



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03103573.6

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521225A

[22] 申请日 2003.1.29 [21] 申请号 03103573.6

[71] 申请人 中央涂料工业股份有限公司

地址 台湾省中坜市

[72] 发明人 陈治贞 徐雅怡 张义和 陈东耀
陈鍊辉

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 徐金国

权利要求书 4 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 压克力微凝胶树脂组合物及含有它的涂料组合物

[57] 摘要

本发明提供一种压克力微凝胶树脂组合物，其由具有环氧基、羧基或羟基的压克力单体或其混合物、具有单官能基的压克力单体、烯型单体、含羟基压克力短侧链的压克力分散剂，及可与所述羟基反应而形成交联的胺基树脂，在以脂肪族烃为主的溶剂中分散共聚而得非水分散系统(NAD)，并实质交联而得；该压克力分散剂具有 C₈₋₃₆ 烷酯基压克力短侧链，该胺基树脂包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂。含有本发明压克力微凝胶树脂组合物的涂料组合物，具有良好物性，适用于作为汽车涂料及银粉漆的配料。

1. 一种压克力微凝胶树脂组合物，由
 - a. 具有环氧基、羧基、或羟基的压克力单体或其混合物，
 - b. 具有单官能基的压克力单体，
 - 5 c. 烯型单体，
 - d. 含羟基压克力短侧链的压克力分散剂，该压克力分散剂具有C₈₋₃₆烷酯基压克力短侧链，及
 - e. 可与所述羟基反应而形成交联的胺基树脂，该胺基树脂包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂，
- 10 在以脂肪族烃为主的溶剂中分散共聚而得非水分散系统，并实质交联而得。
2. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具有环氧基的压克力单体为丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。
3. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具有羧基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具有羟基的压克力单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、或甲基丙烯酸羟丙酯。
5. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具有单官能基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C₁₋₈烷基酯或环烷基酯。
- 20 6. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该烯型单体为苯乙烯、丙烯、马来酐、苯二乙烯、或醋酸乙烯酯。
7. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂是由具有羧基或羟基的压克力单体、单官能性 C₁₋₃₆烷酯基短侧链的压克力单体、及烯型单体，以溶液聚合法共聚，而得到的压克力树脂溶液。
- 25 8. 如权利要求 7 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具有羧基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。
9. 如权利要求 7 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该具

有羟基的压克力单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、或甲基丙烯酸羟丙酯。

10. 如权利要求 7 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该单官能性 C_{1-36} 烷酯基短侧链的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-36} 烷基酯或环烷基酯。

11. 如权利要求 7 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该烯型单体为苯乙烯、丙烯、马来酐、苯二乙烯、或醋酸乙烯酯。

12. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂的烷基为 C_{1-4} 烷基。

10 13. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该以脂肪族烃为主的溶剂占该压克力微凝胶树脂组合物的 25 至 95 重量%。

14. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该压克力微凝胶树脂组合物干燥后为白色微细粉末。

15 15. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂的含量占该压克力微凝胶树脂组合物固体份的 3 至 75 重量%。

16. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该压克力微凝胶树脂组合物具有 C_{8-36} 烷酯基压克力短侧链的重复单元，其占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的 20 至 80 重量%。

20 17. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该压克力微凝胶树脂组合物具有羟烷基压克力短侧链的重复单元，其占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的 3 至 50 重量%。

18. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的酸值为 0.4 至 150 mgKOH / g。

25 19. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，该压克力微凝胶树脂组合物具有 C_{1-7} 烷酯基压克力短侧链的重复单元与该烯型单体重复单元，其总和占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的 3 至 70 重量%。

30 20. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，其特征在于，参与非水分散系微凝胶聚合反应的该胺基树脂，其含量为该压克力微凝胶树脂组

合物固体份的 0.1 至 30 重量%。

21. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该具有环氧基的压克力单体的用量, 为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的 0.2 至 15 重量%。

5 22. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该具有羟基的压克力单体的用量, 为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的 2 至 60 重量%。

23. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该压克力微凝胶树脂组合物固体份的酸值为 0.4 至 150 mgKOH / g。

