

發明專利說明書

200521197

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93128264

※ 申請日期：93.9.17 ※IPC 分類：C09D125/00

一、發明名稱：(中文/英文)

塗佈組合物、其製備及由其製備之經塗佈物件

COATING COMPOSITIONS, THEIR PREPARATION, AND COATED
ARTICLES MADE THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

史考特 R 海登

HAYDEN, SCOTT R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 格蘭 大衛 墨菲
MERFELD, GLEN DAVID
2. 瑞納 柯伊尼格
KOENIGER, RAINER
3. 阿利 厄新 艾卡
ACAR, ALI ERSIN
4. 保羅 丹 希伯特
SYBERT, PAUL DEAN
5. 蘇朝暉
SU, ZHAOHUI

國 籍：(中文/英文)

1. 4. 均美國 U.S.A.
2. 德國 GERMANY
3. 土耳其 TURKEY
5. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月30日；10/676,892

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含聚芳酸酯之塗佈組合物、製備聚芳酸酯之方法及使用本發明塗佈組合物製備之經塗佈物件。

【先前技術】

現代商業與技術時常使用有機塗料以防各種過敏性基材受到環境之有害影響。許多該塗料受到長期顏色的不穩定性限制，該限制因有機塗料隨著時間泛黃證實。由於塗料組成聚合成分之泛黃會因紫外線輻射造成。以聚合材料為主之有機塗料時常遭遇之另一問題為在塗料塗覆後對化學物及溶劑之不良抗性。具有韌性、化學抗性及"耐氣候性"(即，對陽光及其他環境條件之影響的耐性)之塗料受到高度矚目且熱切尋求。

通常，可看到在此技藝已知之商用塗佈組合物之性能方面之耐氣候性與韌性之間有折衷方式。一種解決此問題之方式為組合極端韌性環氧化物與聚酯以提供具有改良耐氣候性之塗料。同樣，已知顯示良好耐氣候性但韌性不佳之丙烯酸酯與聚酯樹脂組合以改良其韌性。含有聚氧亞甲基樹脂與各種添加劑以改良韌性或衝擊強度之組合物亦為眾所周知。

某種已知具有良好耐氣候性及耐化學性之聚芳酸酯被發現於本發明中可用於製備具有優異耐刮痕性及其他特性之新穎塗佈組合物。迄今為止，羥基終端的聚芳酸酯藉由界

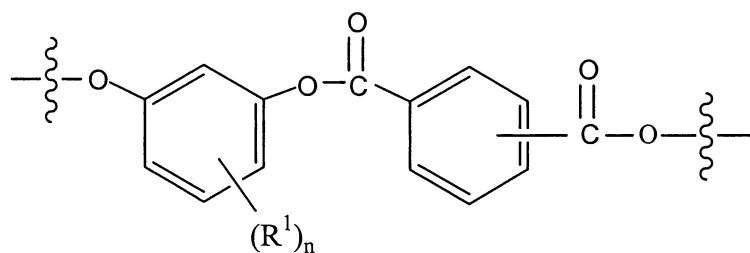
面聚合法製備。不論最近於界面聚芳酸酯合成有長足進步，該界面法受到無法控制生長中聚芳酸酯鏈之分子量所限制。通常，界面聚合法提供具有高分子量材料之聚芳酸酯，其不適合特定塗佈應用。

因此，仍需要發展一種組合物，其證實耐刮痕性、韌性、耐化學性及耐氣候性，適於廣泛應用於各種基材類型。亦需要一種製備包含具有經控制分子量的間苯二酚鏈部件。本發明克服此等及其他挑戰並提供新穎又有效的解決方式。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種包含成分A、B及視需要C之塗佈組合物：

- (i) 成分A包含至少一個聚芳酸酯，該聚芳酸酯包含具有式I之結構單元



式(I)

其中R¹在各情況下獨立為C₁-C₁₂烷基而n為0-3，該聚芳酸酯進一步包含酚式羥基；

- (ii) 成分B包含至少一個含有一個或多個官能基之"有機

物類"，該官能基可與成分A之聚芳酸酯之酚式羥基化學反應；及視需要

(iii)成分C為一種或多種觸媒，其可促進成分A之聚芳酸酯羥基與成分B之"有機物類"間之化學反應。

在另一態樣中，本發明提供一種包含至少一個聚芳酸酯之粉末塗料，該聚芳酸酯包含具有式I之結構單元。在另一態樣中，本發明提供一種製備包含具有式I之結構單元之聚芳酸酯之方法。在另一態樣中，本發明提供一種經塗佈物件，其包含自本發明塗佈組合物製備之塗料層。

參照以下本發明較佳具體例之細節說明及包含其中之實例，當可更加明白本發明。在以下說明及隨後之請求項中，可參照許多術語，其具有以下定義：

單數形式包括複數個對象，除非另予指明。

"視需要"或"視需要地"意指後述事件或情況可發生或不可發生，該說明包括事件發生之情況以及事件未發生之情況。

本文所用之術語"脂肪族基"意指具有至少一價之基並由非環狀之直線或分支原子陣列所組成。陣列可包括雜原子如氮、硫及氧或可專有地由碳與氫所組成。脂肪族基之例包括甲基、亞甲基、乙基、伸乙基、己基、六亞甲基、甲氧基、乙氧基、硫代甲基、硫代乙基等。

本文所用之術語"環脂肪族基"意指具有至少一價之基並包含環狀但非脂肪族且其未進一步包含脂肪族環之原子陣列。陣列可包括雜原子如氮、硫及氧或可專有地由碳與氫

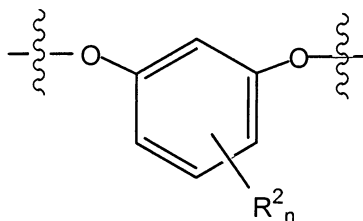
所組成。環脂肪族基之例包括環丙基、環戊基、環己基、2-環己基乙基-1-基、四氫呋喃基等。

本文所用之術語"芳香族基"意指具有至少一價之基並包含至少一個芳香族環。芳香族基之例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、伸苯基及聯苯基。此術語包括含有芳香族與脂肪族成分之群，例如，苄基、苯乙基或萘甲基。此術語亦包括含有芳香族與環脂肪族基之群，例如，4-環丙基苯基及1,2,3,4-四氫萘-1-基。

如所述，本發明提供一種包含成分A、B及視需要C之塗佈組合物，其中成分A包含至少一個具有式I的結構單元之羥基終端的聚芳酸酯，成分B為有機物類，其可與成分A之羥基終端基反應，成分C為觸媒或觸媒之混合物。

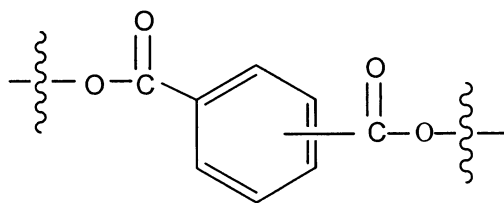
通常，成分A包含具有芳酸酯聚酯鏈部件之羥基終端的聚芳酸酯。該鏈部件包含至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分之組合。在一特定具體例中，經二羥基取代的芳香族烴部分係自1,3-二羥基苯部分衍生，例示於式(II)之結構部份，遍及此說明書通稱為間苯二酚或間苯二分部份。在式(II)中， R^2 為至少一個 C_{1-12} 烷基或鹵素， n 為0-3。本發明上下文中所用之間苯二酚或間苯二分部份應包括未經取代1,3-二羥基苯及經取代1,3-二羥基苯，除非另予指明。塗佈組合物中之式I成分A之濃度範圍為塗佈組合物之1至約99重量%。在一具體例中，成分A中之式II結構單元之濃度範圍為塗佈組合物全部重量之約0.01與約50重量%之間。在另一具體例中，成分A中之式II

結構單元之濃度範圍為塗佈組合物全部重量之約0.1與約20重量%之間。在另一具體例中，成分A中之式II結構單元之濃度範圍為塗佈組合物全部重量之約0.1與約10重量%之間。



式(II)

適當二羧酸殘留物包括自單環部分衍生之芳香族二羧酸殘留物，包括異酞酸、對酞酸或異酞酸與對酞酸之混合物，或自多環部分衍生。在各種具體例中，芳香族二羧酸殘留物係自異酞酸與對酞酸之混合物衍生，通常例示於式(III)之結構部份。



式(II)

因此，在一特定具體例中，本發明提供一種包含羥基終端的聚芳酸酯之塗佈組合物，該聚芳酸酯包含間苯二酚-芳酸酯聚酯鏈部件，通常例示於式(I)之結構部份，其中R¹及n定義如前。

成份A存在之羥基終端的聚芳酸酯可藉種方法製備，其包

括經取代二羥基芳香族烴與芳香族二酸氯化物之界面反應。實施該界面反應以產生羥基終端的聚芳酸酯之方法揭示於申請中美國專利120582號及美國專利6,306,507號及6,294,647號。在羥基終端的聚芳酸酯之界面製備期間，透過小心控制反應參數，可克服有時在該聚芳酸酯可看到之不良熱安定性。

通常，經證實很難達成羥基終端的聚芳酸酯之分子量的控制。在鏈停止劑之不存在下，界面製成之羥基終端的聚芳酸酯之分子量對化學計量控制相當不靈敏。當經二羥基取代芳香族化合物及其鹽於形成界面反應混合物之有機相之溶劑內為高度不溶性時，此特別真實。曾嘗試控制聚芳酸酯分子量導致一項發現，即，藉增加經二羥基取代芳香族化合物對所用之二酸氯化物之莫耳比，及藉減少存在於經二羥基取代芳香族化合物與二酸氯化物之界面反應中之水量，可達成羥基終端的聚芳酸酯之分子量的增強控制而不必使用端包覆劑。控制羥基終端的聚芳酸酯之分子量的失敗，由於較高分子量聚芳酸酯相對於寡聚合聚芳酸酯之較高玻璃轉化溫度(Tg)及較低羥基端基之濃度，會限制在製備塗佈調配物時羥基終端的聚芳酸酯之實用性。

頃發現在本發明之上下文中，當聚芳酸酯於對有機反應物實質上為均相之反應介質內製備時，可達成對羥基終端的聚芳酸酯之分子量的優異控制。因此，在一態樣中，本發明提供一種製備具有幾乎任何分子量之聚芳酸酯之方法於一過程中，其中一個或多個經二羥基取代芳香族烴部份

與至少一個二羧酸部分之反應係在對有機反應物實質上為均相之條件下實施。

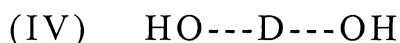
本文所揭示的新穎方法可用於製備各種具有高與低分子量及各種結構單元之經羥基取代聚芳酸酯。"高分子量"意指聚芳酸酯具有重量平均分子量(Mw)每莫耳超過15,000克，如藉凝膠滲透色層分離(GPC)使用聚苯乙烯(PS)分子量標準測定。"低分子量"意指聚芳酸酯具有重量平均分子量每莫耳為15,000克或以下，如藉凝膠滲透色層分離(GPC)使用聚苯乙烯(PS)分子量標準測定。為了此揭示物目的，術語"寡聚合聚芳酸酯"及"低分子量聚芳酸酯"可互換使用。

