(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040232 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：099109128 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 26 日
(51)Int. Cl.： *C09D167/02 (2006.01)* *C08K5/20 (2006.01)*
C08J7/04 (2006.01)
(30)優先權：2009/03/27 歐洲專利局 09156530.9
2009/03/27 歐洲專利局 09156535.8
2009/03/27 歐洲專利局 09156537.4
(71)申請人：ＤＳＭ智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)
荷蘭
(72)發明人：布傑森 保羅斯Ｆ Ａ BUIJSEN, PAULUS FRANCISCUS ANNA (NL)；鮑威 喬安那Ｍ PAAUWE, JOANNES MARIUS (NL)；凡坦特 仙杜納拉Ｐ VAN TENT, CINDERELLA POSTHUMA (NL)；維霍夫 漢得爾克Ｊ VERHOEF, HENDRIK JOHANNES (NL)；庫伯斯 喬爾 CUIJPERS, JUUL (NL)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

包含聚酯及作為交聯劑之具β－羥烷醯胺之化合物的粉末塗覆組成物

POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING A POLYESTER AND A COMPOUND HAVING β-HYDROXYALKYLAMIDE AS CROSSLINKER

(57)摘要

本發明係關於一種包含一交聯劑與一聚酯的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基，其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量範圍從 1 至 50w/w%(以該聚酯為準)，其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從 6 至 35w/w%(以該聚酯為準)，其中該聚酯具有官能度至少 2.1，其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。此熱固性粉末塗覆組成物具有在低溫下硬化的能力，同時能夠提供一具有下列三種性質之至少二種的粉末塗覆物：有限的模糊化至無模糊化、可接受的平滑度、足夠的抗衝擊性。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040232 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：099109128 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 26 日
(51)Int. Cl.： *C09D167/02 (2006.01)* *C08K5/20 (2006.01)*
C08J7/04 (2006.01)
(30)優先權：2009/03/27 歐洲專利局 09156530.9
2009/03/27 歐洲專利局 09156535.8
2009/03/27 歐洲專利局 09156537.4
(71)申請人：ＤＳＭ智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)
荷蘭
(72)發明人：布傑森 保羅斯Ｆ Ａ BUIJSEN, PAULUS FRANCISCUS ANNA (NL)；鮑威 喬安那Ｍ PAAUWE, JOANNES MARIUS (NL)；凡坦特 仙杜納拉Ｐ VAN TENT, CINDERELLA POSTHUMA (NL)；維霍夫 漢得爾克Ｊ VERHOEF, HENDRIK JOHANNES (NL)；庫伯斯 喬爾 CUIJPERS, JUUL (NL)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

包含聚酯及作為交聯劑之具β－羥烷醯胺之化合物的粉末塗覆組成物

POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING A POLYESTER AND A COMPOUND HAVING β-HYDROXYALKYLAMIDE AS CROSSLINKER

(57)摘要

本發明係關於一種包含一交聯劑與一聚酯的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基，其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量範圍從 1 至 50w/w%(以該聚酯為準)，其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從 6 至 35w/w%(以該聚酯為準)，其中該聚酯具有官能度至少 2.1，其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。此熱固性粉末塗覆組成物具有在低溫下硬化的能力，同時能夠提供一具有下列三種性質之至少二種的粉末塗覆物：有限的模糊化至無模糊化、可接受的平滑度、足夠的抗衝擊性。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱固性粉末塗覆組成物，其包含一具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之聚酯及一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

本發明亦關於一種藉由硬化(熱硬化較佳)前述提及的熱固性粉末塗覆組成物所獲得之粉末塗覆物、一種從該熱固性粉末塗覆組成物製備的粉末塗覆物及一種部分或完全塗敷該粉末塗覆物之基材。本發明亦關於使用該熱固性粉末塗覆組成物來塗覆基材。本發明亦關於一種用來製備該熱固性粉末塗覆組成物的方法及一種以該熱固性粉末塗覆組成物塗覆該基材之方法。

【先前技術】

如由G.馬吉歐雷(Maggiore)在Pitture e Vernice Europe 1/92，pp.15-22中的論文“全球粉末塗覆物市場綜述”及由D.理查特(Richart)的演講“粉末塗覆物：現在發展、未來趨勢”(水溶性、高固體及粉末塗覆物座談會，1995年2月22-24日)顯示出，仍然對可以些微的基材熱應力硬化因此合適於使用在熱敏感基材(諸如例如，木頭及塑膠)上之熱固性粉末塗覆組成物持續研究。

想要減低熱固性粉末塗覆組成物的硬化溫度，因為此經濟且工藝優良。減低硬化溫度同時保持硬化時間固定可減少能量消耗，此從生態學及經濟點二者的觀點來看有益，同時此型式的熱固性粉末塗覆組成物對粉末塗佈器提

供吸引力，因為其亦可明顯增加粉末塗覆物線的生產量。再者，由於硬化溫度減低，亦可使用熱敏感基材，因此擴大此熱固性粉末塗覆組成物之應用領域。

因此，想要一具有在例如範圍從80至最高及包括225℃的低溫下，硬化較佳時間最高及包括60分鐘的能力之熱固性粉末塗覆組成物。除了想要可在低溫下硬化(於本文中亦指為低烘烤)的熱固性粉末塗覆組成物外，亦想要由彼使用低烘烤所製備之粉末塗覆物呈現出一系列的性質。

產生自熱固性粉末塗覆組成物、已經在低溫下硬化的粉末塗覆物可由於不適當的硬化而顯示出差的物理及/或機械性質，諸如例如差的平滑度、模糊化及/或差的抗逆向衝擊性。特別是，由於模糊化的發展，表面霧狀會變成明顯的問題。模糊化其自身通常表露如為表面霧狀，其通常由裸眼檢查及定性地評估。發生白色或灰白色物質沉積及表露如為表面霧狀的範圍已被報導出。可在白色或暗色塗層上進行此目視檢驗。根據聚焦在粉末塗覆物(Focus on Powder Coatings)(第2003(6)冊，2003年6月，第3-4頁)及參考發表名稱為“不模糊化聚酯樹脂之發展及其應用至低溫硬化粉末塗覆物”的文獻(隆及哈斯粉末塗覆物(Rohm & Haas Powder Coatings)的奈文謝(Navin Shah)及愛德華尼丘爾(Edward Nicholl)在2003年2月26-28日於紐奧良(New Orleans)舉行之國際水溶性、高固體及粉末塗覆物座談會中發表)，聚酯之模糊化已經歸因於22員環狀寡聚物(其藉由縮合二分子的對酞酸與二分子的新戊二醇形成)的存在。此22

員環狀寡聚物擁有約275-280℃的結晶熔化溫度且正常在低硬化溫度(例如，從120℃至160℃的硬化溫度範圍)下不揮發。

例如，在WO 03/004574中描述出一種熱固性粉末塗覆組成物，在該熱固性粉末塗覆組成物低溫硬化後，所產生的粉末塗覆物不發生模糊化。後者揭示出一種包含聚酯與含環氧基的硬化劑之熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯以多元醇與多元酸為主，其中在多元酸上的異酞酸含量從80至100莫耳%。

例如，在US 5,880,223中描述出另一種熱固性粉末塗覆組成物之實施例，在該熱固性粉末塗覆組成物低溫硬化後，所產生的粉末塗覆物之模糊化有限。US 5,880,223揭示出一種包含聚酯樹脂與環氧基交聯劑的塗覆粉末。該聚酯樹脂以單體2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇為主，以減低或消除該已硬化的塗層之模糊化(當該已硬化的塗層曝露至溫度107℃一段時期12小時時)。

當在純環氧樹脂熱固性粉末塗覆組成物中使用環氧基交聯劑時，其保護性質及優良的抗化學及腐蝕性已知。不幸的是，它們亦遭遇到在UV光曝露下褪色及戶外耐久性不足。TGIC(三聚異氰酸三縮水甘油酯)為一種受歡迎用於熱固性粉末塗覆組成物的環氧基交聯劑，特別是與聚酯組合，因為產生自TGIC/聚酯熱固性粉末塗覆組成物之硬化的粉末塗覆物具有整體好的性能，即使其彈性及抗腐蝕性比典型以環氧樹脂為基礎的熱固性粉末塗覆組成物差。但是，TGIC為已知的致突變物(CEPE-安全粉末指南第7版，

2005)及雙酚-A環氧樹脂被懷疑為致癌物質。

因此，想要置換在熱固性粉末塗覆組成物及粉末塗覆物中的環氧基交聯劑。

另一種有吸引力的交聯劑群組為具有β-羥烷醯胺基團的化合物，其實施例已由EMS化學(EMS Chemie)商業化，如為普立米德(Primid)®交聯劑。使用具有β-羥烷醯胺基團的化合物作為交聯劑之熱固性粉末塗覆組成物，在由彼所製備的粉末塗覆物中通常顯示出好的戶外耐久性且無致突變物或致癌物質，因此較佳而超過以環氧樹脂為基礎的熱固性粉末塗覆組成物。因此，想要以β-羥烷醯胺交聯劑硬化。

特別對交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團之化合物的熱固性粉末塗覆組成物來說，低烘烤為一挑戰。具有β-羥烷醯胺基團之化合物通常顯現出相當高的熔點，例如典型高於110-120℃。在熱固性粉末塗覆組成物中的組分(諸如交聯劑)之熔化溫度愈接近硬化溫度，愈難在相當短的硬化時間(例如，硬化時間最高30分鐘)內獲得具有例如足夠的抗逆向衝擊性、可接受的平滑度或有限至無模糊化之粉末塗覆物。對實際上想要/施加的硬化時間(諸如最高30分鐘之任何時間)來說，這些困難可已經在溫度低如140-155℃下發生。

US 6284845揭示出一種粉末塗覆組成物，其包括羧基終端的聚酯、環氧化合物及鎓觸媒或β-羥烷醯胺。但是，由於在該粉末塗覆組成物中存在有線性聚酯，在低硬化溫度下的抗衝擊性不足。

再者，在交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物之熱

固性粉末塗覆組成物的實例中，與其它型式的交聯劑(諸如具有氧吭環(氧吭為一僅具有三個環原子的環狀醚)之單體或聚合物本質的環氧化合物)比較，由熟知技藝之人士已知其甚至更難以達成結合低溫硬化與有吸引力的粉末塗覆物性質(諸如於上述提到的那些)。其理由為可經由適當的觸媒(例如鏻鹽、三級胺、銨鹽、氯化苄基三甲基銨、咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、苯并三唑類、氯化膽鹼)來控制環氧化合物的硬化速度。至今，尚未發現能控制包含羧酸或羧酸酐官能基聚酯與具有β-羥烷醯胺基團之化合物的熱固性粉末塗覆組成物之硬化速度的觸媒化合物。

【發明內容】

因此，本發明之目標為提供一種包含一具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之聚酯與一具有β-羥烷醯胺基團的化合物之熱固性粉末塗覆組成物，該熱固性粉末塗覆組成物合適於低烘烤(硬化溫度在範圍從80至最高及包括225℃內，較佳時間最高60分鐘，例如，在155℃下15分鐘或在140℃下30分鐘)，其組成物提供一具有下列三種塗覆性質之至少二種的粉末塗覆物：有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度。

此目標藉由一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物達成：

-其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

-其中該聚酯從至少下列單體製備：

新戊二醇、除了新戊二醇外之二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

-其中該除了新戊二醇外之二官能基醇在該聚酯中的量範圍從1至50 w/w%(以該聚酯為準)；

-其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從6至35 w/w%(以該聚酯為準)；

-其中該聚酯具有官能度至少2.1；

-其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

本發明之熱固性粉末塗覆組成物具有可在溫度低如145℃(較佳140℃)下硬化至多30分鐘(較佳至多15分鐘)獲得具有下列三種塗覆性質之至少二種的粉末塗覆物之能力：足夠的抗逆向衝擊性、可接受的平滑度及有限至無模糊化。

本發明之熱固性粉末塗覆組成物的其它優點有該熱固性粉末塗覆組成物具有改良的成本效率及/或改良的儲存穩定性[等於或高於6，在等級從1(非常差的儲存穩定性)至最高10(優良的儲存穩定性)下]，如使用DIN 55 990-7在40℃下28天後測量。

再者，本發明之熱固性粉末塗覆組成物在溫度範圍從140至225℃，硬化時間範圍從30秒至60分鐘內硬化後，可提供具有改良的(等於或高於100微米)除氣極限(如描述於本文中般測量)、光澤(使用ASTM D 523在20°或60°光澤率

下測量)、霧狀(使用ASTM D 523及如描述於本文中般測量)、黏附力(根據ISO 2409測量，“塗層網格切割(Gitterschnitt)”試驗)、彈性(根據ISO 1519[彎曲試驗(圓柱軸)]測量)、改良的漂白(如描述於本文中般測量，其中ΔL*等於或低於1.4及ΔE*等於或低於1.4)、改良的抗黃化性(如於本文中般測量)、好的除氣極限(根據ASTM D 714測量)及/或改良的戶外耐久性(根據ASTM G53-88測量)之粉末塗覆物。同樣地，藉由低烘烤本發明之熱固性粉末塗覆組成物所製備的粉末塗覆物可具有較少的表面缺陷，諸如例如針孔、杯形穴孔、水泡等等。

