

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9124191 ※IPC分類：D01F6/60※申請日期：91.10.21

壹、發明名稱

(中文)製造塗覆組合物之方法及由該方法製得之塗覆組合物(英文)METHOD OF PRODUCING COATING COMPOSITIONS AND
COATING COMPOSITIONS MADE THEREFROM貳、發明人(共3人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文)蕊妮 珍妮 凱莉(英文)RENEE JEANNE KELLY住居所地址：(中文)美國賓州密迪亞市迷霧路 218 號(英文)218 MYSTIC LANE, MEDIA, PENNSYLVANIA
19063, U.S.A.國籍：(中文)美國 (英文)U.S.A.參、申請人(共1人)申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文)美商杜邦股份有限公司(英文)E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY住居所或營業所地址：(中文)美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號(英文)1007 MARKET STREET, WILMINGTON,
DELAWARE 19898, U.S.A.國籍：(中文)美國 (英文)U.S.A.代表人：(中文)羅傑 鮑曼(英文)ROGER A. BOWMAN

發明人 2

姓名：(中文) 阿諾 法蘭西斯

(英文) ARNOLD FRANCES

住居所地址：(中文) 美國維吉尼亞州葛蘭亞倫市利布魯克路 5908 號

(英文) 5908 LEABROOK WAY, GLEN ALLEN, VIRGINIA
23059, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 肯尼斯 夏爾頓 柯許伯恩

(英文) KENNETH SHELDON KIRSHENBAUM

住居所地址：(中文) 美國密西根州西布魯明原市溫戴爾路 4160 號

(英文) 4160 WENDELL ROAD, WEST BLOOMFIELD,
MICHIGAN, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 11 月 16 日；60/332,800

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 11 月 16 日；60/332,800

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係有關於一種製造微紙漿分散體之方法，及有關於包括根據本發明之方法所製得微紙漿分散體之塗覆組合物。

先前技術

與塗覆組合物--如用於汽車再塗飾或OEM(初始設備製造)應用之組合物--有關的問題之一，係有關於常由砂礫或石子所引起的汽車塗料之剝落(chipping)。已知有若干方法可增加汽車OEM及再塗飾塗料之抗剝落性。JP4053878所揭示的一種方法係有關於將有機纖維包含於塗覆組合物中，以改進汽車本體之地板曝露於道路表面之抗剝落性。然而，此種塗覆組合物很難使用習知噴霧技術應用，且會產生凹凸不平或具有粗糙表面之塗層。因此，仍然需要一種很容易使用習知噴霧技術應用，且會產生具有改進抗剝落性而同時仍具有可接受表面外觀性質如DOI(影像清晰度)之塗覆組合物。

發明內容

本發明係有關於一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成的塗層在固化時具有改進之抗剝落性，該方法包含：

使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸；

將該介質與該有機纖維攪拌以將該有機纖維轉變成分散於該介質中之該微紙漿；

將該固體組份自該介質分離以形成漿料；及

將該漿料或其整數份加至塗覆組合物中。

本發明進一步係有關於一種包含微紙漿之塗覆組合物，該微紙漿包含具有體積平均長度自0.01微米至100微米及平均表面積自25至500平方米/克之纖維狀有機材料。

圖式簡單說明

圖1係顯示絮凝物之物理結構之顯微照像圖。

圖2係顯示紙漿之物理結構之顯微照像圖。

圖3係顯示本發明方法所製得典型微紙漿之物理結構之顯微照像圖。

圖4係顯示在高倍放大下微紙漿之物理結構之顯微照像圖。

圖5係本發明漿料3之複雜黏度對時間的曲線圖。

圖6係本發明漿料3之黏度對剪切速率的曲線圖。

圖7係漿料1、4及在漿料4中之摻混物在再攪拌前之複雜黏度對時間的比較曲線圖。

圖8係漿料1、4及在漿料4中之摻混物在再攪拌前之黏度對剪切速率的比較曲線圖。

圖9係實例7(對照)及實例8塗料之複雜黏度對時間的比較曲線圖。

圖10係本發明漿料15在25°C及35°C下之複雜黏度對頻率的曲線圖。

實施方式

本發明之方法係利用本技藝已知之有機纖維。有機纖

維可為長纖維；直接製造或自長纖維切成之短纖維；紙漿或纖維體之形式。

絮凝物包含由長纖維纖維切成短段而無明顯原纖維化製成之一般短纖維；且短纖維之長度可為幾乎任何長度，但一般在補強纖維時自約1 mm至12 mm不等，而在紡成紗之短纖維時高達若干厘米。適用於本發明之短纖維係美國專利第5,474,842號(併於此以供參考)所揭示之補強纖維。圖1之顯微照像圖顯示典型絮凝物--如1.5 mm Kevlar® 6F561絮凝物[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應]--之物理結構。

紙漿可由纖維精煉以使纖維材料之短碎片原纖維化而製得。紙漿也可由聚合物材料之聚合溶液澆鑄及一旦固化即將溶液研磨及精煉而製得。此種方法已揭示於美國專利第5,028,372號。紙漿顆粒與短纖維之不同在於具有由每一紙漿顆粒本體延伸出之眾多原纖維或觸絲(tentacles)。這些原纖維或觸絲提供用於補強複合材料之細小似髮之錨碇並使紙漿具有極高之表面積。圖2之顯微照像圖顯示典型紙漿--如Kevlar® 1F361[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應]--之物理結構。

纖維體係實質上似薄片之結構，其可根据美國專利第5,209,877、5,026,456、3,018,091及2,999,788號(全部併於此以供參考)所揭示之方法製成。該方法包括將有機聚合物之溶液加至一液體(其非為聚合物之溶劑且可與溶液之溶劑溶混)中，並一邊劇烈攪拌，以使纖維體凝結；將凝

結之纖維體濕碾磨並自液體分離；將分離之纖維體以適當方式乾燥，以產生具有高表面積之纖維體團塊；及將團塊打散以產生微粒纖維體產物。杜邦加拿大公司 (Mississauga, Ontario, Canada) 出版標示為 H-67192 10/98 之產品資訊小冊顯示稱為 F20W 杜邦纖維體之典型纖維體之似膜物理結構。

適用於本發明之有機纖維可由以下製成：脂族聚醯胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烴、聚氯乙烯、聚氯亞乙烯、聚胺基甲酸酯、聚氟碳化物、酚系、聚苯並咪唑、聚伸苯基三唑、聚伸苯基硫、聚噁二唑、聚醯亞胺、芳族聚醯胺或彼等之混合物。更佳聚合物為由以下製成：芳族聚醯胺、聚苯並噁二唑、聚苯並咪唑或彼等之混合物。還有更佳有機纖維為芳族聚醯胺[聚(對苯二醯對苯二胺)、聚(異苯二醯間苯二胺)或彼等之混合物)]。

更特定言之，以美國專利第 3,869,430、3,869,429、3,767,756 及 2,999,788 號(其全部併於此以供參考)所揭示之芳族聚醯胺有機纖維為較佳。此等芳族聚醯胺有機纖維及各種形式之這些纖維皆可自杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 購得，商標為 Kevlar[®] 纖維，如 Kevlar[®] 芳族聚醯胺紙漿、1F543，1.5 mm Kevlar[®] 芳族聚醯胺絮凝物 6F561，杜邦 Nomex[®] 芳族聚醯胺纖維體 F25W。其他適當商用聚合物纖維包括：

Zylon[®] PBO-AS[聚(p-伸苯基-2,6-苯並雙噁唑)纖維、Zylon[®] PBO-HM(聚(p-伸苯基-2,6-苯並雙噁唑))]纖維、

Dyneema® SK60及SK71超高強度聚乙烯纖維，全部由日本Toyobo公司供用。Celanese Vectran® HS紙漿，EFT 1063-178，由工程纖維技術公司(Shelton, Connecticut)供應。CFF原纖化丙烯酸纖維，由Sterling纖維公司(Pace, Florida)供應。Tiara芳族聚醯胺KY-400S紙漿，由日本Daicel化學工業公司(1 Teppo-cho, Sakai City)供應。

適用於本發明之有機纖維也包括天然纖維如纖維素、棉及木纖維。

申請人等已出乎意外地發現，上述有機纖維可轉變成具以下體積平均長度之微紙漿：0.01微米至100微米，較佳1微米至50微米，而更佳0.1微米至10微米。更佳範圍尤其適用於有光澤的塗覆組合物。如此處所用，體積平均長度之意義為：

$$\frac{\sum (\text{一定長度纖維之數量}) \times (\text{每支纖維之長度})^4}{\sum (\text{一定長度纖維之數量}) \times (\text{每支纖維之長度})^3}$$

一般而言，包括纖維狀有機材料之微紙漿，其平均表面積為25至500平方米/克，較佳25至200平方米/克，而更佳30至80平方米/克。申請人等也已出乎意外地發現，將微紙漿包括於塗覆組合物中會產生具有改進抗剝落性之塗層，且對塗層外觀不會有明顯不良影響。而且，此種塗覆組合物也很容易使用習知施塗技術，如噴塗，刷塗或輥塗施塗。

圖3及圖4之顯微照像圖顯示利用本發明方法自杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應之Kevlar® 1F543紙漿製得

之代表性微紙漿之物理結構。應了解的是，微紙漿之物理結構在微紙漿賦予各種用途之性質上扮演重要角色，此將在以下說明。這些性質無法藉由利用本技藝所知之有機纖維獲得。

本發明用於製造微紙漿之方法包括使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸。

適用於本發明之液體組份可包括水性液體、一或多種液體聚合物、一或多種溶劑及其組合。液體組份係視攪拌中有機纖維之類型、所要最終產物及/或最終用途而定加以選擇。水性液體包括水；或含有一或多種可溶混溶劑如醇之水。適當溶劑包括芳族烴，如石腦油或二甲苯；酮類，如甲基戊基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮或丙酮；酯類，如醋酸丁酯或醋酸己酯；乙二醇醚酯類，如丙二醇單甲基醚醋酸酯；或其組合。一些適當的液體聚合物包括聚酯及丙烯酸聚合物。

適用於本發明之固體組份可具有各種形狀，如橢圓形、對角形、不規則形顆粒或其組合。橢圓形為較佳。固體組份之最大平均大小可自10微米至127,000微米，且視用於製造本發明之微紙漿之攪拌裝置之類型而定。例如，當使用磨碎機時，大小一般係自約0.6 mm直徑至25.4 mm不等。當使用介質磨機時，大小一般係自約0.1 mm至2.0 mm，較佳自0.2至2.0 mm不等。當使用球磨機時，大小一般係自約3.2 mm (1/8吋)至76.2 mm (3.0吋)，較佳自約3.2 mm (1/8吋)至9.5 mm (3/8吋)不等。

固體組份可自以下製成：塑性樹脂、玻璃、氧化鋁、氧化鋯、矽酸鋯、鈾穩定氧化鋯、熔融氧化鋯氧化矽、鋼、不銹鋼、砂、碳化鎢、氮化矽、碳化矽、瑪瑙、富鋁紅柱石、燧石、玻化氧化矽、硝酸甲硼烷、陶磁、鉻鋼、碳鋼、鑄不銹鋼、或其組合。一些適合作為固體組份之塑性樹脂包括聚苯乙烯、聚碳酸酯及聚醯胺。一些適合作為固體組份之玻璃包括無鉛鈉鈣、硼矽酸及黑玻璃。矽酸鋯可為熔融或燒結。

適用於本發明方法之固體組份較佳為由碳鋼、不銹鋼、碳化鎢或陶磁所製成之球。若有需要，具相同大小或不同大小之這些球之適當混合物也適用於本發明。球之直徑一般自約0.1微米至76.2微米，較佳自約0.4微米至9.5微米，更佳自約0.7微米至3.18微米。更特佳者為直徑3.18微米之鋼球及直徑自0.7至1.7微米之陶磁球。

固體組份可自各種來源輕易獲得，其中一些包括 Glenn Mills公司 (Clifton, New Jersey)；Fox工業公司 (Fairfield, New Jersey)及 Union Process公司 (Akron, Ohio)。

接觸步驟較佳包括將有機纖維與介質之液體組份混合以形成預混合物。若有需要，預混合物可在習用混合機如空氣混合機中進一步混合以進一步將有機纖維與液體介質混合。然後將預混合物加至固體組份中；此固體組份較佳在攪拌裝置如磨碎機或碾磨機中保持攪拌狀態。若有需要，可將液體組份與固體組份在接觸有機纖維前先混合，或同時將固體組份、液體組份及有機纖維運送至攪拌裝置

。應了解的是，接觸步驟也可包括將有機纖維加至固體組份，繼之再將介質加至攪拌裝置中。一般而言，係將固體組份如鋼球倒進磨碎機室中，然後利用磨碎機之攪拌臂攪拌，再將預混合物加至磨碎機室中。

有機纖維較佳係在上述接觸步驟前先行乾燥。有機纖維乾燥之時間及溫度端視有機纖維之物理及化學組成而定。

攪拌步驟係一種縮小及纖維改造過程，其中有機纖維與固體組份--如藉例如磨碎機之一或多個攪拌臂維持於攪拌狀態之鋼球--係重複地接觸以搗碎纖維。不像會減短纖維長度(亦即表面積及原纖化都增加一些)之習知研磨或剝碎過程，磨碎過程中之大小縮減係由有機纖維縱長方向分離成為實質上較小直徑纖維及長度減短二者所造成。纖維長度可達到一、二或更大倍數之減短。攪拌步驟繼續進行充足時間以將有機纖維轉變成為微紙漿。本發明攪拌步驟期間所製得的微紙漿係一種明顯分開的纖維狀有機材料，其包括二或多種成網狀、樹枝狀、分枝狀、葦狀或原纖維結構之交織組合。

接觸步驟可在各種攪拌裝置中完成，如可批式或連續式操作之磨碎機或碾磨機。批式磨碎機已為本技藝所知。例如，Union Process公司(Akron, Ohio)供應之磨碎機型01、1-S、10-S、15-S、30-S、100-S及200-S即很適合本發明之方法。另一供應商為Glen Mills公司(Clifton, New Jersey)。介質磨機係由Premier Mills公司(Reading,

Pennsylvania)供應。一些適當的型式包括 Supermill HM及 EHP型。而且，也許宜例如使含有機纖維之介質重複通過介質磨機以使有機纖維漸次轉變成微紙漿。

較佳將固體組份倒入攪拌室中，然後例如利用攪拌臂攪拌，然後將有機纖維與液體組份之預混合物倒入室中。為加速轉變速率，在攪拌步驟時使固體組份通過一般連接在室底部及頂部以供垂直介質磨機使用之外通道循環。固體組份攪拌之速率端視轉變中有機纖維之物理及化學組成、固體組份之大小及類型、轉變時間以及所要微紙漿之大小而定。固體組份在磨碎機中之攪拌一般係藉磨碎機中提供之攪拌臂之尖端速度及攪拌臂之數量控制。一般而言，有4至12個臂，較佳6個臂，而攪拌臂之尖端速度一般係自約150 fpm至約1200 fpm，較佳自約200 fpm至約1000 fpm而更佳約300 fpm至約500 fpm。一般而言，圍繞磨碎機之冷卻夾套可將裝有有機纖維及介質之磨碎機室冷卻。就介質磨機而言，攪拌臂之尖端速度一般係自約1500 fpm至約3500 fpm，較佳自約2000 fpm至約3000 fpm。