10 24. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该单官能基的压克力单体的用量, 为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的 2 至 55 重量%。

25. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该烯型单体的用量, 为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的 0.2 至 40 重量%。

15 26. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该微凝胶内部的交联, 包括该压克力单体重复单元的羟基与该胺基树脂的 -NHCH₂OR 或 -NHCH₂OH 反应的方式。

27. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 该微凝胶内部的交联, 包括该压克力单体重复单元的环氧基与羧基反应的方式。

20 28. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 液态或粉末态的该压克力微凝胶树脂组合物, 可与包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂的胺基树脂均匀混合。

29. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 其特征在于, 液态或粉末态的该压克力微凝胶树脂组合物与包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂的胺基树脂的混合物可经烘烤交联硬化; 其固体份混合比为 0.05 至 100。

30. 一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力透明涂料组合物, 包括:
a. 含羟基及羧基的压克力共聚物,
b. 可溶解成分 a 的压克力共聚物的有机溶剂,
30 c. 如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物, 及

d.可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物。

31. 如权利要求 30 所述的含压克力微凝胶树脂组合物的压克力透明涂料组合物，其特征在于，该含羟基及羧基的压克力共聚物、该压克力微凝胶树脂组合物、与所述成分 d，可经烘烤交联硬化；包括压克力共聚物及压克力微凝胶的压克力树脂，与所述成分 d 的固体份混合比为 0.02 至 100。

32. 一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力着色涂料组合物，包括

- a.含羟基及羧基的压克力共聚物，
- b.可溶解成分 a 的压克力共聚物的有机溶剂，
- 10 c.如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，
- d.可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物，
- e.色浆，及
- f.涂料添加剂。

33. 如权利要求 32 所述的含压克力微凝胶树脂组合物的压克力着色涂料组合物，其特征在于，该含羟基及羧基的压克力共聚物、该压克力微凝胶树脂组合物、与所述成分 d，可经烘烤交联硬化；包括压克力共聚物及压克力微凝胶的压克力树脂，与所述成分 d 的固体份混合比为 0.02 至 100。

34. 一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力银粉漆涂料组合物，包括：

- 20 a.含羟基及羧基的压克力共聚物，
- b.可溶解成分 a 的压克力共聚物的有机溶剂，
- c.如权利要求 1 所述的压克力微凝胶树脂组合物，
- d.可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物，
- 25 e.金属粉浆，及
- f.涂料添加剂。

35. 如权利要求 34 所述含压克力微凝胶树脂组合物的压克力银粉漆涂料组合物，其特征在于，该含羟基及羧基的压克力共聚物、该压克力微凝胶树脂组合物、与所述成分 d，可经烘烤交联硬化；包括压克力共聚物及压克力微凝胶的压克力树脂，与所述成分 d 的固体份混合比为 0.02 至 100。

