卤代芳族溶剂, 脂族酮溶剂, 脂族酯溶剂, 脂族醚溶剂, 芳族醚溶剂, 脂族酰胺溶剂, 脂族烃溶剂和芳族烃溶剂。惰性有机溶剂可以以单一的形式或溶剂混合物的形式应用。卤代脂族溶剂举例说明为二氯甲烷, 氯仿, 三氯乙烯, 四氯乙烷和 1,2-二氯乙烷等。卤代芳族溶剂举例说明为氯苯, 邻二氯苯, 氟苯, 氯甲苯, 氯二甲苯, 和氯萘等。脂族酮溶剂举例说明为丙酮, 2-丁酮, 环己酮、二氢异佛尔酮和二氢佛尔酮等。脂族酯溶剂举例说明为乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯等。脂族醚溶剂举例说明为二乙醚、四氢呋喃和二噁烷等。芳族醚溶剂举例说明为茴香醚和二苯醚等。脂族酰胺溶剂举例说明为 N, N-二甲基甲酰胺, N, N-二甲基乙酰胺和 N-甲基-2-吡咯烷酮等。脂族烃溶剂举例说明为己烷, 环己烷和异辛烷等。芳族烃溶剂举例说明为甲苯, 二甲苯

和乙苯等。特别优选的溶剂是二氯甲烷。

在制备按照本发明的羟基封端的聚芳酯所用方法的第二步中，将至少一种二羧酸二酰氯（二酰氯）加入到在第一步中形成的混合物中，所述混合物包含至少一种二羟基取代的芳族烃部分，至少一种有机碱，和至少一种惰性有机溶剂。以如下所述的摩尔量，加入一种或多种二酰氯形成反应混合物，即，使得二酰氯在混合物中的摩尔量，相对于二羟基取代的芳族烃部分的总摩尔量计，在化学计量上是不足的。

典型地，所加入的二酰氯在原则上是芳族二酰氯，但是也可以使用脂族二酰氯。适宜的芳族二酰氯以单环二酰氯为代表，例如间苯二甲酰氯，对苯二甲酰氯，以及间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物。适宜的多环二酰氯包括联苯二羧酸二酰氯，二苯醚二羧酸二酰氯，和萘二羧酸二酰氯。萘-2,6-二羧酸二酰氯是优选的多环二酰氯。正如所述，可以使用各种二酰氯的混合物，例如，单环和多环芳族二羧酸二酰氯的混合物。在一个实施方案中，二羧酸二酰氯包括间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物。使用间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物简便地由通式 VII 来表示。



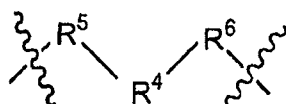
通式 (VII)

应当注意，通式 VII 仅仅表示可以存在间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯任一种或两者。在优选实施方案中，二羧酸二酰氯包括间苯二甲酰氯与对苯二甲酰氯摩尔比为约 0.2 ~ 5:1，优选为约 0.8 ~ 2.5:1 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物。

在一个实施方案中，本发明提供一种制备羟基取代聚芳酯的新颖方法，其中所述羟基封端聚芳酯包括衍生自具有结构 IV 的至少一种二醇和至少一种芳族二酰氯的结构单元，所述羟基取代聚芳酯还包括衍生自脂族二羧酸和/或脂族二醇的结构单元（“链结构单元”）。衍生自脂族二

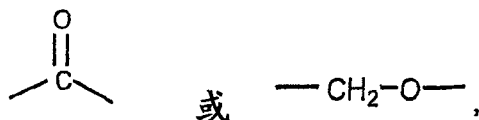
羧酸和/或脂族二醇的结构单元在本文中称作“软嵌段”链段。

在本文中所用的术语软嵌段表示自非芳族单体单元构成的这些特定聚合物的一些链段。所述非芳族单体单元一般是脂族的，已知赋予含有软嵌段的聚合物柔韧性。在一个实施方案中，羟基封端的聚芳酯可以采用本发明的方法制备，所述羟基封端的聚芳酯包括由通式(II)、(III)和(VIII)所示的结构单元：

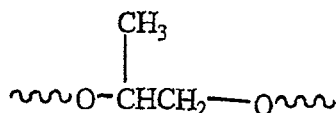


通式(VIII)

其中， R^4 是 C_2-C_{100} 脂族基团，或 C_4-C_{20} 脂环族基团，及 R^5 和 R^6 各自单独地表示键，

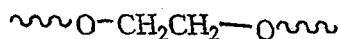


其中，所示两个结构式第一个(在左边)表示羰基，其具有用于形成键的两个开放的位置，而两个结构式第二个(在右边)表示亚氧甲基基团，其具有用于形成键的两个开放的位置。在种种实施方案中， R^4 是 C_2-C_{20} 直链亚烷基， C_3-C_{10} 支链亚烷基， C_4-C_{10} 亚烷环基，或 C_7-C_{20} 亚双环烷基。还有其它实施方案提供其中 R^4 代表 C_3-C_{10} 直链亚烷基或 C_6- 亚环烷基的组合物。在一个实施方案中， R^4 包括具有通式(IX)的结构单元：



通式(IX)

在又另一个实施方案中， R^4 包括具有通式(X)的结构单元：



通式 (X)

在含有软嵌段链结构单元的羟基封端聚芳酯的各个实施方案中，通式 (II) 中的 n 为零。在聚芳酯链中的软嵌段单元的含量，为羟基封端聚芳酯总重量的约 0.01 wt% ~ 约 50 wt%，更优选约 0.1 wt% ~ 约 20 wt%，和最优选约 0.1 wt% ~ 约 10 wt%。

典型地，一旦将二羧酸二酰氯加入到反应混合物中，就在惰性氛围下搅拌反应混合物，直至反应完成和所有二羧酸二酰氯均已反应。在一个实施方案中，可以将氮气导入反应器内部，以提供惰性氛围。

典型地，在溶液聚合方法的随后步骤中，反应混合物用无机酸进行骤冷，例如，盐酸。然后，用水洗涤有机层几次，而产物，羟基封端聚芳酯可以采用“抗溶剂”（如，甲醇）沉淀离析，或者可以通过蒸汽蒸馏或其它惯用方法除去惰性溶剂。为了更可靠地表征产物羟基封端聚芳酯，典型地在高温下将其干燥 24 hr，或者在真空下如此处理，然后通过诸如 NMR 的技术进行分析。