固體組份之裝載量係意指毛體積而非攪拌室之實際體積。因此，100%裝載量係意指室體積之約60%，因為固體組份有相當的空氣袋存在。介質磨機或磨碎機之裝載量，以滿載量為準，係自40%至90%，較佳自75%至90%，。球磨機之裝載量，以滿載量為準，係自30%至60%。

在有機纖維轉變成微紙漿之後，可通過習知方法分離固體組份以形成微紙漿在液體組份中之漿料。一些習用分

離方法包括篩網，其具有小到可讓含有微紙漿之液體組份通過而將固體組份留在篩網上之孔眼。其後，含有分散微紙漿之漿料即可直接使用。在玻璃上流塗(draw down)之254微米(10密爾)之較佳微紙漿之漿料，在目視觀察時，含有可忽視之砂子或氣子。

若有需要，可將微紙漿自液體組份瀘除，然後乾燥，或可將液體組份蒸發以產生乾燥型之微紙漿。

本發明之方法也包括將有機纖維分段轉變，其法係在後續各段利用不同及/或相同組份與不同及/或相同有機纖維。此外，本發明包括將有機纖維分段漸次轉變以產生微紙漿。因此，可將額外量之有機纖維加至含有微紙漿之液體組份中以增加分散於液體組份中之微紙漿之固形物含量。

申請人等出乎意外地發現，將本發明方法製造的微紙漿包含於塗覆組合物，如OEM汽車或汽車再塗飾應用之組合物中，其所產生之塗層之抗剝落性即可改進而不會實質上不利地影響塗層之外觀。一般而言，視最終用途而定，塗覆組合物可包括達50重量份，一般0.01至25重量份，較佳0.02至15重量份，更佳0.05至5重量份之微紙漿，以組合物總重為準。

有色塗層之抗剝落性會受塗覆組合物中存在的惰性材料，如色料粒子之量所影響。為了達到可接受之抗剝落性程度，塗覆組合物中存在的惰性材料之量應低於臨界色料體積濃度(CPVC critical pigment volume concentration)

。此一濃度之定義為成膜黏結劑組份剛好包圍每一色料粒子而粒子不相互碰觸之惰性材料之量。設若成膜黏結劑組份之量不足，色料粒子即會相互碰觸，產生易碎或非黏結塗層，亦即惰性材料之濃度大於臨界色料體積濃度。請注意，臨界色料體積濃度將隨色料及黏結劑不同而異。任何特定有色塗覆組合物之特定臨界色料體積濃度都可由實驗獲得。

特定有色塗覆組合物之CPVC也視有色覆組合物所產生塗層所護得的遮蓋力或不透明度而定。此種有色組合物一般都用於汽車應用或裝飾商業應用之單或雙層迷人塗層。因此，含有遮蓋特徵較高之色料如白色料之有色塗覆組合物，當與遮蓋特徵較低之色料如紅色料相比時，僅需要較低之PVC即可達到相同程度之遮蓋力。有色塗覆組合物之CPVC係藉在一半表面塗白色及另一半塗黑色之試驗板上製造一系列具增加PVC之有色塗層來決定。可同等遮蓋試驗板之黑色及白色表面之PVC含量即為該有色塗覆組合物之臨界色料體積濃度(CPVC)。

因此，提供可接受抗剝落性之PVC與有色塗覆組合物之CPVC之比，稱臨界比(PVC/CPVC)，係視所用色料類型而定。該比較佳自0.01至0.99不等。具有較高遮蓋特徵之色料之臨界比較具較低遮蓋特徵之色料為低。具較低遮蓋特徵之有色組合物如紅色之抗剝落性，將比含有較高遮蓋特徵之色料之有色塗料組合物之抗剝落性為低，因為必須使用較高PVC量始可達到可接受程度之遮蓋。本申請人等已

出乎意外地發現，將本發明之方法所製得之微紙漿包含於具較低遮蓋特徵如紅色料之有色塗覆組合物中，抗剝落性即可改進而實質上不影響塗層外觀。

本申請人等還獲得另一出乎意外的發現。塗覆組合物中有微紙漿之存在即可降低在特別是含有金屬鱗片如鋁鱗片之金屬化塗覆組合物中包含較高量抗斑點劑(anti-mottling agent)如蠟之必要。因此，降低或甚至取消有色塗覆組合物中所用蠟之量，調配者將有在塗覆組合物中添加其他組份之更多調配彈性。

本申請人等還獲得另一出乎意外的發現。塗覆組合物中有微紙漿之存在可改進其假塑性行為。組合物受到剪切，亦即塗覆組合物自噴嘴冒出或用刷子或輥輪施塗時所產生之剪切時，黏度會下降。此種組合物很容易噴塗，但仍然會提供黏稠塗料一般所見的後施塗性質。因此，塗覆組合物具有可防止沉降同時防止潤濕狀態之塗料層凹陷之高罐內黏度(in-can viscosity)。本發明塗覆組合物所得之塗層具有改良之抗剝落性、抗凹陷性質、抗斑點性、鱗片控制或其組合。

而且，含有微紙漿之有色塗覆組合物之塗料層可輕易地在較高溫度下烘烤而不影響鱗片定向，或加大凹陷、橘皮或魚眼。尤其是在塗覆組合物用於汽車再塗飾應用時，其可提供磨砂性質，亦即，使用者能在噴塗後立即將塗層磨砂。

一般而言，係將先前所述漿料或其整數份加至塗覆組

合物中以改進上述塗層性質。本發明也涵蓋施塗一層本發明之漿料以產生具有改良抗剝落性之塗層。本發明之微紙漿可用於各種用途如用於汽車 OEM 及再塗飾之透明塗覆組合物中。

一般而言，塗覆組合物包括黏結劑組份，其中分散著微紙漿。一些適當的黏結劑組份為丙烯酸聚合物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚乙烯丁醛、聚氯乙烯、聚烯烴、環氧樹脂、矽酮、乙烯基酯、酚系樹脂、醇酸樹脂或彼等之組合。

本發明塗覆組合物之黏結劑組份可含有約 0.1 至 50 重量 % 之丙烯酸聚合物，其為甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯單體之聚合作用產物且具重量平均分子量為約 1,000 至 20,000。苯乙烯及其他 α, β 乙烯系不飽和單體也可與以上單體在丙烯酸聚合物中使用。分子量係藉凝膠透過色譜法利用聚甲基丙烯酸甲酯作為標準測定。

典型丙烯酸聚合物係由以下一或多個族群之單體製備，例如：丙烯酸酯單體包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯及(甲基)丙烯酸羥基丙酯；丙烯醯胺或取代丙烯醯胺；苯乙烯或烷基取代苯乙烯；丁二烯；乙烯；醋酸乙烯酯；"Versatic"酸之乙烯酯(具 C₉

、 C_{10} 及 C_{11} 鏈長度之第三單羧酸，乙烯酯又稱"Vinyl versataten")或其他乙烯酯；乙烯單體如氯乙烯、氯亞乙烯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯酮；胺基單體如N,N'-二甲基胺基(甲基)丙烯酸酯；氯丁二烯及丙烯腈或甲基丙烯腈。丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸、衣康酸一甲酯、富馬酸一甲酯、富馬酸一丁酯、馬來酸酐、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、乙烯基磺酸鈉及甲基丙烯酸磷乙酯。

丙烯酸聚合物較佳係由約5至30重量%苯乙烯、10至40重量%甲基丙烯酸丁酯、10至40重量%丙烯酸丁酯、15至50重量%丙烯酸羥乙酯或丙烯酸羥丙酯(全部重量百分比皆以單體固形物之總重為準)之單體混合物聚合而得。丙烯酸聚合物較佳具有重量平均分子量約3,000至15,000。丙烯酸系聚合物可由溶液聚合作用製備，其法係將單體混合物、習用溶劑、聚合作用引發劑如2,2-偶氮雙(異丁腈)或過氧醋酸酯加熱至約70°至175°C約1至12小時。

本發明塗覆組合物之黏結劑組份可含有約0.01至40重量%之聚酯聚合物，其為脂族或芳族二羧酸、具至少三個反應性羥基之多元醇、二元醇、芳族或脂族環酸酐或環醇之酯化產物。一種較佳聚酯為己二酸、三羥甲基丙烷、己二醇、六氫苯二酸酐及環己烷二羥甲基之酯化產物。

適用於本發明之塗覆組合物可含有可交聯黏結劑組份及交聯組份，彼等係放在分開容器內儲存並在使用前混合以形成罐混合物(所謂二包式塗覆組合物)，然後在基材上

施塗成為層。在硬化時，交聯組份上之官能基會與可交聯黏結劑組份上之官能基反應而在基材上形成塗層。或者，可將交聯組份封端，此可容許二種組份儲存於同一容器內。在施塗於基材表面上後，即讓該層曝露於較高烘烤溫度下，以解開交聯組份上之官能基，其然後與可交聯黏結劑組份上之官能基反應而形成塗層。

一些適當之交聯組份包括具平均2至10個，較佳2.5至6個，更佳3至4個異氰酸酯官能基之聚異氰酸酯。塗覆組合物可包括在0.01%至70%範圍內、較佳在10%至50%範圍內，更佳在20%至40%範圍內之聚異氰酸酯，百分比皆為以組合物固形物總重為準之重量百分比。

適當脂族聚異氰酸酯之實例包括脂族或環脂族二-、三-或四異氰酸酯，其可為或可不為乙烯系不飽和，如二異氰酸1,2-伸丙酯、二異氰酸三亞甲酯、二異氰酸四亞甲酯、二異氰酸2,3-伸丁酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸八亞甲酯、二異氰酸2,2,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸2,4,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸十二亞甲酯、二異氰酸呋喃基-二丙酯醚、二異氰酸1,3-環戊烷、二異氰酸1,2-環己烷、二異氰酸1,4-環己烷、二異氰酸異佛爾酮酯、4-甲基-1,3-二異氰酸環己烷、反式-亞乙烯基二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基-二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯及二異氰酸間-四甲基伸二甲苯酯。聚異氰酸酯可包括具聚異氰尿酸酯結構單元者，如二異氰酸六亞甲酯之異氰尿酸酯及二異氰酸異佛爾酮酯之異氰尿酸酯，2

分子二異氰酸酯之加成物，如二異氰酸六亞甲酯，二異氰酸六亞甲酯之尿丁二酮(uretidiones)，二異氰酸異佛爾酮酯之尿丁二酮或二異氰酸異佛爾酮酯；及二元醇，如乙二醇，3分子二異氰酸六亞甲酯與1分子水之加成物{可自Bayer公司(Pittsburgh, Pennsylvania)}購得，商標名為Desmodur® N)。聚異氰酸酯也可包括用於不需要高度UV穩定度之塗料之適當芳族聚異氰酸酯。一些此種適當芳族聚異氰酸酯可包括二異氰酸甲苯酯及二異氰酸二苯基甲烷。若有需要，聚異氰酸酯之異氰酸酯官能基可用單體醇封端以防止單包式組合物提早交聯。一些適當單體醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丙醇、異丁醇、己醇、2-乙基己醇及環己醇。

含聚異氰酸酯之塗覆組合物較佳包括一或多種觸媒以增強組份在硬化時之交聯。適當觸媒包括一或多種有機錫觸媒，如二月桂酸二丁基錫、二醋酸二丁基錫、辛酸亞錫及氧化二丁基錫。二月桂酸二丁基錫為較佳。有機錫觸媒之加入量一般為自0.001%至0.5%，較佳自0.05%至0.2%，更佳自0.01%至0.1%，百分比係以組合物固形物總重量為準之重量百分比。

一些適當之交聯組合物也包括單體或聚合三聚氰醯胺-甲醛樹脂(三聚氰醯胺)或其組合。塗覆組合物可包括在0.1%至40%範圍內，較佳在15%至35%範圍內，最佳在在20%至30%範圍內之三聚氰醯胺，百分比係以組合物固形物總重量為準之重量百分比。單體三聚氰醯胺包括低分子

量三聚氰醯胺，其含有平均3或多個以C₁至C₅單元醇如甲醇、n-丁醇或異丁醇/三吡核醚化之羥甲基，且具有平均縮合度約2且較佳在約1.1至約1.8之範圍內，及具有單核物種之比例不低於50重量%。相對地，聚合三聚氰醯胺之平均縮合度為大於1.9。一些此種適當單體三聚氰醯胺包括烷基化三聚氰醯胺如甲基化、丁基化、異丁基化三聚氰醯胺及其混合物。許多這些單體三聚氰醯胺市面上都有供應。例如Cytec工業公司(West Patterson, New Jersey)可供應Cymel[®] 301(聚合度為1.5，95%甲基及5%羥甲基)、Cymel[®] 350(聚合度為1.6，84%甲基及16%羥甲基)、303、325、327及370，這些全部是單體三聚氰醯胺。適當聚合三聚氰醯胺包括高胺基(部份烷基化，-N，-H)三聚氰醯胺，稱為Resimene[®] BMP5503(分子量690，多分散性為1.98，56%丁基，44%胺基)，其係由Solutia公司(St. Louis, Missouri)供應，或由Cytec工業公司(West Patterson, New Jersey)供應之Cymel[®] 1158。Cytec工業公司亦供應Cymel[®] 1130 @ 80%固形物(聚合度為2.5)、Cymel[®] 1133 (48%甲基，4%羥甲基及48%丁基)，二者皆為聚合三聚氰醯胺。

一些適當的交聯組份包括尿甲醛聚合物，如甲基化尿甲醛 Resimene[®] 980及丁基化尿甲醛 U-6329，彼等均由Solutia公司(St. Louis, Missouri)供應。

含三聚氰醯胺之塗覆組合物較佳包括一或多種可增強組份在硬化時交聯之觸媒。一般而言，塗覆組合物包括在0.1%至5%範圍內，較佳在0.1%至2%範圍內，更佳在0.5%

至2%範圍內，最佳在0.5%至1.2%範圍內之觸媒，百分比係以組合物固形物總重量為準之重量百分比。一些適當觸媒包括習知酸性觸媒，如芳族磺酸，例如十二烷基苯磺酸、對甲苯磺酸及二壬基萘磺酸，全部不是未封端便是以胺，如二甲基嘔唑啉及2-胺基-甲基-1-丙醇、n,n-二甲基乙醇胺或其組合封端。其他可使用之酸性觸媒為強酸如磷酸，更特別是苯基酸式磷酸鹽，其可未封端或以胺封端。

一些適合上述異氰酸酯、三聚氰醯胺、尿甲醛交聯組份之可交聯黏結劑組份包括含以下官能基之聚合物及低聚物：羥基官能基；或在水解時可形成羥基之基，如碳酸酯及正酯、胺官能基；或在水解時可形成胺官能基之基，如酮亞胺、醛亞胺或嘔唑啉及這些官能基之任何組合。