压克力微凝胶树脂组合物及含有它的涂料组合物

技术领域

- 5 本发明涉及一种压克力微凝胶树脂组合物及含有它的涂料组合物，其具有良好物性，可应用于作为汽车涂料及银粉漆的配料。

背景技术

- 10 涂料工业从环保的观点出发，已积极降低挥发性有机化合物(VOC)的用量。但当必须使用具有中或低固体份的涂料时，仍需要以挥发性有机化合物作为溶剂，所以发展了非水分散系(Non-Aqueous Dispersions, NAD)树脂，其是针对降低 VOC、提高固体份的树脂配料系统所需而设计。为了让 NAD 树脂能分散于各种溶剂中，又不提高涂料系统的粘度，一般使 NAD 树脂分散相进行内部交联，形成微凝胶(Microgels)，这是一种有效可行的办法。
- 15 然而，传统微凝胶树脂合成时，极易凝结集聚而结块沉底焦化；下料储存时，多数微凝胶树脂会凝集形成分离相而沉淀。再者，传统微凝胶树脂在使用时，颜料着色的分散性不良，原因之一是微凝胶的粒径太大，导致微观上的颜料相凝结，整个树脂系统倾向于不透明的色彩，因此无法适应现代汽车涂料色彩鲜明的要求。
- 20 美国专利第 3,880,796 号公开了一种含压克力微凝胶涂料的制法，其中：该微凝胶主要由含羟基压克力单体、羧基压克力单体，及含环氧基的接枝聚合物分散剂，在脂肪族烃溶剂中分散共聚而得到非水分散系统，并实质交联。该分散剂的接枝为长链聚(12-羟基硬脂酸)。该微凝胶也使用苯乙烯类非压克力单体共聚，可以一般胺基树脂交联硬化。
- 25 美国专利第 4,340,511 号公开了一种压克力微凝胶的制法，其中该微凝胶主要由含官能基压克力单体、至少部分已烷基醚化的胺基树脂、及接枝聚合物分散剂，在脂肪族烃溶剂中分散共聚而得非水分散系；并以压克力单体官能基与胺基树脂产生实质交联。该分散剂的接枝为长链聚(12-羟基硬脂酸)。该专利也公开了一种含该压克力微凝胶的压克力涂料组成，其中包括：

含羟基压克力与羧基压克力的共聚物、可溶解压克力共聚物的有机溶剂、及所制备的压克力微凝胶。

美国专利第 4,425,450 号公开了一种含三聚氰胺树脂稳定化的压克力微凝胶的压克力涂料。其中包括：含羟基压克力共聚物、供交联硬化用的胺基树脂或异氰酸酯树脂、供流动控制添加剂用的三聚氰胺树脂稳定化的压克力微凝胶。该稳定化的压克力微凝胶的制法包括：(A)压克力微凝胶的部分是首先将含长链聚(12-羟基硬脂酸)酯基、 C_{1-18} 烷酯基、环氧基压克力单体所合成的含环氧基压克力共聚物，与含羧基压克力单体反应，而得到具有不饱和基的压克力分散剂；然后利用该分散剂，与含 C_{1-3} 烷酯基、环氧基、羧基、羟基压克力单体，以非水分散共聚方式合成非水分散系，并同时形成实质交联的压克力微凝胶。(B)将该微凝胶与丁基醚化的三聚氰胺树脂混合而得。

由于 NAD 树脂的着色性差，通常并不单独使用，而是将 NAD 树脂搭配高固体份的压克力树脂、及三聚氰胺-甲醛(Melamine-formaldehyde)树脂硬化剂使用，具有降低高固体份压克力树脂的粘度、维持涂料的高固体份、赋予银粉漆的色彩鲜明等效果。其特点在于聚合分散剂系统与微凝胶交联度的设计。现有技术中压克力 NAD 树脂的聚合分散剂，是使用含聚(羟基硬脂酸)(Poly(hydroxystearic acid))的聚酯长侧链的梳型(Comb-)压克力共聚物，或使用完全压克力短侧链的压克力共聚物。但是，微凝胶中交联剂用量增加，不仅提高了微凝胶微粒内部的交联度，也提高了微凝胶微粒间交联的机会。后者将导致微凝胶 NAD 树脂粘度的窜升与凝集结块。

因此，须选择适当的聚合分散剂系统，制造良好的非水分散系树脂，形成具有良好物性的涂料组合物，才能避免上述等等问题。

若微凝胶的合成系统中，同时含有适量的三聚氰胺树脂，以及环氧基压克力单体(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯(Glycidyl methacrylate, GMA))，则三聚氰胺树脂一方面与含羟基压克力短侧链的压克力共聚物反应，生成含三聚氰胺树脂官能基的分散剂，增进了 NAD 树脂的分散与储存稳定性；另一方面与 GMA 共同增进含羟基及含羧基压克力 NAD 树脂分子内的交联度。因此可改善上述的问题，使微凝胶 NAD 树脂可应用于汽车着色涂料或银粉漆的配料。

发明内容

本发明的目的是提供一种压克力微凝胶树脂组合物，其由(a)具有环氧基、羧基、或羟基的压克力单体或其混合物，(b)具有单官能基的压克力单体，(c)烯型单体，(d)含羟基压克力短侧链的压克力分散剂，该压克力分散剂具有

