

公告本

申請日期	90 - 08 - 15
案 號	90 11 999 C
類 別	C09D 7/06, C08F 29/04, 29/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

554021

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於表面塗層之均化劑
	英 文	LEVELLING AGENTS FOR SURFACE COATINGS
二、發明 人	姓 名	(1)卡漢茲·哈班尼斯特 (2)亞弗瑞德·布巴特 (3)亞伯特·法蘭克
	國 籍	德 國
三、申請人	住、居所	(1)德國威塞爾·賀曼-賀斯街30號 (2)德國威塞爾·高山街19號 (3)德國桑頓·帕登德伊克路47號
	姓 名 (名稱)	德商·BYK化學有限公司
三、申請人	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德國威塞爾·亞貝爾街45號
三、申請人	代 表 人 姓 名	羅倫德·彼得 & 卡漢茲·哈班尼斯特

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權
2000,09,29 100 48 258.9

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關具5000至100,000之重量平均分子量之用於表面塗層之均化劑，其適於賦與塗覆組成物(諸如，漆料)均勻表面。本發明進一步係有關使用本發明之均化劑於塗覆組成物，及包含本發明均化劑之塗覆組成物。

漆料表面一般非完全平滑，相反地，係具有或多或少之具明顯結構之表面，稱為波紋或稱為橙皮。此等表面可為細微結構(具短波紋)，或粗糙結構(具長波紋)。於大部份情況中，此波紋係不要的。此結構係依塗覆組成物之性質及組成而定；例如，依此等塗覆組成物是否包含溶劑或係無溶劑(如於粉末塗覆材料之情況)。於粉末塗覆材料之情況中，其絕對需添加均化劑，因為若無均化劑，其無論如何係不可能達成平滑表面。

已知聚(甲基)丙烯酸酯及聚矽氧烷可作為塗覆物之均化促進劑。於聚矽氧烷之情況中，所考量之化合物一般係包含聚二甲基矽氧烷、聚甲基烷基矽氧烷，或其它之聚醚-或聚酯-改質之聚二甲基-或聚甲基烷基矽氧烷。

於聚(甲基)丙烯酸酯之情況中，較佳者係使用具 C_2-C_8 之烷基鏈長度之烷基丙烯酸酯之聚合物或共聚物，諸如，丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯或丙烯酸正丁酯。所有產物於某些情況擁有最高達100,000之分子量。

作為均化促進劑之此等聚(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物可，例如，以其本身或以於有機溶劑內而成之溶液而使用，或以塗敷至矽石之粉末使用之。此係正當之情況，特別是於其被用於粉末塗覆材料時。被使用之此等產物之量一般

五、發明說明(2)

係0.1至2重量%，其係以塗覆組成物為基準而計算。

所有此等產物之作用係以液/氣界定之表面作用為主：由於與塗覆系統之實際黏合劑之某些不相容性，此等產物採用界面方向。此不相容性可藉由提高此等聚合物之分子量而增加。但是，缺點係由於此不相容性，其可能使塗覆物具某些濁度，且均化劑之黏度變高而使使用者之處理變得非常困難(若非變得不可能)。

於塗覆物情況中，現存之聚合物僅提供對均化問題之不適當解決方式，且其具有緊急需求新的均化促進劑，其係可產生絕對平滑之塗覆物膜，其特別於粉末塗覆物之情況中係最重要。

出乎意外地，已發現此目的可藉由添加作為均化劑之分支聚合物至表面塗覆物而達成，該分支聚合物係包含自由基或離子聚合化之基本分子，其間，單乙烯不飽和巨單體單元已藉由共聚合反應而併入。

分子量極度不同之此等單體之共聚合反應產生高度分支之聚合物，其即使是高的整體分子量，但其具有較小之基本分子鏈長度，其係因巨分子側鏈之故。再者，具不同相容性之嵌段結構可藉由適當選擇作為基本分子之單體及巨單體之單體而獲得；此係無法藉由低分子量單體之自由基共聚合反應為之。

因此，本發明提供於開始時所指定之型式之均化劑，其特徵在於該均化劑係一種分支聚合物，其包含自由基或離子性之聚合化基本分子，其間，於一端含有具乙烯不飽

五、發明說明(3)

和鍵之單體單元且擁有1000至30,000之重量平均分子量之巨單體單元已藉由自由基或離子之共聚合反應併入，巨單體單元之重量分率(以該分支聚合物之總重量為基準計)係1至60重量%。

本發明之均化劑之有利具體例可由依附項之申請專利範圍而明顯。

具梳狀結構之接支共聚物(其包含一主鏈及共聚合巨單體側鏈)本身係已知。其被用於，例如，作為色料分散劑，及分子內含有對色料具吸引力之基之情況。舉例而言，具巨單體組份之胺官能基聚合物係描述於EP-A-732 346。但是，加諸於分散劑之要求係完全不同於加諸於均化劑者。因此，使用具梳狀結構之接支共聚物作為均化劑並非顯而易知的。