一些適當可交聯組份包括附有至少一個反應性矽烷基之矽烷聚合物及低聚物。塗覆組合物可包括在0.1%至45%範圍內，較佳在10%至40%範圍內，最佳在15%至35%範圍內之矽烷聚合物，百分比係以組合物固形物總重量為準之重量百分比。適用於本發明之矽烷聚合物具有重量平均分子量在約500至30,000之範圍內，較佳在約750至25,000之範圍內，更佳在約1,000至7,500之範圍內。此處所揭示之全部分子量皆係藉凝膠透過色譜法利用聚苯乙烯標準測定。適合此處之矽烷聚合物係約30至95，較佳40至60重量%之含乙烯系不飽和非矽烷單體與約5至70%，較佳40至60重量%之含乙烯系不飽和矽烷單體之聚合產物，以矽烷聚合物之重量為準。適當含乙烯系不飽和非矽烷之單體為：

丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯及其混合物，其中烷基具1至12個碳原子，較佳3至8個碳原子。

除丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯外，其他可聚合含非矽烷單體--高達聚合物之約50重量%，可用於矽烷聚合物中以便護得所要性質如硬度、外觀及抗損壞性。此等其他單體之代表性實例有苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯醯胺、丙烯腈及甲基丙烯腈。苯乙烯在矽烷聚合物中之用量可在0.1至50，較佳5至30重量%之範圍內。用於矽烷聚合作用之含矽烷單體之典型實例為丙烯酸酯基烷氧基矽烷如 γ -丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷，及甲基丙烯酸酯基烷氧基矽烷如 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷及 γ -甲基丙烯氧基丙基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷。其他適當烷氧基矽烷單體為乙烯基烷氧基矽烷，如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷。還有其他適當含矽烷單體為丙烯氧基矽烷，包括丙烯酸酯氧基矽烷、甲基丙烯酸酯氧基矽烷及乙烯基乙醯氧基矽烷，如乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、丙烯酸酯基丙基三乙醯氧基矽烷及甲基丙烯酸酯基丙基三乙醯氧基矽烷。應了解的是，以上含矽烷單體之組合也適合。

適用於塗覆組合物之矽烷聚合物之一較佳實例係由約15至25重量%苯乙烯，約30至60重量%甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷及約25至50重量%甲基丙烯酸三甲基環己酯聚合而得。另一較佳矽烷聚合物含有約30重量%苯乙烯，約50重量%甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷及約20重量

%非官能性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸異丁酯及其任何混合物。

矽烷官能單體也可用於形成矽烷聚合物。這些單體係具反應性基如環氧化物或異氰酸酯之含矽烷化合物與具有反應性基，通常為羥基、酸或環氧基(其可與矽烷單體共反應)之含乙烯系不飽和非矽烷單體之反應產物。

可用於本發明塗覆組合物之適當矽烷低聚物，如1-三甲氧基甲矽烷基-4-三甲氧基甲矽烷基甲基環己烷，包括，但不限於，美國專利第5,527,936號所教示者，該專利併於此以供參考。

含矽烷塗覆組合物較佳含有一或多種可增強矽烷聚合物之矽烷基團與其本身及組合物之其他組份交聯之觸媒。典型之此等觸媒為二月桂酸二丁基錫、二醋酸二丁基錫、二氧化二丁基錫、二辛酸二丁基錫、醋酸錫、鈦酸酯如鈦酸四異丙酯、鈦酸四丁酯[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應之Tyzor[®] RTM]、鈦酸鋁、鋁螯合物、及鋅螯合物。胺及酸，或其組合，也可用於催化矽烷黏結。這些觸媒之使用量較佳為組合物之約0.1至5.0重量%。

一些適合於上述矽烷交聯組份之可交聯黏結劑組份包括含以下官能基之聚合物及低聚物：羥基官能基，或可形成羥基之基如碳酸酯及正酯、烷氧基矽酸酯及此等基之任何組合。

一些適當之交聯組份包括約0.1至40重量%之環氧交聯

劑，其含有至少二個環氧基且具分子量低於約2500。一些適當環氧交聯劑包括山梨糖醇多縮水甘油醚、甘露糖醇多縮水甘油醚、異戊四醇多縮水甘油醚、甘油多縮水甘油醚、低分子量環氧樹脂如表氯醇與雙酚-A之環氧樹脂、多元羧酸之二及多縮水甘油酯、異氰尿酸酯之多縮水甘油醚如日本Nagase公司之DENEOL[®] EX301多縮水甘油醚；山梨糖醇多縮水甘油醚如德克薩斯州Dixie化學公司之DEC-358[®]多縮水甘油醚，及酸之二及多縮水甘油醚如紐約汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司之ARALDITE[®] CY-184多縮水甘油酯，或密西根州道(Dow)化學公司之XU-71950多縮水甘油酯。環脂族環氧樹脂也可使用，如聯合碳化物(Union Carbide)公司之ERL-4221。

含環氧樹脂之塗覆組合物較佳包括一或多種可增強組份硬化時交聯之觸媒。一般而言，塗覆組合物包括在0.1%至5%範圍內，較佳在0.1至2%範圍內、更佳在0.5至2%範圍內，最佳在0.5至1.2%範圍內之觸媒，百分比係以組合物固形物總重量為準之重量百分比。一些適當之觸媒包括第三胺如三乙二胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚及N,N,N',N'-四甲基乙二胺及鎘化合物包括第四磷及第四銨。可用於觸媒摻混物之鎘觸媒之實例為氯化苄基三苯基鎘；溴化乙基三苯基鎘；氯化四丁基鎘；溴化四丁基鎘；碘化苄基三苯基鎘；溴化苄基三苯基鎘及碘化乙基三苯基鎘。

一些適合於上述矽烷交聯組份之適當可交聯黏結劑組

份包括聚合物及低聚物，如多元羧酸、聚胺及聚醯胺。

本發明之塗覆組合物可視情況含有在0.1%至50%範圍內之改質樹脂，如熟知之非水性分散液(NAD)，全部百分比皆以組合物固形物之總重為準。改質樹脂之重量平均分子量一般在20,000至100,000範圍內，較佳在25,000至80,000範圍內，更佳在30,000至50,000範圍內變化。

非水性分散液型聚合物係藉至少一種乙烯單體在聚合物分散穩定劑及有機溶劑之存在下分散聚合而製備。聚合物分散穩定劑可為非水性分散液領域常用之任何已知穩定劑。

如有需要，塗覆組合物也可包括中空玻璃珠、補強纖維或其組合。塗覆組合物較佳含有0.05份至40份，較佳0.1份至30份，更佳0.2份至25份該玻璃珠，以該組合物之總重為準。

本發明之塗覆組合物也可含有習用添加劑，如色料、UV吸收劑、穩定劑、流變性控制劑、流動劑、金屬鱗片、強化劑及填料。此等額外添加劑當然將視塗覆組合物之預定用途而定。對硬化塗層之透明度有不利影響的填料、色料及其他添加劑，如果組合物預定為透明塗層時，通常並不加入。應了解的是，一或多種這些習用添加劑，如色料，可在攪拌步驟之前、之中或結束時加入。此一或多種這些添加劑較佳可加至液體組份中。

為改進塗覆組合物透明塗飾之耐候性，可加入約0.1至5重量%(以組合物固形物之重量為準)之紫外光穩定劑或紫

外光穩定劑與吸收劑之組合。這些穩定劑包括紫外光吸收劑、遮光劑、中止劑及特定位阻胺穩定劑。也可加入約0.1至5重量%(以組合物固形物之重量為準)之抗氧化劑。大多數前述穩定劑都是由汽巴特殊化學品公司(Tarrytown, New York)供應。

本發明之塗覆組合物可含有一或多種有機溶劑。一些適當溶劑包括芳族烴，如石油腦或二甲苯；酮類，如甲基戊基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮或丙酮；酯類，如醋酸丁酯或醋酸己酯；及乙二醇醚酯，如丙二醇單甲基醚醋酸酯。有機溶劑之加入量係視所要固形物含量及所要組合物之VOC量而定。

本發明亦係有關於一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具有改進之抗剝落性。此方法包括：

使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸；

將介質與有機纖維攪拌以將該有機纖維轉變成分散於介質中之微紙漿；

將固體組份自介質分離以形成漿料；及

將漿料或其整數份加至塗覆組合物中。

若有需要，接觸步驟包括：

將有機纖維與介質之液體組份混合以形成預混合物；

將預混合物加至固體組份中，其在預混合物加入前如稍早所討論較佳在攪拌裝置--如磨碎機或碾磨機中--保持攪拌狀態。

若有需要，上述漿料本身也可用於在基材上形成塗層。

本發明亦係有關於另一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具有改進之抗剝落性。此方法包括：

使第一有機纖維與包含第一液體組份及第一固體組份之第一介質接觸，其中第一液體組份包含第一水性液體、一或多種第一液體聚合物、第一有機溶劑或其混合物；

將第一介質與第一有機纖維攪拌以將第一有機纖維轉變成分散於第一介質中之第一微紙漿；

使第一介質與第二有機纖維及第二介質混合以形成摻混物，第二介質包含第二液體組份及第二固體組份，其中第二液體組份包含一或多種第二液體聚合物及第二水性液體、第二有機溶劑或其混合物；

將摻混物攪拌以將第二有機纖維轉變成分散於摻混物中之第二微紙漿；

將第一及第二固體組份自摻混物分離以形成漿料；及

將漿料或其整數份加至可噴塗塗覆組合物之黏結劑組份中。

本發明亦係有關於還有一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具有改進之抗剝落性。此方法包括：

使第一有機纖維與包含第一液體組份及第一固體組份之第一介質接觸，其中第一液體組份包含第一液體聚合物、第一水性液體、第一有機溶劑或其混合物；

將第一介質攪拌以將第一有機纖維轉變成分散於第一介質中之第一微紙漿；

將第一固體組份自含有第一微紙漿之第一液體介質分離；

使第一介質與第二有機纖維及第二介質混合以形成摻混物，第二介質包含第二液體組份及第二固體組份，其中第二液體組份包含一或多種第二液體聚合物及第二水性液體、第二有機溶劑或其混合物；

將摻混物攪拌以將第二有機纖維轉變成分散於摻混物中之第二微紙漿；

將第二固體組份自摻混物分離以形成漿料；及

將漿料或其整數份加至塗覆組合物之黏結劑組份中。

若有需要，第一有機纖維、第一固體組份、第一有機溶劑及第一聚合物可分別與第二有機纖維、第二固體組份、第二有機溶劑及第二聚合物相同。本發明進一步涵蓋，在上述接觸步驟時，第一或第二固體組份可在第一或第二有機纖維已分別加至第一或第二組份之後加入。再者，本發明也涵蓋，在上述接觸步驟時，將額外量之第一或第二有機纖維分次加入以提高微紙漿在漿料中之固形物含量。本申請人等已出乎意外地發現，將有機纖維在液體聚合物之存在下分段轉變成微紙漿時，塗覆組合物之罐內黏度即可增加，而在剪切下之黏度即可降低。因此，所得塗覆組合物極為合用，因為此等組合物在儲存時成分如色料之沉降降低而同時仍允許組合物有效應用。

本發明亦係有關於一種在基材上製造塗層之方法。本發明之塗覆組合物，視交聯化學性而定，可以二包塗覆組合物或一包之形式供應。一般而言，係在基材上，如汽車本體或具預塗層如電塗打底劑之汽車本體上，施塗厚度在15微米至75微米範圍內之塗覆組合物層。前述施塗步驟包括噴塗、靜電噴塗、輥塗、浸塗或刷塗。通常在施塗後，即將該層乾燥以降低層之有機溶劑，然後在室溫至204℃之溫度下硬化。室溫條件下的硬化係進行約30分至24小時，一般約30分至4小時，以在基材上形成具有所要塗層性質之塗層。應了解的是，實際硬化時間可視所施塗之層之厚度、硬化溫度、濕度及任何額外機械幫助--如可幫助使空氣不斷流過塗覆基材以加速硬化速度之風扇--而定。當調配為二包式塗覆組合物時，該組合物之乾燥層可在50℃至160℃之高溫下硬化約10至60分鐘。當調配為一包式塗覆組合物時，該組合物之乾燥層可在60℃至200℃，較佳80℃至160℃之高溫下硬化約10至60分鐘。應了解的是，實際硬化溫度將隨觸媒及其用量、硬化中層之厚度及三聚氰醯胺之封端異氰酸酯官能基、塗覆組合物中所用矽烷及/或環氧交聯劑而異。前述硬化步驟之使用在OEM(原始設備製造)條件下特別有用。

塗覆組合物可包括色料、中空玻璃珠、補強纖維或其組合。適當基材包括汽車本體、道路表面、牆壁、木材、水泥表面、船舶表面；盤管塗覆；室外結構，如橋樑、高塔、印刷電路板及纖維玻璃結構。

申請人等已發現，將本發明之微紙漿包含於塗覆組合物中時，此種組合物之層即具有改進之抗凹陷性質、抗斑點性、鱗片控制或其組合。

若有需要，微紙漿可併入如美國專利第 5,928,577、5,472,649 及 3,933,954 號(全部併於此以供參考)所揭示之粉狀塗覆組合物中。若有需要，微紙漿之水性漿料可併入 BASF 申請案第 98/27141 號(12/18/96 提出申請；併於此以供參考)所述之粉狀漿料中。

申請人等已出乎意外地發現，本發明之微紙漿極適合用作為各種聚合物之補強物及觸變劑。已知市售紙漿可用於各種聚合物包括聚酯、環氧樹脂及瀝青作為補強物及觸變劑。煅燒氧化矽也很廣泛地用於大多數聚合物作為觸變劑，但它有許多缺陷，例如填充煅燒氧化矽之樹脂，其所產生之黏度會因剪切(例如，混合)或隨時間永久降低。紙漿則無任何這些缺陷，且較之於煅燒氧化矽實際上更有成本效益，因為它可以約 10 對 1 取代比取代煅燒氧化矽。然而，儘管有技術優點及成本效益性，但紙漿還尚未取代市面上作為補強物及觸變劑使用之大多數煅燒氧化矽。主要原因是，紙漿太長又太粗，且在大多數聚合物中不會分散得很好。由於紙漿相當大的尺寸及其粗糙度之故，所得塗層會具有變形之粗糙塗飾。這些塗料也很難施塗，因為長纖維會堵住濾器及噴槍。這些商用纖維也很可能更會自樹脂而非自煅燒氧化矽分離。本發明所製得之微紙漿出乎意外地可消除商用紙漿所觀察到的全部上述缺陷，且實際上

係一種更有效的觸變劑。因此，本發明之微紙漿可用作為聚合物如聚酯聚合物、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯及瀝青之補強物及觸變劑。一種適當的微紙漿係自杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 所供應之 Kevlar[®] 紙漿併合 (Merge) 1F543 所製得者。

實例

聚合物 1

將 229.12 重量份之二甲苯加至反應器中並加熱至介於 138°C 至 142°C 之間迴流。將 73.64 重量份苯乙烯、98.19 重量份甲基丙烯酸甲酯、220.93 重量份甲基丙烯酸異丁酯及 98.19 重量份甲基丙烯酸 2-羥乙酯之單體預混合物，同時與由 11.78 重量份之 75 重量 % 固形物過氧醋酸 t-丁酯引發劑及 49.10 重量份二甲苯所構成之引發劑預混合物，於 3 小時內加至反應器中。一俟加料完畢，即將 2.95 重量份之 75 重量 % 固形物過氧醋酸 t-丁酯引發劑及 49.10 重量份甲基乙基酮所構成之另一預混合物於 1 小時內加至反應器中並保持迴流 1 小時。然後將所得丙烯酸聚合物冷卻並填滿。

