

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年2月11日 (11.02.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/022389 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 167/00 (2006.01) *C08G 63/12* (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01) *C08G 63/78* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/098955
- (22) 国际申请日: 2019年8月2日 (02.08.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 擎天材料科技有限公司
(KINTE MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省东莞市沙田镇立沙东路5号, Guangdong 523000 (CN)。
- (72) 发明人: 马志平(MA, Zhiping); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。李勇(LI, Yong); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。谢静(XIE, Jing); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。刘亮(LIU, Liang); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。顾宇昕(GU, Yuxin); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。张捷(ZHANG, Jie); 中国广东省广州市花都区狮岭镇裕丰路16号, Guangdong 510860 (CN)。
- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910郑勇, Guangdong 510627 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION, POWDER COATING AND WORKPIECE

(54) 发明名称: 一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件

(57) Abstract: Disclosed are a polyester resin composition, a powder coating and a workpiece, the polyester resin composition comprising a high-acid-value carboxyl-terminated polyester resin and a low-acid-value carboxyl-terminated polyester resin; the high-acid-value carboxyl-terminated polyester resin has an acid value of 75-90 mgKOH/g, a melt viscosity of 2000-6000 mPa · s at 200 ° C, and a glass transition temperature of 55-62 ° C; the low-acid-value carboxyl-terminated polyester resin has an acid value of 30-37 mgKOH/g, a melt viscosity of 2000-7000 mPa · s at 200 ° C, and a glass transition temperature of 51-60 ° C; raw materials of the high-acid-value carboxyl-terminated polyester resin and the low-acid-value carboxyl-terminated polyester resin comprise partially carboxylated benzophenone compounds. The polyester resin composition is suitable for dry-mixed matting powder coatings, and may improve the weather resistance of a matting powder coating during low-temperature curing without sacrificing the mechanical properties of the coating layer, and the powder coating has a good storage stability.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件, 该聚酯树脂组合物包括高酸值端羧基聚酯树脂和低酸值端羧基聚酯树脂; 高酸值端羧基聚酯树脂的酸值为75~90mgKOH/g, 200℃熔融粘度为2000~6000mPa·s, 玻璃化转变温度为55~62℃; 低酸值端羧基聚酯树脂的酸值为30~37mgKOH/g, 200℃熔融粘度为2000~7000mPa·s, 玻璃化转变温度为51~60℃, 高酸值端羧基聚酯树脂和低酸值端羧基聚酯树脂的原料中包含部分羧基化二苯甲酮类化合物。该聚酯树脂组合物适用于干混消光型粉末涂料, 其可在不牺牲涂层机械性能的情况下提高消光粉末涂料低温固化时的耐候性能, 粉末涂料具有良好的储存稳定性。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件

技术领域

本发明涉及聚酯树脂合成技术领域，具体涉及一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件。

背景技术

粉末涂料是以固体树脂和颜料、填料及助剂等组成的固体粉末状涂料，具有无溶剂零VOC、可回收利用、易喷涂（一次涂装可达30~500微米厚度）、综合性能优良、成本低等优点，因此被广泛应用于家用电器、机械设备、防腐管道和建筑材料等领域。尽管粉末涂料的优点突出，但相对液体涂料而言，常规热固性粉末涂料固化温度较高(180℃~200℃)，固化时间较长(10~30min)，固化过程需要消耗较多的能量。另外，由于常规粉末涂料需要较高温度固化，因此限制了其只能用于耐热的金属底材上，不适用于木质、纸质、塑料等热敏型底材。随着社会节能减排要求的提出和粉末涂料应用领域的拓展，传统粉末涂料的固化条件已不适应新的发展要求，低温固化粉末涂料成为目前粉末涂装行业发展的趋势。

粉末涂料的涂层根据光泽可以分为高光、半光、低光及无光。一般来说，高贵、奢华的装饰要求高度光泽，而安静、舒适、优雅的环境则要求涂装较低的光泽。然而高光泽的涂装会产生严重的光污染，对眼睛造成伤害，另外，消费者的审美观念也在发生变化，更倾向于休闲、舒适的生活环境。因此，能制造柔和表面效果的消光粉末涂料得到越来越广泛的应用。

目前，常用的粉末涂料消光方法主要有以下几种：（1）填料充填法，该方法一般适合制备光泽大于40%的粉末涂料；（2）不相容物质表面析出法，通常通过加入蜡类物质并在表面析出从而破坏涂层表面平整度达到消光效果，但迁移到涂层表面的蜡类物质在涂层户外使用过程中容易被冲刷、老化，因此得到的涂层光泽度常会随使用时间延长而变化较大；（3）消光剂消光法，该方法通过加入消光剂的方式实现消光，消光光泽可实现从无光到中光大范围的选择，由于消光剂价格一般较为昂贵，因此制备光泽低于20%的粉末涂料使用该方法更为合适；（4）干混消光法，该方法利用反应活性差异较大的不同聚酯，在固化过程中反应活性的差异，造成涂层表面产生微观上的粗糙表面从而实现消光效果，使用该方法无需添加消光助剂即可获得20~40%的光泽。