采用前段所述方法制备的聚芳酯产物可以通过凝胶渗透色谱 (GPC) 和差示扫描量热法 (DSC) 进行表征。分子量以数均分子量 (M_n)，以每摩尔克 (g/mol) 为单位，或者，重均分子量 (M_w) 报告，通过凝胶渗透色谱 (GPC)，采用聚苯乙烯 (PS) 分子量标样进行测定。分子量也可以通过核磁共振 (NMR) 测定。通过本发明溶液聚合方法制备的聚芳酯的数均分子量，典型地为约 500 ~ 约 55,000 g/mol。在一个实施方案中，本发明涂料组合物包括数均分子量为约 500 ~ 约 5000 g/mol 的羟基封端聚芳酯。在另一个实施方案中，本发明涂料组合物包括数均分子量为约 2000 ~ 约 5000 g/mol 的羟基封端聚芳酯。在又一个实施方案中，本发明涂料组合物包括数均分子量为约 500 ~ 约 2500 g/mol 的羟基封端聚芳酯。典型地，用于制造涂料组合物的低聚聚芳酯的优选 M_n 范围为约 500 ~ 约 5000 g/mol。

低聚聚芳酯的玻璃化转变温度 (T_g) 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

正如所述，在首要方面中，本发明提供一种包括组分 A，B 和任选 C

的涂料组合物，其中，组分 A 包括至少一种具有通式 I 结构单元的羟基封端的聚芳酯，组分 B 是能够与组分 A 的羟基反应的有机物质，组分 C 是加速组分 A 和 B 反应的催化剂或催化剂混合物。组分 B 包括至少一种具有一个或多个可以是相同的或不同的官能团的有机物质，所述官能团是以化学方式与组分 A 的聚芳酯的酚羟基反应的。虽然可以使用能够与组分 A 的聚芳酯的端羟基反应的任何官能团，但是组分 B 的官能团一般选自异氰酸酯、酐、环氧化物、酰氯、羧酸、活性羧酸酯、磺酰氯、缩醛酰胺 (amidal) 和缩醛胺。在一个实施方案中，组分 B 包括至少一种蜜胺型树脂、脲醛树脂，或其组合。在替代实施方案中，组分 B 包括脂族多异氰酸酯。在一个实施方案中，组分 B 包括 IPDI-三聚物 (异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯，商业上称作 VESTANAT T 1890)。在另一个实施方案中，组分 B 包括环氧树脂前体多缩水甘油基 (polyglycidyl)。在一个实施方案中，组分 B 包括 BPA 二缩水甘油醚 (商业上称作 EPON Resin 2002)。典型地，在公开的涂料组合物中组分 B 的含量为涂料组合物总重量的约 1 ~ 约 99 wt%。

正如所述，涂料组合物可以包括组分 C 催化剂，以便当其存在时，加速组分 A 和组分 B 之间的反应，这意味着任选组分 C 存在或不存在。典型地，催化剂选自叔胺，季铵盐，季磷盐，路易斯酸及其混合物。典型地，组分 C 的存在量为涂料组合物总重量的约 0.00001 ~ 约 10 wt%。在一个实施方案中，可以应用溴化苄基三甲胺 (BTMAB) 作为催化剂。

本发明涂料组合物可以含有一种或多种共树脂 (co-resin)，术语“共树脂”用于表示，没有落在属于组分 B 的“有机物质”的材料类别的聚合物物质，因为共树脂不具有能够在一般用于形成涂料的条件下与组分 A 羟基基团反应的官能团。共树脂可以具有如本文本所限定的高分子量或低分子量。特别适于用作共树脂的聚合物包括聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚苯醚和加成聚合物等。聚酯可举例说明为聚芳基二酸亚烷基二醇酯，特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (下文往往称作“PET”)，聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯 (下文往往称作“PBT”)，聚对苯二甲酸丙二醇酯 (下文往往称作“PTT”)，聚萘二甲酸乙二醇酯 (下文往往称作“PEN”)，聚萘二甲酸丁二醇酯 (下文往往称作“PBN”)，聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯，聚对苯二甲酸环己烷二甲醇-共-乙二醇酯 (下文往往称作“PETG”)，和聚 1,4-环己烷二羧酸 1,4-环己烷二甲醇酯 (下

文往往称作“PCCD”)。在一些涂料应用中特别优选聚芳基二酸亚烷基二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯。适宜的加成聚合物包括均聚物和共聚物,特别是链烯基芳族化合物的均聚物,例如聚苯乙烯,包括间规聚苯乙烯,以及自链烯基芳族化合物与烯键式不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈、二烯烃如丁二烯和异戊二烯、和/或丙烯酸系单体如丙烯酸乙酯的共聚物。所述后一类共聚物包括 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)和 ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸烷基酯)共聚物。本文所用的加成聚合物包括聚丙烯酸酯均聚物和包括含甲基丙烯酸酯衍生的结构单元的聚合物的共聚物。

本文公开的涂料组合物包括技术上认可的添加剂,包括有机和无机颜料、染料、抗冲改性剂、紫外屏蔽剂、受阻胺光稳定剂、脱气剂、防腐剂、表面张力改性剂、阻燃剂、有机和无机填料、稳定剂和流动助剂。

本文公开的涂料组合物可以通过几条路线制备。在一些实施方案中,涂料组合物可以采用有机溶剂基或水基制备。涂料组合物也可以通过基本无溶剂的路线,例如以粉末涂料的形式制备。

包括通式 I 聚芳酯的溶剂型涂料组合物可以通过溶液型涂料,随后进行蒸发来制备。可以制备溶剂型涂料配方,并将其溶解在适宜的溶剂流延用溶剂中。典型地,二甲基乙酰胺和四氢呋喃或其混合物是优选的溶剂。然而,也可以使用其它共溶剂,例如酰胺(二甲基甲酰胺,甲基吡咯烷酮等),酯(乙酸乙酯,乙酸丁酯等),酮(丙酮,甲乙酮,丁基·异丁基酮等),醇(甲醇,乙醇等),芳烃(甲苯,二甲苯等),卤代溶剂(二氯甲烷,氯仿等)及其混合物。用于溶剂流延的涂料组合物的溶液,在薄膜流延到底材之前,应该彻底混合。水性涂料组合物具有分散在水相中的涂料组合物。

包括至少一种具有通式 I 结构单元的聚芳酯的粉末涂料组合物,当具有通式 I 结构单元的聚芳酯是低聚聚芳酯时,对于应用于粉末涂料来说,具有特别优良的物理性能。正如所述的,具有几乎任何分子量的聚芳酯,从低分子量低聚物到高分子量聚合物,均可以采用在本文公开的、构成本发明一个方面的新颖合成程序进行制备。应该注意,在本文件前述章节中详述的新颖方法,可以用于制备在一些例子中是结晶低聚聚芳酯的低聚聚芳酯。在这方面,包含低聚聚芳酯的干燥粉末涂料配方的性