聚合物 2

在反應器中，將 19.553 重量份二甲苯、93.582 重量份異戊四醇及 167.893 重量份苯甲酸加入並加熱至約 190°C 迴流。將批料逐步加熱至 215°C 並保持直至酸值對總批料而言最大為 33 為止。然後將批料冷卻至 80°C 以下。然後，將 296.205 重量份新戊二醇、142.804 重量份異苯二酸、

127.294重量份苯二酸酐、62.780重量份己二酸及15.261重量份二甲苯加至反應器中並加熱至約175°C迴流。然後，將批料加熱至215°C並收集水直至達到酸值3至7為止。將所得聚酯聚合物冷卻至80°C並用113.508重量份醋酸乙酯調稀。

聚合物3

在反應器中，將116.411重量份甲基丙烯酸甲酯、115.952重量份甲基丙烯酸n-丁酯及72.477重量份甲苯加入。將批料加熱至沸騰@113°C (235°F)並迴流20分鐘，然後停止加熱。然後，將7.498重量份巰基乙醇加入反應器中，接著加入7.500重量份甲苯。在加料槽(加料1)中，將85.200重量份甲基丙烯酸甲酯及85.629重量份甲基丙烯酸n-丁酯加入並混合。在另一加料槽(加料2)中，將1.152重量份2,2'-偶氮雙異丁腈及60.294重量份甲苯加入。將這二種加料同時加至反應器中，並以加料1以0.534份/分之速率於320分鐘內加入。依需要加熱以維持迴流。將加料2一部分(19.90%)於200分鐘內加入，71.60%於其後140分鐘內加入而其餘8.5%於340分鐘連續加料後一次加入。將加料1槽立刻以4.000份甲苯沖洗並將沖洗液加至反應器中。然後將加料2槽以3.000份甲苯沖洗並將沖洗液加至反應器中，然後保持迴流10分鐘。然後，將207.414重量份甲苯加至反應器中，使其沸騰並迴流，並共蒸餾甲苯/水直至水含量為250 ppm。將Bayer公司(Pittsburgh, Pennsylvania)供應之Desmodur® N75 BA/X異氰酸酯

(63.784重量份)儘快加入反應器中，接著加入5.000重量份甲苯。將1.000重量份甲苯及0.088重量份二月桂酸二丁基錫加入，接著加入1.000重量份甲苯。將批料在117°C (243°F)下迴流30分鐘並冷卻至102°C (216°F)。然後，將3.251重量份氨於1.5小時內加至批料中，將反應器壓力維持介於68 KPa (10 psig)與103 KPa (15 psig)之間及批料溫度於102°C下。經1.5小時氨化期後，將批料迴流1小時，然後冷卻至49°C (120°F)並過濾而得聚合物。

漿料1

在罐中，將147.99克聚合物1 @ 59.6重量%固形物、293.01克甲基戊基酮及9.00克Kevlar[®]紙漿1F543[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應](已於100°C乾燥1小時)一起加入並用手搖振，得2.00重量%固形物Kevlar[®]預混合物(總重量固形物為21.60%)。將預混合物在高速分散器(High Speed Dispenser; HSD)上以高速(750 rpm)進一步混合5分鐘直至預混合物具鬆散，但仍塊狀一致性為止。將裝有由1816克0.32厘米(1/8吋)鋼珠介質所組成之固體組份之聯合製程(Union Process "01"磨碎機[聯合製程公司(Union Process, Akron, Ohio)供應]安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約350克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至350 rpm。將混合物攪拌磨碎72小時，然後經過篩網卸出以留下鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於27.9微米(1.1密爾)。

漿料 2

在罐中，將 145.42 克聚合物 1 @ 59.6 重量 % 固形物、287.93 克甲基戊基酮及 16.65 克 Kevlar[®] 紙漿 1F543 [杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 供應] (已於 100°C 乾燥 1 小時) 一起加入並用手搖振，得 3.70 重量 % 固形物 Kelvar[®] 預混合物 (總重量固形物為 22.96%)。將預混合物在高速分散器 (HSD) 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具鬆散，但仍塊狀一致性為止。將裝有由 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質所組成之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 350 rpm。將混合物攪拌磨碎 72 小時，然後經過篩網卸出以留下鋼珠。所得漿料之細度為大於 101.6 微米 (4.0 密爾)。

漿料 3

在罐中，將 7087.50 克甲基戊基酮及 412.50 克 Kevlar[®] 紙漿 1F543 (已於 100°C 乾燥 1 小時) 一起在空氣混合機上混合，得 5.50 重量 % 固形物 Kevlar[®] 預混合物。將預混合物在高速分散器 (HSD) 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘。將裝有由 27240 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質所組成之固體組份之聯合製程 "1S" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 3000 克漿料倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 350 rpm。將混合物攪拌磨碎 72 小時，然後經過篩網卸出留下磨機中之鋼珠。所得漿料之細度讀數為小於或等於 25.4 微米 (1.0 密爾)。% 重量固形物係以漿料三份進

行測量，其法係將介於3.10至3.16克之漿料加至鋁皿內，然後以甲基戊基酮稀釋。將內有樣本/溶劑之鋁皿輕輕搖動以均勻塗覆鋁皿底部。然後將這些樣本在高溫($110^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$)下加熱60分鐘以驅除揮發物。將所得最後樣本重量平均並計算固形物重量%。漿料之最後平均固形物重量%為6.60%。將固形物重量%用甲基戊基酮再調回至5.50%之理論固形物重量%。

漿料 4

在罐中，將1090.17克聚合物1 @ 59.6重量%固形物、1019.38克甲基戊基酮及1205.45克漿料3在空氣混合機上以中等速度混合，得2.00重量%固形物Kevlar[®]摻混物(總重量固形物為21.60%)。將一半摻混物放在一旁。將裝有1816克0.32厘米(1/8吋)鋼珠介質之固體組份之聯合製程"01"磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約350克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至350 rpm。將混合物攪拌磨碎72小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為0微米。

漿料 5

在罐中，將1078.37克聚合物1 @ 59.6重量%固形物、13.72克甲基戊基酮及2244.91克漿料3在空氣混合機上以中等速度混合，得3.70重量%固形物Kevlar[®]摻混物(總重量固形物為22.96%)。將一半摻混物放在一旁。將裝有1816克0.32厘米(1/8吋)鋼珠介質之固體組份之聯合製程"01"磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將

約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 350 rpm。將混合物攪拌磨碎 72 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為 0 微米。

漿料 6

在罐中，將 6352.71 克聚合物 2 @ 85.00 重量 % 固形物、7340.57 克甲基乙基酮、516.73 克聚合物 3 @ 55.00 重量 % 固形物及 290.00 克 Kevlar[®] 紙漿 1F543 (已於 100°C 乾燥 1 小時) 一起以空氣混合機在中等速度下混合，得 2.00 重量 % 固形物 Kevlar[®] 預混合物。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具鬆散，但仍塊狀一致性為止。將裝有 360 磅 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "10S" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 185 rpm。將混合物攪拌磨碎 72 小時，然後經過篩網卸出留下磨機中之鋼珠。所得漿料在玻璃上流塗之 254 微米 (10 密爾)，質地雖粗糙但均勻。

漿料 7

在罐中，將 2835.00 克 8685S Imron 5000[®] 沖淡劑及 165.00 克 Kevlar[®] 1F543 (已於 100°C 乾燥 1 小時) 一起加入並用手搖振，得 5.50 重量 % 固形物 Kevlar[®] 預混合物。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘。將裝有 27240 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "1S" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 350

rpm。將混合物攪拌磨碎72小時，然後經過篩網卸出留下磨機中之鋼珠。所得漿料在玻璃上流塗之254微米(10密爾)，質地雖粗糙但均勻。固形物重量%係以分散液三份利用稍早漿料3所述方法進行測量。最後平均固形物重量%為6.88，其係利用8685S Imron 5000[®]調回5.50%之理論重量%固形物。

漿料8

在罐中，將425.25克甲基戊基酮及24.75克 Celanese Vectran[®] HS 紙漿 EFT 1063-178[由工程纖維技術公司(Shelton, Connecticut)供應](已在100℃下乾燥2小時)一起加入並用手搖振，得5.50重量%固形物 Vectran[®]預混合物。將預混合物在HSD上以高速(750 rpm)進一步混合5分鐘。將裝有1816克0.32厘米(1/8吋)鋼珠介質之固體組份之聯合製程"01"磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約350克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至500 rpm。將混合物攪拌磨碎96小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於78.7微米(3.1密爾)。固形物重量%係以漿料三份利用稍早漿料3所述方法進行測量。最後平均固形物重量%為6.62，其係利用甲基戊基酮調回5.50%之理論重量%固形物。

漿料9

在一夸特罐中，將425.25克甲基戊基酮及24.75克 Sterling 丙烯酸系紙漿 CFF [Sterling纖維公司(Pace, Florida)供應](已在100℃下乾燥1小時)一起加入並用手

搖振，得 5.50 重量 % 固形物 Sterling 預混合物。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘。將裝有 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 500 rpm。將混合物攪拌磨碎 96 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於 76.2 微米 (3.0 密爾)。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 6.23，其係利用甲基戊基酮調回 5.50 % 之理論重量 % 固形物。

漿料 10

在罐中，將 425.25 克甲基戊基酮及 24.75 克尼龍 (Nylon) 絮凝物 [杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 供應之 1.5 dpf, 50/1000 N6,6 尼龍] (已在 100°C 下乾燥 2 小時) 一起加入並用手搖振，得 5.50 重量 % 固形物 Nylon 預混合物。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘。將裝有 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 500 rpm。將混合物攪拌磨碎 96 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為 53.3 微米 (2.1 密爾) 至 55.9 微米 (2.2 密爾)。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 5.93，其係利用甲基戊基酮調回 5.50 % 之理論重量 % 固形物。

漿料 11

在罐中，將 147.99 克聚合物 1、293.01 克甲基戊基酮及 9.00 克 Celanese Vectran[®] HS 紙漿 EFT 1063-178 [(由工程纖維技術公司 (Shelton, Connecticut) 供應) (已在 100°C 下乾燥 2 小時)] 一起加入並用手搖振，得 2.00 重量 % 固形物 Vectran[®] 預混合物 (總重量固形物為 21.60%)。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具鬆散，但仍塊狀一致性為止。將裝有 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 500 rpm。將混合物攪拌磨碎 96 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於 20.3 微米 (0.8 密爾)。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 23.62，其係利用甲基戊基酮調回 21.60% 之理論重量 % 固形物。

漿料 12

在罐中，將 147.99 克聚合物 1、293.01 克甲基戊基酮及 9.00 克 Sterling 丙烯酸系紙漿 CFF [Sterling 纖維公司 (Pace, Florida) 供應] (已在 100°C 下乾燥 1 小時) 一起加入並用手搖振，得 2.00 重量 % 固形物 Sterling 預混合物 (總重量固形物為 21.60%)。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具有鬆散但仍塊狀一致性為止。將裝有 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯

合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 500 rpm。將混合物攪拌磨碎 96 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為 0 微米。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 23.62，其係利用甲基戊基酮調回 21.60% 之理論重量 % 固形物。

漿料 13

在罐中，將 147.99 克聚合物 1、293.01 克甲基戊基酮及 9.00 克尼龍 (Nylon) 絮凝物 [杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 供應之 1.5 dpf, 50/1000 N6,6 尼龍] (已在 100°C 下乾燥 2 小時) 一起加入並用手搖振，得 2.00 重量 % 固形物 Nylon 預混合物 (總重量固形物為 21.60%)。將預混合物在 HSD 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具有鬆散但仍塊狀一致性為止。將裝有 1816 克 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 350 克預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 500 rpm。將混合物攪拌磨碎 96 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於 71.1 微米 (2.8 密爾)。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 23.66，其係利用甲基戊基酮調回 21.60% 之理論重量 % 固形物。

漿料 14

在罐中，將 166.25 克 n-丁醇、166.25 克 甲基異丁基及 17.50 克 Kevlar[®] 紙漿 1F543 (已於 100°C 乾燥 1 小時) 一起混合。將裝有由 1816 克 3.175 毫米 (1/8 吋) 鋼珠介質所組成之固體組份之聯合製程 "01" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將約 300 克漿料倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 350 rpm。將混合物攪拌磨碎 24 小時，然後經過篩網卸出留下鋼珠。固形物重量 % 係以漿料三份利用稍早漿料 3 所述方法進行測量。最後平均固形物重量 % 為 5 %。

漿料 15

在罐中，將 2792.57 克聚合物 1 @ 59.6 重量 % 固形物、5869.27 克 甲基戊基酮及 138.16 克 Kevlar[®] 紙漿 1F543 (已於 100°C 下乾燥 1 小時) 一起加入並在空氣混合機上混合，得 1.57 重量 % 固形物 Kevlar[®] 預混合物 (總重量固形物為 20.48 %)。將預混合物在高速分散器 (HSD) 上以高速 (750 rpm) 進一步混合 5 分鐘直至預混合物具有鬆散但仍塊狀一致性為上。將裝有由 163.3 公斤 (360 磅) 0.32 厘米 (1/8 吋) 鋼珠介質所組成之固體組份之聯合製程 "10S" 磨碎機安裝起來。打開通至磨碎機夾套之冷卻水後，即將預混合物倒入磨碎機中並將心軸速度調整至 185 rpm。將混合物攪拌磨碎 24 小時，然後經過篩網卸出留下磨機中之鋼珠。所得漿料之細度為小於或等於 10.2 微米 (0.4 密爾)。

黏結劑組份 A

利用空氣混合機，將 95.53 克醋酸乙酯、85.06 克乙二醇單丁基醚醋酸酯、33.39 克雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(汽巴特殊化學品公司供應之 Tinuvin[®] 292)、0.22 克 50.01% 氟脂族聚合酯溶液(3M 公司供應之 Fluorad[®] FC-430)、16.76 克 2.00% 二月桂酸二丁基錫溶液及 1621.04 克聚合物 2 @ 85.00 重量%固形物一起混合，製備黏結劑組份。

黏結劑組份 B

利用空氣混合機，將 1665.34 克乙二醇單丁基醚醋酸酯、228.79 克雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(汽巴特殊化學品公司供應之 Tinuvin[®] 292)、228.79 克 2(2'-羥基-3,5'-二-第三戊基苯基)苯並三唑(汽巴特殊化學品公司供應之 Tinuvin[®] 328)、2.42 克 50.01% 氟脂族聚合酯溶液(3M 公司供應之 Fluorad[®] FC-430)、163.32 克 2.00% 二月桂酸二丁基錫溶液、14539.42 克聚合物 2 @ 85.00 重量%固形物及 1771.92 克醋酸乙酯一起混合，製備黏結劑組份。

黏結劑組份 C

利用空氣混合機，將 2109.53 克漿料 6、158.79 克乙二醇單丁基醚醋酸酯、94.17 克雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(汽巴特殊化學品公司供應之 Tinuvin[®] 292)、94.17 克 2(2'-羥基-3,5'-二-第三戊基苯基)苯並三唑(汽巴特殊化學品公司供應之 Tinuvin[®] 328)、1.00 克 50.01% 氟脂族聚合酯溶液(3M 公司供應之 Fluorad[®] FC-430)、67.22 克