美国专利申请 US5907006A 公开了一种消光粉末涂料组合物，该组合物由热塑性或热固性树脂如 PA、PP、聚酯树脂、环氧树脂和一定量的消光剂（主要成分是对苯二甲酰二苯胺及其衍生物）组成；美国专利申请 US5436311A 公开了一种聚酯树脂和带环氧基团丙烯酸树脂

组合物及包含该组合物的消光粉末涂料，该粉末组合物可使用电喷枪喷涂，并可在 160~210℃ 温度下固化；美国专利 US6660398B1 公开了一种热固性粉末涂料组合物，其包含了含羧基的无定型聚酯树脂、半结晶聚酯树脂和与羧基反应的交联固化剂的混合物，固化后可获得光泽低于 50% (60°) 的半光和低光涂层，涂层具有较好的耐候性和良好的机械性能；美国专利 US9873817B2 公开了一种支链羧酸聚酯及其在制备粉末涂料组合物中的用途，该组合物在与标准粉末涂料聚酯和交联剂联用时具有低光泽度，可以获得光泽小于 35% 的涂层，其固化温度为 160℃-250℃，优选为 200℃；美国专利申请 US5264529A 公开了一组用于制备消光粉末涂料的高低酸值聚酯，使用 TGIC 进行固化可以获得从半光到无光的涂层；美国专利申请 US5491202A 公开了一种三组分干混消光粉末涂料的制备方法，固化温度为 200℃*10min 或 180℃*20min；美国专利申请 US5741602A 公开了一种耐候型双组分聚酯及其粉末涂料组合物的制备方法，该粉末涂料组合物使用 β-羟烷基酰胺作为固化剂，涂料在 200℃ 固化的涂层光泽小于 40% (60°)。

中国专利申请 CN106045711A 公开了一种干混消光型的热转印粉末涂料用聚酯组合物的制备方法，该组合物适用于 TGIC 固化，固化温度为 200℃；中国专利申请 CN109517149A 公开了一种耐水解干混粉末涂料用聚酯树脂的配方，制备的涂层经沸水浸泡后表面仍完好且无明显失光现象，其低酸组分酸值为 3-27mgKOH/g，不适用于低温固化场合；中国专利申请 CN101445591A 公开了一种环保型干混低光粉末涂料用高低酸值聚酯树脂的制备方法，适用于 HAA 体系，固化温度为 180℃；中国专利 CN103131308B 公开了一种超耐候干混消光粉末涂料用高低酸值双组分端羧基聚酯树脂组合物的制备方法，该聚酯组合物同时适合用于 TGIC 和 HAA 体系，耐候性能和消光优异，该组合物适用于 180℃ 以上进行固化；中国专利 CN106243937B 公开了一种具有良好低温固化性能的干混消光型粉末涂料及其制备方法，其使用了端羟基全氟聚醚进行合成，通过提高高酸组分聚酯酸值至 65-75mg/KOH，并在低酸组分中加入均苯四酸酐作为酸解剂提高端羧基活性，可实现 140-160℃ 低温固化同时实现 20-40% 的消光效果；中国专利申请 CN107936788A 公开了一种用于热转印的干混消光聚酯树脂组合物的制备方法，其固化温度最低可至 160℃。

以上粉末涂料消光方法中，使用高低酸值聚酯树脂干混制备消光粉末涂料是较为经济简便的获得消光涂层的方法，而低温固化也是粉末涂料未来发展的趋势。但目前现有的干混消光粉末涂料的低温固化普遍存在一定问题：(1) 为保证涂层在低温固化下的耐候性能，一般通过高间苯二甲酸 (IPA) 含量来提高树脂耐候性能，但这会造成树脂机械性能变差的问题；(2) 为了保证涂层低温固化下的流平外观和机械性能，聚酯树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 一般较低，这又会造成制备的粉末涂料储存上容易发生结团现象。

本申请发明人经大量研究和试验，发现通过在聚酯树脂结构中引入类似邻羟基二苯甲酮结构，同时使用氢化二聚酸对易水解的酯键进行屏蔽，可以在不牺牲涂层机械性能的情况下提高消光粉末涂料在低温固化时的耐候性能；此外，通过特定的合成工艺把氢化双酚 A 聚合到聚酯主链中，弥补了引入氢化二聚酸造成的聚酯玻璃化温度的下降，提高聚酯树脂的玻璃化转变温度而不牺牲涂层的机械性能，这有利于提高消光粉末涂料的储存稳定性。

发明内容

为了解决上述技术问题，本发明提供一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件。

本发明所采用的技术方案是：一种聚酯树脂组合物，包括高酸值端羧基聚酯树脂和低酸值端羧基聚酯树脂；

所述高酸值端羧基聚酯树脂的酸值为 75~90mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~6000mPa·s，玻璃化转变温度为 55~62℃；由包括以下质量分数的原料制成：26%~46%多元醇、0.2%~6%支化剂、45%~70%多元酸、0.1%~3%部分羧基化二苯甲酮类化合物、5%~18%酸解剂、0.05%~0.25%酯化催化剂、0.06%~0.3%热稳定剂、0.2%~1.2%抗氧剂；