“粉末”於本文中意謂著在23℃下各別顆粒具有最大顆粒尺寸至多100微米(例如，在23℃下顆粒尺寸至多90微米)之固體顆粒的聚集。

在本發明的上下文中，“熱固性粉末塗覆組成物”意謂著一形成粉末狀物質的混合物組分，其中該混合物在室溫下為固體或半固體及該混合物具有形成不可逆的交聯網狀物(所謂的“硬化形式”)之能力。在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中，將經由在具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之聚酯的官能基與交聯劑(通常亦指為硬化劑或固化劑，其為具有β-羥烷醯胺基團之化合物)間的化學反應形成永久共價鍵來進行交聯。若其它樹脂亦應該存在於本發明之熱固性粉末塗覆組成物中時，其官能基(若能與β-羥烷醯胺基團反應的話)亦可與交聯劑反應。由於這些交聯反應，該熱固性粉末塗覆組成物的硬化形式(交聯的熱固性粉末

塗覆組成物)變成“定型”物質，也就是說，一種不會再流動或熔化的物質。

如於本文中所使用，名稱“粉末塗覆物”為本發明之熱固性粉末塗覆組成物之部分或完全硬化(交聯)形式。換句話說，在該熱固性粉末塗覆組成物部分或完全硬化後衍生出該粉末塗覆物。

在本發明之上下文中，具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之聚酯指為“聚酯”。該聚酯之能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基為終端基團(=末端基團)，其位於每個聚酯分子之聚酯大分子結構的末端(包括在側鏈上的終端基團，其中該側鏈形成該主要及較長(當與側鏈比較時)的大分子鏈之部分)。在羧酸官能性聚酯的實例中，該聚酯之能與羥烷醯胺基團反應的官能基為羧酸或羧酸酐終端基團。

在本發明中，硬化可與名稱“交聯”或“硬化”互換地使用，然而粉末塗覆物為在本發明之熱固性粉末塗覆組成物硬化後所衍生出的物體。於本文中，“硬化”意謂著變成“定型”物質的方法。

在本發明中，加熱硬化可與名稱“熱硬化”互換地使用。僅使用熱能量(熱硬化)進行該熱固性粉末塗覆組成物之硬化較佳。在本發明的上下文中，名稱“熱能量”不包括UV或電子束引發的硬化。

在本發明的上下文中，聚酯之官能度(f)意謂著每聚酯分子能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之平均量。根據下列方程式計算具有某一M_n(理論值)及酸值(AV)的聚酯之官

能度f：

$$f=(M_n \times AV)/56110$$

數均分子量(M_n)的定義如下：

$$M_n = (\sum_i N_i M_i)/(\sum_i N_i)$$

其中N_i為分子量M_i的分子數目。

根據下列方程式計算M_n(理論值)，其藉由將目標官能度(f)乘以56110並讓其結果除以目標酸值(AV)(毫克KOH/克聚酯)：

$$M_n=(56110 \times f)/AV$$

在本發明的上下文中，羧酸官能性聚酯意謂著具有酸值高於羥基值的聚酯。通常來說，羧酸官能性聚酯具有酸值在15至120毫克KOH/克聚酯間，然而聚酯之羥基值少於14毫克KOH/克聚酯。各別根據ISO 2114-2000及ISO 4629-1978滴定地測量聚酯的酸(AV)及羥基值(OHV)。

在本發明的上下文中，“顯示出無模糊化的粉末塗覆物”或“無模糊化粉末塗覆物”意謂著若從一熱固性粉末塗覆組成物在溫度高於145℃(且高於140℃較佳)下硬化製備時，不呈現出模糊化的粉末塗覆物，如使用描述於本文的評估來測量。“模糊化”意謂著在硬化期間，於塗層表面上形成白色或灰白色粉末或硬外皮的現象。經由裸眼定性地評估模糊化。以本發明之白色熱固性粉末塗覆組成物塗敷AlMg3型式的面板，及視覺地檢查在梯度烘箱(設定在從100至200℃下30分鐘)中硬化該粉末塗覆物後所取得之塗層。該模糊化可在塗層上看見如為表面霧狀，及報導模糊化發

生的溫度範圍。如下評估模糊化程度：a)無模糊化、b)有限的模糊化及c)大量模糊化。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，其相應的粉末塗覆物在硬化溫度高於145℃(較佳高於140℃)下無呈現模糊化較佳。

在文獻中，名稱"平滑度"亦指為流暢。藉由在厚度大約60微米下，將在本發明之相應的熱固性粉末塗覆組成物完全硬化後所取得之粉末塗覆物的平滑度與PCI粉末塗覆物平滑度面板(ACT測試面板公司(ACT Test Panels Inc.)，APR22163(A)批號：50708816)比較，來決定該塗層的平滑度。平滑度之階級從1至10，且1表示最粗糙的塗層及10表示最平滑的塗層。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，想要其相應的粉末塗覆物呈現出平滑度等於或高於4。如顯現在本文中，粉末塗覆物之可接受的平滑度為至少PCI 4之平滑度。

藉由在某一定的溫度及時間下硬化一熱固性粉末塗覆組成物所獲得之粉末塗覆物的抗逆向衝擊性(RIR)(英吋/磅，1英吋/磅=0.055997公尺/公斤)定義為從本發明之熱固性粉末塗覆組成物，在0.8毫米厚的ALQ-46面板上所製備之75微米厚的粉末塗覆物，其抵擋60英吋/磅的衝擊(如使用5/8"球測量)之能力("通過"，根據ASTM D 2794)。使用ASTM D 2794，根據如描述於本文的方法來測量RIR。粉末塗覆物之足夠的抗逆向衝擊性意謂著從本發明之熱固性粉末塗覆組成物所製備的粉末塗覆物，當在155℃下僅硬化15分鐘時可抵擋抗逆向衝擊性測試(如描述於本文)及當僅硬

化12分鐘時亦較佳。

在本發明的上下文中，選擇硬化時間及硬化溫度，使得該粉末塗覆物抵擋60英吋/磅(使用如描述於本文用來測量RIR的方法)。

對於本文中所提供的任何參數之全部的上及下界限來說，在每個參數的每個範圍內皆包括該界限值。對本發明的多個具體實例及較佳物來說，可使用描述於本文的參數之最小及最大值的全部組合來定義該參數範圍。

合適於使用在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中的聚酯可例如以在醇官能性單體與羧酸官能性單體間之縮合反應為主。該聚酯可根據習知程序，藉由酯化作用或轉酯基作用，選擇性於常用的酯化觸媒(例如，氧化二丁錫或鈦酸四丁酯)存在下來製備。可選擇製備條件及COOH/OH比率，以便獲得具有酸數及/或羥基數在目標範圍值內的最後產物。

該聚酯具有至少一個玻璃轉換溫度(T_g)且可額外具有熔化溫度(T_m)，而不具有T_m的聚酯較佳。經由DSC，根據描述於本文的方法來測量T_g及T_m二者。該聚酯具有T_g至高120℃較佳，至高100℃更佳，至高90℃甚至更佳，至高85℃最佳，例如至高80℃，例如至高75℃，例如至高70℃。該聚酯的T_g為至少20℃較佳，至少35℃更佳，至少40℃甚至更佳，至少45℃最佳，例如至少50℃。

該聚酯具有官能度至少2.1，至少2.2更佳，至少2.25甚至更佳，至少2.35甚至更佳，至少2.5最佳。該聚酯具有官

能度至多4.0較佳，至多3.0更佳，至多2.8甚至更佳，至少2.75甚至更佳，至多2.65甚至更佳，例如至多2.6。該官能度藉由該聚酯所製備的分枝單體量控制。聚酯的官能度在熱固性粉末塗覆組成物之硬化溫度及時間上具有效應。選擇聚酯的官能度值在如上述指示出的較佳範圍內可提供具有(甚至進一步)改良的平滑度及/或改良的機械性質(諸如例如，抗逆向衝擊性及/或彈性)之粉末塗覆物。

該聚酯的數均分子量(M_n)(理論值)可例如在範圍從1000至10000克/莫耳內。該聚酯的M_n範圍從1200至8000克/莫耳較佳及該聚酯的M_n範圍從1400至7500克/莫耳最佳，例如該聚酯的M_n範圍從1450至7000克/莫耳，例如該聚酯的M_n範圍從1500至6500克/莫耳，例如該聚酯的M_n範圍從1600至6400克/莫耳，例如該聚酯的M_n範圍從1700至6300克/莫耳，例如該聚酯的M_n範圍從1750至6200克/莫耳，例如該聚酯的M_n範圍從1900至6000克/莫耳。

使用布魯克菲爾德(Brookfield)CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量聚酯黏度。

該聚酯在160℃下具有黏度至多200巴斯卡・秒較佳，該聚酯具有黏度至多150巴斯卡・秒更佳，至多125巴斯卡・秒甚至更佳，至多60巴斯卡・秒更佳，至多58巴斯卡・秒甚至更佳，至多56巴斯卡・秒最佳，例如至多55巴斯卡・秒，例如至多54巴斯卡・秒，例如至多52巴斯卡・秒，例如至多50巴斯卡・秒，例如至多48巴斯卡・秒 。該聚酯在

160℃下具有黏度至少2巴斯卡・秒較佳，該聚酯具有黏度至少4巴斯卡・秒更佳及該聚酯具有黏度至少5巴斯卡・秒最佳。

合適於使用在該聚酯中的羧酸官能性單體之實施例包括例如異酞酸、對酞酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-氧苯甲酸、3,6-二氯酞酸、四氯酞酸、四氫酞酸、偏苯三酸、苯均四酸、六氫對酞酸(環己烷二羧酸)、六氯內亞甲基四氫酞酸、酞酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、己二酸、琥珀酸、馬來酸及反丁烯二酸。這些羧酸官能性單體可如此使用，或在可獲得如其酐類、醯基氯類或短鏈烷基酯類的範圍內使用。

該聚酯包含異酞酸基團、對酞酸基團及選擇性亦己二酸基團較佳。在該聚酯中的異酞酸(IPA)量至多65 w/w%較佳，至多55 w/w%更佳，至多50 w/w%更佳，至多45 w/w%甚至更佳，至多40 w/w%最佳，例如至多35 w/w%，例如至多30 w/w%，例如至多29 w/w%，例如至多28 w/w%，例如至多27 w/w%，例如至多26 w/w%，例如至多25 w/w%，例如至多20 w/w%，例如至多15 w/w%，例如至多13.7 w/w%(以該聚酯為準)。該IPA的量為至少6 w/w%較佳，至少7 w/w%最佳，例如至少7.1 w/w%(以該聚酯為準)。

再者，可以在該聚酯中的芳香族酸單體來計算在該聚酯中的IPA量。在此實例中，異酞酸量至多40%莫耳(以在該聚酯中的芳香族酸單體計)，以在該聚酯中的芳香族酸單體計至多38%莫耳更佳，例如異酞酸量至多24%莫耳，例如以芳香族酸單體計至多23%莫耳，例如至多22%莫耳，例如以

芳香族酸單體計至多20%莫耳。該芳香族酸單體的實施例包括對酞酸及異酞酸。

較佳的是，在以芳香族酸單體的量來計算在該聚酯中的IPA量之實例中，異酞酸量為至少1%莫耳(以芳香族酸單體計)，異酞酸量為至少3%莫耳(以芳香族酸單體計)更佳，異酞酸量為至少5%莫耳(以芳香族酸單體計)甚至更佳，及異酞酸量為至少7%莫耳(以芳香族酸單體計)最佳。

在較佳的具體實例中，在該聚酯中的異酞酸量之範圍從7至35 w/w%(以該聚酯為準)。這些熱固性粉末塗覆組成物可提供一具有下列三種塗覆性質之至少二種的粉末塗覆物：諸如有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度；且有限至無模糊化為該二種塗覆性質之一。

在該聚酯中的對酞酸(TPA)量至多63.0 w/w%較佳，至多62.3 w/w%更佳(以該聚酯為準)。在該聚酯中的TPA量至少30 w/w%較佳，至少35 w/w%更佳，至少37 w/w%甚至更佳，至少50 w/w%最佳(以該聚酯為準)，例如至少51.7 w/w%更佳(以該聚酯為準)。

使用來製備該聚酯的TPA對使用來製備該聚酯的IPA之莫耳比率(TPA/IPA)至少1.1較佳，至少1.2更佳，至少1.23甚至更佳，至少1.28最佳，例如至少1.3，例如至少1.5，例如至少1.7，例如至少2.0，例如至少2.5，例如至少3.1，例如至少3.2，例如至少3.3，例如至少3.5。