2.00%二月桂酸二丁基錫溶液、4962.16克聚合物2 @ 85.00重量%固形物及168.97克醋酯乙酯一起混合，製備黏結劑組份。

底漆調配物

在中度攪拌下，將以下成分按以下順序加入。全部用量為克：

成分	用量	供應商
支鏈丙烯酸樹脂*	122.72	
Cymel [®] 1168三聚氰醯胺樹脂	153.45	Cytec工業公司
Nacure [®] XP-21	10.43	King工業公司
聚酯樹脂**	99.30	
Metacure [®] T-1觸媒	18.57	Air Products公司
標準商用添加劑包，包括流變性劑、穩定劑、流動添加劑及著色劑***	463.33	
合計	777.78	

理論黏結劑固形物：50.7%

理論非揮發性固形物：63.3%

* 依據美國專利第5244959號第13及14欄之實例3。

** 依據美國專利第4442269號第6欄之實例4。

*** 此一塗料之主要著色劑為Perrindo Maroon R-6436 (Bayer公司)、Russet 459Z/MND及Super Copper 359Z/MND(二者均由Engelhard礦物及化學品公司而得)，色料比為1.24/1.37/1.00及色料/黏結劑比為0.27。

打底劑性能

實例 1(對照)

將 600 克 615S Variprime[®]自動蝕刻打底劑與 400 克 616S Converter[二者均由杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應]一起混合，製備打底劑。

實例 2

將實例 1 打底劑與 17.50 克漿料 3 混合以製得實例 2。

實例 3(對照)

將 954.40 克 4004S 超產性 2K 打底劑-填料(灰色)、85.31 克 1085S ChromaSystem[®]中溫沖淡劑及 143.40 克 4075S 超產性中溫活化劑[全部由杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應]一起混合，製備二包式打底劑。

實例 4

將 954.40 克 4004S 超產性 2K 打底劑-填料(灰色)、90.27 克漿料 3 及 143.40 克 4075S 超產性中溫活化劑一起混合，製備二包式打底劑。

測試板之製備

製備 ChromaBase[®]底漆色號 B8713K 交替 A，並用 7175S 中溫 ChromaSystem[®] Basemaker[®]沖淡至 1 比 1 體積比。將二組冷軋鋼板(組 1 及 2)以 Norton 80-D 砂紙打磨並利用杜邦 3900S First Klean[™]清潔兩次。板 1 組(對照)用實例 1，接著再用實例 3(對照)塗覆。板 2 組用實例 2，接著再用實例 4 塗覆。然後將上述 ChromaBase[®]底漆施塗於板上，接著再施塗 ChromaClear[®]多用途 V-7500S(所有層係依據

ChromaSystem™技術手冊中之指示塗覆)。將二板在140°F下烘烤30分鐘，然後在25°C及50%相對濕度下風乾7天。全部上述組份皆係由杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應。

砂礫計測試

在ASTM-D-3170-87下使用55度板角度測試塗覆板之抗撞落性，測試撞落前將板及石子放在冰箱中保持至少2小時。板1及2其中一組，經30分鐘@60°C(140°F)烘烤，然後風乾7天後(風乾後)，用1品脫及3品脫石子測試。板1及2其中第二組經30分鐘@60°C(140°F)烘烤，然後風乾7天，再在100%相對濕度之濕度箱(ASTM-D-2247-99)內96小時後，用1品脫及3品脫石子測試。結果顯示於以下表1：

表 1

打底劑	風乾後		濕度曝露後	
	1品脫	3品脫	1品脫	3品脫
板1(對照)	6	5-	5+	5+
板2	7	6	7	7

表1清楚顯示打底劑中有本發明漿料之存在可增強所得塗層之抗剝落性。

透明漆性能

實例5(對照)

將714.0克V-7500S ChromaClear® V-系列多用途與194.5克V-7575S板活化劑-沖淡劑一起混合，製備透明塗

料組合物。

實例 6

將實例 5 組合物與 47.1 克漿料 3 混合以製得實例 6。

測試板之製備

製備 ChromaPremier® 底漆色號 B8713F 交替 A，並用 7175S 中溫 ChromaSystem® Basemaker® 沖淡至 1 比 1 體積比。將冷軋鋼板(組 1 及 2)以 Norton 80-D 砂紙打磨並利用杜邦 3900S First Klean™ 清潔兩次。然後該等板用 615S Variprime® 自動蝕刻打底劑及 4004S 超產性 2K 打底劑-填料(灰色)塗覆，然後用上述 ChromaPremier® 底漆塗覆，接著再用實例 5 及 6 之透明漆塗在上面(所有層係依據 Chroma System™ 技術手冊中之指示塗覆)。將二板在 60℃ (140°F) 下烘烤 30 分鐘，然後在 25℃ 及 50% 相對濕度下風乾 7 天。全部上述組份皆係由杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 供應。

砂礫計測試

利用前述砂礫計測試實例之抗撞落性。結果顯示於以下表 2：

表 2

透明漆	風乾後(1pt/3pts)	濕度曝露後(1pt/3pts)
實例 5(對照)	3/2	0/0
實例 6	4/4	4/4

表 2 清楚顯示透明塗覆組合物中有本發明漿料之存在

可戲劇性地改進所得塗層之抗剝落性。

光澤及影像清晰性(DOI)

也測試實例5及6之透明塗覆板之光澤[利用BYK-加德納(Gardner)光澤計]及DOI[利用多利岡(Dorigon)II計]。結果顯示於以下表3。

表 3

透明漆	20°光澤	60°光澤	DOI
實例 5(對照)	87.1	92.9	97.6
實例 6	88.2	93.2	98.2

表3清楚顯示透明塗覆組合物中有本發明漿料之存在不會明顯影響光澤及DOI，而同時可戲劇性地改進所得塗層之抗剝落性。

塗層硬度

用實例5及6，依據V-7500S ChromaClear® V-系列多用途之ChromaSystem™技術手冊中之指示透明塗覆ACT供應之電塗未拋光鋼板(板用極細3M ScotchBrite墊打磨並以杜邦3001S Final Klean™，用紙巾清潔乾淨)，並利用Fischerscope H100微硬度試驗測試其硬度[諾普(Knoop)硬度係以類似於ASTM D 1474及福特實驗室測試方法BI 112-02所用週期測試。Fischerscope H 100試驗係例行用以根據VDE/VDI準則2616測定通用硬度]。結果顯示於以下表4。

表 4

透明漆	硬度(校正為N/mm ²)	%相對彈性回復
實例5(對照)	65	22.76
實例6	118	35.50

表 4 清楚顯示透明塗覆組合物中有本發明漿料之存在不僅可改進塗層硬度，而且還顯示改進之彈性回復。

塗層耐刮傷性

用實例 5 及 6，依據 V-7500S ChromaClear[®] V-系列多用途之 ChromaSystem[™] 技術手冊中之指示透明塗覆 ACT 供應之電塗未拋光鋼板(板用極細 3M ScotchBrite 墊磨損並以杜邦 3001S Final Klean[™]，用紙巾清潔乾淨)，並利用 Nano-刮傷試驗儀(瑞士 CSEM 儀器公司之 CSEM Nano-刮傷試驗儀[®])測試彼等之耐刮傷性。施加之預掃描及後掃描力為 0.1 毫牛頓(mN)。刮傷速度為 3 mm/min，而負重速度為 40 mN/min。壓痕器尖為鑽石洛克威爾型 Diamond-Rockwell-type)，半徑為 2 μm。在 5 mN 施加之正常力下評估塑性阻力。結果顯示於以下表 5：

表 5

透明漆	斷裂阻力(mN)	塑性阻力 mN/μm
實例 5(對照)	10.70	7.030
實例 6	10.41	10.495

表 5 清楚顯示透明塗覆組合物中有本發明漿料之存在

可改進塑性阻力，因此可使塗層在變形後更易回復。

塗層外觀測試

實例 7(對照)

將 9486.72 克 506H 綠色高強 L/F M/M 色料、966.84 克 513H 品紅高強 L/F M/M 色料、2191.50 克 522H 超粗鋁 M/M 色料及 2918.09 克 504H 藍色高強 L/F M/M 色料混合，並利用空氣混合機摻混，製備複合綠色金屬色料。利用空氣混合機，將 128.56 克黏結劑組份 A、1285.26 克黏結劑組份 B、933.39 克前述複合綠色金屬色料及 152.79 克 8685S Imron[®] 5000 沖淡劑一起混合，製備實例 7 之塗料。為了噴塗，將 371.60 克實例 7 與 128.40 克 193S Imron[®] 5000 活化劑混合並根據杜邦 OEM/艦艇最後塗飾(Fleet Finishes)技術手冊中之說明空氣噴塗於試驗板(經極細 3M ScotchBrite 墊打磨並經杜邦 3900S First Klean[™] 清洗兩次之鋁板)上。此處所列品項皆由杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應。

實例 8

利用空氣混合機，將 1414.05 克黏結劑組份 C、924.64 克上述實例 7 所述複合綠色金屬色料及 161.31 克 8685S Imron[®] 5000 沖淡劑一起混合，製備實例 8 塗料。為了噴塗，將 370.44 克實例 8 與 129.57 克 193S Imron[®] 5000 活化劑混合並根據杜邦 OEM/艦艇最後塗飾(Fleet Finishes)技術手冊中之說明空氣噴塗於試驗板(經極細 3M ScotchBrite 墊打磨並經杜邦 3900S First Klean[™] 清洗兩次之鋁板)上。此處所列品項皆由杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應。

抗斑點性

以等級標度 0 至 3 (0=看不到斑點，1=看到微少斑點，2=看到中度斑點，3=看到嚴重斑點) 分析實例 7 及 8 測試板之抗斑點性。結果顯示於以下表 6：

表 6

塗料	斑點等級
實例 7(對照)	3
實例 8	1

表 6 清楚顯示塗料中有本發明漿料之存在可戲劇性改進所得塗層之抗斑點性。

塗層外觀、Flop、光澤及 DOI

利用杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 製造之金屬絕對比色計 (Metallic Absolute Colorimeter) 分析實例 7 及 8 測試板在三種角度下之亮度值。

表 7

塗料	接近規格 L	平 L	高 L
實例 7(對照)	25.70	19.16	13.75
實例 8	46.49	25.53	13.62

利用杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 製造之金屬絕對比色計 (Metallic Absolute Colorimeter) 分析實例 7 及 8 測試板之 flop 讀數。結果顯示於以下表 8 (flop 讀數愈高，金

屬塗料之flop愈佳)：

表 8

塗料	Flop
實例 7(對照)	3.32
實例 8	7.96

利用 BYK-加德納光澤計分析實例 7 及 8 測試板之光澤及利用多利岡 II 計分析彼等 DOI。結果顯示於以下表 9(讀數愈高，金屬塗料之光澤及 DOI 愈佳)：

表 9

塗料	20°光澤	60°光澤	DOI
實例 7(對照)	67.7	89.7	65.9
實例 8	75.6	93.1	78.7

利用 BYK-加德納波紋掃描計分析實例 7 及 8 測試板塗層上所觀察到的波紋度。結果顯示於以下表 10(讀數愈低，塗料之流出及外觀愈佳)：

表 10

塗料	長波	短波
實例 7(對照)	10.3	28.1
實例 8	13.2	23.5

如表 6 至 10 所看出，色讀數有助於證明含有本發明漿料

之單階塗料之金屬鱗片控制之改良。光澤及DOI並不因添加漿料而有所犧牲。此外，含漿料之單階塗料之WaveScan短波讀數保持很低，顯示流出及外觀皆佳。

塗層耐磨損性

實例 9(對照)

利用空氣混合機，將 114.71 克 573H Imron[®] 5000 黏結劑、54.60 克 574H Imron[®] 5000 金屬黏結劑、0.16 克 506H 綠色高強 L/F M/M 色料、1.66 克 515H 黃色氧化物高強 L/F M/M 色料、4.38 克 501H 黑色高強 (LS) L/F M/M 色料及 624.48 克 516H 白色高固形物 L/F M/M 色料 [各組份可由杜邦公司 (Wilmington, Delaware) 獲得] 摻混，製備白色單階塗料。將 223.64 克上述白色單階塗料、17.38 克 8685S Imron[®] 5000 沖淡劑及 58.98 克 193S Imron[®] 5000 活化劑摻混並搖振，製備活化實例 9(對照)塗料，然後根據杜邦 OEM/艦艇最後塗飾 (Fleet Finishes) 技術手冊中之說明空氣噴塗於 Taber Abrasion 試驗板 (試樣板，Taber 目錄第 S-16 號，測試機器 (Testing Machines) 公司，400 Bay View Ave., Amityville, NY) 上。

實例 10

將 222.88 克以上實例 9 所述白色單階塗料、18.34 克漿料 7 及 58.78 克 193S Imron[®] 5000 活化劑摻混並搖振，製備活化實例 10 塗料，然後根據杜邦 OEM/艦艇最後塗飾 (Fleet Finishes) 技術手冊中之說明空氣噴塗於 Taber Abrasion 試驗板 (試樣板，Taber 目錄第 S-16 號，測試機器 (Testing

Machines)公司，400 Bay View Ave., Amityville, NY)上。

讓經實例 9 及 10 之塗料塗覆之測試板，根據 Taber 型 503 磨損計說明手冊，進行 Taber 耐磨損性測試。重量損失愈低，耐磨損性愈大。使用 500 克測試重量以 CS-10 Calibrase 輪 (Taber 目錄第 Taber 輪 CS-10 號，測試機器公司 400 Bay View Ave., Amityville, NY) 在各種週期下之重量損失 % 顯示於以下表 11：

表 11

Taber 週期	重量損失 %	
	實例 9 (對照)	實例 10
500	0.03	0.03
1000	0.07	0.05
1500	0.10	0.08
2000	0.13	0.10
2500	0.16	0.13
3000	0.19	0.16
3500	0.20	0.18
4000	0.25	0.21

表 11 清楚顯示塗料中有本發明漿料之存在即顯示所得塗層之耐磨損性有所改良。

實例 11

在中度攪拌下，將以下成分混合。在全部成分均加入後，再將塗料攪拌 2 小時。

成 分	塗 料 A(比 較) 無 微 紙 漿	塗 料 B 0.54% 微 紙 漿
底 漆 調 配 物	260.0	260.0
漿 料 14	0.0	31.1
n-丁 醇	15.5	0.0
甲 基 異 丁 醇 酮	15.5	0.0
合 計	291.0	291.1

理 論 非 揮 發 性 固 形 物 = 55.75%

將塗料 A 及 B 之層施塗於先前經標準淡紅色溶劑基可相容三聚氰醯胺 / 聚酯打底劑表面劑 (solvent borne-compatible melamine/polyester primer surfacer) 塗覆之冷軋鋼板上。利用習知空氣霧化手工施塗法，將每一塗料層施加於測試板至建立 28 微米至 33 微米 (1.1 密爾至 1.3 密爾) 底漆之膜，閃蒸 6 分鐘，然後用市售一組份琺瑯透明漆 (可自 DuPont-Herberts 汽車系統公司購得之 Gen IV™ 透明漆) 透明塗覆。然後，將經透明塗覆之板放在電烘箱中在 141°C (285°F) 下烘烤 30 分鐘以形成第一底漆塗層。