5 C₈₋₃₆ 烷酯基压克力短侧链，及(e)可与所述羟基反应而形成交联的胺基树脂，该胺基树脂包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂，在以脂肪族烃为主的溶剂中分散共聚而得非水分散系统(NAD)，并实质交联而得。

本发明的又一目的是提供一种含有上述压克力微凝胶树脂组合物的压克力透明涂料组合物。

10 本发明的又一目的是提供一种含有上述压克力微凝胶树脂组合物的压克力着色涂料组合物。

本发明的再一目的是提供一种含有上述压克力微凝胶树脂组合物的压克力微凝胶组合物银粉漆涂料组合物。

与现有技术相比较，由于本发明的压克力微凝胶树脂组合物微观组成均匀

15 性较优，折射率差异性小，故含有本发明压克力微凝胶树脂组合物的涂料组合物所形成的涂膜透明性更高，由涂膜映像度测试可说明其差异；且其 VOC 使用量可降低，且粘度并不变大，仍具有良好物性，例如流变性、加工性优良等，更适用于用作汽车涂料及银粉漆的配料。

本发明提供了一种压克力微凝胶树脂组合物，其由

20 (a) 具有环氧基、羧基、或羟基的压克力单体、或其混合物，
(b) 具有单官能基的压克力单体，
(c) 烯型单体，
(d) 含羟基压克力短侧链的压克力分散剂，该压克力分散剂具有 C₈₋₃₆ 烷酯基压克力短侧链，及

25 (e) 可与所述羟基反应而形成交联的胺基树脂，该胺基树脂包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂，
在以脂肪族烃为主的溶剂中分散共聚而得非水分散系统(NAD)，并实质交联而得。

此压克力微凝胶为饱和的压克力共聚物，分子量大约在 2,000 至 100,000

30 范围内，优选在 4,000 至 40,000 的范围内。所述的 C₈₋₃₆ 烷酯基压克力短侧链

优选为 C_{12-18} 烷酯基压克力短侧链。

本文中的压克力(Acrylic)单体及压克力(Acrylics)指丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类等具有单官能基或多官能基的单体、以及由这些单体共聚而得到的聚合物。

- 5 所述的具有环氧基的压克力单体为丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

所述的具有羧基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。

所述的具有羟基的压克力单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、或甲基丙烯酸羟丙酯。

- 10 所述的单官能基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-8} 烷基酯或环烷基酯。

所述的烯型单体为苯乙烯、丙烯、马来酐、苯二乙烯、或醋酸乙烯酯。

- 所述的胺基树脂为烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂，优选为 C_{1-4} 烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂。含有胺基树脂，尤其是烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂，具有改质的功能，使得压克力微凝胶树脂组合物的分散性更好，在与胺基树脂或封住型异氰酸树脂一起制成涂料组合物时，可增进分散与储存稳定性。
- 15

- 本发明的压克力微凝胶树脂组合物中含羟基压克力短侧链的压克力分散剂是由具有羧基或羟基的压克力单体、单官能性 C_{1-36} 烷酯基短侧链的压克力单体、及烯型单体，以溶液聚合法共聚，而得到的压克力树脂溶液。其中具有羧基的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。具有羟基的压克力单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、或甲基丙烯酸羟丙酯。单官能性 C_{1-36} 烷酯基短侧链的压克力单体为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-36} 烷基酯或环烷基酯，优选为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-18} 烷基酯或环烷基酯。烯型单体为苯乙烯、丙烯、马来酐、苯二乙烯、或醋酸乙烯酯。
- 20
- 25

本发明的压克力微凝胶树脂组合物上的 C_{8-36} 烷酯基短侧链可溶于以脂肪族烃为主的溶剂，而微凝胶上包括分散剂分子等其它部分则不溶于该以脂肪族烃为主的溶剂。

- 本发明的压克力微凝胶树脂组合物中，以脂肪族烃为主的溶剂占压克力微凝胶树脂组合物总重量的约 25 至 95 重量%，较佳为约 35 至 80 重量%，
- 30