為製備本發明之均化劑，單乙烯不飽和單體係藉由已知方法(較佳係自由基或離子)與具1000至30,000(較佳係5000至10,000)之分子量(MW)之單乙烯不飽和巨單體共聚合。

此基本分子之較佳之自由基或離子性之聚合化單體單元係選自具2至30個碳原子之鏈烯及芳基鏈烯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯、具8至18個碳原子之芳烷基醇之芳烷基丙烯酸酯及芳烷基甲基丙烯酸酯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族胺之丙烯基醯胺及甲基丙烯基醯胺、具2至8個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族胺基醇

五、發明說明(4)

之胺基烷基丙烯酸酯及胺基烷基甲基丙烯酸酯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之馬來酸酯、衣康酸酯及福馬酸酯，及具3至20個碳原子之乙烯基酯、乙烯基醚及乙烯基酮所組成之族群。

作為此基本分子之單體單元，其亦可能使用含有聚乙撐二醇之單體單元，以使本發明之分支聚合物可溶於水中或可於水中乳化。可被使用之含聚乙撐二醇之單體單元之例子包含具5至80個碳原子之聚乙撐二醇單丙烯酸酯或聚乙撐二醇單甲基丙烯酸酯。

其亦可能使用含有官能基之單體單元，以使其後之併入個別之聚合物基材或黏合劑內。可被使用之具官能基之單體單元之例子包含丙烯酸、甲基丙烯酸及具2至36個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇之羥基烷基丙烯酸酯或羥基烷基甲基丙烯酸酯，為使本發明之羥基官能基均化劑與，例如，丙烯蜜胺-甲醛樹脂交聯，其亦可能使一些或全部之此等羥基與異氰酸酯反應以產生二級氨基甲酸酯基，如此，於整體系統交聯期間，均化劑留滯足夠時間以使其於界面處位向化，發展其作用，及於某一延遲後，與蜜胺-甲醛樹脂反應。

為大量降低本發明分支聚合物之表面張力，有利地係共聚合小量之具全氟烷基之單體單元。作為全氟烷基之單體單元，其可能，例如，使用具6至20個碳原子之全氟烷基丙烯酸酯或全氟烷基甲基丙烯酸酯。

以己內酯-及/或戊內酯-改質之單體元之形式使聚酯

五、發明說明 (5)

併入聚合物基本分子內亦係可能。較佳者係使用具220至1200之平均分子量之己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基烷基丙烯酸酯及己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基烷基甲基丙烯酸酯，此羥基烷基丙烯酸酯及羥基烷基甲基丙烯酸酯較佳係衍生自具2至8個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇。

此基本分子之特別佳之單體單元係選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嶺酯、甲基丙烯酸山嶺酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、三乙撐二醇單丙烯酸酯、三乙撐二醇單甲基丙烯酸酯、乙基乙基醚、丁基乙基醚、環己基乙基醚、乙酸乙基酯、丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、丙烯酸N,N-二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基胺基丙酯、聚乙撐二醇單丙烯酸酯、聚乙撐二醇單甲基丙烯酸酯，及具220與1200之間之分子量之己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基乙基丙烯酸酯及己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基乙基甲基丙烯酸酯所組成之族群。

五、發明說明(6)

上述乙烯不飽和單體可個別地或混合地聚合以產生基本分子，其係依所欲黏合劑相容性而定。

作為巨單體單元，藉由自由基或離子性之加成聚合反應形成之聚合物可被使用。適於製備此等巨單體之化合物較佳係包含具2至30個碳原子之鏈烯及芳基鏈烯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯、具8至18個碳原子之芳烷基醇之芳烷基丙烯酸酯及芳烷基甲基丙烯酸酯、具5至80個碳原子之聚乙撐二醇單丙烯酸酯或聚乙撐二醇單甲基丙烯酸酯、具2至36個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇之羥基烷基丙烯酸酯及羥基烷基甲基丙烯酸酯，及具3至20個碳原子之乙烯基酯、乙烯基醚及乙烯基酮。為戲劇性地降低分支聚合物之表面張力，進一步有利係使具6至20個碳原子之全氟烷基丙烯酸酯及全氟烷基甲基丙烯酸酯共聚合於巨單體單元內。

用以藉由自由基或離子之加成聚合反應製備巨單體單元之特別較佳之單體單元係選自丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸山嶺酯、甲基丙烯酸山嶺酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯、

五、發明說明(7)

α -甲基苯乙烯、丙烯腈、三乙撐二醇單丙烯酸酯、三乙撐二醇單甲基丙烯酸酯、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、環己基乙烯基醚及乙酸乙烯酯所組成之族群。