用以根據本發明方法製備羥基終端的聚芳酸酯之新穎方法包括於反應混合物內接觸至少一個經二羥基取代芳香族部份、至少一個有機鹼及至少一個二羧酸二氯化物(為了便利起見，稱為"二酸氯化物")於至少一種惰性有機溶劑內。

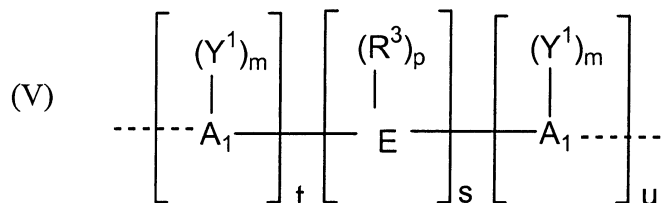
在本發明之一具體例中，整個過程採取各個步驟之形式。因此，在第一步驟中，至少一個經二羥基取代芳香族烴部份與至少一個有機鹼於至少一種惰性有機溶劑內混合以形成混合物。通常，包含經二羥基取代芳香族烴部份、有機鹼及惰性有機溶劑之混合物實質上為均相。在由經二羥基取代芳香族烴部份、有機鹼及惰性有機溶劑形成之混合物之上下文中，"實質上均相"意指至少約50%，較佳為至少約75%，仍較佳為至少約90%經二羥基取代芳香族烴部份溶解於有機溶劑內。

製備羥基終端的聚芳酸酯之適當經二羥基取代芳香族烴

類包括該等由式(IV)表示者



其中D為二價芳香族基。在特定具體例中，D具有式(V)之結構；



其中 A^1 各獨立表示芳香族基如伸苯基、二伸苯基、萘基等。E可為伸烷基或亞烷基如亞甲基、伸乙基、亞乙基、伸丙基、亞丙基、異亞丙基、伸丁基、亞丁基、異亞丁基、伸戊基、異亞戊基等。當E為伸烷基或亞烷基時，其亦可由二個或多個由不同於伸烷基或亞烷基之部分連接之伸烷基或亞烷基所組成，如芳香族鍵；第三胺基鍵；醚鍵；羰基鍵；含矽鍵；或含硫鍵如硫化物、亞碲、碲等；或含磷鍵如膦基、磷基等。此外，E亦可為環脂肪族基(如環亞戊基、環亞己基、3,3,5-三甲基環亞己基、甲基環亞己基、2-[2.2.1]-雙環亞庚基、新亞戊基、十五亞烷基、十二亞烷基、亞金剛烷基等)；含硫鍵如硫化物、亞碲或碲；含磷鍵如膦基、磷基；醚鍵；羰基；第三氮基；或含矽鍵如矽烷或矽氧基。 R^3 在各情況下獨立為單價烴基如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或環烷基。 Y^1 在各情況下獨立為無機原子如鹵素(氟、溴、氯、碘)；無機基如硝基；有機基如烯基、烯丙基、或上述 R^3 或氧基如OR。字母"m"表示任何整數包括0至在取代可行

之 A^1 上之位置數目；"p"表示任何整數包括0至在取代可行之E上之位置數目；"t"表示等於至少1之整數；"s"表示0或1；而"u"表示任何包括0之整數。

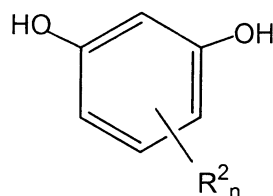
在其中D由上式(V)表示之經二羥基取代烴化合物中，當超過一個 Y^1 取代基存在時，其可相同或不同。其對 R^3 保持一樣。當"s"於式(V)中為0而"u"非為0時，芳香族基 A^1 會直接連接而不干擾亞烷基或其他橋件。羥基與 Y^1 在芳香族基 A^1 上之位置可對羥基之位置(未示於圖V但由破折線指出)以鄰、間或對位而不同，基團可呈連位、非對稱或對稱關係，其中烴殘留物之二個或多個環碳原子係由 Y^1 及羥基取代。在特定具體例中，參數"t"、"s"及"u"各為1；二個芳香族基 A^1 為未經取代伸苯基；E為亞烷基如異亞丙基。在特定具體例中，二個芳香族基 A^1 為對伸苯基，但二者可為鄰或間伸苯基或一個為鄰或間伸苯基而另一個為對伸苯基。

由式(V)表示之經二羥基取代芳香族烴之某些例示性、非限制性例包括由美國專利4,217,438號中之名稱或公式(一般或特定)揭示的經二羥基取代芳香族烴。經二羥基取代芳香族烴之特定例包括4,4'-(3,3,5-三甲基環亞己基)二酚；4,4'-雙(3,5-二甲基)二酚；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷；2,4'-二羥基二苯基甲烷；雙(2-羥基苯基)甲烷；雙(4-羥基苯基)甲烷；雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷；雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷；1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷；1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷；2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(已知為雙酚A)；2,2-雙(3-苯基-4-羥基

苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-乙基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷；3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷；雙(4-羥基苯基)環己基甲烷；2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷；2,4'-二羥基苯基砒；2,6-二羥基萘；氫醌；間苯二酚；及經C₁₋₁₂烷基取代間苯二酚。

本發明各具體例所用之術語"烷基"希望表示二個正常烷基、分支烷基、芳烷基、環烷基、及雙環烷基。在各種具體例中，正常與分支烷基為該等含有1至約12個碳原子，作為例示性非限制例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基。在各種具體例中，環烷基為該等含有3至約12個環碳原子者。此等環烷基之若干非限制例包括環丁基、環戊基、環己基、甲基環己基及環庚基。在各種具體例中，芳烷基為該等含有7至約14個環碳原子者；其包括但不限於苄基、苯基丁基、苯基丙基及苯基乙基。在各種具體例中，本發明各種具體例所用之芳基為該等含有6至約18個環碳原子者。此等芳基之若干例示性非限制例包括苯基、聯苯基及萘基。

在本發明之一具體例中，經二羥基取代芳香族烴為間苯二酚部份，具有式VI，其中R²及n如結構II所定義。



式(VI)

烷基，若存在時，較佳為直鏈或支鏈烷基，最常是以"鄰"位定位於二個氧原子，但亦可包含其他環位。適當C₁₋₁₂烷基包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、壬基及癸基，特佳為甲基。適當鹵基為溴、氯及氟基。

n值可為0-3，較佳為0-2，最佳為0-1。較佳間苯二酚部份為2-甲基間苯二酚。最佳間苯二酚部份為經取代間苯二酚，其中n為0。

有機鹼可用以溶解經二羥基取代芳香族部份，並促進經二羥基取代芳香族部份與二羧酸二氯化物之聚合反應。有機鹼可相對於經二羥基取代芳香族部份以對應在約0.9與約10之間，較佳在約0.9至2.5當量之間之量存在。適當有機鹼包括第三有機胺。

適當第三有機胺例示為，三乙胺、N,N-二甲基-N-丁胺、N,N-二異丙基-N-乙胺、N,N-二乙基-N-甲胺；2,2,6,6-四甲基六氫吡啶極其混合物。適當第三胺之附加例包括C₁-C₆N-烷基吡咯啉，如N-乙基吡咯啉；C₁-C₆N-烷基六氫吡啶，如N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶及N-異丙基六氫吡啶；C₁-C₆N-烷基嗎啉，如N-甲基嗎啉及N-異丙基-嗎啉；C₁-C₆N-

烷基二氫吡啶、 C_1-C_6N -烷基二氫異吡啶、 C_1-C_6N -烷基四氫喹啉、 C_1-C_6N -烷基四氫異喹啉、 C_1-C_6N -烷基苯并嗎啉、1-偶氮雙環-[3.3.0]辛烷、奎寧環、 C_1-C_6N -烷基-2-偶氮雙環[2.2.1]辛烷、 C_1-C_6N -烷基-2-偶氮雙環-[3.3.1]壬烷、及 C_1-C_6N -烷基-3-偶氮雙環-[3.3.1]壬烷； N,N,N',N' -四烷基伸烷二胺如 N,N,N',N' -四乙基-1,6-己二胺。特佳第三胺為三乙胺及 N -乙基六氫吡啶。

亦可加入二者以溶解經二羥基取代芳香族部份，並促進經二羥基取代芳香族部份與二羧酸二氯化物之聚合反應之添加劑包括季銨鹽、季磷鹽及其混合物。

適當季銨鹽包括溴化四乙銨、氯化四乙銨、溴化四丙銨、氯化四丙銨、溴化四丁銨、氯化四丁銨、氯化甲基三丁銨、氯化苄基三丁銨、氯化苄基三乙銨、氯化苄基三甲銨、氯化三辛基甲銨、氯化鯨基二甲基苄銨、溴化辛基三乙銨、溴化癸基三乙銨、溴化月桂基三乙銨、溴化鯨基三甲銨、溴化鯨基三乙銨、氯化 N -月桂基吡啶、溴化 N -月桂基吡啶、溴化 N -庚基吡啶、氯化辛醯基甲銨(有時稱為 ALIQUAT 336)、氯化甲基三- C_8-C_{10} 烷基-銨(有時稱為 ADOGEN 464)、及 N,N,N',N',N' -五烷基- α, ω -二銨鹽，揭示於美國專利 5,821,322 號。

適當季磷鹽例示為，溴化四丁磷、氯化苄基三苯磷、溴化三乙基十八烷基磷、溴化四苯磷、溴化三苯基甲磷、溴化三辛基乙磷、及溴化鯨基三乙磷。

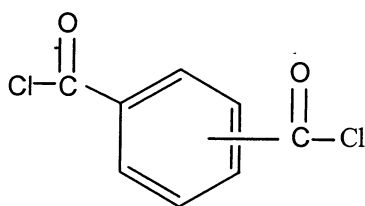
根據本發明方法製備羥基終端的聚芳酸酯所用之適當情

性有機溶劑包括鹵化脂肪族溶劑、鹵化芳香族溶劑、脂肪族酮溶劑、脂肪族酯溶劑、脂肪族醚溶劑、芳香族醚溶劑、脂肪族醯胺溶劑、脂肪族烴溶劑、及、芳香族烴溶劑。惰性有機溶劑可單獨使用或作為溶劑之混合物使用。鹵化脂肪族溶劑例示為，二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯、四氯乙烷、1,2-二氯乙烷等。鹵化芳香族溶劑例示為，氯苯、鄰-二氯苯、氯苯、氯甲苯、氯二甲苯、氯萘等。脂肪族酮溶劑例示為，丙酮、2-丁酮、環己酮、二氫異佛爾酮、二氫佛爾酮等。脂肪族酯溶劑例示為，醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯等。脂肪族醚溶劑例示為，二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等。芳香族醚溶劑例示為，苯甲醚、二苯醚等。脂肪族醯胺溶劑例示為，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。脂肪族烴溶劑例示為，己烷、環己烷、異辛烷等。芳香族烴溶劑例示為，甲苯、二甲苯、乙苯等。特佳溶劑為二氯甲烷。

在根據本發明製備羥基終端的聚芳酸酯所用之方法的第二步驟中，至少一個二羧酸二氯化物(二酸氯化物)加入第一步驟所形成之混合物內，該混合物包含至少一個經二羥基取代芳香族烴部份、至少一種有機鹼及至少一種惰性有機溶劑。以莫耳量加入一個或多個二酸氯化物，使二酸氯化物於混合物內之莫耳量相對於全部莫耳量之經二羥基取代芳香族烴部份在化學計量上不足，以形成反應混合物。