在該聚酯中存在有己二酸較佳。己二酸存在於聚酯中可優良，因為其影響聚酯的T_g及可增加從包含該聚酯的熱

固性粉末塗覆組成物所製備之粉末塗覆物的平滑度。再者，可改良粉末塗覆物的機械性質，例如彈性。在該聚酯中的己二酸量為至少1 w/w%較佳，至少1.5 w/w%更佳，至少2 w/w%甚至更佳，至少2.5 w/w%最佳，例如至少3 w/w%，例如至少5 w/w%(以該聚酯為準)。在該聚酯中的己二酸量至多15 w/w%較佳，至多10 w/w%更佳，至多8 w/w%甚至更佳，至多7 w/w%最佳，例如至多6 w/w%(以該聚酯為準)。

在較佳的具體實例中，在該聚酯中的己二酸量範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)。

亦可使用二官能基的羥基羧酸單體來獲得該聚酯。二官能基的羥基羧酸單體為具有羧酸與醇官能基二者的單體，其中每單體的羧酸及醇官能基之總和為2。二官能基羥基羧酸單體之實施例包括(但不限於)羥基特戊酸及羥基硬脂酸，及/或內酯類(諸如例如，ε-己內酯)。

在聚酯之製備中亦可使用單羧酸，諸如例如苯甲酸、三級丁基苯甲酸、六氫苯甲酸及/或飽和的脂肪族單羧酸。

可與羧酸反應以獲得聚酯之有用的醇類包括脂肪族雙醇。合適的實施例包括乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、丁烷-1,3-二醇、2,2-二甲基丙二醇-1,3(=新戊二醇)、己烷-2,5-二醇、己烷-1,6-二醇(1,6-己二醇)、2,2-雙-(4-羥基-環己基)-丙烷(氫化的雙酚-A)、1,4-二羥甲基環己烷、乙二醇、二丙二醇、2,2-雙[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]丙烷、新戊二醇的羥基特戊酸酯、2-乙

基、2-丁基丙二醇-1,3(=丁基乙基丙烷二醇)、2-乙基、2-甲基丙二醇-1,3(=乙基甲基丙烷二醇)、2-甲基-1,3-丙二醇(=mp-二醇)。

本發明之熱固性粉末塗覆組成物包含聚酯與交聯劑。該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體。在該聚酯中，該除了新戊二醇外的二官能基醇之量範圍從1至50 w/w%(以該聚酯為準)。在該聚酯中，該除了新戊二醇外的二官能基醇之量範圍從1至11 w/w%(以該聚酯為準)較佳，例如該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中的量範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)，例如該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量範圍從5至8 w/w%(以該聚酯為準)。

在較佳的具體實例中，異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至35 w/w%(以該聚酯為準)，該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量範圍從1至11 w/w%(以該聚酯為準)及該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒(其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量)。這些熱固性粉末塗覆組成物提供一具有至少有限至無模糊化及可接受的平滑度之粉末塗覆物。

當使用2-甲基-1,3-丙二醇作為該除了新戊二醇外的二官能基醇時較佳，然後該2-甲基-1,3-丙二醇的量為至少8

w/w%(以該聚酯為準)及至多11 w/w%(以該聚酯為準)較佳。

當該除了新戊二醇外的二官能基醇為除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時較佳，然後該二官能基醇的量為至少1 w/w%(以該聚酯為準)及至多10 w/w%(以該聚酯為準)較佳。

在較佳的具體實例中，本發明提供一種如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物：

-其中己二酸在該聚酯中的量範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)；及

-其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至30 w/w%(以該聚酯為準)；及

-其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量；及

-其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為2-甲基-1,3-丙二醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇範圍從8至11 w/w%(以該聚酯為準)；或

-其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)。

這些熱固性粉末塗覆組成物可提供一結合下列三種塗覆性質的粉末塗覆物：諸如有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度。

在較佳的具體實例中，本發明提供一種如描述於本文

的熱固性粉末塗覆組成物：

-其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為該除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇之範圍從1至5 w/w%(以該聚酯為準)；及

-其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至30 w/w%(以該聚酯為準)；及

-其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量。

這些熱固性粉末塗覆組成物顯示出改良的儲存穩定性，及提供一具有有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度之粉末塗覆物。

在本發明的較佳具體實例中，該具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之聚酯為羧酸官能性聚酯。該羧酸官能性聚酯可藉由選擇醇類與羧酸類或酐類之比率，使得羧酸或酐過量超過醇(以便)形成具有終端羧酸及/或羧酸酐基團之聚酯來製備。該羧酸官能性聚酯具有酸值至少15較佳，至少30更佳，至少32甚至更佳，至少34最佳，例如至少35，例如至少40，例如至少45，例如至少48毫克KOH/克聚酯。該羧酸官能性聚酯具有酸值至多120較佳，至多80更佳，至多65甚至更佳，至多60最佳，例如至多58最佳，例如至多56，例如至多55，例如至多54，例如至多53，例如至多52毫克KOH/克聚酯。包含具有較低酸值的羧酸官能性聚酯之

熱固性粉末塗覆組成物更成本有效，因為需要較少量具有β-羥烷醯胺基團的化合物(交聯劑)。再者，包含具有較低酸值的羧酸官能性聚酯之熱固性粉末塗覆組成物的儲存穩定性亦可較好。

在另一個具體實例中，本發明提供一種如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具有酸值範圍從30至60毫克KOH/克聚酯，該酸值範圍從34至56較佳，其酸值範圍從45至55毫克KOH/克聚酯甚至更佳，例如酸值範圍從48至54毫克KOH/克聚酯。

該聚酯具有羥基值至多14較佳，至多12更佳，至多10甚至更佳，至多8最佳，例如至多7，例如至多6，例如至多5毫克KOH/克聚酯。該聚酯具有羥基值至少1毫克KOH/克聚酯較佳。

在另一個具體實例中，本發明提供一種如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具羧酸官能性。

新戊二醇(NPG)在該聚酯中的量範圍從25-40 w/w%較佳，例如從30.0至35.0 w/w%(以該聚酯為準)。

該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中的量至多45較佳，至多35更佳，例如至多30，例如至多25，例如至多20，例如至多15，例如至多11，例如至多10或例如至多8 w/w%(以該聚酯為準)。該除了新戊二醇外的二官能基醇(NPG)在該聚酯中的量至少1較佳，例如至少5.1 w/w%(以該聚酯為準)。

該除了新戊二醇外的二官能基醇之實施例包括(但不

限於)乙二醇、1,6-己二醇、丁基-乙基-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇及1,3-丙二醇。在聚酯之製備中，該除了新戊二醇外的二官能基醇為乙二醇、新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯、1,6-己二醇或其混合物較佳。在聚酯之製備中，該除了新戊二醇外的二官能基醇為1,6-己二醇甚至更佳。

在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中，使用新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯(=羥基三甲基乙酸-新戊二醇酯)作為在聚酯中該除了新戊二醇外的二官能基醇較佳，因為藉由在聚酯中併入新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯，由彼獲得之硬化的粉末塗覆物之戶外耐久性增加。

該至少三官能基醇為具有至少三個醇基團的單體。在聚酯之製備中，可使用一至少三官能基醇。該至少三官能基醇的實施例包括甘油、己三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇及山梨糖醇。若在聚酯之製備中使用至少三官能基醇時，使用三羥甲基丙烷較佳。

該至少三官能基羧酸為具有至少三個官能性“羧酸”基團的單體。羧酸酐基團應該計數為二個“羧酸”基團。羧酸基團的總和應該至少三；例如，在本發明的上下文中，具有酐基團及羧酸基團的單體為三官能基羧酸。同樣地，在聚酯之製備中，可使用該至少三官能基羧酸。該至少三官能基酸的實施例包括(但不限於)偏苯三酸、偏苯三酸酐及苯均四酸。若在聚酯之製備中使用至少三官能基羧酸或酐時，使用偏苯三酸或偏苯三酸酐較佳。

該至少三官能基羥基羧酸為具有羧酸(酐)與醇官能基

二者的單體，其中每單體的羧酸(酐)與醇官能基之總和為至少3。羧酸酐基團應該計數為二個"羧酸"基團。例如，至少三官能基羥基羧酸為具有羧酸與醇官能基二者的單體。該至少三官能基羥基羧酸的實施例包括例如二羥甲基丙酸。

從至少下列單體製備具有能與β-羥烷醯胺反應的官能基之聚酯較佳：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體，其中這些單體在該聚酯中的總量為至少90 w/w%，至少93 w/w%較佳，至少95 w/w%更佳，至少97 w/w%甚至更佳，特別是至少98 w/w%，更特別是至少99 w/w%及100 w/w%最佳(以該聚酯為準)。

如由熟練的人士明瞭，除了該聚酯外，若在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中存在聚酯混合物時，在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中亦可存在其它樹脂，然後每種聚酯各自獨立地從至少下列單體製備較佳：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體，其中這些單體在該聚酯中的總量為至少90 w/w%較佳，至少93 w/w%較佳，至少95 w/w%更佳，至少97 w/w%甚至更佳，特別是至少98 w/w%，更特別是至少99 w/w%及100 w/w%最佳(以該聚酯為準)。

該聚酯的量為至少90 w/w%較佳，至少93 w/w%較佳，

至少95 w/w%更佳，至少97 w/w%甚至更佳，特別是至少98 w/w%，更特別是至少99 w/w%及100 w/w%最佳(以存在於該熱固性粉末塗覆組成物中之樹脂總量為準)。

在該熱固性粉末塗覆組成物中僅使用聚酯是有利的，因為在熱固性粉末塗覆組成物中僅使用一種聚酯(如與樹脂混合物相對)較不需要勞力且經濟上更具吸引力。

在特別的具體實例中，本發明提供一種包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物：

-其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

-其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

-其中該除了新戊二醇外的二官能基醇為1,6-己二醇，及1,6-己二醇在該聚酯中之量範圍從1至5 w/w%(以該聚酯為準)；

-其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從15至30 w/w%(以該聚酯為準)；

-其中己二酸在該聚酯中的量範圍從3至6 w/w%(以該聚酯為準)；

-其中該聚酯具有官能度至少2.4及至多2.8；

-其中該聚酯具有羧酸官能性，其酸值範圍從45至60，例如從45至55毫克KOH/克聚酯；

-其中該交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

這些熱固性粉末塗覆組成物顯示出改良的儲存穩定性及提供一具有下列三種塗覆性質的粉末塗覆物：有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度。

在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中的交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團之化合物，但是亦可為該等化合物之混合物。可商業購得的β-羥烷醯胺化合物之合適的實施例有例如N,N,N',N'-四-(2-羥乙基)-己二醯二胺(普立米德®XL-552)及N,N,N',N'-四-(2-羥丙基)-己二醯二胺(普立米德®QM 1260)。

通常在範圍從85：15至99：1內選擇在聚酯量與交聯劑量間之比率，較佳範圍從90：10至98：2。典型來說，若聚酯為存在於本發明之熱固性粉末塗覆組成物中的唯一樹脂時，在範圍從92：8至97：3(例如，93：7或95：5)內選擇在聚酯量與交聯劑量間之比率。

根據本發明的較佳具體實例，該熱固性粉末塗覆組成物包含具有氧吭環的單體或聚合物本質之化合物(在本發明的上下文中為環氧化合物)，其量至多1 w/w%(相對於聚酯)。本發明之熱固性粉末塗覆組成物不包含任何環氧化合物較佳。

該未硬化的熱固性粉末塗覆組成物之玻璃轉換溫度(T_g)為至少20℃較佳，至少25℃更佳，至少35℃甚至更佳，至少45℃最佳。該未硬化的熱固性粉末塗覆組成物之玻璃轉換溫度(T_g)至高100℃較佳，至高90℃更佳，至高80℃甚

至更佳，最高70℃最佳。在該熱固性粉末組成物具有T_g和T_m的實例中，T_m為至少30℃較佳，至少40℃更佳，至少45℃甚至更佳，至少50℃最佳。該未硬化的熱固性粉末塗覆組成物之T_m至高160℃較佳，至高140℃更佳，至高120℃甚至更佳，至高100℃最佳。經由溫度調整型DSC(MDSC)來測量該未硬化的熱固性粉末塗覆組成物之玻璃轉換溫度(T_g)及/或T_m。使用具有RCS2-90冷卻單元的TA儀器(TA Instruments)Q 2000 MDSC進行T_g及/或T_m之測量。在N_2環境中完成測量及以銦、鋅及水校正該MDSC裝置。使用來操作MDSC及分析差示熱分析圖的軟體為來自TA儀器的Q-系列優勢(Q-Series Advantage)版本2.8.0394。以加熱速率5℃/分鐘及時期40秒的溫度調變振幅±0.5℃，將大約10毫克密封在鋁DSC平底鍋中的樣品從0℃加熱至最高200℃。使用分析軟體測量在可逆的熱流中所看見之T_g訊號。

根據本發明之熱固性粉末塗覆組成物可進一步包括顏料、充填劑及/或一般(加工)添加劑，例如抗氧化劑、除氣劑、平滑度、外觀增進劑或(光)安定劑。該顏料可為無機或有機。合適的無機顏料包括例如二氧化鈦、硫化鋅、氧化鐵及/或氧化鉻。合適的有機顏料包括例如偶氮化合物。合適的充填劑包括例如金屬氧化物、矽酸鹽、碳酸鹽及硫酸鹽。合適的安定劑包括例如一級及/或二級抗氧化劑及UV安定劑，例如醌類、(空間位阻)酚化合物、亞膦酸鹽、亞磷酸鹽、硫醚類及HALS(位阻胺光安定劑)。合適的除氣劑之實施例包括環己烷二甲醇雙苯甲酸酯、安息香及安息香衍