將以上步驟製備之測試板再用塗料 A 及 B 塗覆。利用相同習知空氣霧化手工施塗法，將新塗料層施塗於 25 微米至 33 微米 (1.0 密爾至 1.3 密爾) 底漆上。將板閃蒸 6 分鐘，並再用市售一組份琺瑯透明漆 (可自 DuPont-Herberts 汽車系統公司購得之 Gen IV™ 透明漆) 透明塗覆。將板放在電烘箱中在 141°C (285°F) 下烘烤 30 分鐘。

根據汽車工程師協會 (Society of Automotive Engineers)

規格，SAE J400，測試經塗覆板之抗撞落性。試驗係在室溫下進行，使用二品脫砂礫且板與水平成45度角。抗撞落性係藉計數A)大於2 mm及B)深到已移除二層底漆並露出淡紅色打底劑表面劑層之撞落之數量加以分析。

使用品質測量系統(Quality Measurement System; QMS)分析[可自Autospec公司(Ann Arbor, Michigan)購得]，也測試經塗覆板之外觀。以下所列出外觀數字係綜合外觀等級，其摻合光澤、影像清晰度(DOI)及橘皮質地之測量。結果顯示於以下表12：

表 12

塗料	難看剝落數量	綜合外觀
比較塗料A(無微紙漿)	10	46.4*
塗料B(0.54%微紙漿)	0	50.9*

*就此種塗料施塗方法而言，這些數字可被認為相等。

從表12可清楚看出，OEM溶劑基塗料中有本發明微紙漿之存在可改進其抗剝落性且無損外觀。

漿料之流變分析

利用流變計科學公司(Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey) ARES流體分光計，收集漿料1、3、4、實例7(未活化對照)及實例8(未活化)之流變數據。視樣本特徵而定，使用若干不同測量形狀[couette(顧德)，25 mm平行板或50 mm平行板]。以標準平衡流動模式收集穩定剪切黏度對剪切速率之數據。擺動剪切觸變性特徵測定係將樣本曝露於剪切速率為 100 s^{-1} 之穩定剪切下60秒而進

行，然後在穩定剪切停止後，立即開始擺動剪切測量。觸變性測量之擺動剪切片段係利用研究中特定樣本直線黏彈區域內之應變以10 rads/秒進行。利用研究中特定樣本直線黏彈區域內之應變收集介於0.1與100 rads/秒間之擺動頻率掃刮數據。

從圖5可看出，本發明之漿料3具有相當高且穩定的黏度。從圖6可看出，本發明之漿料3在剪切下時黏度快速下降。因此，含本發明漿料之塗覆組合物將可經由習知施塗技術，如在壓力下通過噴嘴噴塗輕易噴塗。

圖7係時間對漿料4摻混物複雜黏度C(摻混物再攪拌前)、漿料4摻混物複雜黏度B(摻混物再攪拌後)及漿料1摻混物複雜黏度A(有機纖維在含聚合物液體組份中攪拌)之比較曲線圖。從圖7可看出，當有機纖維單在溶劑中攪拌，然後與聚合物混合形成摻混物(曲線C)時，摻混物之複雜黏度不如當摻混物再攪拌(曲線B)時高。圖7也顯示經再攪拌之漿料4，即曲線B，接近自有機纖維在含聚合物液體組份中攪拌製備之漿料1之流變性，即曲線A。含適當製備之本發明漿料之塗覆組合物將因高罐內黏度而防止色料下沉並賦予改良之抗凹陷性、抗斑點性及塗料施塗後之鱗片控制。

從圖8可輕易看出，與再攪拌前之漿料4(曲線C)比較，再攪拌可改進漿料4在剪切下之黏度。漿料1，即曲線A，係一種有機纖維在含聚合物液體組份中攪拌之漿料。

從圖9可輕易看出，實例8塗料(曲線A)中有本發明微紙

漿之存在，與不含微紙漿之相同塗料實例7(對照)相比，顯示複雜黏度明顯增加。也觀察到實例8之剪切下黏度較實例7(對照)改進。

從圖10可看出，提高漿料15之漿料溫度也會增加其黏度，這在含漿料之塗覆組合物層在高溫(如烘烤溫度)下硬化時，非常有利。通常而言，高溫會降低塗覆組合物之黏度。因此，此種組合物會具有較低之抗凹陷性及金屬鱗片控制。相對地，本發明組合物所觀察到高溫下塗料黏度出乎意外地增加，將較習知塗料組合物具有改良之抗凹陷性及金屬鱗片控制。

實例12

將有機纖維[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應之Kevlar[®]紙漿]以固形物含量為1重量%有機纖維加至液體組合物(Aropol[®] 559999，由Ashland化學所供應之不飽和聚酯聚合物)中以形成9.092升(2加崙)預混合物，其再於Premier Mill公司供應之具有A4P碟形構型之SM 1.5超磨機中攪拌。所用固體組份為鈾穩定之氧化鋯，1.0 mm介質，80體積%裝載量。磨機係以碟速度為701-731.5米/分(2300-2400呎/分)運轉。將混合物以流通量為20.82-21.95升/時(5.5-5.8加崙/)碾磨。在混合物通過磨機第一次、第二次、第三次及第五次後收集樣本，然後以再循環模式繼續進行，而磨機仍保有約2.273升(半加崙)混合物。在再循環10分鐘、20分鐘、及60分鐘後，收集樣本。分析收集之樣本，顯示在每次通過後，漿料之質地及外觀均改進。

在碾磨過程停止前某一點，纖維不再有任何質地及外觀改進，而流變性卻大大改進。以下表 13 提供數據：

表 13

	黏度 (cp @ 0.1 sec ⁻¹)	黏度 (cp @ 100 sec ⁻¹)
聚酯聚合物	370*	390
預混合物	1.7E6	6.4E3
漿料，通過三次後	1.1E6	5.2E3
漿料，通過五次 後加1小時再循環	2.2E6	9.8E3

*數值係自曲線外插而得，因為對聚合物吾人僅能向下測量至剪切速率為 0.27 sec⁻¹。

如表 13 所示，聚合物係具有黏度為約 380 cp 之牛頓性。1% Kevlar[®]紙漿與聚合物之預混合物變成假塑性，而在低剪切速率下具有黏度為 1,700,000 cp 及在較高剪切速率下具有黏度為 6,400 cp。在微紙漿形成時(三次通過)，黏度下降 35%。但在微紙漿縮短時，五次通過加 10 分鐘再循環後，黏度開始再度增加。當攪拌過程終止時，所得漿料之黏度，含微紙漿者較含等量起始紙漿者高約 30%。

實例 13

將有機纖維[杜邦公司(Wilmington, Delaware)供應之 Kevlar[®]紙漿，Merge 1F543；1.5 mm Kevlar[®]絮凝物 Merge 6F561；及 Nomex[®]纖維條體 Merge F25W)]各項以固形含量為 1.3% 分開加至水中。然後在 Premier Mill 公司供應之 1.5

升 Premier 介質磨機中，將這些預混合物攪拌。所用固體組份為 0.7-1.2 mm Ce-穩定氧化鋁，具 80 體積 % 裝載量。磨機係以攪拌器尖端速度為 914.4 米/分 (3000 fpm) 運轉。將混合物以流通量為 2.5 升/分碾磨。將樣本再循環運轉約 500 分鐘，並在全程運轉中定時採取樣本。利用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射 (英國 Malvern 儀器公司供應) 進行纖維長度測量，並利用 Strohlein 面積計 (瑞士 Strohlein 公司供應) 進行單點氮 BET 表面積測量。表 14 列出結果：

表 14

纖維	碾磨時間，分	長度*，微米	表面積，m ² /g
Kevlar 紙漿 (1.3%) Merge 1F543	開始	612	9.0
	15	81	23.3
	115	81	26.8
	497	8.5	37.6
Nomex 纖維體 (1.3%) (精煉**，Merge F25W)	開始	319	-
	25	94	-
	100	28	-
	490	8.3	-
Kevlar 絮凝物 (1.3%) (1.5mm Merge 6F561)	15	71	-
	90	23	-
	330	10	80.0

* 體積平均長度

** 用於本試驗之纖維體已經由精煉縮小尺寸

<圖式代表符號說明>

11	金屬圓蓋
13	處理室
15	支持台
17	加熱器
19	處理室入口通道
21	氣體出口
27	半導體基板

肆、中文發明摘要

本發明係有關於一種製造具有改進抗剝落性(chip resistance)之塗覆組合物之方法。此方法包括使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸，將介質與有機纖維攪拌以將有機纖維轉變成分散於介質中之微紙漿，將固體組份自該介質分離以形成漿料，及將漿料或其整數份加至塗覆組合物中。該塗覆組合物可用於汽車OEM或再塗飾應用以及工業塗覆應用。

伍、英文發明摘要

The present invention is directed to a process for producing a coating composition having improved chip resistance. The process includes contacting organic fibers with a medium comprising a liquid component and a solid component, agitating the medium and the organic fibers to transform the organic fibers into the micropulp dispersed in the medium, separating the solid component from said medium to form a slurry; and adding the slurry or an aliquot thereof to the coating composition. The coating compositions can be used in automotive OEM or refinish applications as well as in industrial coating applications.

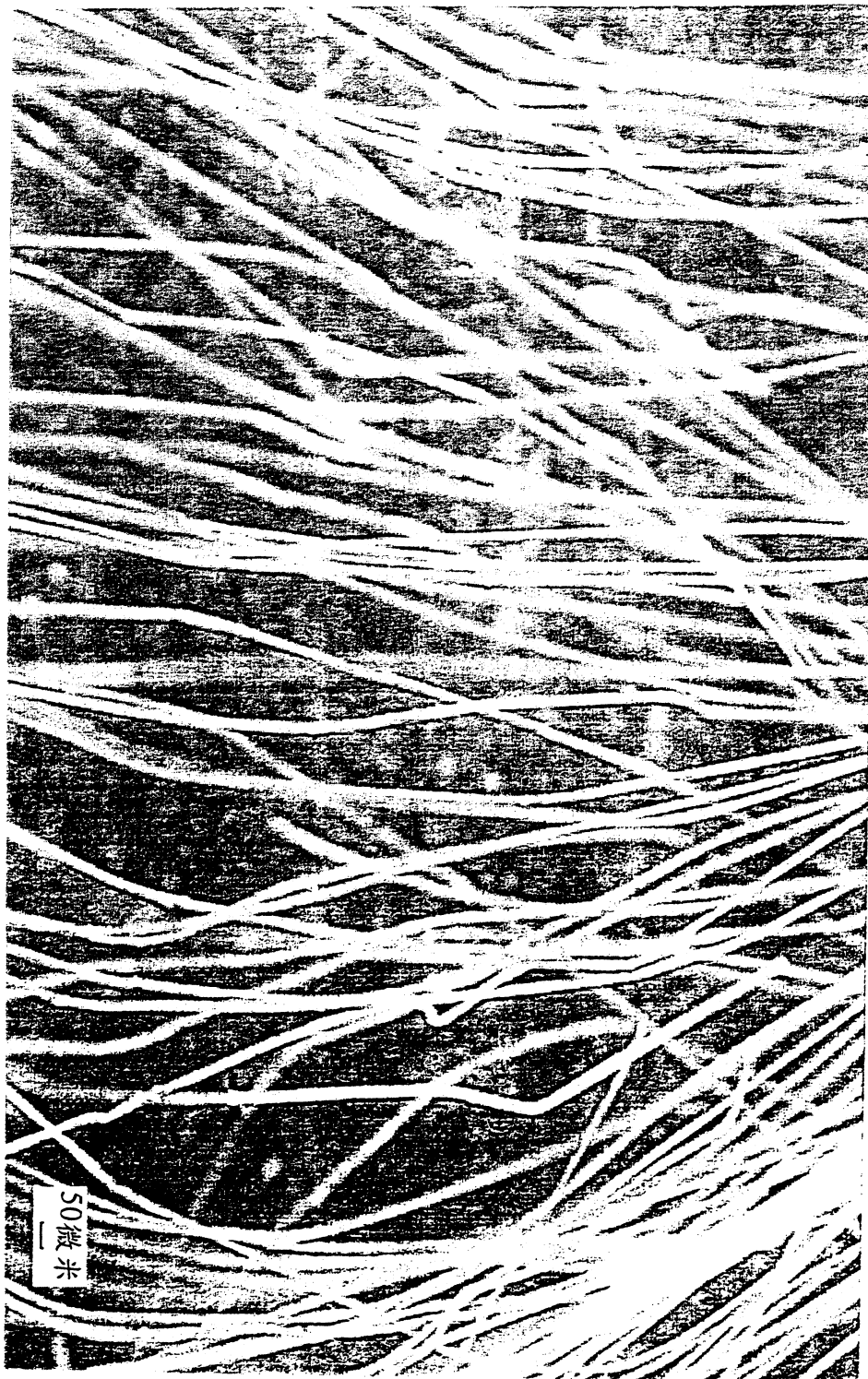
陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾壹、圖式