通常，加入之二酸氯化物主要為芳香族二酸氯化物，但亦可使用脂肪族二酸氯化物。適當脂肪族二酸氯化物係由

單環二酸氯化物表示，例如，異酞醯二氯化物、對酞醯二氯化物及異酞醯二氯化物與對酞醯二氯化物之混合物。適當多環二酸氯化物包括二苯基二羧酸二氯化物、二苯基醚二羧酸二氯化物、及萘二羧酸二氯化物。萘-2,6-二羧酸二氯化物為較佳多環二酸氯化物。如所述，可使用各種二酸氯化物之混合物，例如，單環與多環芳香族二羧酸二氯化物。在一具體例中，二羧酸二氯化物包括異酞醯與對酞醯二氯化物之混合物。使用異酞醯與對酞醯二氯化物之混合物可由式VII表示。

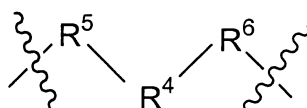


式(VII)

須知是VII僅顯示異酞醯與對酞醯二氯化物之一或二者可存在。在較佳具體例中，二羧酸二氯化物包括異酞醯與對酞醯二氯化物之混合物，以異酞醯對對酞醯二氯化物之莫耳比為約0.2-5:1，較佳為約0.8-2.5:1。

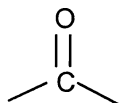
在一具體例中，本發明提供一種製備經羥基取代聚芳酸酯之新穎方法，其中該羥基終端的聚芳酸酯包含自至少一個具有結構IV之二醇與至少一個芳香族二酸氯化物衍生之結構單元，該經羥基取代聚芳酸酯進一步包含自脂肪族二羧酸及/或脂肪族二醇衍生之結構單元("鏈部件")。自脂肪族二羧酸及/或脂肪族二醇衍生之結構單元稱為"軟塊"段。

本文所用之術語軟塊意指此等特定聚合物之若干段係自非芳香族單體單元製成。該芳香族單體單元通常為脂肪族且已知提供含軟塊聚合物可撓性。在一具體例中，羥基終端的聚芳酸酯可使用本發明方法製備，該羥基終端的聚芳酸酯包含由式(II)、(III)及(VIII)表示之結構單元：

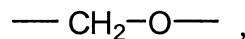


式(VIII)

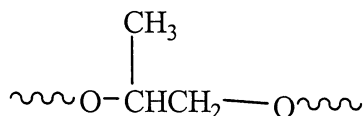
其中 R^4 為 C_2 - C_{100} 脂肪族基，或 C_4 - C_{20} 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一個鍵，



或

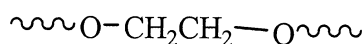


其中所示二個結構之第一個結構(左邊)表示具有二個開放位置供鍵形成之羰基，而二個結構之第二個結構(右邊)表示具有二個開放位置供鍵形成之氧亞甲基。在各種具體例中， R^4 為 C_{2-20} 直鏈伸烷基、 C_{3-10} 支鏈伸烷基、 C_{4-10} 環伸烷基或 C_{7-20} 雙環伸烷基。其他具體例則提供一種組合物，其中 R^4 為 C_{3-10} 直鏈伸烷基或 C_6 -環伸烷基。在一具體例中， R^4 包含具有式(IX)之結構單元：



式(IX)

在另一具體例中， R^4 包含具有式(X)之結構單元：



式(X)。

在含有軟塊鏈部件之羥基終端的聚芳酸酯之各種具體例中，式(II)中之 n 為0。軟塊單元於聚芳酸酯鏈內之濃度範圍為全部羥基終端的聚芳酸酯之約0.01至約50重量%之間，較佳為0.1至約20重量%之間，最佳為約0.1至約10重量%之間。

通常，一旦二羧酸二氯化物加入反應混合物中時，反應混合物即在惰性氛圍下攪拌，直到完成反應及所有二羧酸二氯化物已經反應為止。在一具體例中，氮氣可導入反應器之內側以提供惰性氛圍。

通常，在溶液聚合法之後續步驟中，反應混合物係由無機酸如鹽酸猝熄。然後，用水洗滌有機層若干次，產物羥基終端的聚芳酸酯可藉沉澱用"抗溶劑"(如甲醇)單離或惰性溶劑可藉蒸氣蒸餾或其他傳統方式移除。為了更容易特性化羥基終端的聚芳酸酯，其通常在藉技術如NMR分析前在真空下於高溫下乾燥24小時左右。

使用前段所述之方法製備之聚芳酸酯產物可藉凝膠滲透色層分離(GPC)及差示掃描量熱法(DSC)特性化。分子量紀錄為數目平均(M_n)分子量(克/莫耳)或重量平均分子量(M_w)並藉凝膠滲透色層分離(GPC)使用聚苯乙烯(PS)分子量標準測定。分子量亦可藉核磁共振(NMR)測定。由本發明之溶液聚合法製備之聚芳酸酯之數目平均分子量通常範圍為約500與約55,000克/莫耳之間。在一具體例中，本發明之塗

佈組合物包含具有數目平均分子量範圍為約500與約5000克/莫耳間之羥基終端的聚芳酸酯。在另一具體例中，本發明之塗佈組合物包含具有數目平均分子量範圍為約2000與約5000克/莫耳間之羥基終端的聚芳酸酯。在另一具體例中，本發明之塗佈組合物包含具有數目平均分子量範圍為約500與約2500克/莫耳間之羥基終端的聚芳酸酯。通常，用於製造塗佈組合物之寡聚合聚芳酸酯之較佳 M_n 範圍為約500與約5000克/莫耳。

寡聚合聚芳酸酯之玻璃轉化溫度(T_g)係藉差示掃描量熱法(DSC)測定。

如所述，在最初態樣中，本發明提供一種包含成分A、B及視需要C之塗佈組合物，其中成分A包含至少一個具有式I之結構單元之羥基終端的聚芳酸酯。成分B為有機物類，其可與成分A之羥基終端基反應，成分C為觸媒或可促進成分A與B間之反應之觸媒之混合物。成分B包含至少一種有機物類，具有一個或多個可相同或不同之官能基，該官能基可與成分A之聚芳酸酯之酚式羥基化學反應。雖可使用任何可與成分A之聚芳酸酯之終端羥基反應之官能基，惟成分B之官能基通常選自異氰酸酯類、酞類、環氧化物類、酸性氯化物類、羧酸類、活性羧酸酯類、磺醯氯類、醯胺化物類及胺化物類所組成之群。在一具體例中，成分B包括至少一個蜜胺型樹脂、脲甲醛樹脂或其組合。在一可替代具體例中，成分B包括IPDI-Trimer(二異氰酸異佛爾酮酯之異氰酸酯，商業上已知為VESTANAT T 1890)。在另一具體例

中，成分B包括環氧樹脂先質，聚去水甘油酯。在一具體例中，成分B包括BPA二去水甘油醚(商業上已知為EPON樹脂2002)。通常，成分B於揭示的塗佈組合物內之濃度範圍為塗佈組合物之全部重量約1與約99重量%之間。

如所述，塗佈組合物可包含成分C、促進反應之觸媒，當存在於成份A與成分B之間時，意指成分C之存在或不存在視需要而定。通常，觸媒係選自第三胺、季銨鹽、季磷鹽、劉易士酸及其混合物，通常，成分C存在之量相當於塗佈組合物之全部重量約0.00001與約10重量%之間。在一具體例中，溴化苄基三甲銨可用作觸媒。

本發明之塗佈組合物可含有一個或多個輔樹脂。術語"輔樹脂"用以標示一種聚合物類，其非屬於成份B之"有機物類"之材料類，因為輔樹脂不具有可與成分A之羥基在通常用於形成塗料之條件下反應之官能基。此輔樹脂可具有高或低分子量，如本文所定義。特別適合用作輔樹脂之聚合物包括聚碳酸酯、聚酯、聚醚亞胺、聚伸苯醚、加成聚合物等。聚酯例示為，聚(砷二酸伸烷酯)，尤其是聚(對酞酸乙二酯)(以下有時稱為"PET")、聚(對酞酸1,4-伸丁酯)(以下有時稱為"PBT")、聚(對酞酸三亞甲酯)(以下有時稱為"PTT")、聚(萘酸伸乙酯)(以下有時稱為"PEN")、聚(萘酸伸丁酯)(以下有時稱為"PBN")、聚(對酞酸環己二甲醇酯)、聚(環己二甲醇-共-對酞酸乙二酯)(以下有時稱為"PETG")及聚(1,4-環己二甲基-1,4-環己二羧酸酯)(以下有時稱為"PCCD")。在特定塗佈應用中，特佳為聚(砷二酸伸烷酯)、聚(對酞酸乙二

酯)及聚(對酞酸 1,4-伸丁酯)。適當加成聚合物包括均聚物及共聚物，尤其是烯基芳香族化合物如聚苯乙烯，包括間規聚苯乙烯之均聚物及烯基芳香族化合物與乙烯系不飽和腈類如丙烯腈及甲基丙烯腈；二烯類如丁二烯及異戊二烯；及/或丙烯酸單體如丙烯酸乙酯之共聚物。後者共聚物包括ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)及ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸烷酯)共聚物。本文所用之附加聚合物包括聚丙烯酸酯均聚物及共聚物，包括含有甲基丙烯酸酯衍生之結構單元之聚合物。

本文所揭示之塗佈組合物可進一步包含此技藝認同之添加劑包括有機與無機顏料、染料、衝擊改良劑、紫外線篩選劑、受阻胺光安定劑、脫氣劑、腐蝕抑制劑、表面張力改良劑、阻燃劑、填充劑、安定劑及流動助劑。

本文所揭示之塗佈組合物可透過若干途徑製備。在有些具體例中，塗佈組合物可使用有機溶劑基或水基製備。塗佈組合物亦可透過一種實質上無溶劑，例如，粉末塗佈之形式的途徑製備。包含式I之聚芳酸酯之溶劑基塗佈組合物可透過溶液塗佈，接著蒸發製備。溶劑基塗佈調配物可製備並溶解於適當溶劑內供溶劑鑄造。通常，二甲基乙醯胺及四氫呋喃或其混合物為較佳溶劑。然而，亦可使用其他輔溶劑，如醯胺類(二甲基甲醯胺、甲基吡咯烷酮等)、酯類(醋酸乙酯、醋酸丁酯等)、酮類(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等)、醇類(甲醇、乙醇等)、芳香烴類(甲苯、二甲苯等)、鹵化溶劑(二氯甲烷、氯仿等)及其混合物。溶劑鑄