所述低酸值端羧基聚酯树脂的酸值为 30~37mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~7000mPa·s，玻璃化转变温度为 51~60℃；由包括以下质量分数的原料制成：34%~57%多元醇、0.1%~2%支化剂、43%~65%多元酸、0.1%~3%部分羧基化二苯甲酮类化合物、2%~10%酸解剂、0.05%~0.25%酯化催化剂、0.06%~0.3%热稳定剂、0.2%~1.2%抗氧剂。

优选地，低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，多元酸包括氢化二聚酸；氢化二聚酸具体可优选 CRODA 的 Pripol 1006、Pripol 1009 或 Pripol 1025，优选 CRODA 的 Pripol 1009。若低酸值端羧基聚酯树脂的原料中多元酸包含氢化二聚酸，则多元醇中优选包含氢化双酚 A，氢化双酚 A 的含量一般为多元醇的 3.5wt%~30wt%。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂和所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述部分羧基化二苯甲酮类化合物由包括以下步骤的制备方法制得：在保护气体的保护下，向反应釜中加入 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮，以及 N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃的混合溶剂，保持反应温度为 20~25℃，缓慢加入氢化钠，反应至无气泡产生时，加入均苯四甲酸酐的四氢呋喃溶液，在 20~25℃下反应 3~8h，将 pH 值调节至 4~5，再经萃取、水洗、烘干制得。其中，保护气体一般采用氮气或惰性气体，惰性气体包括氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气；保护气体优选采用氮气。

优选地，2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、均苯四甲酸酐和氢化钠的摩尔比为 1: 2: 2。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元酸选自间苯二甲酸、对苯二甲

酸、邻苯二甲酸、己二酸、丁二酸中的至少一种，且间苯二甲酸的含量不低于多元酸的 15mol%；

所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元酸选自间苯二甲酸、氢化二聚酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、己二酸、丁二酸中的至少两种，且间苯二甲酸的含量不低于多元酸的 10mol%，氢化二聚酸的含量不低于多元酸的 6wt%。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元醇选自新戊二醇、乙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇中的至少一种，且新戊二醇的含量不低于多元醇的 65mol%；

所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元醇选自新戊二醇、氢化双酚 A、乙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇中的至少两种，且新戊二醇的含量不低于多元醇的 69mol%，氢化双酚 A 的含量占多元醇的 3.5wt%~30wt%。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述支化剂选自三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇中的至少一种；所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述支化剂选自三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷中的至少一种。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述酸解剂选自间苯二甲酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐中的至少一种，且均苯四甲酸酐的含量不低于酸解剂的 20mol%；所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述酸解剂为间苯二甲酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐中的至少一种，且均苯四甲酸酐的含量不低于酸解剂的 7mol%。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂和所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述酯化催化剂选自单丁基氧化锡、单丁基三异辛酸锡、草酸亚锡中的至少一种；所述热稳定剂选自亚磷酸三苯酯；所述抗氧剂选自受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种。进一步优选地，抗氧化剂选自四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)、四(2,4-二叔丁基苯基-4,4'-联苯基)双亚膦酸酯(P-EPQ)中的至少一种。

优选地，所述高酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得：在反应容器中加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在保护气体的保护下加热至 160~180℃，加入多元酸，通入保护气体继续升温反应，逐渐升温至 245~250℃，反应至物料澄清，且酸值为 10~20mgKOH/g；而后降温至 235~240℃，加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物，反应至物料的酸值达 90~100mgKOH/g，抽真空缩聚反应至酸值为 75~90mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~6000mPa·s，停止抽真空，加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。其中，保护气体一般采用氮气或惰性气体，惰性气体包括氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气；保护气体优选采用氮气。

优选地，所述低酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得：在反应容器中加入

入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在保护气体的保护下加热至 160~180℃，加入多元酸，通入保护气体继续升温反应，逐渐升温至 245~250℃，反应至物料澄清，且酸值为 9~20mgKOH/g；降温至 235~240℃，加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物反应至物料的酸值达 42~48 mgKOH/g，抽真空缩聚反应至酸值为 30~37mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~7000mPa·s，停止抽真空，加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。类似地，保护气体一般采用氮气或惰性气体，惰性气体包括氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气；优选采用氮气。

进一步优选地，所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元酸包含间苯二甲酸和氢化二聚酸；所述多元醇包含新戊二醇和氢化双酚 A；