更佳为约 40 至 70 重量%。

本发明的压克力微凝胶树脂组合物为乳液状，干燥后为白色微细粉末。

本发明的压克力微凝胶树脂组合物中，含羟基压克力短侧链的压克力分散剂的含量占压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 3 至 75 重量%，更佳为 5 至 40 重量%。其中，存在具有 C_{8-36} 烷酯基压克力短侧链的重复单元，占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的约 20 至 80 重量%，更佳为 30 至 75 重量%。具有羟基压克力短侧链的重复单元，占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的约 3 至 50 重量%，更佳为 5 至 40 重量%。该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的酸值为约 0.4 至 150 mgKOH / g，
10 更佳为 1.0 至 100 mgKOH / g。具有 C_{1-7} 烷酯基压克力短侧链的重复单元与烯型单体重复单元，总和占该含羟基压克力短侧链的压克力分散剂固体份的约 3 至 70 重量%，更佳为 5 至 40 重量%。其中参与非水分散系(NAD)微凝胶聚合反应的该胺基树脂，其含量为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 0.1 至 30 重量%，更佳为 0.5 至 20 重量%。

15 本发明的压克力微凝胶树脂组合物中，该具有环氧基的压克力单体的用量，为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 0.2 至 15 重量%，更佳为 0.5 至 10 重量%。该具有羟基的压克力单体的用量，为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 2 至 60 重量%，更佳为 5 至 50 重量%。该压克力微凝胶树脂组合物固体份的酸值为约 0.4 至 150 mgKOH / g，更佳为 1.0 至 100 mgKOH
20 / g。该单官能基的压克力单体的用量，为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 2 至 55 重量%，更佳为 5 至 40 重量%。该烯型单体的用量，为该压克力微凝胶树脂组合物固体份的约 0.2 至 40 重量%，更佳为 1.0 至 30 重量%。

本发明的压克力微凝胶树脂组合物中，当包括具有羟基的压克力单体重复单元时，该微凝胶内部交联是由压克力单体重复单元的羟基与胺基树脂的
25 -NHCH₂OR 或-NHCH₂OH 交联反应所形成；当包括具有环氧基与羧基的压克力单体重复单元时，该微凝胶内部交联是由压克力单体重复单元的环氧基与羧基交联反应所形成。

本发明的压克力微凝胶树脂组合物，无论是液态或粉末态，均可单独与
30 包括烷基完全或部分醚化的三聚氰胺-甲醛树脂的胺基树脂均匀混合。该混合

物经烘烤可交联硬化；其固体份混合比为约 0.02 至 100，较佳为 0.05 至 20。

本发明还提供了一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力透明涂料组合物，其中包括：

- (a)含羟基及羧基压克力共聚物，
- 5 (b)可溶解(a)的压克力共聚物的有机溶剂，
- (c)如上述的本发明的压克力微凝胶树脂组合物，及
- (d)可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物。

上述本发明的含压克力微凝胶树脂组合物的压克力透明涂料组合物中，该含羟基及羧基压克力共聚物、该压克力微凝胶树脂组合物、与上述成分(d)的混合物，可经烘烤交联硬化；其中压克力与胺基树脂(若包括封住型异氰酸树脂时，则为胺基树脂与异氰酸树脂的总和)的固体份混合比为约 0.02 至 100，较佳为 0.05 至 20。而其中含羟基及羧基压克力共聚物与压克力微凝胶树脂组合物，可以任何比例混合。

本发明还提供了一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力着色涂料组合物；其中包括：

- (a)含羟基及羧基压克力共聚物，
- (b)可溶解(a)的压克力共聚物的有机溶剂，
- (c)如上述的本发明的压克力微凝胶树脂组合物，
- (d)可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物，
- 20 (e)色浆，及
- (f)涂料添加剂。

上述含压克力微凝胶树脂组合物的压克力着色涂料组合物中，该含羟基及羧基压克力共聚物、该压克力微凝胶树脂组合物、与上述成分(d)的混合物，可经烘烤交联硬化；其中压克力与该胺基树脂(若包括封住型异氰酸树脂时，则为胺基树脂与异氰酸树脂的总合)的固体份混合比为约 0.02 至 100，较佳为 0.05 至 20。而其中该含羟基及羧基压克力共聚物与该压克力微凝胶树脂组合物，可以任何比例混合。