造用之塗佈組合物之溶液應在薄膜鑄造在基材上前徹底混合。水基塗佈組合物具有分散於水基內之塗佈組合物。

包含至少一個具有式I結構單元之聚芳酸酯之粉末塗佈組合物，當具有式I結構單元之聚芳酸酯為寡聚合聚芳酸酯時，具有特別有利的物理性供用於粉末塗佈。如所述，具有幾乎任何分子量自低分子量低聚物至高分子量聚合物之聚芳酸酯可使用本文所揭示之新穎合成程序製備，其形成本發明之一態樣。須知，本案前段詳述之新穎方法可用以製備寡聚合聚芳酸酯，其在有些情況下結晶寡聚合聚芳酸酯。在此方面，包含寡聚合聚芳酸酯之乾粉塗佈調配物之性能在聚芳酸酯呈非晶而非結晶形式時可增強。因此，在一具體例中，結晶寡聚合聚芳酸酯轉化成非晶形式供用於根據本發明之塗佈調配物。在一具體例中，為了抑制結晶性，結晶寡聚合聚芳酸酯於擠壓器內擠壓熔融以產生非晶形式之寡聚合聚芳酸酯。

通常，粉末塗佈組合物之成分研磨成供乾燥摻合之粉末，乾燥摻合以產生摻合物。在乾燥摻合後，擠壓摻合物、研磨及篩選以製備粉末塗佈組合物，其可靜電沉積在欲塗佈之基材上以產生經塗佈基材。或者，塗佈調配物可被"溶劑鑄造"，或作為水中之分散液塗覆在基材上以產生經塗佈基材。然後，此經塗佈基材可在特定溫度下固化特定時間，或經塗佈基材可在"固化狀況"下固化，其中固化條件如溫度、時間等在固化過程中改變。由塗佈顯示之特性端視固化條件而定。最佳固化溫度及時間可使用本文所揭示之條

件測定，或者固化條件可藉篩選最小數目之不同固化條件達成。

本文揭示之塗佈組合物具有優異物理性，其包括耐刮痕性、耐化學性、硬度、韌性及耐氣候性。使用本文揭示之塗佈組合物製備之塗料之耐化學性、硬度、韌性及耐氣候性，在許多情況下優於使用已知塗佈調配物製備之塗料。在一態樣中，自本發明塗佈組合物製備之塗料顯示增強的光安定性。因此，當曝露至紫外線時，本發明塗料之聚芳酸酯受到光-烤反應以產生羥基苯酮結構單元，其可防止塗料受到進一步光化反應及降解。羥基苯酮光產物可有效地吸收光譜之"近紫外線"範圍，當藉此塗佈時可賦予增強的光安定性。以此方式，據信使用本發明塗佈組合物製備之塗料可產生顯示增強的更強耐氣候性並增加韌性。

在另一具體例中，本發明包含經塗佈物件，其包含一層含有至少一個熱塑性聚合物、熱固性聚合物、纖維素材料、玻璃、陶瓷或金屬之基材層，及其上至少一層塗佈層，該塗佈層使用本發明之塗佈組合物製備，該塗佈層包含具有式I之結構單元。視需要而定，經塗佈物件可進一步包含一層夾層，例如，黏著性夾層，在任何基材層與任何熱安定性聚合塗佈層之間。本發明之經塗佈物件包括但不限於該等包含基材層與含有寡聚合聚芳酸酯之塗佈層者；該等包含基材層與含有寡聚合聚芳酸酯之塗佈層在該基材層之各側上者；及該等包含基材層與至少一層含有寡聚合聚芳酸酯之塗佈層而至少一層夾層在基材層與塗佈層間者。

使用本發明塗佈組合物製造之經塗佈物件通常具有優異最初光澤、改良的最出顏色、耐氣候性、衝擊強度及對在其最後塗覆遭受之有機溶劑之耐性。

本發明物件內之基材層之材料可為至少一個熱塑性聚合物，無論加成或縮合製備。縮合聚合物包括但不限於聚碳酸酯，特別是芳香族聚碳酸酯、聚伸苯醚、聚醚亞胺、聚酯(除了該等用於塗佈層者以外，如後所定義)及聚醯胺。以聚碳酸酯及聚酯較佳。

聚酯基材包括但不限於聚(對酞酸乙二酯)、聚(對酞酸1,4-伸丁酯)、聚(對酞酸三亞甲酯)、聚(萘酸伸乙酯)、聚(萘酸伸丁酯)、聚(對酞酸環己二甲醇酯)、聚(環己二甲醇-共-對酞酸乙二酯)及聚(1,4-環己二甲基-1,4-環己二羧酸酯)。

適當加成聚合物基材包括均與共聚合脂肪族烯烴及官能化烯烴聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚(乙烯氯)、聚(乙烯氯-共-亞乙烯氯)、聚(乙烯氟)、聚(亞乙烯氟)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(丁酸乙烯酯)、聚(乙烯腈)、丙烯酸聚合物如該等(甲基)丙烯酸醯胺或(甲基)丙烯酸烷酯如聚(甲基丙烯酸甲酯)("PMMA")之聚合物，及烯基芳香族化合物之聚合物如聚苯乙烯，包括間規聚苯乙烯。多重目的之較佳加成聚合物為聚苯乙烯，尤其是所謂ABS及ASA共聚物，其可含有分別接枝在丁二烯與丙烯酸烷酯之彈性基底聚合物上之熱塑性、非彈性苯乙烯-丙烯腈側鏈。

任何前述聚合物之摻合物亦可用作基材。典型摻合物包括但不限於該等包含PC/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PC/PET、

PC/聚醚亞胺、PC/聚亞砒、聚酯/聚醚亞胺、PMMA/丙烯酸橡膠、聚伸苯醚-聚苯乙烯、聚伸苯醚-聚醯胺或聚伸苯醚-聚酯者。雖然基材層可併入其他熱塑性聚合物，惟上述聚碳酸酯及/或加成聚合物較佳仍可構成其主要部份。

本發明經塗佈物件之基材層亦可包含任何熱固性聚合物中至少一個。適當熱固性聚合物基材包括但不限於該等自環氧化物、氰酸酯、未飽和聚酯、二烯丙酯酸酯、丙烯酸類、醇酸類、酚-甲醛、酚醛清漆、可熔酚醛樹脂、雙馬來醯亞胺、PMR樹脂、蜜胺-甲醛、脲甲醛、苯并環丁烷、羥基甲基呋喃及異氰酸酯。在本發明之一具體例中，熱固性聚合物基材進一步包括至少一個熱塑性聚合物，但不限於，例如，聚伸苯醚、聚伸苯硫、聚亞砒、聚醚亞胺或聚酯。該熱塑性聚合物通常在該熱固性物之固化前與熱固性單體混合物組合。

在本發明之一具體例中，熱塑性或熱固性基材曾亦可併入至少一種填充料及/或顏料。例示性擴大及補強填充料及顏料包括矽酸鹽、沸石、二氧化鈦、石粉、玻璃纖維或球、碳纖維、碳黑、石墨、碳酸鈣、滑石、雲母、鋅鋁白、氧化鋅、矽酸鋁、氧化鐵、矽藻土、碳酸鈣、氧化鎂、氧化鉻、氧化鋁、碎石英、鍛燒黏土、滑石、高嶺土、石棉、纖維素、木粉、軟木、棉花及合成紡織纖維，尤其是補強纖維如玻璃纖維及碳纖維，以及著色劑如金屬片、玻璃片及珠、陶瓷顆粒、其他聚合物顆粒、可為有機、無機或有機金屬之染料及顏料。在另一具體例中，本發明包

含具有填充的熱固性基材層如片材模製化合物(SMC)之經塗佈物件。

基材層亦可包含至少一種纖維素材料，包括但不限於，木塊、紙張、紙板、纖維板、粒板、三夾板、工作用紙、牛皮紙、硝酸纖維素、丁酸醋酸纖維素等含有纖維素的材料。本發明亦包含至少一種纖維素材料與至少一個熱固性聚合物(特別是黏著性熱固性聚合物)或至少一個熱塑性聚合物(特別是再循環熱塑性聚合物如PET或聚碳酸酯)之摻合物，或至少一個熱固性聚合物與至少一個熱塑性聚合物之混合物。

由本發明涵蓋之經塗佈物件亦包括該等包含至少一層玻璃層者。通常，任何玻璃層為基材層，但亦涵蓋包含插在玻璃層與基材層間之熱安定聚合物塗佈層之經塗佈物件。端視塗料與玻璃層之性質而定，可有利地使用至少一層黏著性夾層在任何玻璃層與熱安定聚合物塗佈層之間。黏著性夾層可為透明、不透明或半透明。為了許多應用，夾層之性質最好光學上透明，通常具有透射率為大於約60%及濁度值低於約3%而不具有任何不宜顏色。

曝露至環境之金屬物件會顯示無光澤、腐蝕或其他有害現象。因此，在另一具體例中，本發明涵蓋包含至少一層金屬層作為基材層。代表性金屬基材包括該等含有鋼、鋁、銅、及其他金屬或含金屬物件，其需要受環境保護。端視塗料及金屬層之性質而定，可有利地使用至少一層黏著性夾層在任何金屬層與任何熱安定聚合物塗佈層之間。

本發明物件之特徵在於除了耐氣候性以外，基材之一般有利特性，如改良的紫外線輻射耐性及光澤保持性及耐溶劑性所證實。

包含間苯二酚丙烯酸酯聚酯鏈部件之熱安定聚合物之可製造經塗佈物品包括汽車、卡車、軍用車輛、及摩托車外部與內部組件，包括嵌板、方向盤、搖板、平衡器、擋泥板、車門、活動車頂、行李箱蓋、排氣罩、引擎蓋、車頂、減震器、儀表板、護柵、鏡殼、柱形物貼花、覆蓋板、車體側模製件、輪罩、殼蓋、門把、阻流板、窗框、車頭燈邊框、車頭燈、尾燈外殼、尾燈邊框、車牌套、車頂架、及腳踏板；封套、外殼、嵌板、及戶外車輛及裝置用之零件；電與通訊裝置用之封套；戶外傢俱；飛機組件；船隻與潛艇設備，包括裝飾板、封套及外殼；船外發動機外殼；深度搜索器外殼、個人水運工具；水上摩托車；水槽；襯套；熱桶；階梯；階梯覆蓋物；建築與結構應用如上釉、屋頂、窗、地板、裝飾窗設備或處理；處理過玻璃覆蓋物供圖片、圖畫、海報等顯示項目用；壁嵌板及門；防水圖表；戶外與戶內信號；自動播音機(ATM)之封套、外殼、嵌板及零件；園藝拖拉機、剪草機及工具，包括園藝工具之封套、外殼、嵌板及零件；運動裝備及玩具；雪車之封套、外殼、嵌板及零件；遊樂車嵌板及組件；遊樂場裝備；自塑膠-木頭組合製成之物件；高爾夫球場標誌；多用坑覆蓋物；電腦外殼；桌上型電腦外殼；手提式電腦外殼；摺疊式電腦外殼；掌上型電腦外殼；監視器外殼；印刷機外殼；

鍵盤；傳真機外殼；影印機外殼；電話外殼；移動式電話外殼；無線電發送器外殼；無線電接收器外殼；光線固定器；發光器具；網路界面裝置外殼；變壓器外殼；空氣調節器外殼；公共運輸之包殼或座位；火車、地下鐵或巴士之包殼或座位；儀表外殼；天線外殼；衛星磁盤用之包殼；經塗佈頭盔及個人保護設備；經塗佈合成或天然紡織；經塗佈膠片及照相印刷；經塗佈塗色物件；經塗佈染色物件；經塗佈螢光物件；經塗佈發泡物件；及類似應用。本發明進一步涵蓋在該物件上之附加製造操作，例如，但不限於，模製、模內裝飾、塗色爐內之烘焙、層壓及/或熱形成。