生物(諸如例如描述在WO 02/50194中的那些)。亦可加入其它添加劑，諸如用來改良摩擦(tribo)-荷電率的添加劑。

在本發明的較佳具體實例中，該熱固性粉末塗覆組成物包含通式X_n-Y_m的加工添加劑，其中n為從1至3的整數，且1較佳，及m為從1至4的整數，且1至3較佳；其中該加工添加劑具有T_g在範圍從30至90℃內；其中Y為聚酯、聚丙烯酸酯或聚胺基甲酸酯；及其中Y經由酯鍵連接至X，其中X選自於下列之群：磷酸、膦酸、硫酸、磺酸、磺胺酸、硼酸、吡啶乙醇、1,4,5,6,7,7-六氯雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酸(HET酸)、馬來酸及其組合，其在聚酯中的量至少0.5 w/w%。若Y為聚酯(其較佳)時，該聚酯可從至少一種選自於由新戊二醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、三羥甲基丙烷及甘油所組成之群的醇單體，與至少一種選自於由對酞酸、異酞酸、鄰酞酸酸、己二酸、琥珀酸、偏苯三酸及與該羧酸單體相應的酐所組成之群的羧酸單體製造。在範圍從750至5,000克/莫耳內選擇該加工添加劑的M_n較佳。

通式X_n-Y_m的加工添加劑可藉由下列方法製備：根據在技藝中熟知的方法來製備Y(其為聚酯、聚丙烯酸酯或聚胺基甲酸酯-聚酯)，及縮合Y的羥基官能基與選自於磷酸、膦酸、硫酸、磺酸、磺胺酸、硼酸、HET酸、馬來酸及其組合之群的酸，或縮合Y的羧基官能基與醇(諸如例如，吡啶乙醇)。

通式X_n-Y_m的加工添加劑在該聚酯中之量至多12 w/w%較佳，在該聚酯中至多8 w/w%更佳，在該聚酯中至

多7 w/w%甚至更佳。通式X_n-Y_m的加工添加劑在該聚酯中之量至少0 w/w%較佳，在該聚酯中至少2 w/w%更佳，在該聚酯中至少3 w/w%甚至更佳及在該聚酯中至少4 w/w%甚至最佳。

可在聚酯合成期間將通式X_n-Y_m的加工添加劑加入至該聚酯。同樣地，可僅在聚酯離開合成聚酯的反應器前將通式X_n-Y_m的加工添加劑加入至該聚酯。換句話說，當該聚酯呈液體狀態(例如，高於其玻璃轉換溫度)時，可將通式X_n-Y_m的加工添加劑加入至聚酯。然後，可將聚酯與通式X_n-Y_m的加工添加劑之混合物(如為一種組分)加入該熱固性粉末塗覆組成物中。再者，可將通式X_n-Y_m的加工添加劑(如為個別原料)加入至該熱固性粉末塗覆組成物。僅在聚酯離開合成聚酯的反應器前將通式X_n-Y_m的加工添加劑加入至聚酯較佳。

在另一個具體實例中，本發明係關於一種如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物，其中該熱固性粉末塗覆組成物進一步包含通式X_n-Y_m的加工添加劑，其中n為從1至3的整數及m為從1至4的整數，其中該加工添加劑具有T_g在範圍從30至90℃內；其中Y為聚酯、聚丙烯酸酯或聚胺基甲酸酯；及其中Y經由酯鍵連接至X，其中X選自於下列之群：磷酸、膦酸、硫酸、磺酸、磺胺酸、硼酸、吡啶乙醇、1,4,5,6,7,7-六氯雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酸(HET酸)、馬來酸及其組合；其中該加工添加劑在該聚酯中的存在量為至少0.5 w/w%。

僅使用熱能量進行熱固性粉末塗覆組成物之硬化較佳(為了清楚起見，名稱"熱能量"不包括UV或電子束引發的硬化)。

在更另一個具體實例中，本發明係關於一種粉末塗覆物，其可藉由硬化(較佳熱硬化)如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物獲得。

在另一個觀點中，本發明係關於一種完全或部分塗敷本發明之熱固性粉末塗覆組成物或根據本發明之粉末塗覆物的基材。

該基材可熱敏感及/或非熱敏感。

在本發明的一個具體實例中，該基材為非熱敏感基材，例如玻璃、陶瓷、纖維水泥板或金屬(例如，鋁、銅或鋼)。

在本發明的另一個具體實例中，該基材可為熱敏感基材。該熱敏感基材包括塑膠基材；木頭基材，例如固體木頭，諸如例如硬木頭、軟木頭、膠合板；飾板、粒塑板、低密度纖維板、中密度纖維板及高密度纖維板、OSB(定向刨花板(Oriented Strand Board))層壓木、甘蔗板(chipboard)及木頭為重要構成的其它基材(諸如例如，覆蓋箔的木製基材、工程用木頭、塑膠修飾的木頭、塑膠基材或木頭塑膠化合物(WPC))；含有纖維素纖維的基材，例如硬紙板或紙基材；紡織品及皮革基材。

其它熱敏感基材包括金屬基材與熱敏感部分(諸如塑膠軟管、重金屬組件、長條)組合之物件，例如，具有熱長

條的鋁框等等。

該塑膠基材的實施例包括以不飽和聚酯為基礎的組成物、ABS(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、蜜胺-甲醛聚酯聚酯樹脂、聚碳酸酯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、熱塑性烯烴(TPO)、聚胺基甲酸酯(PU)、聚環氧丙烷(PPO)、聚環氧乙烷(PEO)、聚對酞酸乙二酯(PET)及耐綸(例如，聚醯胺6,6)及其組合(例如聚碳酸酯-ABS)。

特別合適於塗佈本發明之粉末塗覆物的其它基材有想要低溫硬化以有效率製造的那些，諸如重金屬組件。

在更另一個觀點中，本發明亦關於一種用來製備本發明之熱固性粉末塗覆組成物的方法。該熱固性粉末塗覆組成物之製備由米誰夫(Misev)描述在"粉末塗覆物，化學及技術"(PP. 224-300；1991，約翰威利(John Wiley))中，其藉此以參考方式併入本文。

製備熱固性粉末塗覆組成物的常見方法有在預混合器中混合分別稱出重量的組分，例如在揉捏器中(在擠壓器中較佳)加熱所獲得的預混合物，以獲得一擠壓物，冷卻所獲得的擠壓物直到其固化及將其壓碎成細粒或薄片，進一步輪磨其以減小顆粒尺寸，接著適當分類以獲得正確的顆粒尺寸之熱固性粉末塗覆組成物。因此，本發明亦關於一種用來製備根據本發明之熱固性粉末塗覆組成物的方法，其步驟包括：

a.混合該熱固性粉末塗覆組成物的組分以獲得一預混合物；

b.加熱所獲得的預混合物(在擠壓器中較佳)，以獲得一擠壓物；

c.冷卻所獲得的擠壓物，以獲得一固化的擠壓物；及

d.將所獲得的固化擠壓物打碎成較小的顆粒，以獲得該熱固性粉末塗覆組成物；及較佳地；

e.經由篩來分類從而製備的粉末顆粒，及收集具有顆粒尺寸低於90微米之篩選粒度組成。

將該預混合物加熱至溫度範圍80-130℃較佳，在範圍100-130℃內更佳，在範圍110-120℃內甚至更佳，在範圍115-125℃內甚至最佳。若在擠壓器中加熱該預混合物時，使用溫度控制較佳，以避免太高溫(其可能導致該熱固性粉末塗覆組成物在擠壓器中硬化)。

本發明之熱固性粉末塗覆組成物亦可以下列方式使用：二種各別根據前述提及的方法分別製備之本發明之熱固性粉末塗覆組成物可作用為用來製備熱固性粉末塗覆組成物的前驅物，其可在乾式摻合二或更多種各別的熱固性粉末塗覆組成物後取得。將從而取得之熱固性粉末塗覆組成物塗覆到根據本發明的相關具體實例之基材上且可根據本發明之揭示硬化。

在另一個觀點中，本發明係關於一種完全或部分塗敷如描述於本文的熱固性粉末塗覆組成物或如描述於本文的粉末塗覆物之基材。

在更另一個觀點中，本發明係關於一種用來塗覆基材的方法，其包括下列步驟：

・將如申請專利範圍第1-11項之任何一項的熱固性粉末塗覆組成物塗覆至一基材，使得該基材部分或完全地塗敷該熱固性粉末塗覆組成物。

・加熱所獲得之部分或完全塗敷的基材此一時間(從1分鐘至40分鐘較佳)及至此一溫度(從140℃至180℃較佳)，如此獲得一至少部分硬化的塗層。

本發明之熱固性粉末塗覆組成物可使用由熟知技藝之人士已知的技術(例如，使用靜電噴霧器或靜電流動床)塗覆。

可使用習知的方法進行加熱該經塗敷的基材，諸如使用對流烘箱及/或IR燈。

在使用對流烘箱來加熱塗層的實例中，該塗層至少部分硬化的時間低於60分鐘及通常大於1分鐘較佳。更佳的是，在使用對流烘箱來加熱塗層的實例中，硬化時間低於40分鐘。

該熱固性粉末塗覆組成物特別合適於在溫度低於225℃下硬化。因此，該熱固性粉末塗覆組成物硬化的溫度低於225℃及通常高於140℃。該硬化溫度低於190℃較佳，低於170℃更佳，低於160℃最佳。該硬化溫度至少140℃較佳，145℃更佳，至少150℃甚至更佳。

在本發明的另一個具體實例中，本發明係關於一種用來塗覆基材的方法，其包括下列步驟：

-將根據本發明之熱固性粉末塗覆組成物塗佈至一基材，使得該基材部分或完全塗覆一塗層。

-加熱所獲得之經部分或完全塗敷的基材30秒至最高

60分鐘，從1分鐘至最高40分鐘較佳，從5分鐘至30分鐘更佳及至溫度從140℃至225℃，從140至180℃較佳，如此獲得一至少部分硬化的塗層。

在更另一個觀點中，本發明係關於一種完全或部分塗敷根據本發明之熱固性粉末塗覆組成物的基材，及該熱固性粉末塗覆組成物在溫度較佳低於225℃及通常高於140℃下硬化。該硬化溫度低於190℃較佳，低於170℃更佳，低於160℃最佳。該硬化溫度為至少140℃較佳，145℃更佳，至少150℃甚至更佳。

在另一個觀點中，本發明亦關於該熱固性粉末塗覆組成物之用途，其使用來製備合適於戶外粉末塗覆物應用(例如，建築物外觀立面及結構、工業及農業設備)及室內粉末塗覆物應用(例如傢俱、工具、白色物品等等)二者的粉末塗覆物。

在更另一個具體實例中，本發明係關於如申請專利範圍第13項之經部分或完全塗敷的基材之用途，其中該經完全或部分塗敷的基材在溫度範圍從140至180℃下硬化從1分鐘至40分鐘的時間範圍，其使用於汽車應用(車組件、複合物結構、陶瓷結構等等)、船隻應用(船舶、小舟)、航空太空應用(飛機、直升機、複合物結構、陶瓷結構等等)、醫學應用(人工關節、網狀物、編織或不織薄片、膠帶、緞帶、束、電纜、用於例如韌帶置換的管狀產物、複合物結構、陶瓷結構等等)、防禦應用(防彈防護、護甲、防彈背心、防彈頭盔、彈道載具防護、複合物結構、陶瓷結構等等)、運

動/娛樂應用(擊劍、溜冰鞋、滑板運動、滑雪板運動、在運動降落傘上的吊線、滑翔傘、風箏、用於風箏運動的風箏線、爬山設備、複合物結構、陶瓷結構等等)、建築學應用(窗戶、門、(假)牆、電纜等等)、裝瓶應用、家用應用(家用器具、白色物品、傢俱等等)、機械應用(罐子及瓶子處理機器組件、在編織機器上的移動組件、承軸、齒輪、複合物結構、陶瓷結構等等)。

該熱固性粉末塗覆組成物不僅非常合適於低烘烤，而且亦可使用於快速硬化。已知可在較低溫度下硬化的熱固性粉末塗覆組成物同時可提供在相對較高的溫度下硬化但是明顯較短的時間之可能性，因此允許末端使用者(粉末塗佈器)任意選擇最理想的硬化條件，因此最大化製程效率及粉末塗佈線的生產量。

【實施方式】

現在，將藉由下列實施例闡明本發明，但是本發明不限於此。

實施例

在實施例部分中，縮寫"Comp"代表聚酯的比較例(例如CompPR1)，或熱固性粉末塗覆組成物的比較例(例如CompPCC1)，或粉末塗覆物的比較例(例如CompPC1)。