能，在聚芳酯是无定形而不是结晶形式时，可以得到提高。因此在一个实施方案中，将结晶低聚聚芳酯转变为无定形形式，用于按照本发明的涂料配方。在一个实施方案中，为了消除结晶度，将结晶低聚聚芳酯在挤出机中熔融挤出，借此生产低聚聚芳酯的无定形形式。

典型地，将粉末涂料组合物组分粉碎成用于干混的粉末，再经干混生产共混物。在干混之后，将共混物挤出，粉碎并过筛制备粉末涂料配方，其可以静电沉积在待涂层底材上从而生产涂层底材。替代地，涂料配方可以“溶剂流延”，或以在水中分散体的形式施涂到底材上，以便生产涂层底材。然后，可以将涂层底材在特定温度下固化某段时间，或者可以使涂层底材按“固化曲线”进行固化，其中在固化过程中，改变固化条件如温度、时间等。涂层显示的性能取决于固化条件。采用本文公开的条件可以决定最佳固化温度和时间范围，或者，替代地，可以通过筛选不同固化条件的合适数据，来得到固化条件。

本发明公开的涂料配方具有杰出的物理性能，包括耐刮性、耐化学性、硬度、韧度和耐候性。采用本发明公开的涂料组合物制备的涂层的耐化学性、硬度、韧度和耐候性在许多情况下优于采用已知涂料配方制备的涂层。在一方面，从本发明涂料组合物制备的涂层显示提高的光稳定性。例如，在暴露于紫外光时，标题涂料的聚芳酯组分经光-弗里斯反应产生羟基二苯甲酮结构单元，它用来保护涂层免于进一步光化学反应和降解。羟基二苯甲酮光产物能有效地吸收光谱“近紫外”区的光，借此赋予涂层提高了的光稳定性。以这种方式，认为采用本发明涂料组合物制备的涂层，得到了显示增强的更稳定的耐候性和增加的韧度的涂层。

在另一个实施方案中，本发明包括包含底材层和至少一个在底材层上的涂层的涂层制品，所述底材层包括至少一种下述材料，即，热塑性聚合物，热固性聚合物，纤维素材料，玻璃，陶瓷或金属，所述涂层采用本发明涂料组合物制备，所述涂层包括通式 I 结构单元。任选地，涂层制品可以进一步包括中间层，例如，粘合中间层，其在任何底材层和任何热稳定聚合物涂层之间。本发明涂层制品包括，但不限于，包括底材层和包含低聚聚芳酯的涂层者，包括底材层以及在所述底材层每一侧上的、包含低聚聚芳酯的涂层者，包括底材层以及至少一层包含低聚聚芳酯的涂层并且具有至少一层位于底材层和涂层之间的中间层者。

采用本发明涂料组合物生产的涂层制品，典型地，具有杰出的初始光泽、改进的原始颜色、耐候性、冲击强度和耐在其最终应用中遇到的有机溶剂的性能。

在本发明制品中底材层的材料可以是至少一种热塑性聚合物，无论是加成制备的还是缩合制备的。缩聚物包括，但不限于，聚碳酸酯，特定的芳族聚碳酸酯，聚苯醚、聚醚酰亚胺、聚酯（除外用于涂层者，如下文所限定）和聚酰胺。聚碳酸酯和聚酯为常常优选者。

聚酯底材包括，但不限于，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇-共-乙二醇酯、和聚1,4-环己烷二羧酸-1,4-环己烷二甲醇酯。

适宜的加成聚合物底材包括均聚物和共聚物脂族烯烃和官能化烯烃聚合物，例如聚乙烯，聚丙烯，聚氯乙烯，聚（氯乙烯-共-偏二氯乙烯）；聚氟乙烯，聚偏氟乙烯，聚醋酸乙烯，聚乙烯醇，聚乙烯醇缩丁醛，聚丙烯腈，丙烯酸系聚合物如（甲基）丙烯酸酯聚合物或（甲基）丙烯酸烷基酯聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯（“PMMA”），和链烯基芳族化合物的聚合物如聚苯乙烯，包括间规聚苯乙烯。对于许多目的而言，优选的加成聚合物是聚苯乙烯，尤其是所谓的ABS和ASA共聚物，其可以含有分别接枝在自丁二烯和丙烯酸烷基酯的弹性基础聚合物的热塑性非弹性苯乙烯-丙烯腈侧链。

任何前述聚合物的共混物也可以用作底材。典型的共混物包括，但不限于，包括下述者：PC/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PC/PET，PC/聚醚酰亚胺，PC/聚砜，聚酯/聚醚酰亚胺，PMMA/丙烯酸系橡胶，聚苯醚-聚苯乙烯，聚苯醚-聚酰胺或聚苯醚-聚酯。虽然底材层可以引入其它热塑性聚合物，但是上述聚碳酸酯和/或加成聚合物仍然更优选构成底材主要比例。

本发明涂层制品中的底材层也可以包括至少一种任何热固性聚合物。适宜的热固性聚合物底材包括，但不限于，衍生自环氧化物、氰酸酯、不饱和聚酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丙烯酸系、醇酸树脂、苯酚-甲醚、线性酚醛清漆、甲醚酚醛树脂、二马来酰亚胺、PMR树脂、蜜胺-甲醚、脲-甲醚、苯并环丁烷、羟甲基呋喃和异氰酸酯者。在本发明的一个实施方案中，热固性聚合物底材还包括至少一种热塑性聚合物，例如，

但不限于，聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、聚醚酰亚胺或聚酯。所述热塑性聚合物，典型地，在所述热固性聚合物固化之前与热固性单体混合物混合。

在本发明的一个实施方案中，热塑性或热固性底材层还引入至少一种填料和/或颜料。示例性增量和增强填料，和颜料包括硅酸盐、沸石、二氧化钛、石粉、玻璃纤维或球、碳纤维、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石、云母、锌钡白、氧化锌、硅酸锆、氧化铁、硅藻土、碳酸钙、氧化镁、氧化铬、氧化锆、氧化铝、粉碎石英、煅烧陶土、滑石、高岭土、石棉、纤维素、木屑、软木、棉和合成纺织纤维，特别是增强填料如玻璃纤维和碳纤维，以及着色剂如金属碎箔、玻璃薄片和珠、陶瓷颗粒、其它聚合物粒子、染料和颜料，后两者可以是有机、无机或有机金属的。在另一个实施方案中，本发明包括包含诸如片状模塑料（SMC）的填充热固性底材层的涂层制品。