【實施方式】

實例

說明以下實例以提供熟悉此技藝者有關如何實施並評估本文請求之方法之細節說明，不希望限制本發明人等視為其發明之範圍。除非另予指明，份依照重量計，溫度以攝氏計。

分子量紀錄為重量平均(M_w)分子量(克/莫耳)並由凝膠滲透色層分離(GPC)使用聚苯乙烯(PS)分子量標準。寡聚合聚芳酸酯之玻璃轉化溫度(T_g)係藉差示掃描量熱法(DSC)測定。

塗料之耐化學性係由甲基乙基酮(MEK)"雙摩擦"技術試驗。在固化後，經塗佈基材容許冷卻至室溫且在受到甲基乙基酮(MEK)雙摩擦或衝擊試驗前在周圍條件下保持至少15小時。MEK雙摩擦試驗(MEK DR)係在周圍條件下使用二

磅圓頭錘做為重量進行。錘之圓頭包裹於六層等級10棉布內並用甲基乙基酮浸泡。然後，將錘之圓頭放在塗料上並在其本身重量下交互來回移動過塗料。來回衝程各計數為1次雙摩擦。當基材變成曝露時，終止實驗並紀錄基材曝露時之雙摩擦數目。在基材沒有變成曝露之情況下，試驗在200次雙摩擦後終止。因此，完成基材曝露所需之MEK雙摩擦之實際數目會高於所記錄200之值。

在周圍條件下，使用略改變ASTM D5420-98a，使用Gardner衝擊試驗機進行衝擊試驗。當在試驗零件之經塗佈表面上實施壓痕試驗時，紀錄直接衝擊("DI")值。當在基材之未經塗佈表面上實施壓痕試驗時，紀錄間接衝擊("II")值。僅使用鋼板以決定衝擊測定。

實例1-13例示用以製備此研究所用之寡聚合聚芳酸酯之方法。測定寡聚合聚芳酸酯之物理性並紀錄於表1。實例1-13製備之羥基終端的寡聚合聚芳酸酯具有不同程度之結晶性。羥基終端的寡聚合聚芳酸酯之結晶性不會干擾侷限溶劑的粉末塗料之製備，然而，為了製備有效乾粉塗料，羥基終端的寡聚合聚芳酸酯必須在調配前轉化成非晶形式。細節提供如本文。

實例1-2

實例1：羥基終端的寡聚合聚芳酸酯(70%過量間苯二酚)之製備。二氯甲烷(60毫升)及間苯二酚(10.48克，0.0952莫耳)加入設有冷凝器、機械攪拌器及加成漏斗之三頸式圓底燒瓶內。溶劑與間苯二酚之均相混合物用氮氣脫氣5-10分

鐘，然後加入三乙胺(TEA,33.1毫升，0.238莫耳)。當所有間苯二酚皆溶解時，藉由加料漏斗加入35重量%異酞醯氯與對酞醯氯(全部0.056莫耳)之1:1混合物於二氯甲烷內之溶液歷10-15分鐘，同時強力攪拌反應混合物。讓反應混合物在氮氣下攪拌額外45-60分鐘。然後，反應混合物用2N HCl猝熄，直到混合物之表觀pH範圍為約pH1與2之間為止。有機層用水洗滌3次，產物羥基終端的寡聚合聚芳酸酯沉澱於水性甲醇(1份水5份甲醇)內。二氯甲烷溶液對水性甲醇抗溶劑之容積比為約1至15。產物羥基終端的寡聚合聚酯係在真空下於60°C下乾燥2日並藉GPC與DSC特性化。同樣方式實施實例2。實例2包括150莫耳%過量間苯二酚。實例1與2之物理數據示於表1。

實例3

羥基終端的寡聚合聚芳酸酯(200%過量間苯二酚)之製備。二氯甲烷(36升)及間苯二酚(7928克，72莫耳)加入設有冷凝器、機械攪拌器及加料槽之50加侖反應器內。所得均相混合物用氮氣脫氣20分鐘，然後加入三乙胺(25升，180莫耳)。當間苯二酚完全溶解時，使用液體泵加入13921克35重量%含有4872.5克(24莫耳)異酞醯氯與對酞醯氯之1:1混合物於二氯甲烷內之溶液歷20分鐘，同時強力攪拌反應混合物。讓反應混合物在氮氣下攪拌額外45-60分鐘。然後，反應混合物用約76與約80升間之2N HCl猝熄，以得表觀pH範圍為約pH1與2之間之混合物。有機層用水洗滌3次，產物羥基終端的寡聚合聚芳酸酯如實例1與2所述般沉

澱。產物係在真空下於50°C下乾燥3日並藉GPC與DSC特性化。產物羥基終端的寡聚合聚酯之重量平均分子量為1790克/莫耳，如GPC所測定。此材料之聚合度係由NMR測定並發現為約4(DP=4)。以類似方式實施具有分子量(Mw)為1420克/莫耳之羥基終端的寡聚合聚芳酸酯(以下稱為聚芳酸酯1420)之製備。

實例 4-6

實例 4：羥基終端的寡聚合聚芳酸酯用四乙二醇(TEG)軟塊(70%過量間苯二酚)之製備。四乙二醇(0.72克，3.6毫莫耳)、三乙胺(0.62毫升)、三甲基胺基吡啶(DMAP, 22.6毫克，0.19毫莫耳)及二氯甲烷(5毫升)加入20毫升圓底燒瓶(燒瓶1)內並用氮氣脫氣。13.1克35重量%異酞醯氯與對酞醯氯之1:1混合物於二氯甲烷內之溶液加入此溶液內，混合物在氮氣下攪拌15分鐘。二氯甲烷(190毫升)與間苯二酚(31.4克)裝入設有冷凝器、機械攪拌器及加成漏斗之第二三頸式圓底燒瓶(燒瓶2)內。均相混合物用氮氣脫氣5-10分鐘，然後加入三乙胺(99.3毫升)。當間苯二酚完全溶解時，包含於燒瓶1內之溶液加入燒瓶2內。隨後，藉由加成漏斗加入74.77克35重量%異酞醯氯與對酞醯氯之1:1混合物於二氯甲烷內之溶液歷10-15分鐘。讓反應混合物在氮氣下攪拌額外45-60分鐘，然後猝熄，並如實例1與2般單離產物。以類似方式進行實例5與6。實例4-6之產物羥基終端的寡聚合聚酯示於表1。

實例 7-14

實例7：羥基終端的寡聚合聚芳酸酯用酸軟塊(150%過量間苯二酚)之製備。二氯甲烷(400毫升)與間苯二酚(68.9克，0.626莫耳)裝入設有冷凝器、機械攪拌器及加成漏斗之三頸式圓底燒瓶內。所得均相混合物用氮氣脫氣5-10分鐘，然後加入三乙胺(218毫升)。當間苯二酚完全溶解時，藉由加成漏斗加入35重量%50/50異/對酞醯氯(0.225莫耳，45.7克)與癸二醯氯(.025莫耳，5.98克)之混合物於二氯甲烷內之溶液歷10-15分鐘。讓反應混合物在氮氣下攪拌額外45-60分鐘。將反應混合物猝熄，並如實例1所述般單離產物羥基終端的寡聚合聚酯。

實例8-14所用之實驗程序基本上與實例7所用者相同。數據顯示於表1。

表 1

實例	聚合物	軟塊	莫耳% 軟塊*	Mw	Mn	Tg (°C)
1	EA161	無	-	4161	2219	102
2	EA160	無	-	2746	1745	93
3	EA170	無	-	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	癸二基	10	3720	1832	83
8	EA182	癸二基	5	3632	1928	93
9	EA184	癸二基	10	3273	1785	80
10	Ea188	癸二基	10	2958	1605	77
11	EA183	己二醯	10	3323	1763	92
12	EA189	十二基	10	2809	1348	72
13	EA190	十二基	20	3335	1436	60
14	EA191	己二醯	10	2935	1606	82

*莫耳%軟塊係對加入酸氯化物之全部莫耳#計算。

以下實例15-35說明使用前段實例1至14合成之寡聚合聚

芳酸酯材料製備溶劑鑄造的粉末塗佈調配物。

實例 15-35

製備以下塗佈調配物並溶解於溶劑鑄造用之適當溶劑中。通常，二甲基乙醯胺及四氫呋喃用作溶劑。於溶劑鑄造用之粉末塗料之溶液放在實驗室輥上至少10分鐘以確保在薄膜鑄造於基材內前徹底混合。

塗料塗覆至二個不同基材：(i)AL-2024, 4×6吋鋁版及(ii)CRS-1008, B952預處理4×6吋鋼板。二個基材用丙酮清洗並在塗佈前乾燥。此等基材為預製片材，獲自 Q-PANEL LAB PRODUCTS INC.(供鋁)及 ACT LABORATORIES INC.(供鋼)。

調配物係使用10密耳向下拉延之框架交互地塗覆至基材。在塗覆後，塗料在特定溫度與時間下固化前在周圍條件下靜置並乾燥一段短時間。

用於實例 15-35之調配物之各成分之重量%以及特性數據示於表 2。

表 2

實例	寡聚合聚芳酸 酯/環氧化物	Wt %	固化條件	MEK DR	DI	II
實例 15						
EA170		78.5%	在 120°C 下 30 分鐘 在 140°C 下 20 分鐘 在 160°C 下 20 分鐘	200	5	0
TGIC		18.6%		200	30	0
Epon Resin 2002		0.0%		200	20	0
BTMAB		2.0%				
Fluorad FC 4430		1.0%				
實例 16						
EA 170		57.5%	在 120°C 下 30 分鐘 在 140°C 下 20 分鐘 在 160°C 下 20 分鐘	110	10	0
TGIC		10.2%		200	40	5
Epon Resin 2002		29.4%		200	60	40

BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 17					
EA 170	45.4%	在 120°C 下 30 分鐘	52	30	10
TGIC	5.4%	在 140°C 下 20 分鐘	200	50	40
Epon Resin 2002	46.3%	在 160°C 下 20 分鐘	200	70	50
BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 18					
EA 170	37.5%	在 120°C 下 30 分鐘	26	90	20
TGIC	2.2%	在 140°C 下 20 分鐘	200	120	90
Epon Resin 2002	57.4%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	50
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 19					
EA 170	31.9%	在 120°C 下 30 分鐘	18	100	50
TGIC	0.0%	在 140°C 下 20 分鐘	199	130	100
Epon Resin 2002	65.2%	在 160°C 下 20 分鐘	200	70	70
BTMAB	1.9%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 20					
EA 170	73.7%	在 140°C 下 20 分鐘	200	20	0
TGIC	0.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	100	40
RDGE	23.3%				
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 21					
EA 170	74.6%	在 140°C 下 20 分鐘	200	30	0
TGIC	4.4%	在 160°C 下 20 分鐘	200	100	160
RDGE	17.8%				
BTMAB	2.1%				
Fluorad FC 4430	1.1%				
實例 22					
EA 170	75.8%	在 140°C 下 20 分鐘	200	30	0
TGIC	9.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	70	10
RDGE	12.1%				
BTMAB	2.1%				
Fluorad FC 4430	1.1%				
實例 23					
EA 170	77.0%		200	30	0