儲存穩定性為熱固性粉末塗覆組成物的性質。

分析方法及用來測量聚酯性質的技術

經由在美透樂托雷多(Mettler Toledo)(TA DSC821)上的示差掃描卡計(DSC)，於N_2環境中，以銦、鋅及水校正來

進行聚酯的玻璃轉換溫度(T_g)測量。經由美透樂托雷多A.G.所提供之STARe軟體版本9.10來進行信號(DSC熱記錄圖(thermogramme)，熱流對溫度)處理。以40℃/分鐘的加熱速率，將10毫克的樣品從室溫加熱至最高150℃。一旦樣品到達150℃，保持該溫度固定15分鐘。隨後，在40℃/分鐘的冷速率下，將樣品冷卻至0℃。在樣品到達0℃及保持樣品在此溫度下30秒後，隨後以5℃/分鐘的加熱速率加熱至最高200℃。在玻璃轉換溫度下，聚酯分子的移動率改變，產生不同熱容量及此在DSC溫度記錄器中會造成基線改變/偏移。此所謂的步階轉換在二條基線間導致一曲線。在某些實例中且依聚酯而定，儘管在一溫度範圍(其通常依在DSC測量中所使用的加熱速率而定)上延伸，此改變/偏移不非常明顯。使用此曲線或步階，藉由繪製施加至該步階之切線且與各別在外插的開始溫度及外插的終止溫度二者處的這些切線交叉來計算聚酯的T_g。藉由取用在反曲切線之交會點間的半步階高度處之溫度來決定中點(其根據本發明定義為聚酯的T_g)。以與基線達成最理想的擬合之此方式適應在T_g上及下之切線。該方法的精確度為+/-0.5℃。在該聚酯亦存在有熔化溫度(T_m)的實例中，此將以吸熱波峰記錄及T_m為與吸熱波峰的最小熱流相應之溫度。

使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)進行黏度測量。

各別根據ISO 2114-2000及ISO 4629-1978滴定地測量

該聚酯的酸值(AV)(毫克KOH/克聚酯)及羥基值(OHV)(毫克KOH/克聚酯)。

在沒有加入任何添加劑的聚酯上測量T_g、黏度、AV及OHV。

根據下列方程式計算某一M_n(理論值)及經測量的酸值(AV)之聚酯的官能度(f)：

$$f=(M_n \times AV)/56110$$

根據下列方程式，藉由將目標官能度(f)乘以56110及將其結果除以經測量的酸值(AV)(毫克KOH/克聚酯)來計算M_n(理論值)：

$$M_n=(56110 \times f)/AV$$

M_n及f之理論值指為沒有加入任何添加劑的聚酯。

熱固性粉末塗覆組成物之性質的測量及評估

根據ISO 8130/部分8，在40℃下總共28天，測試本發明之熱固性粉末塗覆組成物的儲存穩定性。在評估儲存穩定性前，讓該熱固性粉末塗覆組成物留下冷卻至室溫至少2小時。視覺評估團聚程度及根據下列階級在1-10個等級上分級[1：非常差的穩定性(大量團聚物，熱固性粉末塗覆組成物緊密化成一固體塊)及10優良的穩定性(無團聚物，自由流動的粉末，粉末流與新鮮製備的熱固性粉末塗覆組成物相同)]。

粉末塗覆物之性質的測量及評估

使用二種型式的面板(依試驗型式而定)來評估粉末塗覆物之性質。當在梯度烘箱(BYK-加德納有限公司

(BYK-Gardner GmbH)的梯度烘箱，烘箱及面板的溫度範圍從100℃至200℃，其在烘箱及面板之全長上呈線性溫度梯度)中發生硬化時，使用未經處理、具有1毫米厚的鋁(AlMg3)面板。當在空氣循環烘箱(賀力氏儀器(Heraeus Instruments)UT6120)中發生硬化時，使用0.8毫米厚的鉻酸鹽鋁Q-面板(型式：ALQ-46)。在如描述於本文的此時間及溫度處，於大氣壓(1巴)下硬化之粉末塗覆物上進行該粉末塗覆物性質之評估。

使用來自狄飛斯扣股份(有限)公司(DeFelsko Corporation)的波西泰克特(PosiTector)6000塗層厚度量尺來測量塗層厚度。在75微米的膜厚下測量該粉末塗覆物的RIR。在60微米膜厚下測量該粉末塗覆物的全部其它性質。

在硬化發生後1天，在ALQ-46面板上於膜厚75微米下，根據ASTM D 2794，使用5/8"球來測試抗逆向衝擊性(RIR)。在155℃/15分鐘下60英吋/磅的RIR列中，“通過”指示出當相應的熱固性粉末塗覆組成物在155℃下硬化15分鐘時，該塗層可抵擋衝擊。“失敗”指示出當相應的熱固性粉末塗覆組成物在155℃下硬化15分鐘時，該塗層無法抵擋衝擊。

熱固性粉末塗覆組成物完全硬化(或“熱固性完全硬化的粉末塗覆組成物”)於本文中定義為所產生之具有塗層厚度75微米的粉末塗覆物，在已根據如上所述的ASTM D 2794接受抗逆向衝擊性測試後，無顯示出裂開或剝離之硬化溫度及時間條件。

根據ASTM D 523，以BYK-加德納有限公司霧狀光澤計量器來測量在相應的熱固性粉末塗覆組成物於ALQ-46面板上完全硬化後所取得之粉末塗覆物的光澤及霧狀。一起報導在角度20°及60°下的光澤(以光澤單位計)與所測量的霧狀。

經由裸眼定性地評估模糊化。AlMg3型式的面板塗敷本發明之白色熱固性粉末塗覆組成物，及視覺檢查在梯度烘箱(其設定為在從100至200℃下30分鐘)中硬化該粉末塗覆物後所取得之塗層。模糊化可視為在塗層上的表面霧狀及報導出模糊化發生的溫度範圍。評估模糊化程度如為：a)無模糊化、b)有限的模糊化及c)大量模糊化。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，其在硬化溫度高於145℃(高於140℃較佳)下呈現出有限至無模糊化之相應的粉末塗覆物較佳。

藉由在厚度大約60微米下，讓在ALQ-46面板上完全硬化相應的熱固性粉末塗覆組成物後所取得之粉末塗覆物的平滑度與PCI粉末塗覆物平滑度面板(ACT測試面板公司，APR22163(A)批號：50708816)比較，來決定該塗層的平滑度。平滑度階級從1至10，其中1表示最粗糙的塗層及10表示最平滑的塗層。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，想要其相應的粉末塗覆物呈現出平滑度等於或高於4。

為了模擬該粉末塗覆物的戶外耐久性，根據ASTM G53-88(UV-B燈，在313奈米處)，對在Q-面板上完全硬化的熱固性粉末塗覆組成物上進行QUV-B測試：一個循環為在

50℃下4小時UV-B，接著在40℃下凝結去礦物質水4小時。在測試起始前，測量在60°處的塗層光澤及以小時報導光澤程度減低至50%所花費的時間(參見表2B，QUV-B)。小時量愈高，戶外耐久性愈好。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，其相應的粉末塗覆物顯現出多於300小時(QUV-B)最佳。

過度烘烤試驗及NO_x試驗度量該粉末塗覆物的褪色(黃化)及亦提供該粉末塗覆物之熱穩定性的說明。褪色(黃化)愈高，該粉末塗覆物的熱穩定性愈低。使用二測試來評估實施例69-102的粉末塗覆物之抗黃化性。

過度烘烤試驗：與長邊平行，將一白色硬化面板(ALQ-46，15分鐘/155℃電烘箱)切半。每一半具有厚度大約60微米的相同粉末塗覆物。一半使用作為隨後經加熱處理的樣品之參考物(未熱處理)，然而另外一半引進在特定溫度下的空氣循環烘箱中一段特定時間(試驗循環)。在二種不同測試循環下測試每種粉末塗覆物：a)在220℃下1小時，及b)在240℃下10分鐘。在測試循環完成後，測量二半(一半參考物及一半經加熱處理)每個的顏色(黃化)，藉由色度計(新英光譜美趣(Sheen Spectromatch)光澤球)及根據ISO 7724之幫助來記錄CIE-lab L*、a*及b*值。所使用的色度計自動地計算在參考物與經熱處理的樣品間之差異。根據下列記錄在值間之差異：

$\Delta L^* = L^*_{\text{經熱處理的樣品}} - L^*_{\text{參考樣品}}$

$\Delta a^* = a^*_{\text{經熱處理的樣品}} - a^*_{\text{參考樣品}}$

$\Delta b^*=b^*_{經熱處理的樣品}-b^*_{參考樣品}$

$\Delta E^*=\sqrt{[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]}$

NO_x試驗：與長邊平行，將一白色塗敷面板(ALQ-36，2分鐘/160℃(電烘箱)以熔化該組成物)切半。每一半皆為具有厚度大約60微米的相同粉末塗覆物。一半使用作為參考物(在循環空氣環境中，在電烘箱中熱處理)，然而另外一半在流經NO_2氣體(NO_2流速大約3.68升/小時)的電烘箱中熱處理。在加熱期間，該NO_2形成氧化氮類(NO_x)的混合物。在一個測試循環處測試實施例69-102的每種粉末塗覆物：在185℃下20分鐘。對參考樣品及經與NO_x加熱處理的樣品二者來說，所施加的測試循環相同。在完成測試循環後，藉由色度計(新英光譜美趣光澤球)及根據ISO 7724之幫助記錄CIE-lab L*、a*及b*值，來測量二半(其一為參考物及其一為經NO_x處理)每個的顏色(黃化)。所使用的色度計自動地計算在參考物與經熱處理的樣品間之顏色差異。該計算以下列方程式為準：

$\Delta L^*=L^*_{經NOx處理的樣品}-L^*_{參考樣品}$

$\Delta a^*=a^*_{經NOx處理的樣品}-a^*_{參考樣品}$

$\Delta b^*=b^*_{經NOx處理的樣品}-b^*_{參考樣品}$

$\Delta E^*=\sqrt{[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]}$

Δb*及ΔE*愈低，粉末塗覆物的抗黃化性愈好。

經由描述在下列文獻中的漂白試驗來評估本發明之粉末塗覆物的耐濕度性：發表名稱“鋁建築物組件的塗層之國際品質指導方針”的GSB AL 631規範(2006年1月版，初級版

本)的第26頁，§2.3.8.4及第29頁，附件2，其以參考方式與於此之後提到的改變包含於本文及其由GSB國際(GSB International)(http://www.gsb-international.de)發行。對本發明之粉末塗覆物的漂白試驗來說，以硬化(在160℃下15分鐘)的棕色熱固性粉末塗覆組成物來塗敷AL-36鋁面板。此外，藉由採用與GSB AL 631規範的第26頁，§2.3.8.4及第29頁，附件2所描述相關的下列條件來執行漂白試驗：

a)所使用的"薛雷雀及蘇爾(Schleicher und Schull)"圓形過濾器為編號1575(∅55毫米)；

b)藉由施加2毫升±0.1毫升的去礦物質水完成飽和；

c)烘箱溫度為60℃±1℃及於此記錄此；

d)在從烘箱中取出樣品後，移除錶玻璃及過濾器；

e)在前述提及的步驟d)後，於室溫(23℃)下調理樣品1小時；

f)僅測量CIE-lab L*、a*及b*值；

g)僅報導ΔL*及ΔE*值。

ΔL*及ΔE*之計算以下列方程式為準[曝光及未曝光樣品項指為相同粉末塗覆物，其部分接受漂白試驗，然而其它部分不接受(參考樣品)]。

$\Delta L^* = L^*_{\text{曝光樣品}} - L^*_{\text{未曝光樣品}}$

$\Delta a^* = a^*_{\text{曝光樣品}} - a^*_{\text{未曝光樣品}}$

$\Delta b^* = b^*_{\text{曝光樣品}} - b^*_{\text{未曝光樣品}}$

$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]}$

ΔL*及ΔE*愈低，粉末塗覆物的耐濕度性愈好。

根據ASTM D 714來測量本發明之熱固性粉末塗覆組成物的除氣極限。在由彼製備的粉末塗覆物上測量熱固性粉末塗覆組成物的除氣極限及以塗層厚度(微米)表示。更特別的是及在本發明的上下文中，其根據下列實驗程序測量：以在155℃下硬化15分鐘的此方式，對ALQ-46面板靜電塗敷熱固性粉末塗覆組成物，獲得一厚度範圍典型從40至160微米的梯度。視覺地檢查所產生的粉末塗覆物之塗層缺陷。除氣極限報導如為層厚度(微米)，從此厚度開始可裸眼看見水泡、針孔或其它塗層表面缺陷。較高的除氣極限值較佳於較低值。