底材层也可以包括至少一种纤维素材料，其包括，但不限于，木材、纸、卡片纸板、纤维板、刨花板、层合板、图画纸、牛皮纸、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素，以及类似的含纤维素的材料，本发明还包括：自至少一种纤维素材料和或者至少一种热固性聚合物（特别是粘合热固性聚合物）或者至少一种热塑性聚合物（特别是回收热塑性聚合物，如PET或聚碳酸酯）的共混物，或者自至少一种热固性聚合物和至少一种热塑性聚合物的混合物。

由本发明涵盖的涂层制品也包括包含至少一个玻璃层者。典型地，任何玻璃层均可以是底材层，但是也期待包含插在玻璃层和底材层之间的热稳定聚合物涂层的涂层制品。取决于涂层和玻璃层的性能，可以有利地将至少一个粘合中间层使用在任何玻璃层和任何热稳定聚合物涂层之间。粘合中间层可以是透明的、不透明的或半透明的。对于许多应用而言，优选中间层在光学性质上是透明的，并且一般透射率大于约60%，浊度值小于约3%，并且没有不适宜的色泽。

暴露于环境的金属制品会锈蚀、磨蚀或显示其它有害的现象。所以，在另外的实施方案中，本发明包括包含至少一个金属层作为底材层的涂层制品。代表性的金属底材包括需要保护以免受环境影响的，包含钢、铝、黄铜、铜及其它金属者，或同样需要保护的含金属的制品。取决于涂层和金属层的性质，可以将至少一个粘合中间层有利地使用在任何金

属层和任何热稳定聚合物涂层之间。

本发明制品的特点在于，除了由改善的耐紫外线辐射性和光泽保持性以及耐溶剂性证明的耐候性之外，还有底材层的一般有利的性能。

能够制备的、包括含间苯二酚芳化聚酯链结构单元的热稳定聚合物的涂层制品包括汽车、卡车、军用车和摩托车外部和内部零件，包括面板、后侧角板、摇臂板、车内装璜、防护板、门、盖板、后行李箱盖、防护罩、引擎顶盖、车顶、保险杆、仪表盘、格栅、镜壳、柱状嵌花制品 (pillar appliques)、外罩、车体侧模制件、车轮护罩、毂盖、门把手、阻流板、窗框、头灯框、头灯、尾灯、尾灯罩、尾灯框、牌照外壳、车顶支架和脚踏板，用于野外交通工具和设备的外壳、外罩、面板和零件，用于电气和通讯设备的外壳，室外设施，飞机部件，船支和军舰设备包括内部装璜、外壳和外罩，外装马达壳，测深计外壳、专用水运工具、(personal water-craft) jet-skis、水槽、spas、热槽 (hot-tubs)、活梯、踏板覆盖层、建筑结构用途如玻璃窗、顶棚、窗户、地板、装饰窗设备或处理、用于图画、绘画、广告画和类似展示物品的处理过的玻璃罩、墙壁面板和门、被保护的图表、室内外标志、用于自动出纳机 (ATM) 的外壳、外罩、面板和零件，用于草地和公园拖拉机、草地割草机和工具 (包括草地和公园工具) 的外壳、外罩、面板和零件，窗户和门装璜，运动设备和玩具，用于摩托雪橇的外壳、外罩、面板和零件，游览车面板和部件、运动场设备、塑木组合构成的制品、高尔夫行程标志、公共设备坑槽罩、计算机外壳、台式计算机外壳、便携计算机外壳、膝上计算机外壳、掌上计算机外壳、监视器外壳、打印机外壳、键盘、FAX 机外壳、印刷器外壳、电话机外壳、移动电话外壳、无线电发送机外壳、无线电接收机外壳、照明支架、照明设备、网络界面装置外壳、变压器外壳、空调外壳、用于公共运输工具的外壳或座位，火车、地铁列车或公共汽车的外壳或座位，测量仪器外壳，天线外壳，卫星天线外壳，涂层钢盔和个人防护设备，涂层合成或天然纺织品，涂层照象胶片或感光印制品，涂层彩绘制品，涂层染色制品，涂层荧光制品，涂层泡沫制品，和类似应用。本发明还包括在所述制品上的另外的加工操作，例如，但不限于，模塑、模内装璜、烤漆烘箱内烘烤、层合和/或热成型。

实施例

陈述以下实施例，向本领域普通技术人员提供如何实施和评价本文要求专利保护的方法的详细叙述，无意以这些实施例限制发明者认为是其发明的范围。除非另外指出，份数以重量计，温度以℃为单位。

分子量以每摩尔克(g/mol)为单位按重均分子量(Mw)报告，采用聚苯乙烯(PS)分子量标样通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。低聚聚芳酯的玻璃化转变温度(Tg)通过差示扫描量热法(DSC)进行测量。

涂层的耐化学性采用甲乙酮(MEK)“往复擦”方法进行检测。在固化之后，使涂敷的底材冷却到室温，并且在环境条件下保持至少15hr，然后进行甲乙酮(MEK)往复擦或冲击试验。MEK往复擦试验(MEK DR)在环境条件下采用两磅球状锤顶(two-pound ballpeen)锤作重物。锤的圆头以10级粗平布六层包缠，并用甲乙酮浸渍。然后将锤的圆头置于涂层上，使其以手动方式在其自身重量压力下从涂层这头到那头来回运动。每一个来回动程计作一次往复擦。在底材暴露时，试验结束，记录直至底材暴露的往复擦的次数。在底材未暴露的情况下，在200次往复擦之后，终止试验。因此，出现底材暴露所需要的MEK往复擦的实际次数可以高于所显示的200次。

冲击试验在环境条件下按照稍微变化的ASTM D5420-98a采用Gardner冲击试验仪进行。在试验件涂层表面上进行压痕试验时，记录直接冲击(DI)值。当压痕试验在未涂敷底材表面上进行时，记录间接冲击(II)值。只应用钢板测量冲击大小。

实施例1-13举例说明用来制备本研究中所用的低聚聚芳酯的方法。测试了低聚聚芳酯的物理性能并报告在表1中。在实施例1~13中制备的羟基封端的低聚聚芳酯具有不同的结晶度。羟基封端的低聚聚芳酯的结晶度不干扰溶剂型粉末涂料的制备，但是，为了制备有效干燥粉末涂料，必须在配制前将羟基封端低聚聚芳酯转变成无定形形式。本文提供详述。