所述低酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得：在反应容器中加入多元醇中除氢化双酚 A 以外的其他多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在保护气体的保护下加热至 160~180℃，加入多元酸，通入保护气体继续升温反应，逐渐升温至 245~250℃，反应至物料澄清，且酸值为 9~20mgKOH/g；加入氢化双酚 A，245~250℃保温反应至物料澄清且酸值为 5~15mgKOH/g；降温至 235~240℃，加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物反应至物料的酸值达 42~48 mgKOH/g，抽真空缩聚反应至酸值为 30~37mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~7000mPa·s，停止抽真空，加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。以上通过特定的合成工艺把氢化双酚 A 聚合到聚酯树脂主链中，可提高聚酯树脂的玻璃化转变温度而不牺牲涂层的机械性能，有利于提高消光粉末涂料的储存稳定性；同时可提高涂层的抗冲击性。

以上聚酯树脂组合物可应用于制备粉末涂料，如干混消光型粉末涂料。因此，本发明还提供了一种粉末涂料，包含以上任一种聚酯树脂组合物，所述粉末涂料由粉末涂料 I 和粉末涂料 II 按质量比为 (0.5~2): 1 组成，固化温度为 140~160℃，固化时间 10~30min；所述粉末涂料 I 的原料组分包括高酸值端羧基聚酯树脂、固化剂、颜填料和助剂，所述粉末涂料 II 的原料组分包括低酸值端羧基聚酯树脂、固化剂、颜填料和助剂。该粉末涂料具体可为干混消光型粉末涂料。

优选地，所述粉末涂料 I 和所述粉末涂料 II 的原料组分中，所述固化剂包括具有至少 2 个 β -羟烷基酰胺基团的化合物。

以上粉末涂料的制备方法包括以下步骤：将合成的高酸值端羧基聚酯树脂和低酸值端羧基聚酯树脂分别与当量比的固化剂及颜填料、助剂等按比例称好后混合，熔融挤出、冷却破碎、粉碎过筛制成粉末涂料 I 和粉末涂料 II；再将粉末涂料 I 和粉末涂料 II 按照质量比为 (0.5~2): 1 混合，得到成品粉末涂料。

另外，以上粉末涂料可用于涂覆于工件表面以形成保护涂层。因此，本发明还提供了一种工件，所述工件的表面附着有以上粉末涂料形成的涂层。

本发明的有益技术效果是：本发明提供一种聚酯树脂组合物、粉末涂料及工件，该聚酯树脂组合物通过在聚酯树脂的结构中引入部分羧基化二苯甲酮类化合物，可改善聚酯树脂的光老化性能，该聚酯树脂组合物适用于干混消光型粉末涂料，可实现在 140℃~160℃温度下固化，通过干混消光能够获得半光或低光涂层，固化后的涂层机械性能和耐候性能优良；也就是，该聚酯树脂组合物可在不牺牲涂层机械性能的情况下提高消光粉末涂料的低温固化时的耐候性能，同时粉末涂料具有良好的储存稳定性。

具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

制备部分羧基化二苯甲酮类化合物：

按照 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、均苯四甲酸酐和氢氧化钠的摩尔比为 1：2：2 进行取料；在氮气保护下，反应釜中先加入 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮，再加入 N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃的混合溶剂（体积比为 2:1），保持反应温度为 20℃，缓慢加入氢氧化钠，反应至无气泡产生时，滴加均苯四甲酸酐的四氢呋喃溶液，滴完后在 20℃下反应 5h，然后缓慢滴加 5%的稀硫酸，调节 PH 值至 4~5，使用氯仿和乙酸乙酯的混合溶液（体积比 1：1）萃取，最后用蒸馏水水洗 3 遍后，把萃取液在 80℃下烘干得到部分羧基化二苯甲酮类化合物。

表 1 为本发明中高酸值端羧基聚酯树脂的实施例与对比例（下述原料的单位均为 g），其中实施例 a~e 为本发明提供的实施方案，对比例 f~h 为对比例；实施例 a~e 的原料中采用以上所制得的部分羧基化二苯甲酮类化合物。

表 1 高酸值端羧基聚酯树脂的原料配比与特性参数

项目 \ 编号		实施 例 a	实施 例 b	实施 例 c	实施 例 d	实施 例 e	对比 例 f	对比 例 g	对比 例 h
多元醇	新戊二醇	1350	1380	1270	1205	1290	770	780	1445
	乙二醇	-	-	-	70	-	200	380	
	2-甲基-1,3-丙二醇	-	-	120	90	120	170	-	
支化剂	三羟甲基丙烷	150	130	100	100	100	210	150	110
多元酸	对苯二甲酸	1640	1660	1620	1610	1630	1600	1800	2140
	间苯二甲酸	400	370	420	450	350	510	-	30

	己二酸	190	210	190	200	-	190	190	130
	丁二酸	-	-	-	-	170	-	-	-
部分羧基化二苯甲酮类化合物		20	80	45	53	38	-	-	-
酸解剂	间苯二甲酸	360	300	250	290	330	550	880	370
	均苯四甲酸酐	140	170	200	180	200	-	35	40
酯化催化 剂	单丁基氧化锡	5	5	4.9	5.2	5	5	4.9	5
热稳定剂	亚磷酸三苯酯	8	8	8	8	8	8	8	8
抗氧化 剂	1010	10	11	9	12	12	-	-	13
	P-EPQ	11	10	12	11	10	15	11	-
聚酯树脂特性参数									
酸值 (mgKOH/g)		81	82	80	83	82	80	81	51
粘度 (mPa.s, 200℃)		3200	3400	3500	3300	3600	2300	2500	2800
玻璃化转变温度 (℃)		57	57	58	57	58	54	55	55