實施例1-34

聚酯CompPR1、CompPR2、CompPR3及PR4-PR34(實施例1-34)之合成：所使用的單體及共通程序

使用來製備聚酯CompPR1、CompPR2、CompPR3及PR4-PR34的單體及其它組分描述在表1、2及3中。

使用如顯示在表1、2及3中之以錫為基礎的觸媒及全部二醇，將其填入一安裝有溫度計、攪拌器及蒸餾裝置的反應器容器。將該容器加熱至最高150℃直到該混合物熔融。然後加入對酞酸，及在氮氣流下將溫度逐漸增加至260℃，同時蒸餾反應水直到該聚酯前驅物的酸數低於20毫克KOH/克。將該反應混合物冷卻至220℃，隨後加入用於第二階段的己二酸及異酞酸。將溫度提高至240-250℃，同時蒸餾水。在最後階段中，施加減壓直到聚酯到達想要的酸數。終止真空及將該聚酯冷卻至195℃。將酚型抗氧化劑(0.3

w/w%，以聚酯與添加劑的總重量為準)及含胺的摩擦帶電劑(0.1 w/w%，以聚酯與添加劑的總重量為準)加入至聚酯。在包含加工添加劑(參見表1、2及3)的聚酯之實例中，當該聚酯到達195℃時，將此加工添加劑加入至聚酯。隨後，在將該聚酯排放到保持於室溫下之鋁箔上前，在195℃下攪拌其至少20分鐘。

實施例1-34的聚酯全部為羧酸官能性聚酯，及其全部具有羥基值(OHV)低於5毫克KOH/克聚酯。

表1：聚酯CompPR1、CompPR2、CompPR3及PR4-PR14之組成物及性質

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	聚酯													
	CompPR1	CompPR2	CompPR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	PR10	PR11	PR12	PR13	PR14
單體														
新戊二醇(克)	37.7	38.0	30.1	31.6	30.0	30.2	29.5	31.5	29.0	34.3	30.8	26.7	32.5	34.3
三羥甲基丙烷(克)	3.3	3.4	1.9	2.6	1.8	1.8	1.8	1.3	3.4	3.0	3.2	1.8	1.8	3.0
乙二醇(克)	—*	—	7.5	5.2	7.5	7.5	–	7.5	7.5	—	—	10.1	–	—
2-甲基-1,3-丙二醇(克)	—	—	—	—	—	—	10.1	—	—	—	—	—	7.5	—
1,6-己二醇(克)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	4.0
新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯(克)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.1	—	—	—
對酞酸(克)	53.2	53.3	65.3	62.8	69.0	65.7	62.8	61.8	62.1	54.5	50.3	63.5	59.3	38.7
異酞酸(克)	15.1	12.4	4.0	6.4	7.0	7.0	7.1	7.0	7.0	15.3	13.2	7.2	7.1	31.1
己二酸(克)	4.8	7.2	6.5	6.2	–	3.2	3.4	6.4	6.4	3.0	5.8	6.3	6.5	3.0
加工添加劑X_n-Y_m(克)	—	—	—	—	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	—	4.2	4.2	4.2
聚酯的性質														
M_n(理論值)(克/莫耳)	2953	3060	4265	2851	4212	4137	4053	5588	4990	3117	2883	3984	4089	2929
官能度(理論值)	2.7	2.7	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.9	2.6	2.6	2.5	2.5	2.6
T_g(℃)	58	52	53	54	69	61	56	54	53	56	49	53	49	54
黏度(巴斯卡・秒)@160℃	43	41	46	24	111	74	59	98	85	57	25	36	30	28
AV(毫克KOH/克聚酯)	51	50	34	49	33	34	35	25	33	47	51	35	34	50

*不包括特定單體

表2：聚酯PR15-PR27之組成物及性質

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	聚酯												
	PR15	PR16	PR17	PR18	PR19	PR20	PR21	PR22	PR23	PR24	PR25	PR26	PR27
單體													
新戊二醇(克)	34.5	34.5	31.6	30.3	30.3	30.4	29.6	26.8	31.0	30.6	30.0	32.5	29.7
三羥甲基丙烷(克)	3.1	3.1	2.6	1.8	1.8	1.8	1.8	3.3	1.2	1.5	2.1	3.0	3.0
乙二醇(克)	—*	—	5.2	7.5	7.5	7.5	–	7.5	7.5	7.5	7.5	—	—
2-甲基-1,3-丙二醇(克)	—	—	—	—	—	—	10.2	—	—	—	—	—	—
1,6-己二醇(克)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	9.0
新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯(克)	5.1	5.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
對酞酸(克)	51.7	51.7	55.5	62.3	60.3	59.1	59.5	63.7	62.3	62.3	62.4	43.6	43.4
異酞酸(克)	13.6	13.6	13.7	7.1	9.1	7.1	7.2	7.1	7.0	7.0	7.0	25.0	25.0
己二酸(克)	6.0	6.0	6.2	6.4	6.4	9.4	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4	4.0	4.0
加工添加劑X_n-Y_m(克)	—	4.2	—	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
聚酯的性質													
M_n(理論值)(克/莫耳)	2953	3001	2750	4030	4007	4113	4077	2244	3784	3814	4240	2894	2965
官能度(理論值)	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.4	2.6	2.6	2.6
T_g(℃)	52	52	52	53	53	47	48	54	53	53	54	49	46
黏度(巴斯卡・秒)@160℃	28	30	17	35	30	30	34	21	32	36	51	21	21
AV(毫克KOH/克聚酯)	49	49	51	35	35	34	34	63	34	35	34	50	49

*不包括特定單體

表3：聚酯PR28-PR34之組成物及性質

	28	29	30	31	32	33	34
	聚酯						
	PR28	PR29	PR30	PR31	PR32	PR33	PR34
單體							
新戊二醇(克)	36.3	36.3	34.3	34.3	35.3	35.3	34.4
三羥甲基丙烷(克)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
乙二醇(克)	---*	---	---	---	---	---	---
2-甲基-1,3-丙二醇(克)	---	---	---	---	---	---	---
1,6-己二醇(克)	2.0	2.0	4.0	4.0	3.0	3.0	4.0
新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯(克)	---	---	---	---	---	---	---
對酞酸(克)	43.8	43.8	49.6	44.6	44.6	43.7	43.7
異酞酸(克)	25.1	25.1	20.2	25.2	25.2	25.0	25.0
己二酸(克)	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0
加工添加劑X_n-Y_m(克)	4.2	---	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
聚酯的性質							
M_n(理論值)(克/莫耳)	2983	2816	3051	2959	2983	3007	2917
官能度(理論值)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
T_g(℃)	55	55	55	55	56	54	53
黏度(巴斯卡・秒)@160℃	36	26	40	35	39	39	27
AV(毫克KOH/克聚酯)	49	52	48	49	49	49	50

*不包括特定單體

實施例35-68

以該聚酯CompPR1、CompPR2、CompPR3及PR4-PR34(實施例1-34)為主的熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC34(實施例35-68)之製備：所使用的化學物質及共通程序

在下列實施例中，使用來製備熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC34的化學物質描述在表4、5及6中。普立米德®XL-552(T_m=120-124℃，羥基值為620-700毫克KOH/克普立米德®XL-552)為來

自EMS化學的交聯劑；克隆諾斯(Kronos)®，2160為來自克隆諾斯泰坦有限公司(Kronos Titan GmbH)的二氧化鈦；瑞西浮羅(Resiflow)®PV 5為來自渦李化學有限公司(Worlee-Chemie GmbH)的流量控制劑。

藉由在摻合器中混合顯現於表4、5及6中的組分，隨後在普立忍(PRISM)TSE 16 PC雙螺旋槳中，於120℃下以螺柱速度200 rpm擠壓來製備該熱固性粉末塗覆組成物。讓該擠壓物冷卻至室溫及打碎成碎片。在具有0.5毫米環篩的瑞趣(Retsch)ZM100中以18000 rpm研磨該碎片，然後篩選。收集具有顆粒尺寸低於90微米的篩選部分。

表4：熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC14之組成物

	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
	熱固性粉末塗覆組成物													
	Comp PCC1	**Comp PCC2**	**Comp PCC3**	**PCC4**	**PCC5**	**PCC6**	**PCC7**	**PCC8**	**PCC9**	**PCC10**	**PCC11**	**PCC12**	**PCC13**	**PCC14**
聚酯及重量(克)	CompPR1 (558)	CompPR2 (558)	CompPR3 (570)	PR4 (558)	PR5 (570)	PR6 (570)	PR7 (570)	PR8 (576)	PR9 (570)	PR10 (558)	PR11 (558)	PR12 (570)	PR13 (570)	PR14 (558)
交聯劑 (普立米德®XL-552)(克)	42	42	30	42	30	30	30	24	30	42	42	30	30	42
聚酯量：交聯劑量的比率	93：7	93：7	95：5	93：7	95：5	95：5	95：5	96：4	95：5	93：7	93：7	95：5	95：5	93：7
克隆諾斯®2160(克)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
瑞西淨羅®PV5(克)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
安息香(克)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
熱固性粉末塗覆組成物的性質														
在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	9	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	9	n.m.	n.m.	1	8

表5：熱固性粉末塗覆組成物PCC15-PCC27之組成物

	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
	熱固性粉末塗覆組成物												
	PCC15	**PCC16**	**PCC17**	**PCC18**	**PCC19**	**PCC20**	**PCC21**	**PCC22**	**PCC23**	**PCC24**	**PCC25**	**PCC26**	**PCC27**
聚酯及重量(克)	PR15 (558)	PR16 (558)	PR17 (558)	PR18 (570)	PR19 (570)	PR20 (570)	PR21 (570)	PR22 (546)	PR23 (570)	PR24 (570)	PR25 (570)	PR26 (558)	PR27 (558)
交聯劑 (普立米德®XL-552)(克)	42	42	42	30	30	30	30	54	30	30	30	42	42
聚酯量：交聯劑量的比率	93：7	93：7	93：7	95：5	95：5	95：5	95：5	91：9	95：5	95：5	95：5	93：7	93：7
克隆諾斯®2160(克)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
瑞西浮羅®PV5(克)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
安息香(克)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
熱固性粉末塗覆組成物的性質													
在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	1	1	n.m.	3	n.m.	1	1	n.m.	1	n.m.	n.m.	1	1

表6：熱固性粉末塗覆組成物PCC28-PCC34之組成物

	62	63	64	65	66	67	68
	熱固性粉末塗覆組成物						
	PCC28	PCC29	PCC30	PCC31	PCC32	PCC33	PCC34
聚酯及重量(克)	PR28 (558)	PR29 (558)	PR30 (558)	PR31 (558)	PR32 (558)	PR33 (558)	PR34 (558)
交聯劑 (普立米德®XL-552)(克)	42	42	42	42	42	42	42
聚酯量:交聯劑量的比率	93：7	93：7	93：7	93：7	93：7	93：7	93：7
克隆諾斯®2160(克)	300	300	300	300	300	300	300
瑞西浮羅®PV5(克)	9	9	9	9	9	9	9
安息香(克)	3	3	3	3	3	3	3
熱固性粉末塗覆組成物的性質							
在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	9	9	9	7	9	8	7

實施例69-102

以熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC34(實施例35-68)為主的粉末塗覆物CompPC1、CompPC2、CompPC3、PC4-PC34(實施例69-102)之製備：共通程序

將在實施例69-102中所製備之熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC34(表7、8、9)靜電噴灑(電暈，60千伏)到想要的測試面板上，及在合適於測試方法或如在表7、8及9中指示出的溫度下硬化。它們提供白色顏色的粉末塗覆物。

表7：在熱固性粉末塗覆組成物CompPCCl、CompPCC2、CompPCC3、PCC4-PCC14硬化後取得之粉末塗覆物CompPC1、CompPC2、CompPC3、PC4-PC14的性質