实施例1~2

实施例1：羟基封端低聚聚芳酯(间苯二酚过量70%)的制备。将二氯甲烷(60ml)和间苯二酚(10.48g, 0.0952mol)加入装有冷凝器、机械搅拌器和加料漏斗的三颈圆底烧瓶中。所得非均质由溶剂和间苯二酚的混合物用氮气进行5~10min脱气，然后加入三乙胺(TEA, 33.1ml, 0.238mol)。在所有间苯二酚溶解时，借助加料漏斗以10~15min期间

加入 35wt% 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯 (总计 0.056mol) 1:1 混合物在二氯甲烷中的溶液, 同时剧烈搅拌该反应混合物。将所得反应混合物在氮气下搅拌另外 45~60min。用 2N HCl 骤冷反应混合物, 直至混合物的表现 pH 为约 pH 1~2。将有机层用水洗涤 3 次, 并使产物羟基封端低聚聚芳酯沉淀到含水甲醇 (1 份水, 5 份甲醇) 中。二氯甲烷溶液对含水甲醇抗溶剂的体积比为约 1~15。产物羟基封端低聚聚酯在 60℃ 下在真空中干燥 2 天, 并以 GPC 和 DSC 进行表征。实施例 2 类似地进行。实施例 2 包括间苯二酚过量 150mol%。实施例 1 和 2 的物理数据示于表 1 中。

实施例 3

羟基封端低聚聚芳酯 (间苯二酚过量 200%) 的制备。将二氯甲烷 (36L) 和间苯二酚 (7928g, 72mol) 加入装有冷凝器、机械搅拌器和加料漏斗的 50 加仑反应器中。所得非均质混合物用氮气进行 20min 脱气, 和加入三乙胺 (25L, 180mol)。在间苯二酚完全溶解时, 采用液体泵在 20min 期间加入 13921g 的 35wt% 的含有 4872.5g (24mol) 由间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的 1:1 混合物在二氯甲烷中的溶液, 同时剧烈搅拌反应混合物。然后将所得反应混合物在氮气下搅拌另外 45~60min。接着用约 76~约 80L 2N HCl 骤冷混合物, 得到表现 pH 为约 1~约 2 的混合物。将有机层用水洗涤 3 次, 产物羟基封端低聚聚酯如实施例 1 和 2 所述进行沉淀。产物在 50℃ 下在真空中干燥 3 天, 并以 GPC 和 DSC 进行表征。产物羟基封端低聚聚酯的重均分子量是 1790g/mol, 按照 GPC 进行测定。该物料的聚合度通过 NMR 进行测定, 测定值约 4 (DP=4)。分子量 (Mw) 为 1420g/mol 的羟基封端低聚聚芳酯 (下文称为聚芳酯 1420) 的制备类似地进行。

实施例 4~6

实施例 4: 具有四甘醇 (TEG) 软嵌段的羟基封端聚芳酯 (间苯二酚过量 70%) 的制备。将四甘醇 (0.72g, 3.6mmol)、三亚乙基胺 (0.62mol)、二甲基氨基吡啶 (DMAP, 22.6mg, 0.19mmol) 和二氯甲烷 (5ml) 加入到 20ml 圆底烧瓶中 (烧瓶 1) 并用氮气脱气。向所得溶液中加入 13.1g 的 35wt% 的由间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的 1:1 混合物在二氯甲烷中的溶液, 并在氮气下搅拌所得混合物 15min。将二氯甲烷 (190ml) 和间苯二酚 (31.4g) 加入装有冷凝器、机械搅拌器和加料漏斗的第二三颈圆

底烧瓶(烧瓶2)中。所得非均质混合物用氮气进行5~10min脱气,然后加入三乙胺(99.3ml)。当间苯二酚完全溶解时,将装在烧瓶1中的溶液加到烧瓶2中。随后,借助加料漏斗在10~15min期间加入74.77g的35wt%的由间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的1:1混合物在二氯甲烷中的溶液。将所得反应混合物在氮气下搅拌另外45~60min,然后骤冷并离析产物,如实施例1和2中所述。实施例5和6类似地进行。实施例4~6的产物羟基封端低聚聚酯的数据收集在表1中。

实施例7~14

实施例7: 具有酸软嵌段的羟基封端低聚聚芳酯(间苯二酚过量150%)的制备。将二氯甲烷(400ml)和间苯二酚(68.9g, 0.626mol)加到装有冷凝器、机械搅拌器和加料漏斗的三颈圆底烧瓶中。所得非均质混合物用氮气进行5~10min脱气,和加入三乙胺(218ml)。在间苯二酚完全溶解时,借助加料漏斗在10~15min期间加入35wt%的由50/50间苯二甲酰氯/对苯二甲酰氯(0.225mol, 45.7g)和癸二酰氯1.025mol, 5.98g)的混合物在二氯甲烷中的溶液。将反应混合物在氮气下搅拌另外45~60min。所得反应混合物经骤冷,产物羟基封端低聚聚酯如在实施例1中所述离析。

实施例8~14中所用的实验步骤基本与实施例7所用的相同。数据在表1中提供。

表 1

实施例1	聚合物	软嵌段	%-mol 软嵌段*	Mw	Mn	Tg (°C)
1	EA161	无	-	4161	2219	102
2	EA160	无	-	2746	1745	93
3	EA170	无	-	1790	705	84
4	EA164-1	TEG	2	4914	2506	na
5	EA164-2	TEG	4	4598	2562	97
6	EA165	TEG	2	7006	3206	na
7	EA181	癸二酰	10	3720	1832	83
8	EA182	癸二酰	5	3632	1928	93
9	EA184	癸二酰	10	3273	1785	80
10	Ea188	癸二酰	10	2958	1605	77
11	EA183	己二酰	10	3323	1763	92
12	EA189	十二烷基	10	2809	1348	72
13	EA190	Debacyl	20	3335	1436	60
14	EA191	己二酰	10	2935	1606	82

* 软嵌段 mol% 为相对于所加入的酰氯的摩尔总数的计算值

如下实施例 15 ~ 35 叙述, 采用在上文实施例 1 ~ 14 中合成的低聚聚芳酯材料制备溶剂流延粉末涂料配方。

实施例 15 ~ 35

制备如下涂料配方, 并将其溶于适宜溶剂中以用于溶剂流延。典型地, 采用二甲基乙酰胺和四氢呋喃作溶剂。将用于溶剂流延的粉末涂料溶液置于实验室辊筒中至少 10min, 以保证在薄膜流延在底材上之前彻底混合。

将涂料施涂到两种不同的底材: (i) AL-2024, 4 × 6 英寸铝板和 (ii) CRS-1008, B952 预处理 4 × 6 英寸钢板。在涂布之前, 两种底材均用丙酮清洗, 并干燥。这些底材是 Q-PANEL LAB PRODUCTS 公司 (对于铝而言) 和 ACT LABORATORIES 公司 (对于钢而言) 生产的预加工片材。