注：酸值根据 GB/T 6743-2008 进行测试；粘度根据 GB/T9751.1-2008 进行测试；玻璃化转变温度根据 GB/T 19466.2-2004 进行测试。

以上实施例 a~e 的制备方法具体步骤为：

1) 在反应容器中按照表 1 的原料配比加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在氮气保护下加热至 170℃，加入多元酸，通氮气继续升温反应，至 180℃ 酯化水开始生成并馏出，逐渐升温至 245℃，反应 2~5h 至物料澄清，取样测试酸值为 10~20 mgKOH/g 时达标，得酯化产物；

2) 降温至 240℃，在上述酯化产物中同时加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物，酸解反应 2~5h，酸值达 90~100 mgKOH/g，得酸解产物；

3) 将上述酸解产物在真空度为 -0.095MPa 的条件下缩聚 1~3h，酸值达到 75~90 mgKOH/g，200℃ 熔融粘度达到 2000~6000 mPa·s，即停止抽真空，加入抗氧化剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

以上对比例 f、g 的制备方法具体步骤为：

1) 在反应容器中按照表 1 的原料配比加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在氮气保护下加热至 170℃，加入多元酸，通氮气继续升温反应，至 180℃ 酯化水开始生成并馏

出, 逐渐升温至 245℃, 反应 2~5h 至物料澄清, 取样测试酸值为 10~20 mgKOH/g 时达标, 得酯化产物;

2) 降温至 240℃, 在上述酯化产物中加入酸解剂, 酸解反应 2~5h, 酸值达到 90~100 mgKOH/g, 得酸解产物;

3) 将上述酸解产物在真空度为-0.095MPa 的条件下缩聚 1~3 h, 酸值达到 75~90 mgKOH/g, 200℃熔融粘度达到 2000~6000mPa·s, 即停止抽真空, 加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

以上对比例 h 的制备方法具体步骤为:

1) 在反应容器中按照表 1 的原料配比加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂, 在氮气保护下加热至 170℃, 加入多元酸, 通氮气继续升温反应, 至 180℃酯化水开始生成并馏出, 逐渐升温至 245℃, 反应 2~5 h 至物料澄清, 取样测试酸值为 10~20mgKOH/g 时达标, 得酯化产物;

2) 降温至 240℃, 在上述酯化产物中加入酸解剂, 酸解反应 2~5h, 酸值达到 60~70 mgKOH/g 得, 酸解产物;

3) 将上述酸解产物在真空度为-0.095MPa 的条件下缩聚 1~3 h, 酸值达到 48~56 mgKOH/g, 200℃熔融粘度达到 2000~6000 mPa·s, 即停止抽真空, 加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

表 2 为本发明中低酸值端羧基聚酯树脂的实施例与对比例 (下述组分的单位均为 g), 其中实施例 i~m 为本发明提供的实施方案, 对比例 n~p 为对比例; 实施例 i~m 的原料中采用以上所制得的部分羧基化二苯甲酮类化合物。

表 2 低酸值端羧基聚酯树脂的原料配比与特性参数

项目 \ 编号		实施 例 i	实施 例 j	实施 例 k	实施 例 l	实施 例 m	对比 例 n	对比 例 o	对比 例 p
多元醇	新戊二醇	1320	1350	1120	1125	1095	1340	1560	1530
	1,4-环己烷二甲醇	-	-	130	200	150	-	-	-
支化剂	三羟甲基丙烷	20	26	22	22	13	20	20	32
氢化双酚 A		300	210	370	290	420	300	-	-
多元酸	对苯二甲酸	1800	1740	1720	1700	1640	2126	2050	2150
	间苯二甲酸	250	320	250	270	300	-	235	-
	己二酸	-	-	-	110	110	-	-	130

	丁二酸	100	70	55	-	-	100	110	-
	氢化二聚酸	220	300	350	280	280	80	-	-
部分羧基化二苯甲酮类化合物		60	25	45	60	38	-	-	-
酸解剂	间苯二甲酸	190	190	195	180	165	220	210	340
	均苯四甲酸酐	30	30	22	32	40	10	12	-
酯化催化 剂	单丁基氧化锡	5	5	5	5	5	5	5	5
热稳定剂	亚磷酸三苯酯	8	8	8	8	8	8	8	8
抗氧化 剂	1010	13	12	9	10	11	15	14	-
	P-EPQ	11	10	14	15	11	-	-	13
树脂特性参数									
酸值 (mgKOH/g)		33	34	33	32	32	34	34	32
粘度 (mPa.s, 200℃)		3700	3500	3800	3900	4000	4300	4200	4400
Tg (℃)		58	57	58	58	59	58	57	57

以上实施例 i~m 的制备方法具体步骤为:

1) 在反应容器中按照表 2 的原料配比加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂, 在氮气保护下加热至 170℃, 加入多元酸, 通氮气继续升温反应, 至 180℃酯化水开始生成并馏出, 逐渐升温至 245℃, 反应 2~5 h 至物料澄清后, 取样测试酸值为 9~20 mgKOH/g 时达标;

2) 加入配比量的氢化双酚 A, 在 245℃下保温 2~4h 至物料澄清后, 取样测试酸值为 5~15mgKOH/g, 得到酯化产物;

3) 降温至 240℃, 在上述酯化产物中同时加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物, 酸解反应 2~5 h, 酸值达到 42~48 mgKOH/g, 得酸解产物;

4) 将上述酸解产物在真空度为-0.095MPa的条件下缩聚 1~3 h, 酸值达到 30~37 mgKOH/g, 200℃熔融粘度达到 2000~7000 mPa·s, 即停止抽真空, 加入抗氧化剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

对比例 n 的制备方法具体步骤为:

1) 在反应容器中按照表 2 的原料配比加入多元醇、支化剂、氢化双酚 A、热稳定剂和酯化催化剂, 在氮气保护下加热至 170℃, 加入多元酸, 通氮气继续升温反应, 至 180℃酯化水开始生成并馏出, 逐渐升温至 245℃, 反应 2~5 h 至物料澄清后, 取样测试酸值为 5~15

mgKOH/g 时达标；

2) 降温至 240℃，在上述酯化产物中加入酸解剂，酸解反应 2~5 h，酸值达到 42~48 mgKOH/g，得酸解产物；

3) 将上述酸解产物在真空度为-0.095MPa的条件下缩聚 1~3 h，酸值达到 30~37 mgKOH/g，200℃熔融粘度达到 2000~7000 mPa·s，即停止抽真空，加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

对比例 o、p 的制备方法具体步骤为：

1) 在反应容器中按照表 2 的原料配比加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂，在氮气保护下加热至 170℃，加入多元酸，通氮气继续升温反应，至 180℃酯化水开始生成并馏出，逐渐升温至 245℃，反应 2~5 h 至物料澄清后，取样测试酸值为 5~15 mgKOH/g 时达标；

2) 降温至 240℃，在上述酯化产物中加入酸解剂，酸解反应 2~5h，酸值达到 42~48 mgKOH/g，得酸解产物；

3) 将上述酸解产物在真空度为-0.095MPa的条件下缩聚 1~3 h，酸值达到 30~37 mgKOH/g，200℃熔融粘度达到 2000~7000 mPa·s，即停止抽真空，加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料得到聚酯树脂。

选取表 1 中合成的高酸值端羧基聚酯树脂和表 2 中合成的低酸值端羧基聚酯树脂，根据表 3 的粉末涂料配方将合成的聚酯树脂分别与固化剂、颜填料、助剂等按比例称好后混匀，熔融挤出、冷却破碎、粉碎过筛制成粉末涂料。表 3 中粉末涂料 I a~I h 分别对应采用表 1 中合成的高酸值端羧基聚酯树脂 a~h，粉末涂料 II i~II p 分别对应采用表 2 中合成的低酸值端羧基聚酯树脂 i~p；例如：粉末涂料 II a 采用表 1 合成的高酸值端羧基聚酯树脂 a，粉末涂料 II b 采用高酸值端羧基聚酯树脂 b，粉末涂料 II i 采用表 2 中合成的低酸值端羧基聚酯树脂 i，类似于此。

表 3 粉末涂料配方

组份	单位	粉末涂料 I		粉末涂料 II
		粉末涂料 I a~I g	粉末涂料 I h	粉末涂料 II i~II p
高酸值端羧基聚酯树脂 (a~g)	g	400	-	-
高酸值端羧基聚酯树脂 (h)	g	-	400	-
低酸值端羧基聚酯树脂 (i~p)	g	-	-	400
Primid@XL552	g	49	30	21
钛白粉	g	160	160	160
硫酸钡	g	120	120	120

流平剂	g	4.8	4.8	4.8
安息香	g	2.4	2.4	2.4

将粉末涂料 I 和粉末涂料 II 按照质量比为 (0.5~2): 1 通过干湿的方式进行混合, 制成干湿消光粉末涂料, 然后喷涂在铁板上, 在 140°C~160°C 温度下固化得到消光涂层。表 4 为具体的实验结果, 粉末涂料 I 和粉末涂料 II 的混合比例为 1:1, 需要说明的是表 4 中对聚酯树脂的选取以及两种粉末涂料的比例选择是作为一种参考而非对本发明的限定。

表 4 不同实施例与对比例所得涂层性能对比

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3
粉末涂料组成	I a-II i	I b-II j	I c-II k	I d-II l	I e-II m	I f-II n	I g-II o	I h-II p
固化条件	140°C *30min	150°C *15min	160°C *10min	150°C *15min	150°C *15min	160°C *15min	140°C *30min	150°C *15min
光泽 (60°)/%	32	26	29	28	30	38	52	75
耐冲击性/cm	40	50	50	40	40	20	10	10
氙灯 1000h 保光率 /%	90	96	93	90	93	73	62	65
粉末成团程度 (40°C *7d)	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	1 级	2 级	2 级