TGIC	13.7%	在 140°C 下 20 分鐘 在 160°C 下 20 分鐘	200	60	20
RDGE	6.1%				
BTMAB	2.2%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/異氰酸酯					
實例 24					
EA 170	57.6%	在 120°C 下 30 分鐘	70		
IPDI-Trimer	41.1%				
三乙胺	1.3%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/丙烯酸酯					
實例 25					
EA 170	39.2%	在 160°C 下 20 分鐘	200	10	0
Fineclad A-229-30-A	57.8%				
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/PE/環氧化物					
實例 26					
POLYARYLATE 1420	6.2%	在 160°C 下 20 分鐘	60	160	160
Fine Clad M8950	84.1%				
TGIC	7.7%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 27					
POLYARYLATE 1420	16.1%	在 160°C 下 20 分鐘	168	160	160
Fine Clad M8950	71.9%				
TGIC	10.0%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 28					
POLYARYLATE 1420	19.9%	在 160°C 下 20 分鐘	100	160	160
Fine Clad M8950	67.2%				
TGIC	10.9%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 29					
POLYARYLATE 1420	24.6%	在 160°C 下 20 分鐘	200	160	160
Fine Clad M8950	61.5%				

TGIC	11.9%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 30					
POLYARYLATE 1420	28.3%	在 160°C 下 20 分鐘	200	160	130
Fine Clad M8950	56.9%				
TGIC	12.8%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 31					
POLYARYLATE 1420	33.3%	在 160°C 下 20 分鐘	200	120	<100
Fine Clad M8950	50.7%				
TGIC	14.0%				
BTMAB	1.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
比較例 1					
Fine Clad M8950	91.6%	在 160°C 下 20 分鐘	37	160	160
TGIC	6.3%				
BTMAB	1.1%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/ 環氧化物/酐					
實例 32					
EA 170	61.1%	在 120°C 下 30 分鐘	80	20	0
酞酸酐	6.7%	在 140°C 下 20 分鐘	200	20	40
RDGE	29.2%	在 160°C 下 20 分鐘	200	100	50
BTMAB	2.0%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 33					
EA 170	23.7%	在 120°C 下 30 分鐘	200		
Epon Resin 2002	69.8%	在 140°C 下 20 分鐘	200		
氧二酞酸酐	5.8%	在 160°C 下 20 分鐘	200		
N-甲基咪唑	1.0%				
Fluorad FC 4430	0.7%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/ 多酚/環氧化物					
實例 34					
EA 170	25.1%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	60
DEH 82	17.6%				
TGIC	5.9%				
Epon Resin 2002	49.8%				

BTMAB	0.6%				
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 寡聚合聚芳酸酯/環 氧化物/異氰酸酯					
實例 35					
EA 170	47.8%	在 180°C 下 20 分鐘	200	10	0
Crelan NI2	37.5%				
TGIC	11.2%				
BTMAB	2.6%				
Fluorad FC 4430	1.0%				

說明：

Wt%-重量%非揮發性成分

MEK DR-甲基乙基酮雙摩擦物

DI-直接衝擊在 Gardner 衝擊器上

II-間接衝擊在 Gardner 衝擊器上

EA 170-聚芳酸酯寡聚合物 $M_w=1790$

TGIC-三去水甘油異氰酸酯

Epon Resin 2002-雙酚 A-表氯醇共聚物，端包封之去水甘油醚

BTMAB-苄基三甲銨溴

Fluorad FC 4430-氟界面活性劑，3M 公司(結構未知)

RDGE-間苯二酚二去水甘油醚

IPDI-Trimer-異佛爾酮二異氰酸酯之異氰酸酯 (Vestanat T 1890)

Fineclad A-229-30-A-含有甲基丙烯酸去水甘油酯之聚丙烯酸酯

POLYARYLATE 1420- $M_w=1420$

Fine Clad M8950-含有游離羧酸基之聚酯

DEH 82-雙酚 A-表氯醇共聚物，端包封之雙酚 A

Crelan NI2-己內醯胺嵌段的聚異氰酸酯

實例 15-35 顯示調配物及使用羥基終端的寡聚合聚芳酸酯與環氧化物、異氰酸酯、丙烯酸酯、聚酯、酐及多酚材料製備之粉末塗料之物理性。

比較例 1 為文件提出之調配物。所製造之類似調配物包括寡聚合聚芳酸酯 EA170 顯示於 26-30。實例 26-30 製備之塗料之耐化學性顯示其性能優於比較例 1 者。

塗料調配物係自軟塊改良的寡聚合聚芳酸酯製備並試驗。調配物及試驗結果顯示於表 3。軟塊改良的寡聚合聚芳酸酯可用於調配物內，類似於實例 15-35 所述者。

表 3

軟塊改質的寡聚合聚芳酸酯	Wt%	固化條件	MEK DR	DI	II
實例 36					
EA 181	54.3%	在 120°C 下 30 分鐘	20	20	0
Epon Resin 2002	42.6%	在 140°C 下 20 分鐘	145	80	90
BTMAB	2.1%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	60
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 37					
EA 182	55.5%	在 120°C 下 30 分鐘	23	30	0
Epon Resin 2002	41.5%	在 140°C 下 20 分鐘	113	50	80
BTMAB	1.9%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	30
Fluorad FC 4430	1.1%				
實例 38					
EA 183	53.4%	在 120°C 下 30 分鐘	14	30	0
Epon Resin 2002	43.6%	在 140°C 下 20 分鐘	160	120	90
BTMAB	2.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	100	10
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 39					
EA 184	53.7%	在 120°C 下 30 分鐘	21	50	0
Epon Resin 2002	43.3%		125	70	30

BTMAB	2.0%	在 140°C 下 20 分鐘 在 160°C 下 20 分鐘	200	80	100
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 40					
EA 188	50.9%	在 120°C 下 30 分鐘	25	30	0
Epon Resin 2002	45.9%	在 140°C 下 20 分鐘	200	50	10
BTMAB	2.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	50	30
Fluorad FC 4430	1.2%				
實例 41					
EA 189	47.0%	在 120°C 下 30 分鐘	45	30	0
Epon Resin 2002	50.0%	在 140°C 下 20 分鐘	200	80	60
BTMAB	2.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	100	30
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 42					
EA 190	48.4%	在 120°C 下 30 分鐘	55	30	0
Epon Resin 2002	48.6%	在 140°C 下 20 分鐘	150	80	20
BTMAB	2.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	80
Fluorad FC 4430	1.0%				
實例 43					
EA 191	51.1%	在 120°C 下 30 分鐘	30	20	0
Epon Resin 2002	46.0%	在 140°C 下 20 分鐘	175	50	0
BTMAB	2.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	80	30
Fluorad FC 4430	1.0%				

比較例 2-6

使用文件所提出之塗佈組合物實施附加比較例。調配物及在由該調配物製成之塗料上完成之試驗結果顯示於表 4。可見實例 15-43 所揭示之調配物一致顯示在 MEK 雙摩擦試驗中較佳性能。

表 4

比較例 2					
DDDA	17.8%	在 150°C 下 20 分鐘	25	160	160
Fine-Clad A-229-30-A	80.4%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 3					
DEH 80	25.7%	在 120°C 下 30 分鐘	22	130	160

Epon Resin 2002	72.6%	在 160°C 下 20 分鐘	25	160	160
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 4					
Albester 5180	93.7%	在 120°C 下 30 分鐘	5	160	160
TGIC	4.6%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 5					
Crylcoat 632	93.6%	在 200°C 下 10 分鐘	5	160	160
TGIC	4.7%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 6					
Rucote 104	63.0%	在 185°C 下 20 分鐘	50	160	160
Crelan NI2	35.3%	在 200°C 下 12 分鐘	90	160	160
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				

實例 44-47

在實例 44-47 中，乾粉調配物係使用實例 3 合成之寡聚合聚芳酸酯(EA 170)製備。乾粉調配物製備如下。

結晶聚芳酸酯寡聚合物轉化成非晶形式。須知本文所述製備寡聚合聚芳酸酯之方法可賦予結晶性至產物寡聚合聚芳酸酯。當聚芳酸酯呈非晶形式時，可達成本發明之乾粉塗佈調配物之最佳性能。

為了移除結晶性，寡聚合聚芳酸酯擠壓熔融於 16 毫米稜柱擠壓器內。使用此技術熔融寡聚合聚芳酸酯可自材料成功地移除結晶性，如 DSC(差示掃描量熱法)測定。擠壓之加工條件顯示於表 5。

表 5

加工參數	加工條件
擠壓溫度	230 °C

RPM	50
轉距	>25 %
收集介質	液態氮

使用預擠壓以除去結晶性之非晶形式之聚芳酸酯寡聚合物EA 170製備四種不同調配物(參照實例44-47，表7)。含有四種寡聚合聚芳酸酯之透明塗料粉末塗佈調配物係在400克秤盤上，使用標準化介質剪力刮刀構型乾燥摻合非晶聚芳酸酯及其他成分於亨歇爾乾燥混合器內製備。此項乾燥摻合作用係在2500 rpm下進行3分鐘。然後，所製成之乾粉熔融於16毫米稜柱擠壓器內。擠壓條件顯示於表6。然後，乾粉係使用RETSCH震動式進料器進入擠壓器內，產物擠出物透過捲取輥束緊並收集於含有液態氮之Dewar燒瓶內。

表 6

調配物	模具	4 區	3 區	2 區	1 區	RPM	轉距 (N·m)
實例 44	90	95	110	105	90	225	14
實例 45	90	90	95	95	90	225	17
實例 46	85	90	95	95	90	225	18
實例 47	85	90	95	90	90	225	16

然後，研磨並篩選擠出物以產生所欲含聚芳酸酯之透明塗料粉末塗佈調配物。研磨係使用具有垂直剪力刮刀構型之亨歇爾乾燥混合器在2500 rpm下首先轉化擠出物成粗粉歷30秒完成。其次，將粗粉通過使用200微米環篩網之Retsch ZM-100錘磨機。此錘磨機使用旋風器以拉脫在研磨過程時產生之"細粒"。最後，粉末通過安裝於VORT-SIV震動式篩選器之140微米篩網。此最後步驟可篩選出大顆粒。然後，此粉末以靜電方式噴在鋼與鋁板上並固化以提供試

驗塗料。

表 7

	Wt%	固化條件	MEK DR	DI	II
實例 44					
EA 170	77.9%	在 120°C 下 30 分鐘	200	30	0
TGIC	18.4%	在 140°C 下 20 分鐘	200	20	0
Epon Resin 2002	0.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	20	0
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.7%				
實例 45					
EA 170	45.0%	在 120°C 下 30 分鐘	5	10	0
TGIC	5.3%	在 140°C 下 20 分鐘	200	20	0
Epon Resin 2002	46.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	20	0
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
實例 46					
EA 170	37.1%	在 120°C 下 30 分鐘	16	10	
TGIC	2.2%	在 140°C 下 20 分鐘	175	20	
Epon Resin 2002	57.0%	在 160°C 下 20 分鐘	200	20	
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.7%				
實例 47					
EA 170	31.6%	在 120°C 下 30 分鐘	10	10	
TGIC	0.0%	在 140°C 下 20 分鐘	100	30	
Epon Resin 2002	64.7%	在 160°C 下 20 分鐘	200	30	
BTMAB	1.9%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.7%				
比較例 7					
DDDA	17.8%	在 150°C 下 20 分鐘	15	5	0
Fine-Clad A-229-30-A	80.4%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 8					
DEH 80	25.7%	在 120°C 下 30 分鐘	20	160	16