采用 10mil 刮涂器将配方以手工方式涂布到底材上。施涂之后, 涂

层在环境条件下静置干燥短时间，然后在特定温度下以特定时间固化。

实施例 15 ~ 35 配方中所用的每种组分的重量百分数以及性能数据均示于表 2 中。

表 2

实施例 低聚聚芳酯环氧树脂	Wt %	固化条件	MEK DR	DI	II
实施例15					
EA170	78.5%	30 min. 在 120°C 下	200	5	0
TGIC	18.6%	20 min. 在 140°C 下	200	30	0
Epon Resin 2002	0.0%	20 min. 在 160°C 下	200	20	0
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例16					

EA 170	57.5%	30 min. 在 120°C 下	110	10	0
TGIC	10.2%	20 min. 在 140°C 下	200	40	5
Epon Resin 2002	29.4%	20 min. 在 160°C 下	200	60	40
BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 17					
EA 170	45.4%	30 min. 在 120°C 下	52	30	10
TGIC	5.4%	20 min. 在 140°C 下	200	50	40
Epon Resin 2002	46.3%	20 min. 在 160°C 下	200	70	50
BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 18					
EA 170	37.5%	30 min. 在 120°C 下	26	90	20
TGIC	2.2%	20 min. 在 140°C 下	200	120	90
Epon Resin 2002	57.4%	20 min. 在 160°C 下	200	80	50
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				

实施例 19					
EA 170	31.9%	30 min. 在 120°C 下	18	100	50
TGIC	0.0%	20 min. 在 140°C 下	199	130	100
Epon Resin 2002	65.2%	20 min. 在 160°C 下	200	70	70
BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 20					
EA 170	73.7%	20 min. 在 140°C 下	200	20	0
TGIC	0.0%	20 min. 在 160°C 下	200	100	40
RDGE	23.3%				
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 21					
EA 170	74.6%	20 min. 在 140°C 下	200	30	0
TGIC	4.4%	20 min. 在 160°C 下	200	100	160
RDGE	17.8%				
BTMAB	2.1%				
Fluorad FC 4430	1.1%				

实施例 22					
EA 170	75.8%	20 min. 在140°C 下	200	30	0
TGIC	9.0%	20 min. 在160°C 下	200	70	10
RDGE	12.1%				
BTMAB	2.1%				
Fluorad FC 4430	1.1%				
实施例 23					
EA 170	77.0%	20 min. 在140°C 下	200	30	0
TGIC	13.7%	20 min. 在160°C 下	200	60	20
RDGE	6.1%				
BTMAB	2.2%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 低聚聚芳酯/异氰酸酯					
实施例 24					
EA 170	57.6%	30 min. 在 120°C 下	70		
IPDI- 三聚物	41.1%				

三乙胺	1.3%				
实施例 低聚聚芳酯/丙烯酸酯					
实施例 25					
EA 170	39.2%	20 min. 在160°C 下	200	10	0
Fineclad A-229-30-A	57.8%				
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 低聚聚芳酯/PE/环氧树脂					
实施例 26					
POLYARYLATE 1420	6.2%	20 min. 在160°C 下	60	160	160
Fine Clad M8950	84.1%				
TGIC	7.7%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 27					

POLYARYLATE 1420	16.1%	20 min. 在160°C 下	168	160	160
Fine Clad M8950	71.9%				
TGIC	10.0%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 28					
POLYARYLATE 1420	19.9%	20 min. 在160°C 下	100	160	160
Fine Clad M8950	67.2%				
TGIC	10.9%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 29					
POLYARYLATE 1420	24.6%	20 min. 在160°C 下	200	160	160
Fine Clad M8950	61.5%				
TGIC	11.9%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				

实施例 30					
POLYARYLATE 1420	28.3%	20 min. 在160°C 下	200	160	130
Fine Clad M8950	56.9%				
TGIC	12.8%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 31					
POLYARYLATE 1420	33.3%	20 min. 在160°C 下	200	120	<100
Fine Clad M8950	50.7%				
TGIC	14.0%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
比较例1					
Fine Clad M8950	91.6%	20 min. 在160°C 下	37	160	160
TGIC	6.3%				
BTMAB	1.1%				
Fluorad FC 4430	1.0%				

实施例 低聚聚芳酯/环氧树脂/酐					
实施例 32					
EA 170	61.1%	30 min. 在 120°C 下	80	20	0
邻苯二甲酸酐	6.7%	20 min. 在 140°C 下	200	20	40
RDGE	29.2%	20 min. 在 160°C 下	200	100	50
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 33					
EA 170	23.7%	30 min. 在 120°C 下	200		
Epon Resin 2002	69.8%	30 min. 在 140°C 下	200		
氧联二邻苯二甲酸酐	5.8%	20 min. 在 160°C 下	200		
N-甲基咪唑	1.0%				
Fluorad FC 4430	0.7%				
实施例 低聚聚芳酯/多酚/环氧树脂					
实施例 34					
EA 170	25.1%	20 min. 在 160°C 下	200	80	60

DEH 82	17.6%				
TGIC	5.9%				
Epon Resin 2002	49.8%				
BTMAB	0.6%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 低聚聚芳酯/环氧树脂/异氰 酸酯					
实施例 35					
EA 170	47.8%	20 min. 在 180°C 下	200	10	0
Crelan NI2	37.5%				
TGIC	11.2%				
BTMAB	2.6%				
Fluorad FC 4430	1.0%				

略语表:

Wt% - 非挥发分重量百分数

MEK DR - 甲乙酮往复擦

DI - 在Gardner冲击器直接冲击

II - 在Gardner冲击器间接冲击

EA 170 - 聚芳酯低聚物Mw=1790

TGIC - 三缩水甘油基异氰脲酸酯

Epon Resin 2002 - 双酚A/表氯醇共聚物, 缩水甘油基醚封端

BTMAB - 溴化苄基三甲铵

Fluorad FC 4430 - 自3M的含氟表面活性剂(结构未知)

RDGE - 间苯二酚二缩水甘油基醚

IPDI-Trimer - 异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯 (Vestanat T 1890)