备注: 粉末成团程度等级越高, 成团倾向越严重。

由表 4 实验结果可知: 相比于对比例 1~3 的粉末涂料, 本发明实施例 1~5 的粉末涂料在 140~160°C 温度下固化可以获得较低的消光光泽、良好的耐冲击性能和抗老化性能, 粉末涂料储存稳定性也更为优异。

尽管结合优选实施方案具体展示和介绍了本发明, 但所属领域的技术人员应该明白, 在不脱离所述权利要求书所限定的本发明的精神和范围内, 在形式上和细节上可以对本发明做出各种变化, 均为本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种聚酯树脂组合物，其特征在于，包括高酸值端羧基聚酯树脂和低酸值端羧基聚酯树脂；

所述高酸值端羧基聚酯树脂的酸值为 75~90mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~6000mPa·s，玻璃化转变温度为 55~62℃；由包括以下质量分数的原料制成：26%~46%多元醇、0.2%~6%支化剂、45%~70%多元酸、0.1%~3%部分羧基化二苯甲酮类化合物、5%~18%酸解剂、0.05%~0.25%酯化催化剂、0.06%~0.3%热稳定剂、0.2%~1.2%抗氧剂；

所述低酸值端羧基聚酯树脂的酸值为 30~37mgKOH/g，200℃熔融粘度为 2000~7000mPa·s，玻璃化转变温度为 51~60℃；由包括以下质量分数的原料制成：34%~57%多元醇、0.1%~2%支化剂、43%~65%多元酸、0.1%~3%部分羧基化二苯甲酮类化合物、2%~10%酸解剂、0.05%~0.25%酯化催化剂、0.06%~0.3%热稳定剂、0.2%~1.2%抗氧剂。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于，所述高酸值端羧基聚酯树脂和所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述部分羧基化二苯甲酮类化合物由包括以下步骤的制备方法制得：在保护气体的保护下，向反应釜中加入 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮，以及 N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃的混合溶剂，保持反应温度为 20~25℃，缓慢加入氢化钠，反应至无气泡产生时，加入均苯四甲酸酐的四氢呋喃溶液，在 20~25℃下反应 3~8h，将 pH 值调节至 4~5，再经萃取、水洗、烘干制得。
3. 根据权利要求 2 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于，2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、均苯四甲酸酐和氢化钠的摩尔比为 1: 2: 2。
4. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元酸选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、己二酸、丁二酸中的至少一种，且间苯二甲酸的含量不低于多元酸的 15mol%；
所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元酸选自间苯二甲酸、氢化二聚酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、己二酸、丁二酸中的至少两种，且间苯二甲酸的含量不低于多元酸的 10mol%，氢化二聚酸的含量不低于多元酸的 6wt%。
5. 根据权利要求 4 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于，所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元醇选自新戊二醇、乙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇中的至少一种，且新戊二醇的含量不低于多元醇的 65mol%；
所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中，所述多元醇选自新戊二醇、氢化双酚 A、乙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇中的至少两种，且新戊二醇的含量不低于多元醇的 69mol%，氢化双酚 A 的含量占多元醇的 3.5wt%~30wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述支化剂选自三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇中的至少一种; 所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述支化剂选自三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷中的至少一种。
7. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述高酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述酸解剂选自间苯二甲酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐中的至少一种, 且均苯四甲酸酐的含量不低于酸解剂的 20mol%; 所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述酸解剂为间苯二甲酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐中的至少一种, 且均苯四甲酸酐的含量不低于酸解剂的 7mol%。
8. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述高酸值端羧基聚酯树脂和所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述酯化催化剂选自单丁基氧化锡、单丁基三异辛酸锡、草酸亚锡中的至少一种; 所述热稳定剂选自亚磷酸三苯酯; 所述抗氧剂选自受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述高酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得: 在反应容器中加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂, 在保护气体的保护下加热至 160~180°C, 加入多元酸, 通入保护气体继续升温反应, 逐渐升温至 245~250°C, 反应至物料澄清, 且酸值为 10~20mgKOH/g; 而后降温至 235~240°C, 加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物, 反应至物料的酸值达 90~100mgKOH/g, 抽真空缩聚反应至酸值为 75~90mgKOH/g, 200 °C 熔融粘度为 2000~6000mPa·s, 停止抽真空, 加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。
10. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述低酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得: 在反应容器中加入多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂, 在保护气体的保护下加热至 160~180°C, 加入多元酸, 通入保护气体继续升温反应, 逐渐升温至 245~250°C, 反应至物料澄清, 且酸值为 9~20mgKOH/g; 降温至 235~240 °C, 加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物反应至物料的酸值达 42~48mgKOH/g, 抽真空缩聚反应至酸值为 30~37mgKOH/g, 200 °C 熔融粘度为 2000~7000mPa·s, 停止抽真空, 加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。
11. 根据权利要求 10 所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述低酸值端羧基聚酯树脂的原料中, 所述多元酸包含间苯二甲酸和氢化二聚酸; 所述多元醇包含新戊二醇和氢化双酚 A; 所述低酸值端羧基聚酯树脂由包括以下步骤的制备方法制得: 在反应容器中加入多元醇中除氢化双酚 A 以外的其他多元醇、支化剂、热稳定剂和酯化催化剂, 在保护气体的保