本发明又再提供了一种含压克力微凝胶树脂组合物的压克力银粉漆涂料组合物，其中包括：

- 30 (a)含羟基及羧基压克力共聚物，

- (b)可溶解(a)的压克力共聚物之有机溶剂,
- (c)如上述的本发明的压克力微凝胶树脂组合物,
- (d)可与羟基反应而形成交联的胺基树脂、封住型异氰酸树脂、或其混合物,
- (e)金属粉浆, 及
- 5 (f)涂料添加剂。

上述含压克力微凝胶树脂组合物的压克力银粉漆涂料组合物中, 含羟基及羧基压克力共聚物、压克力微凝胶树脂组合物、与上述成分(d)的混合物, 可经烘烤交联硬化; 其中压克力与该胺基树脂(若包括封住型异氰酸树脂时, 则为胺基树脂与异氰酸树脂的总合)的固体份混合比为约 0.02 至 100, 较佳为
10 0.05 至 100。其中该含羟基及羧基压克力共聚物与该压克力微凝胶树脂组合物, 可以任何比例混合。

本发明的压克力微凝胶树脂组合物的制造方法, 为先利用传统溶液聚合法, 制备出本发明所公开的独特分散剂; 然后通过公知的分散共聚合法, 制备微凝胶。传统溶液聚合法可参照 E. H. Riddle 著“Monomeric Acrylic
15 Esters”(1954) (Reinhold)第 40~48 页范例及说明。分散共聚合法则可参照 K. E. J. Barrett 著“Dispersion Polymerization in Organic Media”(1975) (John Wiley & Sons)第 234~37 页范例及说明。

通过本领域内公知的方法, 可将本发明的压克力微凝胶树脂组合物应用于压克力透明涂料组合物、压克力着色涂料组合物、压克力银粉漆涂料组合物。
20 涂料组合物的配制, 可参照美国专利第 4391858 号“涂覆方法(Coating Process)” (1983)所公开的方法。

本发明所提供的含压克力微凝胶树脂组合物的涂料组合物含有较少的 VOC, 粘度却不增加, 具有优异的物性, 尤其具有所需的流变性质, 可将该类压克力涂料组合物以本领域中公知的方法, 例如: 喷涂、刷涂、辊涂、淋
25 涂等施用于金属、汽车、木器、陶瓷等物品表面。在银粉漆涂料组合物方面的应用中, 更能使组合物中的金属粉浆均匀分布, 达到所欲之效果。例如, 对涂膜福特映像度的测定, 即说明了金属粉浆的分散状态。

具体实施方式

30 为了让本发明的目的、特征、和优点能更明显易懂, 下文通过具体实施方

式作详细说明如下，其中所述及的“份”除另有说明外，均为重量份。

实施例 1 含羟基的完全压克力共聚物分散剂(代号 D-1)的合成

将 288.6 份二甲苯、32.0 份丁醇、120.0 份甲基丙烯酸甲酯、264.0 份甲基丙烯酸十二烷基酯、91.2 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、4.8 份甲基丙烯酸及
5 12.0 份过氧化苯酰的烯型单体混合物，进料于 500 ml 四颈瓶中，在通入氮气及定速搅拌下，反应器于 115℃ 反应 290 分钟，冷却下料，即得淡黄色澄清透明溶液，代号 D-1。该溶液固体份为 57.1 重量%，重量平均分子量=12,000，分子量分布=1.8。

实施例 2 含羟基的完全压克力共聚物分散剂(代号 D-2)的合成

10 将 108.10 份乙酸丁酯、12.3 份丁醇、33.6 份甲基丙烯酸甲酯、108.1 份甲基丙烯酸十八烷基酯(其中含 35 %甲基丙烯酸十六烷基酯)、36.2 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、2.7 份甲基丙烯酸及 4.2 份过氧化苯酰的烯型单体混合物，进料于 500 ml 四颈瓶中，在通入氮气及定速搅拌下，反应器于 100℃ 反应 410 分钟，冷却下料，即得淡黄色澄清透明溶液，代号 D-2。该溶液固体份为 59.4
15 重量%，重量平均分子量=17,600，分子量分布=2.0。