Fineclad A-229-30-A - 含甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚芳酯

POLYARYLATE 1420 - 聚芳酯, Mw=1420

Fine Clad M8950 - 含游离羧酸基团的聚酯

DEH 82 - 双酚A/表氯醇共聚物, 双酚A封端

Crelan NI2 - 己内酰胺嵌段多异氰酸酯

实施例 15 ~ 35 说明关于采用羟基封端低聚聚芳酯与环氧树脂、异氰酸酯、丙烯酸酯、聚酯、酐和多酚材料制备的粉末涂料的配方和物理性能。

比较例 1 是文献提出的配方。包括低聚聚芳酯 EA170 的相似配方示于实施例 26 ~ 30。实施例 26 ~ 30 制备的涂料的耐化学性, 相对于比较例 1 而言, 性能上是优越的。

从软嵌段改性的低聚聚芳酯制备涂料配方, 并进行测试。配方以及测试结果示于表 3。软嵌段改性的低聚聚芳酯可以用于与在实施例 15 ~ 35 中已经叙述的那些相似的配方中。

表 3

软嵌段改性低聚聚芳酯	Wt%	固化条件	MEK DR	DI	II
实施例36					
EA 181	54.3%	30 min. 在 120°C 下	20	20	0
Epon Resin 2002	42.6%	20 min. 在 140°C 下	145	80	90
BTMAB	2.1%	20 min. 在 160°C 下	200	80	60
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例37					
EA 182	55.5%	30 min. 在 120°C 下	23	30	0
Epon Resin 2002	41.5%	20 min. 在 140°C 下	113	50	80
BTMAB	1.9%	20 min. 在 160°C 下	200	80	30
Fluorad FC 4430	1.1%				
实施例38					
EA 183	53.4%	30 min. 在 120°C 下	14	30	0
Epon Resin 2002	43.6%	20 min. 在 140°C 下	160	120	90
BTMAB	2.0%	20 min. 在 160°C 下	200	100	10
Fluorad FC 4430	1.0%				

实施例39					
EA 184	53.7%	30 min. 在 120°C 下	21	50	0
Epon Resin 2002	43.3%	20 min. 在 140°C 下	125	70	30
BTMAB	2.0%	20 min. 在 160°C 下	200	80	100
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例40					
EA 188	50.9%	30 min. 在 120°C 下	25	30	0
Epon Resin 2002	45.9%	20 min. 在 140°C 下	200	50	10
BTMAB	2.0%	20 min. 在 160°C 下	200	50	30
Fluorad FC 4430	1.2%				
实施例41					
EA 189	47.0%	30 min. 在 120°C 下	45	30	0
Epon Resin 2002	50.0%	20 min. 在 140°C 下	200	80	60
BTMAB	2.0%	20 min. 在 160°C 下	200	100	30
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例42					
EA 190	48.4%	30 min. 在 120°C 下	55	30	0

Epon Resin 2002	48.6%	20 min. 在140°C 下	150	80	20
BTMAB	2.0%	20 min. 在160°C 下	200	80	80
Fluorad FC 4430	1.0%				
实施例 43					
EA 191	51.1%	30 min. 在 120°C 下	30	20	0
Epon Resin 2002	46.0%	20 min. 在140°C 下	175	50	0
BTMAB	2.0%	20 min. 在160°C 下	200	80	30
Fluorad FC 4430	1.0%				

比较例 2 ~ 6

其它比较例采用文献中提出的涂料配方进行。配方和对从这些配方制造的涂料进行测试的结果示于表 4。发现实施例 15 ~ 43 公开的配方在 MEK 往复擦试验中均显示较好性能。

表 4

比较例2					
DDDA	17.8%	20 min. 在 150°C 下	25	160	160
Fine-Clad A-229-30-A	80.4%				

Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例3					
DEH 80	25.7%	30 min. 在 120°C 下	22	130	160
Epon Resin 2002	72.6%	20 min. 在 160°C 下	25	160	160
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例4					
Albester 5180	93.7%	30 min. 在 120°C 下	5	160	160
TGIC	4.6%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例5					
Crylcoat 632	93.6%	10 min. 在 200°C 下	5	160	160

TGIC	4.7%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例6					
Rucote 104	63.0%	20 min. 在 185°C 下	50	160	160
Crelan NI2	35.3%	12 min. 在 200°C 下	90	160	160
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				

实施例 44 ~ 47

在实施例 44 ~ 47 中,干燥粉末涂料配方采用在实施例 3 中合成的低聚聚芳酯(EA170)进行制备。这些干燥涂料配方按如下所述制备。

将结晶聚芳酯低聚物转变成无定形形式。应该注意,本文叙述的关于制备低聚聚芳酯的工艺可以赋予产物低聚聚芳酯结晶度。当聚芳酯为无定形形式时,本发明的干燥粉末涂料配方具有最佳性能。

为了消除结晶度,将低聚聚芳酯在 16mm Prism 挤出机中熔融挤出。采用这种技术熔融低聚聚芳酯成功地消除了材料的结晶度,正如 DSC(差示扫描量热法)所测定的。挤出工艺条件列于表 5。

表 5

工艺参数	工艺条件
挤出温度	230 °C
RPM	50
扭矩	>25 %
收集介质	液氮

采用已经经过预挤出消除结晶度的无定形形式的聚芳酯低聚物 EA170，制备四种不同的配方（参见实施例 44～47，表 7）。四种含低聚聚芳酯的透明涂料粉末涂料配方以 400g 的规模进行制备，其方法包括：在采用标准化介质剪切刀配置的 Henschel 干混机中干混无定形聚芳酯和其它组分。该干混在 2500rpm 下进行 3min。然后，将所生产的干燥粉末在 16mm Prism 挤出机中熔融混合。挤出条件示于表 6。采用 RETSCH 振动给料器将干燥粉末喂入挤出机，产物挤出料经引出辊挤压变形，收集在装有液氮的杜瓦瓶中。

表 6

配方	模头	区4	区3	区2	区1	RPM	扭矩 (N·m)
实施例44	90	95	110	105	90	225	14
实施例45	90	90	95	95	90	225	17
实施例46	85	90	95	95	90	225	18
实施例47	85	90	95	90	90	225	16

然后，将挤出料粉碎并过筛以生产所需含聚芳酯的透明涂料粉末涂料配方。粉碎采用具有标准剪切力配置的 Henschel 干混机，在 2500rpm 下，经过 30 秒，通过首先把挤出料转化成粗粉末来进行。下一步，使粗

粉末经过采用 200 微米环筛 (ring sieve) 的 Retsch-ZM-100 锤式破碎机。该锤式破碎机使用旋风分离器以脱除在粉碎过程中产生的“细粉”。最后, 所得粉末通过装在 VORT-SIV 振动筛的 140 微米筛。这最后一步筛除大粒子。然后将所得粉末静电喷涂到钢板或铝板上, 并且进行固化提供测试涂层。