	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
	粉末塗覆物													
	Comp PC1	Comp PC2	Comp PC9	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
60英吋/磅@155℃/15分鐘的RIR	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	失敗	失敗	失敗	失敗
光澤20°/60°	88/96	75/94	72/94	87/96	85/96	88/96	88/96	85/95	83/95	85/95	86/96	89/96	88/95	87/95
霧狀	45	127	208	45	68	42	38	59	79	63	54	31	33	29
模糊化發生的溫度範圍	127-155℃	125-155℃	125-150℃	125-150℃	140-160	140-152	135-150	137-151	無	128-152	—*	—	140-156	無
模糊化評估	大量模糊化	大量模糊化	大量模糊化	大量模糊化	有限的模糊化	有限的模糊化	有限的模糊化	有限的模糊化	無模糊化	有限的模糊化	無模糊化	無模糊化	有限的模糊化	無模糊化
平滑度	3	3	3	6	2	3	3	3	2	3	5	6	4	5
QUV-B(小時)	370	380	n.m.	337	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	311	447	328	n.m.	442
相應的熱固性粉末塗覆組成物在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	9	n.m.	n.m.	1	8
抗黃化性 過度烘烤(Δb*/ΔE*)@240℃/10分鐘	1.3/1.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
抗黃化性 過度烘烤(Δb*/ΔE*)@220℃/60分鐘	4.8/6.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
抗黃化性 NO_x(Δb*/ΔE*)@185℃/20分鐘	3.5/3.6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
在60℃下4小時後的耐濕度性(漂白)(ΔL*/ΔE*)	1.4/1.4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
除氣極限(微米)	95	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	>95	>120	110	120	110	145	n.m.	110

n.m.：未測量

*在任何溫度下皆未觀察到模糊化

表8：在熱固性粉末塗覆組成物PCC15-PCC27硬化後取得之粉末塗覆物PC15-PC27的性質

	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
	粉末塗覆組成物												
	PC15	PC16	PC17	PC18	PC19	PC20	PC21	PC22	PC23	PC24	PC25	PC26	PC27
60英吋/磅@155℃/15分鐘的RIR	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過
光澤20°/60°	86/95	86/95	90/97	87/96	90/97	87/95	88/95	84/95	87/95	88/95	87/95	88/95	88/95
霧狀	36	33	32	42	27	34	33	75	29	30	38	29	31
模糊化發生的溫度範圍	122-140℃	122-140℃	—*	125-135℃	—	—	138-150	—	135-148	131-148	—	—	
模糊化評估	有限的模糊化	有限的模糊化	無模糊化	有限的模糊化	無模糊化	無模糊化	有限的模糊化	無模糊化	有限的模糊化	有限的模糊化	有限的模糊化	無模糊化	無模糊化
平滑度	4	5	6	5	5	6	5	5	5	5	4	5	5
QUV-B(小時)	413	413	385	335	335	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	401	390
相應的熱固性粉末塗覆組成物在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	1	1	n.m.	3	n.m.	1	1	n.m.	1	n.m.	n.m.	1	1
抗黃化性 過度烘烤(Δb*/ΔE*)@240℃/10分鐘	n.m.	n.m.	n.m.	1.2/1.2	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
抗黃化性 過度烘烤(Δb*/ΔE*)@220℃/60分鐘	n.m.	n.m.	n.m.	1.3/1.4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
抗黃化性 NO_x(Δb*/ΔE*)@185℃/20分鐘	n.m.	n.m.	n.m.	1.0/1.1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
在60℃下4小時後的耐濕度性(漂白)(ΔL*/ΔE*)	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
除氣極限(微米)	n.m.	n.m.	n.m.	152	155	>100	n.m.	n.m.	>100	120	115	115	115

n.m.：未測量
*在任何溫度下皆未觀察到模糊化

表9：在熱固性粉末塗覆組成物PCC28-PCC34硬化後取得之粉末塗覆物PC28-PC34的性質

		96	97	98	99	100	101	102
		粉末塗覆組成物						
		PC28	PC29	PC30	PC31	PC32	PC33	PC34
60英吋/磅@155℃/15分鐘的RIR		通過	通過	通過	通過	通過	通過	通過
光澤20°/60°		88/96	88/96	86/95	88/96	87/95	88/95	87/95
霧狀		40	46	42	36	42	37	87
模糊化發生的溫度範圍		---*	---	---	---	---	---	---
模糊化評估		無模糊化	無模糊化	無模糊化	無模糊化	無模糊化	無模糊化	無模糊化
平滑度		5	4	4	4	4	4	5
QUV-B(小時)		439	420	347	371	411	400	407
相應的熱固性粉末塗覆組成物在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)		9	9	9	7	9	8	7
抗黃化性	過度烘烤(Δb*/ΔE*)@240℃/10分鐘	0.9/1.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	過度烘烤(Δb*/ΔE*)@220℃/60分鐘	2.1/2.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	NO_x(Δb*/ΔE*)@185℃/20分鐘	2.4/2.5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
在60℃下4小時後的耐濕度性(漂白)(ΔL*/ΔE*)		n.m.	0.5/0.6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
除氣極限(微米)		n.m.	105	110	110	>95	105	110

n.m.：未測量
*在任何溫度下皆未觀察到模糊化

如可從在表7、8及9中的實施例看見：

a) 可從一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物製備一具有至少二種下列性質的粉末塗覆物：在硬化溫度高於145℃下有限至無模糊化、平滑度至少PCI 4及在155℃/15分鐘硬化下60英吋/磅的抗逆向衝擊性：

- 其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

- 其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三

官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

- 其中該除了新戊二醇外之二官能基醇在該聚酯中的量範圍從1至50 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從6至35 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中該聚酯具有官能度至少2.1；

- 其中該交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

此可藉由比較實施例69、70及71與72-102看見。

b) 可從一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物製備一在硬化溫度高於145℃下具有有限至無模糊化及下列二種性質之至少一種的粉末塗覆物：平滑度至少PCI 4及在155℃/15分鐘硬化下60英吋/磅的抗逆向衝擊性：

- 其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

- 其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

- 其中該除了新戊二醇外之二官能基醇在該聚酯中的量範圍從1至50 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至35 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中該聚酯具有官能度至少2.1；

- 其中該交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

此可從表7、8及9藉由比較實施例69、70及71及72與73-102看見。

c) 可從一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物製備一在硬化溫度高於145℃下具有有限至無模糊化及平滑度至少PCI 4的粉末塗覆物：

- 其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

- 其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

- 其中該除了新戊二醇外之二官能基醇在該聚酯中的量範圍從1至11 w/w%(以該聚酯為準)，其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至35 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中該聚酯具有官能度至少2.1；

- 其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05之黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量。

- 其中該交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

此可藉由比較實施例69-78與實施例79-102看見。

d) 可從一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物製備一具有在硬化溫度高於145℃下有限至無模糊化、平滑度至少PCI 4及在155℃/15分鐘硬化下60英吋/磅的抗逆向衝擊性之粉末塗覆物：

- 其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物；

- 其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應之官能基的官能基；

- 其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

- 其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至30 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中己二酸在該聚酯中的量範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中該聚酯具有官能度至少2.1；

- 其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量；及

- 其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為2-甲基-1,3-丙二醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇範圍從8至11 w/w%(以該聚酯為準)；或

- 其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇範圍從1至10 w/w%(以該聚酯為準)。

此可藉由比較實施例69-82與實施例83-102看見。

e) 可從一包含交聯劑與聚酯的熱固性粉末塗覆組成物製備一具有在硬化溫度高於145℃下有限至無模糊化、平

滑度至少PCI 4及在155℃/15分鐘硬化下60英吋/磅的抗逆向衝擊性之粉末塗覆物：

- 其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

- 其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

- 其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在聚酯中之量範圍從1至5 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從7至30 w/w%(以該聚酯為準)；

- 其中該聚酯具有官能度至少2.1；

- 其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其使用布魯克菲爾德CAP 2000+具有轉軸CAP-S-05的黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量。

- 其中該交聯劑為具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

此可藉由比較實施例69-95與實施例96-102看見。這些熱固性粉末塗覆組成物的其它優點為它們在40℃下28天後具有儲存穩定性至少6。

f) 可從本發明之熱固性粉末組成物製備一具有較好的抗黃化性、耐濕度性及除氣極限的粉末塗覆物。

此可藉由比較實施例69與實施例86及96看見。

g) 在比較實施例PC15(實施例83)與 PC16(實施例84)

及PC28(實施例96)與PC29(實施例97)(這些依次以PR15、PR16、PR28及PR29為主)的平滑度結果後，顯然在該熱固性粉末塗覆組成物中存在加工添加劑X_n-Y_m增加該粉末塗覆物之平滑度。

h) 在比較PC15與PC17(實施例83、85)之QUV-B結果後，得證在該聚酯(其存在於PCC15及不在PCC17)中引進新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯(如為單體，第二二醇)改良戶外耐久性(經由QUV-B評估)。因此，當將所產生的粉末塗覆物使用於戶外應用時，在本發明之熱固性粉末塗覆組成物中，在該聚酯中存在新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯較佳。

實施例103-110

以熱固性粉末塗覆組成物PCC18為主的粉末塗覆物PC35-PC38(實施例103-106)之製備及以熱固性粉末塗覆組成物PCC28為主的粉末塗覆物PC39-PC42(實施例107-110)之製備：共通程序

將在實施例52及62中所製備的熱固性粉末塗覆組成物PCC18及PCC28靜電噴灑(電暈，60千伏)到想要的測試面板上，及在如於表10及11中所指示出般的不同溫度及時間下硬化。

為了評估本發明之熱固性粉末塗覆組成物對低溫硬化及/或在高溫下快速硬化(短的硬化時間)之適應性，選擇無模糊化的熱固性粉末塗覆組成物(PCC18，實施例52)，及在四種不同硬化條件(參見表10)下於空氣循環烘箱中硬化，從而各別獲得PC35-PC38(實施例103-106)。於實施例103-106中使用ALQ-46面板。從表10的結果證明，當在低溫(140℃

/30分鐘)下硬化(實施例103)時或當在高溫下硬化明顯較短的時間(200℃/3分鐘)(實施例106)時，本發明之熱固性粉末塗覆組成物可獲得無模糊化、平滑塗層(平滑度等於/高於4)，且較佳亦具有通過抗逆向衝擊性試驗(如根據ASTM D 2794執行)的能力，而前述提及的任何性質(平滑度、RIR及模糊化)沒有受相反影響。

表10：以PCC18(實施例52)為主的PC35-38(實施例103-106)之性質

	103	104	105	106
	粉末塗覆物			
	PC35	PC36	PC37	PC38
60英吋/磅("通過")@指示出的硬化條件(溫度及時間)下之RIR	140℃/30分鐘	155℃/12分鐘	180℃/6分鐘	200℃/3分鐘
光澤20°/60°	82/92	87/96	87/95	80/92
霧狀	45	42	49	47
模糊化評估	無模糊化	無模糊化	無模糊化	無模糊化
平滑度	5	5	5	5

從表10明瞭，本發明之熱固性粉末塗覆組成物亦非常合適於在多種硬化條件下硬化(例如，範圍從在140℃下硬化30分鐘至在200℃下硬化3分鐘)，同時能夠提供無模糊化，及亦具有平滑度至少PCI 4及較佳亦能夠通過抗逆向衝擊性試驗及/或具有低霧狀的粉末塗覆物。

此外，選擇另一種無模糊化熱固性粉末塗覆組成物的粉末塗覆物(PCC28，實施例96)，及在四種不同硬化條件(參見表11)下於空氣循環烘箱中硬化，從而獲得PC39及PC40-42(實施例107-110)。亦於這些實施例中使用ALQ-46面板。從表11之結果明瞭，當在低溫(145℃/30分鐘)下硬化(實施例107)時或當在高溫下硬化明顯較短的時間(180℃/5分鐘)(實施例110)時，本發明之熱固性粉末塗覆組成物可獲

得無模糊化、平滑塗層(平滑度等於/高於4)，且較佳亦具有通過抗逆向衝擊性試驗(如根據ASTM D 2794執行)的能力，而前述提及的任何性質(平滑度、RIR及模糊化)沒有受相反影響。與於本文提到及以上述類似方法測試的PCC18之差異為PCC28結合物亦具有改良的儲存穩定性(參見表9，實施例96)，如與PCC18比較。

表11：以PCC28(實施例62)為主之PC39、PC28及PC40-42(實施例107、96及108-110)的性質

	107	96	108	109	110
	粉末塗覆物				
	PC39	PC28	PC40	PC41	PC42
160英吋/磅("通過")@指示出的硬化條件(溫度及時間)下之RIR	145℃/30分鐘	n.m.	160℃/10分鐘	175℃/6分鐘	n.m.
60英吋/磅("通過")@指示出的硬化條件(溫度及時間)之RIR	145℃/30分鐘	155℃/15分鐘	160℃/10分鐘	175℃/6分鐘	180℃/5分鐘
光澤20°/60°	n.m.	88/96	n.m.	n.m.	86/95
霧狀	n.m.	40	n.m.	n.m.	43
模糊化評估	n.m.	無模糊化	n.m.	n.m.	無模糊化
平滑度	n.m.	5	n.m.	n.m.	5

本發明之熱固性粉末塗覆組成物(諸如PCC18及PCC28)的性質使得其合適於粉末塗覆熱及非熱敏感基材及亦合適於增加典型的粉末塗覆物線之生產量。

實施例111-113

以聚酯CompR1、PR18及PR28(實施例1、18及28)為主的熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR(實施例111-113)之製備：所使用的化學物質及共通程序

在下列實施例中，使用來製備熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR的化學物質描述於表12中。普立米德®XL-552為來自EMS化學的交聯劑

(T_m=120-124℃，羥基值為620-700毫克KOH/克普立米德®XL-552)；$BaSO_4$(充填劑)由沙奇雷賓(Sachtleben)提供；瑞西浮羅®PV 5為來自渦李化學有限公司的流量控制劑；普林泰克斯(Printex)300(黑色顏料)由狄估沙(Degussa)提供；拜非羅克斯(Bayferrox)紅色130 M(紅色顏料)及拜非羅克斯920(黃色顏料)由內卡波(Necarbo)提供；及西扣田(Sicotan)黃色L 2010(黃色顏料)由貝斯拂(BASF)提供。

藉由在摻合器中混合顯現在表12中的組分，隨後在普立忍TSE 16 PC雙螺旋槳中，於120℃下，以螺柱速度200 rpm擠壓來製備該熱固性粉末塗覆組成物。讓擠壓物冷卻至室溫及打碎成碎片。在具有0.5毫米環篩的瑞趣ZM100中以18000 rpm研磨該碎片，然後篩選。收集具有顆粒尺寸低於90微米的篩選部分。