圖 1



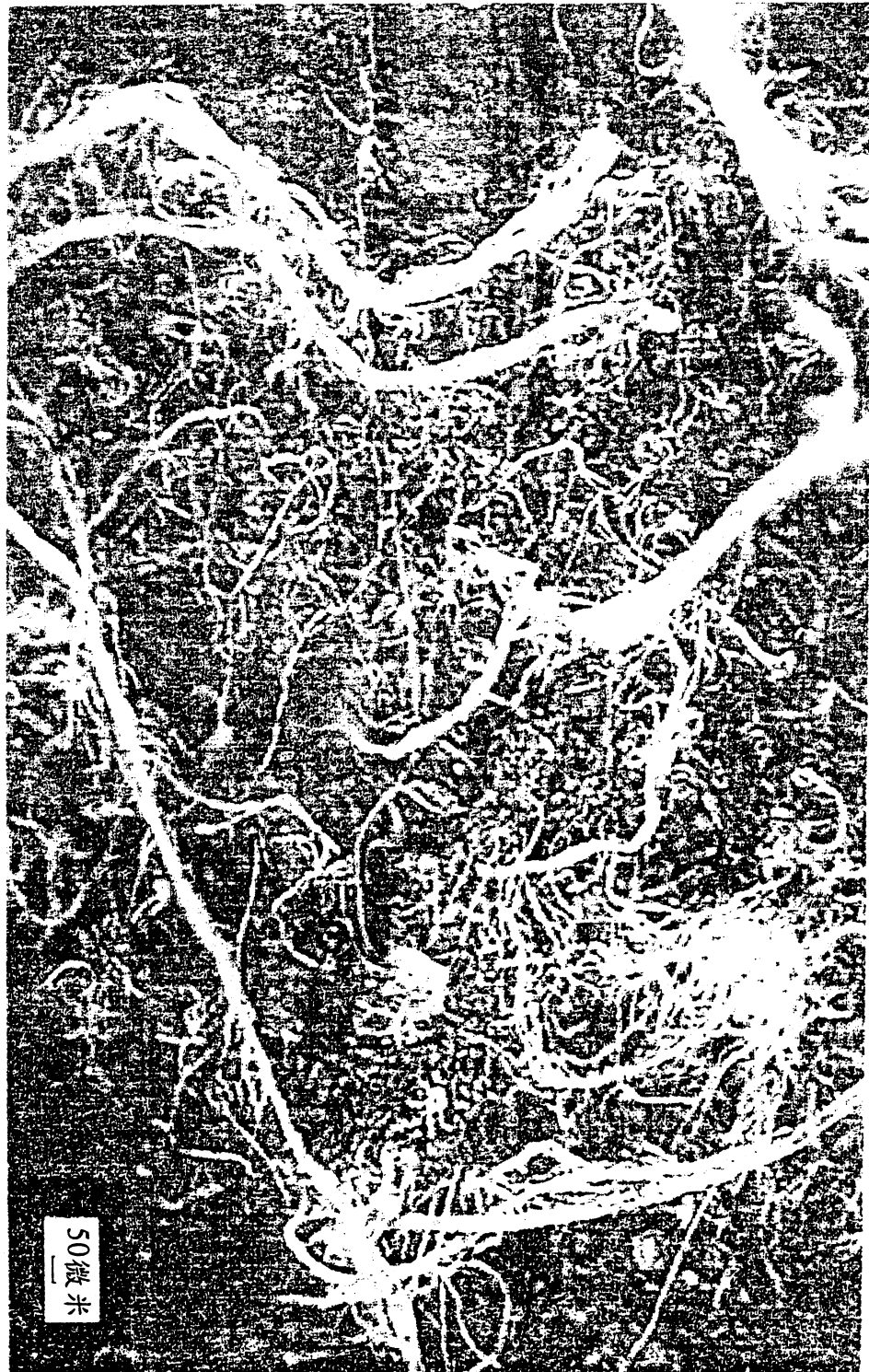
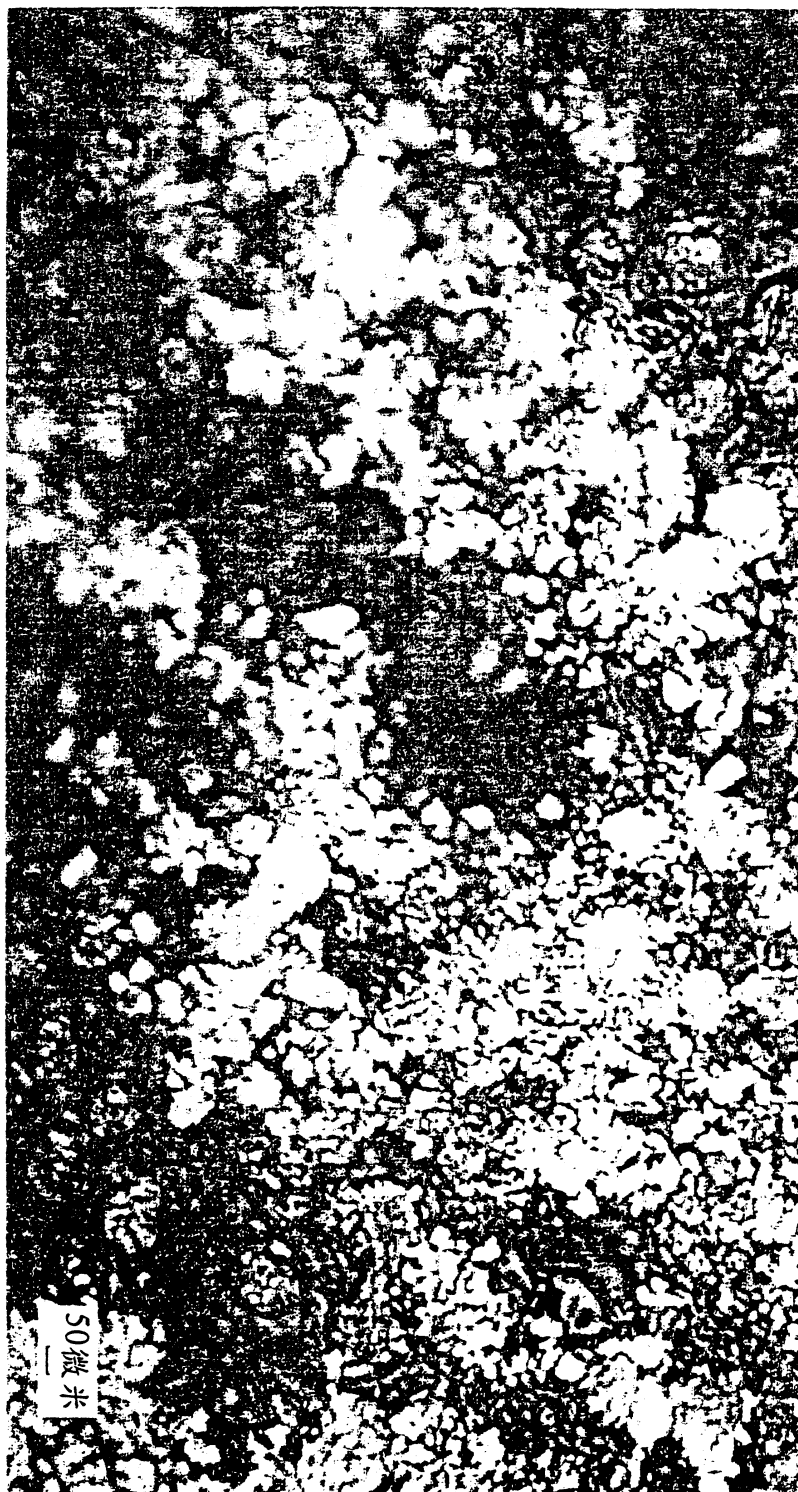
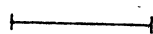