护下加热至 160~180°C, 加入多元酸, 通入保护气体继续升温反应, 逐渐升温至 245~250°C, 反应至物料澄清, 且酸值为 9~20mgKOH/g; 加入氢化双酚 A, 245~250°C 保温反应至物料澄清且酸值为 5~15mgKOH/g; 降温至 235~240°C, 加入酸解剂和部分羧基化二苯甲酮类化合物反应至物料的酸值达 42~48mgKOH/g, 抽真空缩聚反应至酸值为 30~37mgKOH/g, 200°C 熔融粘度为 2000~7000mPa·s, 停止抽真空, 加入抗氧剂搅拌分散均匀后出料。

12. 一种粉末涂料, 其特征在于, 包含权利要求 1-11 任一项所述的聚酯树脂组合物; 所述粉末涂料由粉末涂料 I 和粉末涂料 II 按质量比为 (0.5~2): 1 组成, 固化温度为 140~160°C, 固化时间 10~30min; 所述粉末涂料 I 的原料组分包括高酸值端羧基聚酯树脂、固化剂、颜填料和助剂, 所述粉末涂料 II 的原料组分包括低酸值端羧基聚酯树脂、固化剂、颜填料和助剂。
13. 根据权利要求 12 所述的粉末涂料, 其特征在于, 所述粉末涂料 I 和所述粉末涂料 II 的原料组分中, 所述固化剂包括具有至少 2 个 β -羟烷基酰胺基团的化合物。
14. 一种工件, 其特征在于, 所述工件的表面附着有权利要求 13 所述的粉末涂料形成的涂层。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/098955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09D 167/00(2006.01)i; C09D 5/03(2006.01)i; C08G 63/12(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D; C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, VEN, CNKI, CA, 聚酯, 酸值, 二苯甲酮, 羧基, polyester, acid, value, benzophenone, diphenyl, ketone, carboxy+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106243937 A (HUANGSHAN XIANGRONG NEW MATERIALS CO., LTD.) 21 December 2016 (2016-12-21) entire document	1-14
A	CN 103146292 A (NINGBO SOUTH-SEA CHEMICAL CO., LTD.) 12 June 2013 (2013-06-12) entire document	1-14
A	WO 2016164742 A1 (STEPAN CO.) 13 October 2016 (2016-10-13) entire document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 03 April 2020		Date of mailing of the international search report 15 April 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/098955

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106243937	A	21 December 2016	CN	106243937	B	05 June 2018
CN	103146292	A	12 June 2013	CN	103146292	B	24 December 2014
WO	2016164742	A1	13 October 2016	US	2018030308	A1	01 February 2018
				CA	2982336	A1	13 October 2016
				MX	2017013038	A	08 December 2017
				US	10450479	B2	22 October 2019
				EP	3280772	A1	14 February 2018
				EP	3280772	A4	07 November 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/098955

<p>A. 主题的分类</p> <p>C09D 167/00(2006.01)i; C09D 5/03(2006.01)i; C08G 63/12(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09D; C08G</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, VEN, CNKI, CA, 聚酯, 酸值, 二苯甲酮, 羧基, polyester, acid, value, benzophenone, diphenyl, ketone, carboxy+</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 106243937 A (黄山市向荣新材料有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103146292 A (宁波南海化学有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016164742 A1 (STEPAN CO) 2016年 10月 13日 (2016 - 10 - 13) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 106243937 A (黄山市向荣新材料有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 全文	1-14	A	CN 103146292 A (宁波南海化学有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文	1-14	A	WO 2016164742 A1 (STEPAN CO) 2016年 10月 13日 (2016 - 10 - 13) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 106243937 A (黄山市向荣新材料有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 全文	1-14												
A	CN 103146292 A (宁波南海化学有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文	1-14												
A	WO 2016164742 A1 (STEPAN CO) 2016年 10月 13日 (2016 - 10 - 13) 全文	1-14												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 4月 3日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 4月 15日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>肖刚</p> <p>电话号码 62084458</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/098955

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106243937	A	2016年 12月 21日	CN	106243937	B	2018年 6月 5日
CN	103146292	A	2013年 6月 12日	CN	103146292	B	2014年 12月 24日
WO	2016164742	A1	2016年 10月 13日	US	2018030308	A1	2018年 2月 1日
				CA	2982336	A1	2016年 10月 13日
				MX	2017013038	A	2017年 12月 8日
				US	10450479	B2	2019年 10月 22日
				EP	3280772	A1	2018年 2月 14日
				EP	3280772	A4	2018年 11月 7日