表12：熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR之組成物

	111	**112**	**113**
	熱固性粉末塗覆組成物		
	CompPCC1BR	**PCC18BR**	**PCC28BR**
聚酯及重量(克)	CompPR1(558)	EC1(570)	EC2(558)
交聯劑(普立米德®XL-552)(克)	42	30	42
聚酯量：交聯劑量的比率	93：7	95：5	93：7
$BaSO_4$(克)	150	150	150
普林泰克斯300(克)	2.6	2.6	2.6
拜非羅克斯紅色130 M(克)	11.4	11.4	11.4
拜非羅克斯920(克)	17.4	17.4	17.4
西扣田黃色L 2010(克)	13.4	13.4	13.4
瑞西浮羅®PV 5(克)	9	9	9
安息香(克)	3.6	3.6	3.6
粉末塗覆組成物的性質			
在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	9	1	9

以熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR為主的棕色粉末塗覆物CompPC1BR、PC18BR及PC28BR(實施例114-116)之製備：共通程序

將各別在實施例111、112、113中所製備之熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR靜電噴灑(電暈，60千伏)到想要的測試面板上，及在160℃下硬化15分鐘。它們獲得一棕色顏色的粉末塗覆物。

表13：以熱固性粉末塗覆組成物CompPCC1BR、PCC18BR及PCC28BR為主的CompPC1BR、PC18BR及PC28BR(實施例114-116)之性質。

	114	115	116
	粉末塗覆物		
	CompPC1BR	PC18BR	PC28BR
光澤20°/60°	85/94	89/95	85/94
霧狀	62	40	71
模糊化發生的溫度範圍	124-155℃	129-140℃	---*
模糊化評估	大量模糊化	有限的模糊化	無模糊化
平滑度	3	5	5
相應的熱固性粉末塗覆組成物在40℃下28天後的儲存穩定性(1-10，10最好)	9	1	9
QUV-B(小時)	300	250	320
在60℃下4小時後的耐濕度性(漂白)(ΔL*/ΔE*)	1.4/1.4	n.m.	0.5/0.6

n.m.：未測量
*在任何溫度下皆未觀察到模糊化

從表13明瞭，本發明之熱固性粉末塗覆組成物可不僅配製成白色調配物，而且亦可配製成呈色(例如棕色)調配物，以提供具有下列三種塗覆性質之至少二種的粉末塗覆物：有限至無模糊化、足夠的抗逆向衝擊性及可接受的平滑度。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

201040232

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：99109128

※申請日：99.3.26　※IPC分類：C08L 67/02 (2010.01)
C08K 5/20 (2010.01)
C08J 7/04 (2010.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

包含聚酯及作為交聯劑之具β-羥烷醯胺之化合物的粉末塗覆組成物
POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING A POLYESTER AND A COMPOUND HAVING β-HYDROXYALKYLAMIDE AS CROSSLINKER

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含一交聯劑與一聚酯的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基，其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇；異酞酸、對酞酸、選擇性己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量範圍從1至50 w/w%(以該聚酯為準)，其中異酞酸在該聚酯中的量範圍從6至35 w/w%(以該聚酯為準)，其中該聚酯具有官能度至少2.1，其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。此熱固性粉末塗覆組成物具有在低溫下硬化的能力，同時能夠提供一具有下列三種性質之至少二種的粉末塗覆物：有限的模糊化至無模糊化、可接受的平滑度、足夠的抗衝擊性。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a thermosetting powder coating composition comprising a crosslinker and a polyester, wherein the polyester has functional groups which functional groups are capable of reacting with β-hydroxyalkylamide groups, wherein the polyester is prepared from at least the following monomers: neopentylglycol, a difunctional alcohol other than neopentylglycol; isophthalic acid, terephthalic acid, optionally adipic acid and a branching monomer chosen from the group of an at least trifunctional carboxylic acid, an at least trifunctional alcohol, an at least trifunctional hydroxy carboxylic acid and mixtures thereof, wherein the amount of difunctional alcohol other than neopentylglycol in the polyester ranges from 1 to 50 % w/w based on the polyester, wherein the amount of isophthalic acid in the polyester ranges from 6 to 35 % w/w based on the polyester, wherein the polyester has a functionality of at least 2.1, wherein the crosslinker is a compound having β-hydroxyalkylamide groups. This thermosetting powder coating composition has the ability to be cured at low temperature, while at the same time being able provide powder coatings having at least two of the following three properties: limited blooming to no blooming, an acceptable smoothness, sufficient impact resistance.

七、申請專利範圍：

1. 一種熱固性粉末塗覆組成物，其包含一交聯劑及一聚酯：

其中該聚酯具有能與β-羥烷醯胺基團反應的官能基之官能基；

其中該聚酯從至少下列單體製備：新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇、異酞酸、對酞酸、選擇性地己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體；

其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量以該聚酯為準係範圍從1至50 w/w%；

其中異酞酸在該聚酯中的量以該聚酯為準係範圍從6至35 w/w%；

其中該聚酯具有官能度至少2.1；

其中該交聯劑為一具有β-羥烷醯胺基團的化合物。

2. 如申請專利範圍第1項之熱固性粉末塗覆組成物，其中異酞酸在該聚酯中的量以該聚酯為準係範圍從7至35 w/w%。

3. 如申請專利範圍第1或2項之熱固性粉末塗覆組成物，其中己二酸在該聚酯中的量以該聚酯為準係範圍從1至10 w/w%。

4. 如申請專利範圍第2或3項之熱固性粉末塗覆組成物，其中該除了新戊二醇外的二官能基醇在該聚酯中之量以該聚酯為準係範圍從1至11 w/w%，及其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其係使用具有轉軸CAP-S-05的布

魯克菲爾德CAP 2000+黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量。

5. 如申請專利範圍第2-4項任一項的熱固性粉末塗覆組成物：

其中己二酸在該聚酯中的量以該聚酯為準係範圍從1至10 w/w%；及

其中異酞酸在該聚酯中的量以該聚酯為準係範圍從7至30 w/w%；及

其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其係使用具有轉軸CAP-S-05的布魯克菲爾德CAP 2000+黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量；及

其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為2-甲基-1,3-丙二醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇以該聚酯為準係範圍從8至11 w/w%；或

其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇以該聚酯為準係範圍從1至10 w/w%。

6. 如申請專利範圍第1-5項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中當該除了新戊二醇外的二官能基醇為除了新戊二醇及2-甲基-1,3-丙二醇外的二官能基醇時，該除了新戊二醇外的二官能基醇以該聚酯為準係範圍從1至5 w/w%；及

其中異酞酸在該聚酯中的量範圍以該聚酯為準係從7至30 w/w%；及

其中該聚酯具有黏度至多56巴斯卡・秒，其係使用具有轉軸CAP-S-05的布魯克菲爾德CAP 2000+黏度計作為錐板流變計，在160℃下，以21 rpm(剪切速率70秒$^{-1}$)測量。

7. 如申請專利範圍第1-6項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯具有酸值在範圍從30至60毫克KOH/克聚酯，較佳為酸值範圍從34至56毫克KOH/克聚酯。

8. 如申請專利範圍第1-7項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中該除了新戊二醇外的二官能基醇為乙二醇、新戊二醇-羥基三甲基乙酸酯、1,6-己二醇或其混合物，該除了新戊二醇外的二官能基醇較佳為1,6-己二醇。

9. 如申請專利範圍第1-8項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中新戊二醇、除了新戊二醇外的二官能基醇、異酞酸、對酞酸、選擇性地己二酸及選自於至少三官能基羧酸、至少三官能基醇、至少三官能基羥基羧酸及其混合物之群的分枝單體在該聚酯中的總量以該聚酯為準為至少90 w/w%。

10. 如申請專利範圍第1-9項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中該聚酯的量為至少90 w/w%，以存在於該熱固性粉末塗覆組成物中的樹脂總量為準。

11. 如申請專利範圍第1-10項任一項的熱固性粉末塗覆組成物，其中該熱固性粉末塗覆組成物更包含一通式

X_n-Y_m之加工添加劑，其中n為從1至3的整數及m為從1至4的整數；該加工添加劑具有T_g在範圍從30至90℃；其中Y為聚酯、聚丙烯酸酯或聚胺基甲酸酯；及其中Y經由酯鍵連接至X，其中X選自於下列之群：磷酸、膦酸、硫酸、磺酸、磺胺酸、硼酸、吡啶乙醇、1,4,5,6,7,7-六氯雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酸(HET酸)、馬來酸及其組合；其中該加工添加劑存在於該聚酯中的量以該聚酯為準為至少0.5 w/w%。

12. 一種粉末塗覆物，其可藉由硬化如申請專利範圍第1-11項任一項的熱固性粉末塗覆組成物獲得。

13. 一種基材，其完全或部分地塗覆有如申請專利範圍第1-11項任一項的熱固性粉末塗覆組成物或如申請專利範圍第12項之粉末塗覆物。

14. 一種用來塗覆一基材的方法，其步驟包括：

將如申請專利範圍第1-11項任一項的熱固性粉末塗覆組成物塗覆至一基材，致使該基材部分或完全地塗敷有該熱固性粉末塗覆組成物，

加熱所獲得之經部分或完全塗敷的基材一段時間，較佳從1分鐘至40分鐘，及至一溫度，較佳從140℃至180℃，使得如此獲得之塗覆物係至少部分硬化。

15. 一種如申請專利範圍第13項之經部分或完全塗覆的基材之用途，其中該經完全或部分塗覆的基材在溫度範圍從140℃至180℃下硬化一段從1分鐘至40分鐘的時間範圍，其使用於汽車應用、船隻應用、航空太空應用、醫

學應用、防禦應用、運動/娛樂應用、建築學應用、裝瓶應用、家事應用、機械應用。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

50℃下4小時UV-B，接著在40℃下凝結去礦物質水4小時。在測試起始前，測量在60°處的塗層光澤及以小時報導光澤程度減低至50%所花費的時間(參見表7、8及9，QUV-B)。小時量愈高，戶外耐久性愈好。對本發明之熱固性粉末塗覆組成物來說，其相應的粉末塗覆物顯現出多於300小時(QUV-B)最佳。

過度烘烤試驗及NO_x試驗度量該粉末塗覆物的褪色(黃化)及亦提供該粉末塗覆物之熱穩定性的說明。褪色(黃化)愈高，該粉末塗覆物的熱穩定性愈低。使用二測試來評估實施例69-102的粉末塗覆物之抗黃化性。

過度烘烤試驗：與長邊平行，將一白色硬化面板(ALQ-46，15分鐘/155℃電烘箱)切半。每一半具有厚度大約60微米的相同粉末塗覆物。一半使用作為隨後經加熱處理的樣品之參考物(未熱處理)，然而另外一半引進在特定溫度下的空氣循環烘箱中一段特定時間(試驗循環)。在二種不同測試循環下測試每種粉末塗覆物：a)在220℃下1小時，及b)在240℃下10分鐘。在測試循環完成後，測量二半(一半參考物及一半經加熱處理)每個的顏色(黃化)，藉由色度計(新英光譜美趣(Sheen Spectromatch)光澤球)及根據ISO 7724之幫助來記錄CIE-lab L*、a*及b*值。所使用的色度計自動地計算在參考物與經熱處理的樣品間之差異。根據下列記錄在值間之差異：

$\Delta L^* = L^*_{\text{經熱處理的樣品}} - L^*_{\text{參考樣品}}$

$\Delta a^* = a^*_{\text{經熱處理的樣品}} - a^*_{\text{參考樣品}}$

$\Delta b^*=b^*_{經熱處理的樣品}-b^*_{參考樣品}$

$\Delta E^*=\sqrt{[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]}$

NO_x試驗：與長邊平行，將一白色塗敷面板(ALQ-36，2分鐘/160℃(電烘箱)以熔化該組成物)切半。每一半皆為具有厚度大約60微米的相同粉末塗覆物。一半使用作為參考物(在循環空氣環境中，在電烘箱中熱處理)，然而另外一半在流經NO_2氣體(NO_2流速大約3.68升/小時)的電烘箱中熱處理。在加熱期間，該NO_2形成氧化氮類(NO_x)的混合物。在一個測試循環處測試實施例69-102的每種粉末塗覆物：在185℃下20分鐘。對參考樣品及經與NO_x加熱處理的樣品二者來說，所施加的測試循環相同。在完成測試循環後，藉由色度計(新英光譜美趣光澤球)及根據ISO 7724之幫助記錄CIE-lab L*、a*及b*值，來測量二半(其一為參考物及其一為經NO_x處理)每個的顏色(黃化)。所使用的色度計自動地計算在參考物與經熱處理的樣品間之顏色差異。該計算以下列方程式為準：

$\Delta L^*=L^*_{經NOx處理的樣品}-L^*_{參考樣品}$

$\Delta a^*=a^*_{經NOx處理的樣品}-a^*_{參考樣品}$

$\Delta b^*=b^*_{經NOx處理的樣品}-b^*_{參考樣品}$

$\Delta E^*=\sqrt{[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]}$

Δb*及ΔE*愈低，粉末塗覆物的抗黃化性愈好。

經由描述在下列文獻中的漂白試驗來評估本發明之粉末塗覆物的耐濕度性：發表名稱"鋁建築物組件的塗層之國際品質指導方針"的GSB AL 631規範(2006年1月版，初級版