					0
Epon Resin 2002	72.6%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 9					
Albester 5180	93.7%	在 120°C 下 30 分鐘	22	20	0
TGIC	4.6%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 10					
Crylcoat 632	93.6%	在 200°C 下 10 分鐘	9	10	0
TGIC	4.7%				
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				
比較例 11					
Rucote 104	63.0%	在 185°C 下 20 分鐘	50	100	80
Crelan NI2	35.3%	在 200°C 下 12 分鐘	75	150	40
Modaflow	1.0%				
安息香	0.8%				

使用與用於比較例 2-6 之相同但呈乾粉形式之調配物實施比較例 7-11。藉比較 MEK 雙摩擦試驗值來比較實例 44-47 與比較例 7-11 之耐化學性。實例 44-47 之乾粉塗料相對於顯示比較例 7-11 顯示增強的性能。

實例 48-60：附加溶液聚合研究

進行實例 48-60 以探討使用本發明方法水含量改變對經二羥基取代芳香族化合物與二酸氯化物之反應之影響。使用以下一般程序。

二氯甲烷或二氯甲烷與三乙胺 (TEA) 之混合物用完全飽和二氯甲烷與水所需之過量去離子水之量攪動。在攪動後，讓含有水層與用水飽和之二氯甲烷層之混合物靜置隔夜。然後，分離二氯甲烷層並用作使用水飽和的二氯甲烷

之例中之反應溶劑。在有些實例中，以表8所示之量，將所欲水量直接加入二氯甲烷與三乙胺之混合物內。

將200毫升乾二氯甲烷、85.2毫升(0.61莫耳)TEA及26.89克(0.24莫耳)間苯二酚裝入設有冷凝器、加成漏斗及攪拌器之1升反應器內。在攪拌若干分鐘後，間苯二酚完全溶解。藉由加成漏斗，加入具有全部容積為約100毫升含有約0.20莫耳二酸氯化物之二酸氯化物之二氯甲烷溶液(DAC)(108.6克，異酞醯氯與對酞醯氯之1:1混合物)歷約10分鐘，同時強力攪拌混合物。在二酸氯化物加成後，攪拌反應混合物15分鐘，然後加入2N HCl溶液(110毫升)，及攪拌混合物10分鐘。然後，取樣有機層以確保產物聚芳酸酯之分子量。使用此一般方法產生之聚芳酸酯之物理數據提供於表8。在表8與9中，術語"RS"意指間苯二酚。術語"乾"二氯甲烷意指來自新打開的容器之試劑等級溶劑。

表8：乾二氯甲烷中之聚芳酸酯的形成

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

除了各反應(除了實例56以外)於包含不同水量之系統內進行以外，以如實例48-55所述般實施實例56-60。在各實例56-60中，所用間苯二酚(RS)之量為0.244莫耳而所用三乙胺

(TEA)之量為0.612莫耳。對反應條件與產物聚芳酸酯之數據提供於表9。

表9：經水處理二氯甲烷中之聚芳酸酯的形成

實例	莫耳 DAC	RS/DAC (莫耳)	M _w	M _n	條件	莫耳 % OH 藉由 NMR
56	0.20	1.222	3311	7880	乾 CH ₂ Cl ₂	94.7
57	0.20	1.222	3452	8257	CH ₂ Cl ₂ 用 H ₂ O 飽和	95.2
58	0.20	1.222	3957	8648	CH ₂ Cl ₂ /TEA 用 H ₂ O 飽和	91.5
59	0.20	1.222	5193	13859	加入之 5 wt% H ₂ O	89.3
60	0.21	1.184	7507	20150	加入之 16.6 wt% H ₂ O	---

數據顯示雖然在"乾"系統(比較例56與實例57-60)中可達成最佳分子控制，惟水之存在當如由M_n及M_w測定之反應結果時不會開始具有顯著功效，直到充分量之水存在為止。因此，二氯甲烷用於根據本發明方法製備聚芳酸酯而不必求助於採用極端預防措施以在使用前乾燥二氯甲烷。使用用水飽和之二氯甲烷之能力在製造裝置時特別有利，其中溶劑系統係藉接觸水純化以及其後再循環與再利用。

本發明特別參照其較佳具體例詳述之，惟熟悉此技藝者當可明白，在本發明之精神及範圍內可對其作各種改變與改良。

五、中文發明摘要：

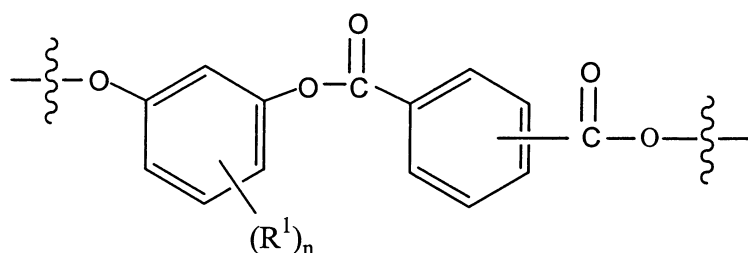
一種包含成分A、B及視需要C之塗佈組合物，其中成分A包含至少一個羥基終端的聚芳酸酯。成分B為有機物類，其可與成分A之羥基終端基反應，成分C為觸媒或觸媒之混合物。羥基終端的聚芳酸酯係由溶液聚合法製備。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種包含成分A、B及視需要C之塗佈組合物：

(i) 成分A包含至少一個聚芳酸酯，其包含具有式I之結構單元



式(I)

其中R¹在各情況下獨立為C₁-C₁₂烷基而n為0-3，該聚芳酸酯進一步包含酚式羥基；

(ii) 成分B包含至少一個含有一個或多個官能基之"有機物類"，該官能基可與成分A之聚芳酸酯之酚式羥基進行化學反應；及視需要

(iii) 成分C為一種或多種觸媒，其可促進成分A之聚芳酸酯羥基與成分B之"有機物類"間之化學反應。

2. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分B之官能基係選自異氰酸酯、酐、環氧化物、酸氯化物、羧酸、活性羧酸酯、磺醯氯、醯胺化物及胺化物所組成之群。

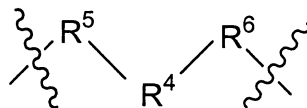
3. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分B包含至少一種蜜胺型樹脂、脲甲醛樹脂或其組合物。

4. 如請求項1之塗佈組合物，進一步包含輔樹脂。

5. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分A之濃度為塗佈組合

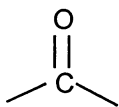
物全部重量之約1至約99重量%。

6. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分B之濃度為塗佈組合物全部重量之約99至約1重量%。
7. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分C之濃度為塗佈組合物全部重量之約0.00001至約10重量%。
8. 如請求項1之塗佈組合物，其中成分A進一步包含具有式VIII之結構單元：

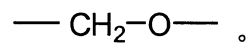


式(VIII)

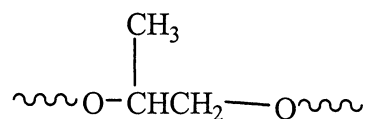
其中 R^4 為 C_2 - C_{100} 脂肪族基或 C_4 - C_{20} 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一鍵



或

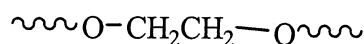


9. 如請求項8之塗佈組合物，其中該 C_2 - C_{100} 脂肪族基 R^4 包含具有式IX之結構基



式(IX)。

10. 如請求項8之塗佈組合物，其中該C₂-C₁₀₀脂肪族基R⁴包含具有式X之結構基



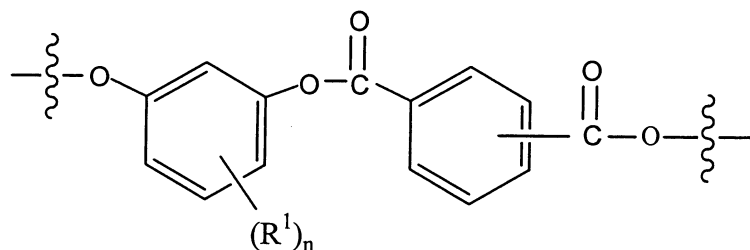
式(X)。

11. 如請求項8之塗佈組合物，其中成分A中式VIII之結構單元之濃度範圍為塗佈組合物全部重量之約0.01至約50重量%。
12. 如請求項1之塗佈組合物，其中該聚芳酸酯具有數目平均分子量範圍為每莫耳約2000與約5000之間。
13. 如請求項1之塗佈組合物，其中該聚芳酸酯具有數目平均分子量範圍為每莫耳約500與約2500之間。
14. 如請求項1之塗佈組合物，其中觸媒係選自第三胺、季銨鹽、季磷鹽、劉易士酸及其混合物所組成之群。
15. 如請求項1之塗佈組合物，進一步包含至少一種溶劑。
16. 如請求項15之塗佈組合物，其中該溶劑係選自醯胺類、酯類、醚類、酮類、醇類、芳香族類、鹵化溶劑類及其混合物所組成之群。
17. 如請求項16之塗佈組合物，其中該溶劑係選自二甲基乙醯胺、四氫呋喃及其混合物所組成之群。
18. 如請求項1之塗佈組合物，進一步包含水。
19. 如請求項18之塗佈組合物，該塗佈組合物為水中之分散液。
20. 如請求項1之塗佈組合物，進一步包含至少一種添加劑，選自無機顏料、有機顏料、無機填充料及有機填充料所

組成之群。

21. 一種包含成分A、B及視需要C之粉末塗佈組合物：

(i) 成分A包含至少一個聚芳酸酯，其包含具有式I之結構單元



式(I)

其中R¹在各情況下獨立為C₁-C₁₂烷基而n為0-3，該聚芳酸酯進一步包含酚式羥基；

(ii) 成分B包含至少一個含有一個或多個官能基之"有機物類"，該官能基可與成分A之聚芳酸酯之酚式羥基化學反應；及視需要

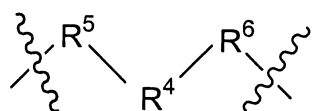
(iii) 成分C為一種或多種觸媒，其可促進成分A之聚芳酸酯羥基與成分B之"有機物類"間之化學反應。

22. 如請求項21之粉末塗佈組合物，其中成分B之官能基係選自異氰酸酯、酐、環氧化物、酸氯化物、羧酸、活性羧酸酯、磺醯氯、醯胺化物及胺化物所組成之群。

23. 如請求項21之粉末塗佈組合物，其中成分B包含至少一種蜜胺型樹脂、脲甲醛樹脂或其混合物。

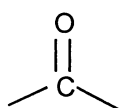
24. 如請求項21之粉末塗佈組合物，進一步包含輔樹脂。

25. 如請求項 21 之粉末塗佈組合物，其中成分 A 之濃度為塗佈組合物全部重量之約 1 至約 99 重量%。
26. 如請求項 21 之粉末塗佈組合物，其中成分 B 之濃度為塗佈組合物全部重量之約 99 至約 1 重量%。
27. 如請求項 21 之粉末塗佈組合物，其中成分 C 之濃度為塗佈組合物全部重量之約 0.0001 至約 10 重量%。
28. 如請求項 21 之粉末塗佈組合物，其中成分 A 進一步包含具有式 VIII 之結構單元：