圖 2

圖
3





1微米

圖 4

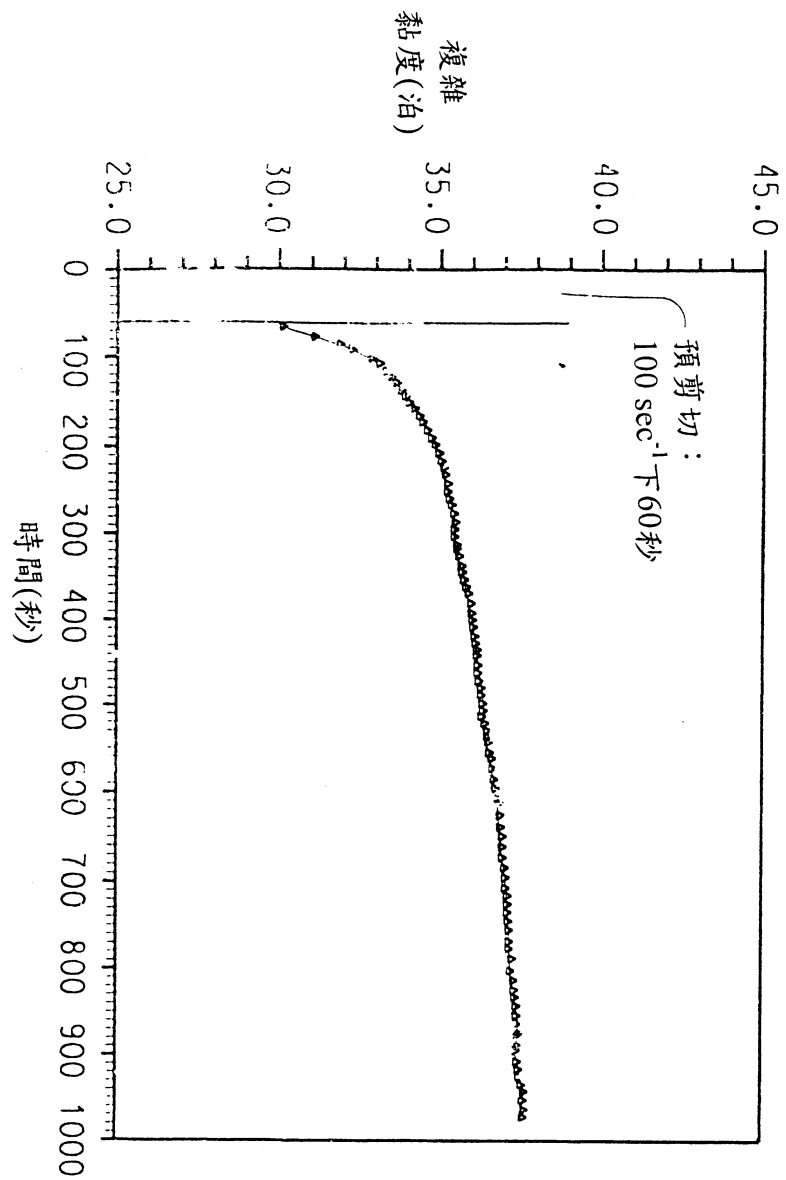


圖 5

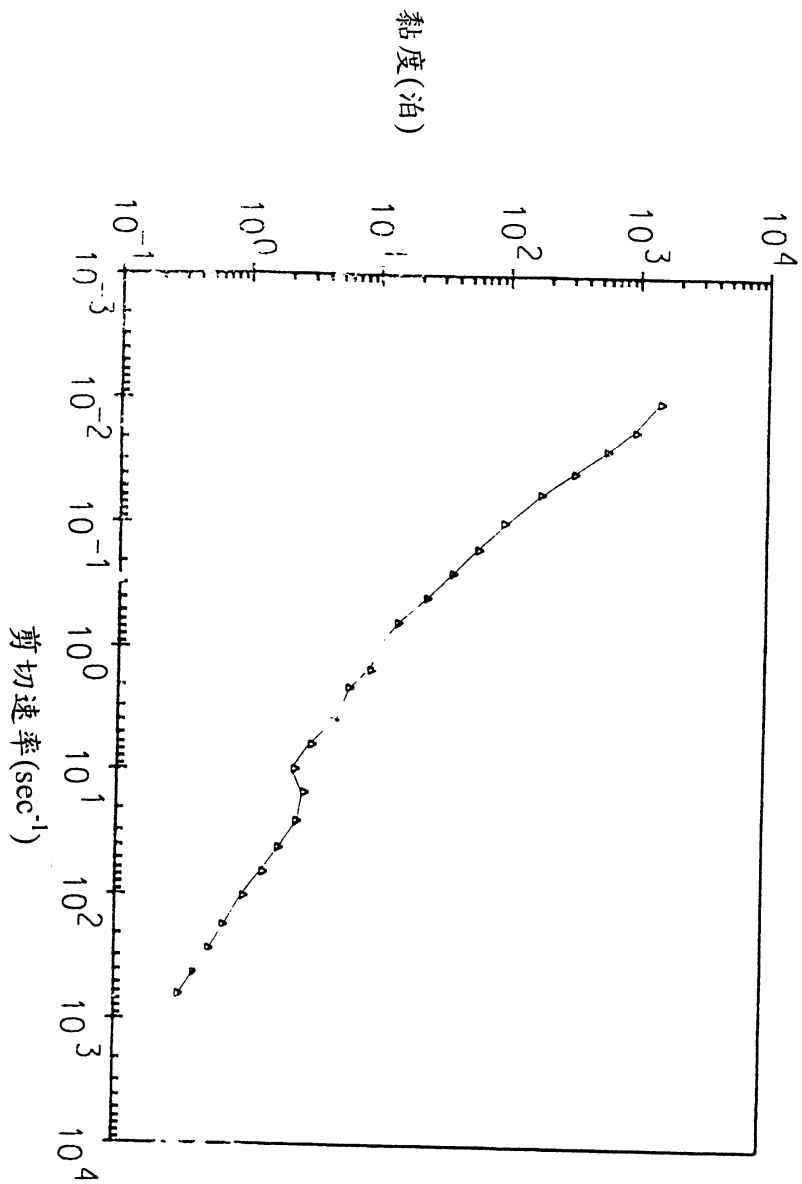


圖 6

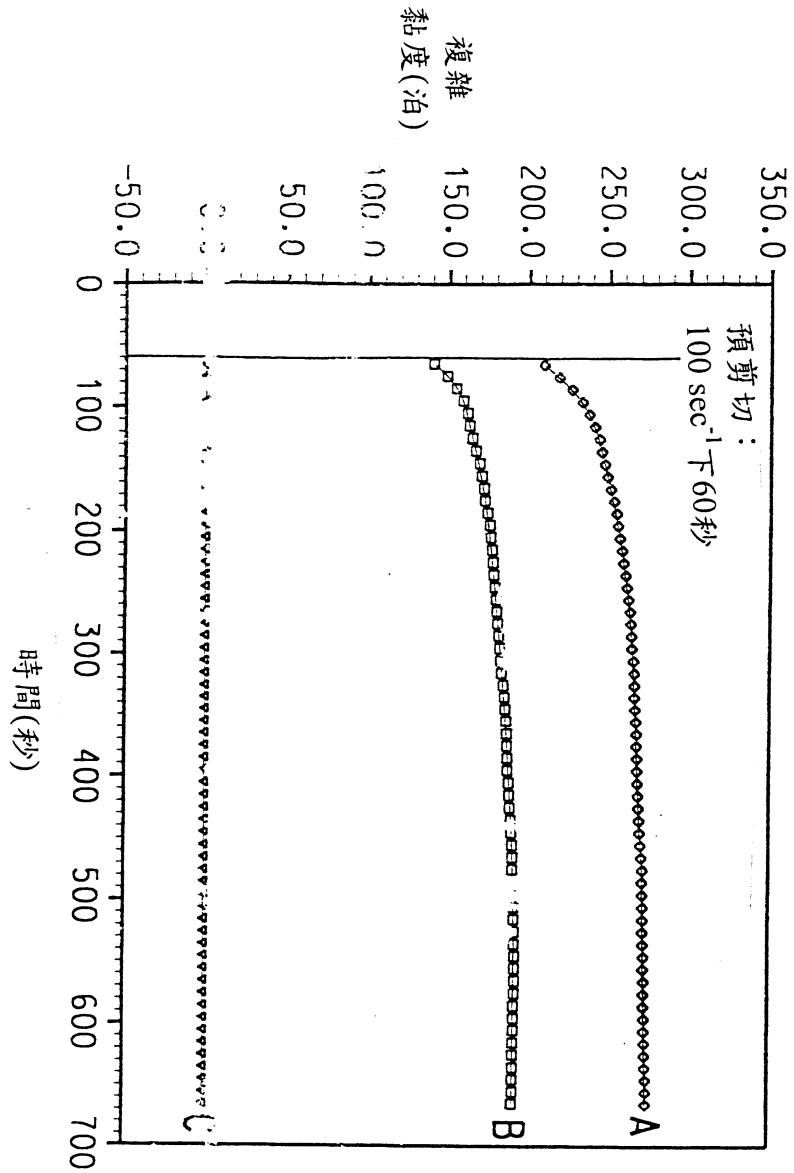


圖 7

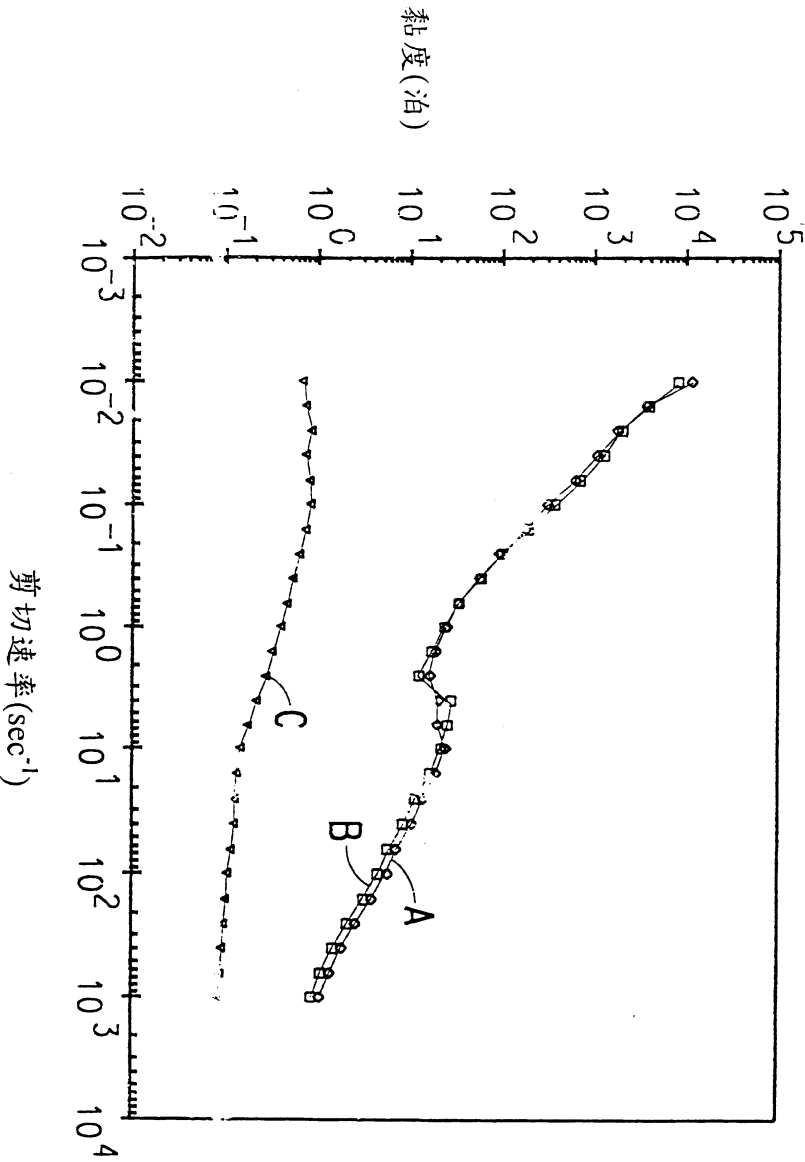


圖 8

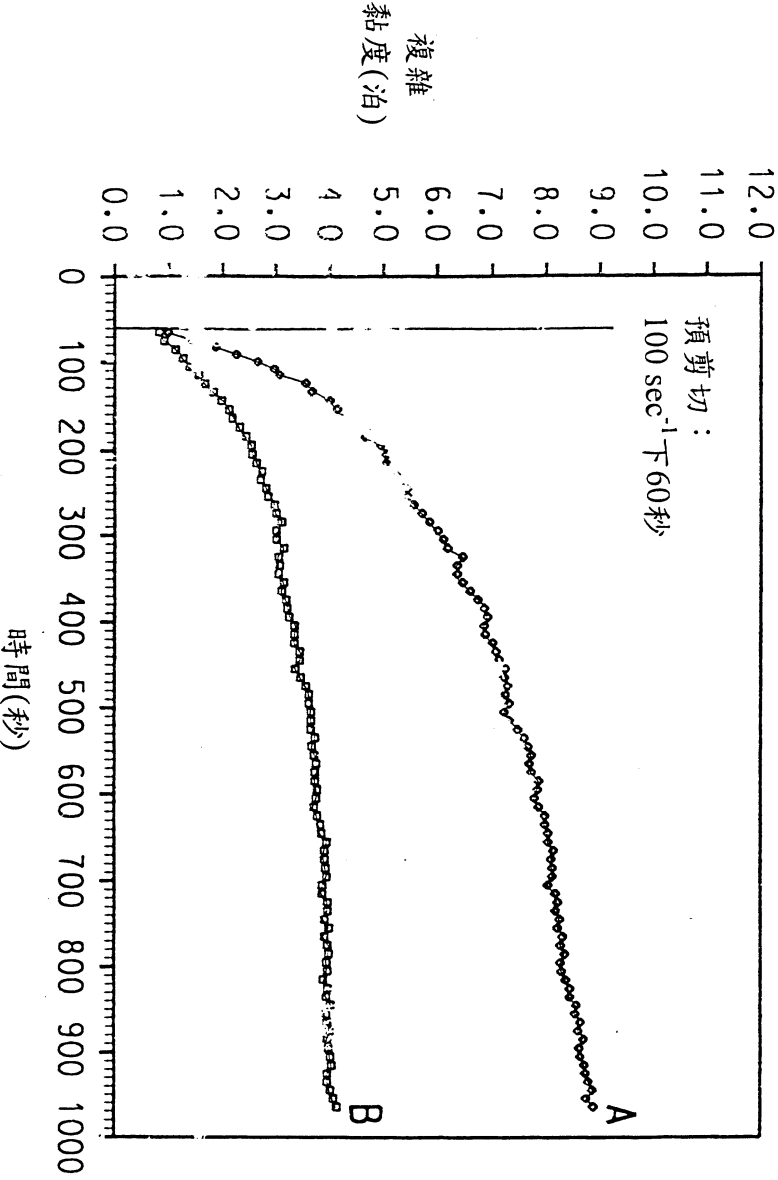


圖 9

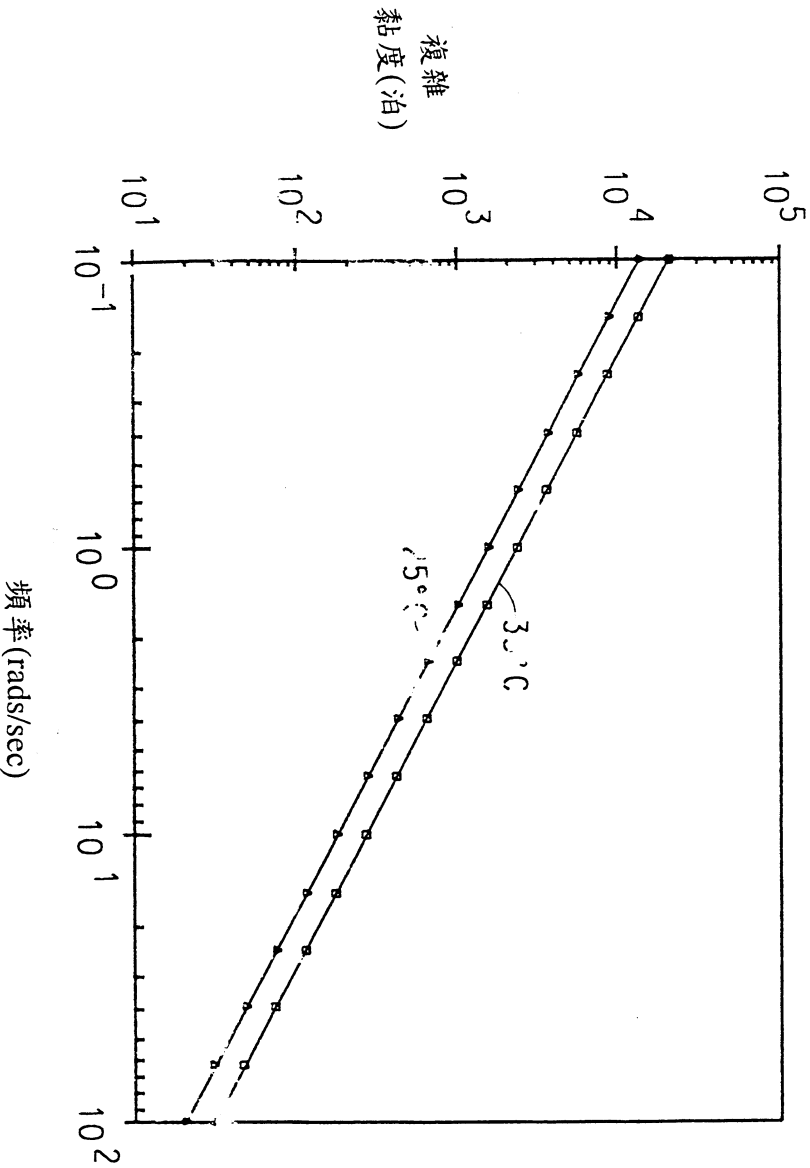


圖 10

拾、申請專利範圍

1. 一種包含微紙漿之塗覆組合物，該微紙漿包含具有體積平均長度自0.01微米至100微米及平均表面積自25至500平方米/克之纖維狀有機材料，其中該組合物包含0.01至50重量份之微紙漿，以該組合物之總重為準。
2. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中該組合物包含自水性液體、一或多種液體聚合物、一或多種溶劑或其組合所組成之族群中所選出之液體組份。
3. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，尚包含玻璃珠、補強纖維或其組合。
4. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其包含黏結劑組份。
5. 如申請專利範圍第4項之塗覆組合物，其中該黏結劑組份包含丙烯酸聚合物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚丁烯醛、聚氯乙烯、聚烯烴、環氧樹脂、乙烯酯、酚系樹脂、醇酸樹脂或其組合。
6. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其包含可交聯黏結劑組份及交聯組份。
7. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其中該塗覆組合物具改進之罐內黏度。
8. 如申請專利範圍第1項之塗覆組合物，其係調配成為汽車OEM塗料、汽車再塗飾塗料、透明塗料、工業塗料、粉狀塗料、建築塗料、運輸塗覆組合物、交通塗料、黏著

劑或密封劑。

9. 一種包含漿料之塗覆組合物，該漿料包含液體組份及分散於該液體組份中包含具有平均長度自0.01微米至100微米之纖維狀有機材料之微紙漿。
10. 如申請專利範圍第9項之塗覆組合物，其中該纖維狀有機材料具有平均表面積自25至500平方米/克。
11. 如申請專利範圍第9項之塗覆組合物，其中該液體組份包含水性液體、一或多種液體聚合物、一或多種溶劑或其組合。
12. 一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具改進之抗剝落性，該方法包含：
使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸；
將該介質與該有機纖維攪拌以將該有機纖維轉變成分散於該介質中之微紙漿；
將該固體組份自該介質分離以形成漿料；及
將漿料或其整數份加至塗覆組合物中。
13. 一種製造漿料之方法，該方法包含：
使有機纖維與包含液體組份及固體組份之介質接觸；
將該介質與該有機纖維攪拌以將該有機纖維轉變成分散於該介質中之微紙漿；及
將該固體組份自該介質分離以形成漿料。
14. 如申請專利範圍第12或13項之方法，其中該液體組份係自水性液體、一或多種液體聚合物、一或多種溶劑或其組合所組成之族群中所選出。

15. 如申請專利範圍第12或13項之方法，其中該固體組份包含橢圓形、對角形、不規則形顆粒或其組合，彼等係由以下各物所製成：塑性樹脂、玻璃、氧化鋁、氧化鋯、矽酸鋯、鈾穩定氧化鋯、熔融氧化鋯氧化矽、鋼、不銹鋼、砂、碳化鎢、氮化矽、碳化矽、瑪瑙、富鋁紅柱石、燧石或其組合。

16. 如申請專利範圍第12或13項之方法，其中該接觸步驟包含：

將該有機纖維與該介質之液體組份混合以形成預混合物；

將該預混合物加至該固體組份中。

17. 一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具改進之抗剝落性，該方法包含：

使第一有機纖維與包含第一液體組份及第一固體組份之第一介質接觸，其中該第一液體組份包含水性液體、一或多種液體聚合物、一或多種有機溶劑或其組合；

將該第一介質與該第一有機纖維攪拌以將該第一有機纖維轉變成分散於該第一介質中之第一微紙漿；

使該第一介質與第二有機纖維及第二介質接觸以形成摻混物，該第二介質包含第二液體組份及第二固體組份，其中該第二液體組份包含一或多種第二液體聚合物及第二水性液體、第二有機溶劑或其組合；

將該摻混物攪拌以將該第二有機纖維轉變成分散於

該摻混物中之第二微紙漿；

將該第一及第二固體組份自該摻混物分離以形成漿料；及

將該漿料或其整數份加至該可噴塗、輥塗、刷塗之塗覆組合物之黏結劑組份中。

18. 一種製造塗覆組合物之方法，其中該組合物所形成之塗層在硬化後具改進之抗剝落性，該方法包含：

使第一有機纖維與包含第一液體組份及第一固體組份之第一介質接觸，其中該第一液體組份包含第一液體聚合物、第一水性液體、第一有機溶劑或其組合；

將該第一介質攪拌以將該第一有機纖維轉變成分散於該第一介質中之第一微紙漿；

將該第一固體組份自該含有第一微紙漿之第一液體介質分離；

使該第一介質與第二有機纖維及第二介質接觸以形成摻混物，該第二介質包含第二液體組份及第二固體組份，其中該第二液體組份包含一或多種第二液體聚合物及第二水性液體、第二有機溶劑或其組合；

將該摻混物攪拌以將該第二有機纖維轉變成分散於該摻混物中之第二微紙漿；

將該第二固體組份自該摻混物分離以形成漿料；及

將該漿料或其整數份加至該塗覆組合物之黏結劑組份中。

19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該第一有機纖維

係與該第二有機纖維相同。

20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該第二固體組份係與該第一固體組份相同。

21. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該第一有機溶劑係與該第二有機溶劑相同。

22. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該第一聚合物係與該第二聚合物相同。

23. 如申請專利範圍第17或18項之方法，其中該第一微紙漿具有平均表面積自25至500平方米/克及平均最大尺寸自0.01微米至100微米。

24. 如申請專利範圍第17或18項之方法，其中該第二微紙漿具有平均表面積自25至500平方米/克及平均最大尺寸自0.01微米至100微米。

25. 如申請專利範圍第12、13、17或18項之方法，其中該塗覆組合物進一步包含中空玻璃珠、補強纖維或其組合。

26. 如申請專利範圍第12、13、17或18項之方法，其中該塗覆組合物係透明塗覆組合物。

27. 如申請專利範圍第12、13、17或18項之方法，其中該塗覆組合物係有色組合物，其PVC/CPVC比為自0.10至0.99。

28. 一種在基材上製造塗層之方法，包含：

在該基材上施塗一層塗覆組合物，其包含具有平均表面積自25至500平方米/克及平均長度自0.01微米至

100微米之微紙漿；

將該層乾燥；及

將該乾燥之層硬化成為塗層。

29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該塗覆組合物尚包含色料、中空玻璃珠、補強纖維或其組合。
30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該硬化步驟係在室溫至204℃之溫度範圍下進行。
31. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該基材係汽車本體、道路表面、牆壁、木材、水泥表面或印刷電路板。
32. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該層具有改進之抗凹陷性質、抗斑點性、鱗片控制或其組合。
33. 如申請專利範圍第12或13項之方法，其中該介質尚包含色料。
34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該色料係加至該介質之液體組份中。
35. 如申請專利範圍第17或18項之方法，其中該第一介質、該摻混物或二者尚包含色料。