实施例 3 含羟基的完全压克力共聚物分散剂(代号 D-3)的合成

将 108.1 份乙酸丁酯、12.0 份丁醇、33.3 份甲基丙烯酸甲酯、108.1 份甲基丙烯酸十八烷基酯、36.7 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、2.7 份甲基丙烯酸及 4.2 份过氧化苯酰的烯型单体混合物，进料于 500 ml 四颈瓶中，在通入氮气
20 及定速搅拌下，反应器于 100℃ 反应 361 分钟，冷却下料，即得淡黄色澄清透明溶液，代号 D-3。该溶液固体份为 59.9 重量%，重量平均分子量=13,600，分子量分布=2.3。

实施例 4 压克力微凝胶树脂组合物(代号 DG-1)的制备

将 145.2 份 Exxon 公司之 Isopar® C、35.0 份二甲苯、70.0 份 D-1、20.1
25 份苯乙烯、50.0 份甲基丙烯酸甲酯、24.2 份丙烯酸 2-羟乙基酯、4.0 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、2.0 份甲基丙烯酸、及 1.7 份过氧化苯酰的烯型单体混合物，进料于 500 ml 四颈瓶中，在通入氮气及搅拌下，反应器于 100℃ 反应 385 分钟，冷却下料，即得低粘度白色悬浮溶液，为压克力非水分散系微凝胶，代号 DG-1。该溶液固体份为 42.2 重量%。该溶液干燥后，呈白色微细粉末。

30 取 65.0 份 DG-1，与 30.0 份氰胺公司的 Cymel® 1158、3.5 份 Exxon 公

司的 Isopar® E 混合, 得固体份 52.1 重量%的混合物, 为含压克力非水分散系微凝胶的涂料组合物, 代号 DGM-1, 其 Brookfield 粘度(20℃)为 98 cps, 而可供喷涂型工业烤漆配料应用。然而, DG-1 静置 2 周后, 即逐渐形成絮凝沉积, 说明其储存分散性不足。

5 实施例 5 压克力微凝胶树脂组合物(代号 DG-2)的制备

将 120.1 份 Exxon 公司的 Isopar® C、60.2 份 Exxon 公司的 Isopar® E、67.4 份的 D-2、10.0 份氰胺公司的 Cymel® 1158、27.0 份苯乙烯、32.1 份甲基丙烯酸甲酯、35.7 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、4.1 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、2.0 份甲基丙烯酸、及 1.7 份过氧化苯酰的烯型单体混合物, 进料于 500
10 ml 四颈瓶中, 在通入氮气及搅拌下, 反应器于 95℃反应 395 分钟, 冷却下料, 即得低粘度白色悬浊溶液, 为压克力非水分散系微凝胶, 代号 DG-2。该溶液固体份为 42.7 重量%, Brookfield 粘度(25℃, 60 rpm)为 20.3 cps。DG-2 静置 110 天后, 容器中仅有少量可分散絮凝沉积, 说明其储存分散性优。溶剂干燥后, 呈白色微细粉末。

15 取 72.0 份 DG-2, 与 25.5 份 Cymel® 1158 混合, 得固体份 52.2 重量%的混合物, 为含压克力非水分散系微凝胶的涂料组合物, 代号 DGM-2, 其 Brookfield 粘度(25℃, 60 rpm)为 210 cps, 细度<0.5 μm, 而可供喷涂型工业烤漆配料应用。