表 7

	Wt%	固化条件	MEK DR	DI	II
实施例44					
EA 170	77.9%	30 min. 在 120°C 下	200	30	0
TGIC	18.4%	20 min. 在 140°C 下	200	20	0
Epon Resin 2002	0.0%	20 min. 在 160°C 下	200	20	0

BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.7%				
实施例 45					
EA 170	45.0%	30 min. 在120°C 下	5	10	0
TGIC	5.3%	20 min. 在140°C 下	200	20	0
Epon Resin 2002	46.0%	20 min. 在160°C 下	200	20	0
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
实施例 46					
EA 170	37.1%	30 min. 在120°C 下	16	10	
TGIC	2.2%	20 min. 在140°C 下	175	20	
Epon Resin 2002	57.0%	20 min. 在160°C 下	200	20	
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.7%				

实施例 47					
EA 170	31.6%	30 min. 在 120°C 下	10	10	
TGIC	0.0%	20 min. 在 140°C 下	100	30	
Epon Resin 2002	64.7%	20 min. 在 160°C 下	200	30	
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.7%				
比较例 7					
DDDA	17.8%	20 min. 在 150°C 下	15	5	0
Fine-Clad A-229-30-A	80.4%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例 8					
DEH 80	25.7%	30 min. 在 120°C 下	20	160	160
Epon Resin 2002	72.6%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				

比较例9					
Albester 5180	93.7%	30 min. 在 120°C 下	22	20	0
TGIC	4.6%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例10					
Crylcoat 632	93.6%	10 min. 在 200°C 下	9	10	0
TGIC	4.7%				
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				
比较例11					
Rucote 104	63.0%	20 min. 在 185°C 下	50	100	80
Crelan NI2	35.3%	12 min. 在 200°C 下	75	150	40
Modaflow	1.0%				
苯偶因	0.8%				

比较例 7~11 采用在比较例 2~6 中使用的相同配方,但是取干燥粉末形式。通过比较 MEK 往复擦测试值,比较实施例 44~47 和比较例 7~11 的耐化学性。实施例 44~47 的干燥粉末涂料显示出相对于比较例 7~11 提高的性能。

实施例 48~60: 另一种聚合研究方法

实施例 48~60 探索水含量变化对采用本发明方法进行的二羟基取代芳族化合物与二酰氯的反应的影响。采用以下一般程序。

将二氯甲烷，或二氯甲烷和三乙胺（TEA）的混合物与数量为过量于用水完全饱和二氯甲烷所需水量的去离子水一起振荡。在振荡之后，使包含水层和用水饱和的二氯甲烷层的混合物静置过夜。然后分离二氯甲烷层，将其用作在使用水饱和二氯甲烷的实施例中的反应溶剂。在一些实施例中，将所需量的水按表 8 中所示量直接加到二氯甲烷和三乙胺混合物中。

在 1L 装有冷凝器、加料漏斗和搅拌器的反应器中加入 200ml 干燥二氯甲烷、85.2ml (0.61mol) TEA 和 26.89g (0.24mol) 间苯二酚。在搅拌几分钟之后间苯二酚完全溶解。借助加料漏斗在约 10min 期间加入总体积为约 100mL、含有约 0.20mol 二酞氯的二酞氯（DAC）（108.6g，1:1 间苯二甲酞氯和对苯二甲酞氯的混合物）二氯甲烷溶液，同时剧烈搅拌混合物。在加入二酞氯之后，将反应混合物搅拌 15min，然后加入 2N HCl 溶液（110ml），将所得混合物搅拌 10min。然后，从有机层取样以测定产物聚芳酯的分子量。应用这种一般方法所生产的聚芳酯的物理数据示于表 8。在表 8 和 9 中，术语“PS”指间苯二酚。术语“干燥”二氯甲烷指取自刚打开的容器的试剂级溶剂。

表8：在干燥二氯甲烷中聚芳酯的制备

实施例	Mole DAC	Mole RS	Mole TEA	RS/DAC (mole)	TEA/RS (mole)	M _w	M _n	条件
48	0.20	0.220	0.500	1.100	2.27	15122	6262	干燥 CH ₂ Cl ₂
49	0.20	0.229	0.571	1.143	2.50	17837	6407	干燥 CH ₂ Cl ₂
50	0.20	0.229	0.571	1.143	2.50	16194	6319	干燥 CH ₂ Cl ₂
51	0.20	0.244	0.501	1.222	2.05	10297	4372	干燥 CH ₂ Cl ₂
52	0.20	0.244	0.501	1.222	2.05	9511	4067	干燥 CH ₂ Cl ₂
53	0.20	0.244	0.612	1.222	2.50	7472	3338	干燥 CH ₂ Cl ₂
54	0.20	0.271	0.677	1.353	2.50	6225	2758	干燥 CH ₂ Cl ₂
55	0.20	0.271	0.677	1.353	2.50	7876	3219	干燥 CH ₂ Cl ₂

实施例 56 ~ 60 如实施例 48 ~ 55 所述进行，只是每个反应（实施例

56 除外) 均在包含不同量水的体系中进行。在实施例 56~60 中间苯二酚 (RS) 用量均为 0.244mol, 三乙胺 (TEA) 用量均为 0.612mol。反应条件和产物聚芳酯数据示于表 9 中。

表9: 在水处理的二氯甲烷中聚芳酯的制备

实施例	Mole DAC	RS/DAC (mole)	M _w	M _n	条件	Mole % OH 采用NMR 测定
56	0.20	1.222	3311	7880	干燥CH ₂ Cl ₂	94.7
57	0.20	1.222	3452	8257	CH ₂ Cl ₂ 用水饱和	95.2
58	0.20	1.222	3957	8648	CH ₂ Cl ₂ /TEA 用水饱和	91.5
59	0.20	1.222	5193	13859	加入5wt% H ₂ O	89.3
60	0.21	1.184	7507	20150	加入16.6wt% H ₂ O	---

以上数据说明, 虽然在“干燥”体系中实现了最佳分子控制(将实施例 56 与实施例 57~60 比较), 但是直到大量水存在, 水的存在才对反应结果产生引人注意的影响, 如 Mn 和 Mw 测定所示。因此, 在按照本发明方法制备聚芳酯中使用二氯甲烷并不依赖在应用它之前将其干燥的特别保护措施。能够使用水饱和的二氯甲烷, 这在其中溶剂流通过与水接触而提纯此后回收和再利用的工艺设定中是特别有利的。

本发明经特别参考其优选实施方案得到详述叙述, 但是本领域技术人员总会理解, 在本发明精神和范围中能够进行多种变更和改进。