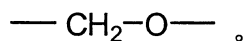


式 (VIII)

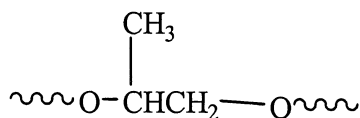
其中 R^4 為 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 脂肪族基或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一鍵



或



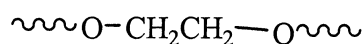
29. 如請求項 28 之粉末塗佈組合物，其中該 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 脂肪族基 R^4 包含具有式 IX 之結構基



式 (IX) 。

30. 如請求項 28 之粉末塗佈組合物，其中該 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 脂肪族基

R⁴包含具有式X之結構基



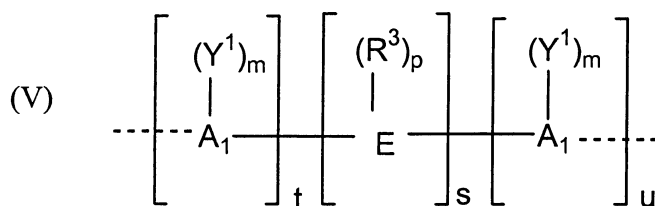
式(X)。

31. 如請求項28之粉末塗佈組合物，其中成分A中式VIII之結構單元之濃度範圍為粉末塗料全部重量之約0.01至約50重量%。
32. 如請求項21之粉末塗佈組合物，其中該聚芳酸酯為具有數目平均分子量範圍為每莫耳約2000與約5000之間之聚芳酸酯寡聚物。
33. 如請求項21之粉末塗佈組合物，其中該聚芳酸酯為具有數目平均分子量範圍為每莫耳約500與約2500之間之聚芳酸酯寡聚物。
34. 如請求項32之粉末塗佈組合物，其中該寡聚合聚芳酸酯為非晶。
35. 如請求項32之粉末塗佈組合物，其中該寡聚合聚芳酸酯為結晶固體。
36. 如請求項21之粉末塗佈組合物，其中觸媒係選自第三胺、季銨鹽、季磷鹽、劉易士酸及其混合物所組成之群。
37. 一種製造包含自至少一個經二羥基取代芳香族烴及至少一個芳香族二羧酸二氯化物衍生之結構單元之聚芳酸酯之方法，該聚芳酸酯進一步包含酚式羥基，該方法包含步驟為：
 - (a) 將至少一個經二羥基取代芳香族烴部份與至少一種有機鹼於有機溶劑內組合以形成混合物，該經二羥基

取代芳香族烴部份實質上可溶於該混合物，該經二羥基取代芳香族烴係以相當於經二羥基取代芳香族烴部份之莫耳量之量使用；

- (b) 將至少一個二羧酸二氯化物以使二羧酸二氯化物於混合物內之莫耳量相對於經二羥基取代芳香族烴部份之全部莫耳量在化學計量上不足之莫耳量加入步驟(a)所形成之混合物內，以形成反應混合物；及
- (c) 攪拌步驟(b)所形成之反應混合物，直到實質上所有二羧酸二氯化物反應為止。

38. 如請求項37之方法，其中該經二羥基取代芳香族烴部份包含結構V

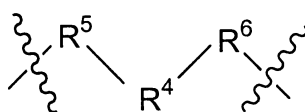


其中 A_1 獨立表示芳香族基；E 可為伸烷基、亞烷基或環脂肪族基；含硫鍵；含磷鍵；醚鍵；羰基；第三胺基鍵；或含矽鍵； R^3 在各情況下獨立為單價烴基； Y^1 在各情況下獨立為單價烴基、鹵素及硝基；"m" 表示任何整數包括 0 至在取代可行之 A_1 上之位置數目；"p" 表示任何整數包括 0 至在取代可行之 E 上之位置數目；"t" 表示等於至少 1 之整數；"s" 表示 0 或 1；而 "u" 表示任何包括 0 之整數。

39. 如請求項37之方法，其中該二羧酸二氯化物係選自單環

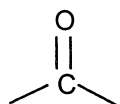
二羧酸二氯化物及多環芳香族二羧酸二氯化物所組成之群。

40. 如請求項37之方法，其中該二羧酸二氯化物係選自異酐醯二氯化物、對酐醯二氯化物、異酐醯與對酐醯二氯化物之混合物、二苯基二羧酸二氯化物、二苯醚二羧酸二氯化物及萘-2,6-二羧酸二氯化物所組成之群。
41. 如請求項37之方法，其中有機鹼為至少一種第三胺。
42. 如請求項41之方法，其中該第三胺係選自三乙胺、二甲基丁胺、二異丙基乙胺、N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶、N-甲基嗎啉、N,N-二甲基癸胺；N,N-二甲基十八烷胺；2,2,6,6-四甲基六氫吡啶及二偶氮雙環[2.2.2]辛烷所組成之群。
43. 如請求項37之方法，其中有機鹼以對經二羥基取代芳香族烴部份相當於約0.9至約10當量之量存在。
44. 如請求項37之方法，其中該至少一種二羧酸二氯化物包含具有式VIII之"軟塊"結構單元：

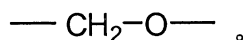


式(VIII)

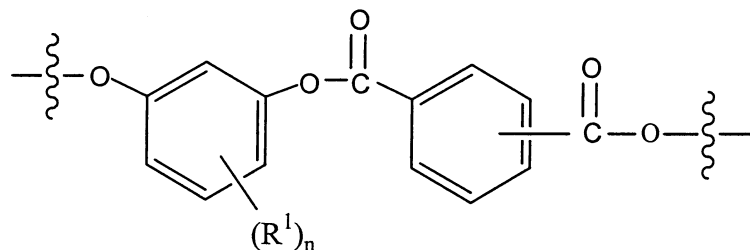
其中 R^4 為 C_2 - C_{100} 脂肪族基或 C_4 - C_{20} 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一鍵



或



45. 一種製造包含具有式I之結構單元之寡聚合聚芳酸酯之方法



式(I)

其中 R_1 在各情況下獨立為 C_1 - C_{12} 烷基而 n 為0-3，該聚芳酸酯進一步包含酚式羥基，該方法包括步驟為：

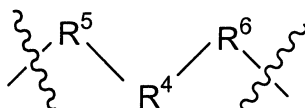
- (a) 將至少一個間苯二酚部份與至少一個有機鹼於惰性有機溶劑內組合以形成混合物，該間苯二酚部份實質上可溶於該混合物內，該間苯二酚係以相當於1莫耳量之間苯二酚部份之量使用；
- (b) 至少一種二羧酸二氯化物以使二羧酸二氯化物於混合物內之莫耳量相對於間苯二酚之全部莫耳量在化學計量上不足之莫耳量加入步驟(a)所形成之混合物內，以形成反應混合物；及
- (c) 攪拌步驟(b)所形成之反應混合物，直到實質上所有二羧酸二氯化物反應為止。

46. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該至少一個間苯二酚係選自未經取代間苯二酚、2-甲基間苯二酚極其混合物所組成之群。

47. 如請求項46之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該至少一個間苯二酚部份為未經取代間苯二酚。
48. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中有機鹼係以對間苯二酚部份相當於約0.9至約10當量之量存在。
49. 如請求項48之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中有機鹼包含至少一種第三胺。
50. 如請求項49之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該第三胺係選自三乙胺、二甲基丁胺、二異丙基乙胺、N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶、N-甲基嗎啉、N,N-二甲基癸胺；N,N-二甲基十八烷胺；2,2,6,6-四甲基六氫吡啶及二偶氮雙環[2.2.2]辛烷所組成之群。
51. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中至少一個二羧酸二氯化物為奈-2,6-二羧酸二氯化物。
52. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中二羧酸二氯化物為異酞醯二氯化物與對酞醯二氯化物之混合物。
53. 如請求項52之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該混合物具有異酞醯二氯化物對對酞醯二氯化物之莫耳比範圍為約0.2:1與約5:1。
54. 如請求項53之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該混合物具有異酞醯二氯化物對對酞醯二氯化物之莫耳比範圍為約0.8:1與約2.5:1。
55. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中有機溶

劑係選自氯仿、氯苯、甲苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二氯苯、二甲苯、三甲苯及其混合物所組成之群。

56. 如請求項45之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中該至少一個二羧酸二氯化物包含具有式VIII之"軟塊"結構單元：



式(VIII)

其中 R^4 為 C_2-C_{100} 脂肪族基或 C_4-C_{20} 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一鍵



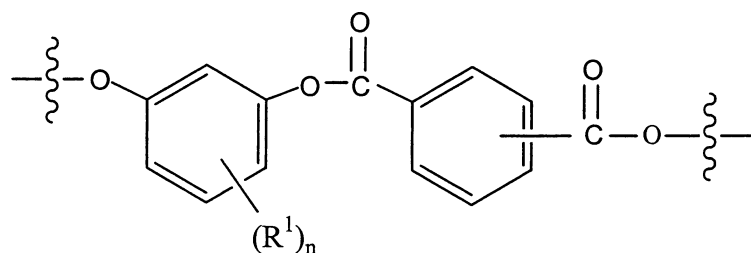
57. 如請求項56之製造寡聚合聚芳酸酯之方法，其中包含具有式VIII之"軟塊"結構單元之該二羧酸二氯化物係以足以提供具有式VIII之"軟塊"於產物寡聚合聚芳酸酯內之濃度範圍為約0.01與約50重量%之間之量使用。

58. 一種經塗佈物件，包含：

具有至少一個熱塑性聚合物、熱固性聚合物、纖維素材料、玻璃或金屬之基材層，及

其上具有至少一層固化的塗佈層，該塗層包含成分A、B與C之固化反應產物：

- (i) 成分A包含至少一個聚芳酸酯，該聚芳酸酯包含具有式I之結構單元



式 (I)

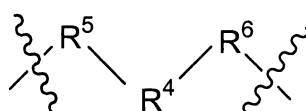
其中 R^1 在各情況下獨立為 C_1 - C_{12} 烷基而 n 為 0-3，該寡聚合聚芳酸酯進一步包含羥基終端基；

(ii) 成分 B 包含至少一個含有一個或多個官能基之"有機物類"，該官能基可與成分 A 之寡聚合聚芳酸酯之反應性羥基終端基化學反應；及

(iii) 至少一種觸媒，其可促進成分 A 之寡聚合聚芳酸酯與成分 B 之"有機物類"間之反應。

59. 如請求項 58 之經塗佈物件，其中該塗佈進一步包含輔樹脂。

60. 如請求項 58 之經塗佈物件，其中成分 A 進一步包含具有式 VIII 之結構單元：



式 (VIII)

其中 R^4 為 C_2 - C_{100} 脂肪族基或 C_4 - C_{20} 環脂肪族基而 R^5 及 R^6 各獨立表示一鍵，



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)