实施例 6 压克力微凝胶树脂组合物(代号 DG-3)的制备

20 将 120.1 份 Exxon 公司的 Isopar® C、60.1 份 Exxon 公司的 Isopar® E、67.3 份的 D-3、10.0 份氰胺公司的 Cymel® 1158、27.7 份苯乙烯、32.0 份甲基丙烯酸甲酯、35.0 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、4.0 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、2.0 份甲基丙烯酸、及 1.7 份过氧化苯酰的烯型单体混合物, 进料于 500 ml 四颈瓶中, 在通入氮气及搅拌下, 反应器于 95℃反应 335 分钟, 冷却下
25 料, 即得低粘度白色悬浊溶液, 为压克力非水分散系微凝胶, 代号 DG-3。该溶液固体份为 41.5 重量%, Brookfield 粘度(25℃, 60 rpm)为 21.5 cps。DG-3 静置 100 天后, 容器中仅有少量可分散絮凝沉积, 说明其储存分散性优。溶剂干燥后, 呈白色微细粉末。

30 取 70.0 份 DG-3, 与 28.0 份 Cymel® 1158 混合, 得固体份 52.2 重量%的混合物, 为含压克力非水分散系微凝胶的涂料组合物, 代号 DGM-3, 其

Brookfield 粘度(25℃, 60 rpm)为 1020 cps, 细度 $<0.5\ \mu\text{m}$, 而可供喷涂型工业烤漆配料应用。

实施例 7 高固体份汽车银粉漆的制造

取 14.65 份含羟基高固体份压克力树脂 (固体份 74.0 重量%)、6.14 份增稠型含羟基压克力树脂(固体份 60.0 重量%)、34.31 份 DG-2 (来自实施例 5)、3.93 份烤漆湿润剂 MA、14.36 份三聚氰胺树脂 MB-29667、6.69 份交联硬化剂 I346-30、15.12 份银浆与 4.79 份烤漆溶剂 R-104-03 等混合, 可配制成分散性良好的银粉漆, 为含压克力微凝胶的涂料组合物。其喷涂粘度(No. 4 福特杯, 25℃)为 15.8 秒, 固体份 27.3 重量%。烤漆膜 20°光泽度为 92, 60°光泽度为 101; 福特映像度为 1, 色差 ΔE (Minolta 10° / 光源 D65)为 1.8 至 2.2。

实施例 8 高固体份汽车银粉漆的制造

取 15.50 份含羟基高固体份压克力树脂(固体份 74.0 重量%)、6.50 份增稠型含羟基压克力树脂(固体份 60.0 重量%)、30.50 份的 DG-3(来自实施例 6)、4.15 份烤漆湿润剂 MA、15.20 份三聚氰胺树脂 MB-29667、7.08 份交联硬化剂 I346-30、16.00 份银浆与 5.07 份烤漆溶剂 R-104-03 等混合, 可配制成分散性良好的银粉漆, 为含压克力微凝胶的涂料组合物。其喷涂粘度(No. 4 福特杯, 20.5℃)为 14.2 秒, 固体份 29.5 重量%。烤漆膜表面良好, 20°光泽度为 93, 60°光泽度为 102; 福特映像度为 6, 色差 ΔE (Minolta 10° / 光源 D65)为 0.4 至 1.2。

由上述实施例可知, 以部分或全部丁烷醚化的三聚氰胺-甲醛树脂(例如 Cymel® 1158), 结合含其它反应性官能基的不饱和单体(例如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯等), 可合成分散性及储存稳定性良好的微凝胶非水分散系统, 且与三聚氰胺-甲醛树脂硬化剂相溶性更佳; 使用 Cymel® 1158 代替完全甲烷醚化的三聚氰胺-甲醛树脂(例如 Cymel® 303)时, 则无须使用高沸点(高于 140℃)溶剂, 且无须于微凝胶非水分散系统合成过程后期提高反应温度以完成 Cymel® 303 的交联反应, 故可显著简化制造方法; 及使用 Cymel® 1158 与含羟侧基压克力树脂分散剂的稍后交联作用, 可避免 NAD 过早凝集, 提高 NAD 的分散稳定性, 且有助于与三聚氰胺-甲醛树脂硬化剂的兼容性, 而具高度的实用性。

以上本发明公开了较佳实施例, 然而并非用以限定本发明。在不脱离本

发明的精神和范围内，所作的更动与润饰，均在本发明的保护范围内。因此本发明的保护范围应以权利要求书所界定的范围为准。