上述乙烯不飽和單體可個別地或混合地聚合以產生巨單體單元，其係依所欲黏合劑相容性而定。

為確保此等巨單體僅帶有單一之乙烯不飽和端基，係需要特殊合成技術。一方面，其可使用稱為鏈轉移劑製備，如US-A-5 770 646號案所述者。5至1000 ppm濃度之鈷錯合物被用於此目的。較佳者係，例如，五氟基鈷酸鹽(II)或二水雙(硼二氟二甲基苯基肟基乙醯基)鈷酸酯(II)。相對應之Co(III)錯合物係相等地被使用。然後，加成聚合反應於諸如芳香族、酮、乙酯、醇或二醇醚之溶劑內進行。所用之自由基起始劑係熟習此項技藝者已知之全氧及/或偶氮之起始劑。另一方面，此等巨單體可藉由於巰基官能基羧酸鏈調節劑(諸如，巰基乙酸或巰基丙酸)存在中之自由基加成聚合反應製得。此終端之羧官能基係進一步與甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，產生甲基丙烯酸巰基官能基之可聚合巨單體。羥基官能基鏈調節劑(諸如，巰基乙醇或巰基丙醇)亦適合。然後，此等聚合物於一端帶有一羥基官能基，其係依據已知方法反應而產生(甲基)丙烯酸巰基官能基之可聚合巨體。此等巨單體之製備係於不同之專利案中描述，諸如，WO 95/12568、WO97/13792及DE-A-37 51 581。

巨單體之進一步之製備選擇係引述於Koichi Ito之評論文獻(其標題係巨單體技術之聚合物設計)，Prog. Polym.

五、發明說明(9)

備，例如，藉由使用過氧化物或偶氮化合物作為自由基起始劑於有機溶劑內或成塊地之自由基加成聚合反應。適當溶劑之例子包含酯(諸如，乙酸乙酯、乙酸正丁酯或乙酸1-甲氧基-2-丙酯)及芳香族溶劑(諸如，甲苯或二甲苯)，及酮(諸如，甲基異丁基酮)或甲基乙基酮)。溶劑之選擇係藉由本發明共聚合物之其後所欲之使用導引之。於其間100%聚合物欲被使用之應用情況中(諸如於粉末塗覆材料)，較佳係使用低沸點溶劑，以使其更易於藉由蒸餾移除此等溶劑。適當起始劑包含過氧化物(諸如，第三丁基過氧苯甲酸酯或二苯醌基過氧化物)。但是，亦可能使用偶氮化合物(諸如，偶氮異丁腈(AIBN))。較佳地，過氧化物被使用。加成聚合反應係於約40°C至180°C(較佳係100°C至150°C，特別佳係110°C至130°C)之溫度進行。

本發明之分支聚合物亦可藉由其它之自由基加成聚合反應技術製備，諸如，原子轉移基聚合反應(ATRP)或可逆式加成裂片鏈轉移(RAFT)。亦可能者係藉由離子加成聚合反應製備此等化合物，例如，藉由以有機金屬化合物起始之加成聚合反應，或藉由基轉移聚合反應(GTP)。

上述單體係與1至60重量%(較佳係2至30重量%，且非常特別之較佳者係2至15重量%，其係以基本分子為基準計)含量之乙烯不飽和巨單體或與二或多者之巨單體之混合物有利地共聚合。

本發明分支聚合物之分子量係位於5000至100,000(較佳係10,000至75,000，特別佳係15,000至50,000)之範圍。

五、發明說明(10)

分支聚合物亦可於其後藉由聚合物類似反應改質。例如，反應性雙鍵與酸官能基可藉由於其基本分子內含有羥基官能基單體單元之分支聚合物與馬來酸酐反應而被併入。用以併入酸官能基之進一步特殊酐係，例如，琥珀酸酐及酞酸酐；就此而論，分支聚合物內之羥基官能基單體單元亦可以結構不同之酐酯化。為了水中之較佳可溶性，酸官能基可使用，例如，烷醇胺而轉化成其鹽。再者，藉由其後於羥基處之丙烯酸酯反應及/或甲基丙烯酸酯反應，其可能獲得即使於輻射固化處理(諸如，UV及電子束之固化)情況中亦可被無慮地併入塗覆系統內之產物。

本發明之均化劑係以0.01至5重量%(較佳係0.05至2重量%，非常特別佳係0.01至1重量)之相對較小含量用於塗覆組成物。

本發明之均化劑可以溶液、乳化液或100%之物質使用，其係依塗覆材料之性質及塗敷模式而定。

於以溶劑為媒介之塗覆材料中，較佳係使用溶於相似於塗覆材料本身被溶解之溶劑內之均化劑。於輻射固化系統中，均化劑較佳係溶於相對應單體內。於粉末塗覆材料中，較佳係100%式樣之均化劑，或其間其已被塗敷至粉狀載體材料之形式之均化劑。再者，此等均化劑可依據德國專利申請案DE-A-195 22 475而被併入蠟熔融物內，且若本發明均化劑係黏稠之粘結樹脂，其轉化成自由流動之固體形式。於水性粉末淤漿(粉末塗覆物之一種改良)中，均化劑可以水性乳化液之形式改良。依據習知技藝，此等乳化

五、發明說明 (11)

液可藉由乳化劑而製備。

本發明亦係有關使用具5000至100,000之重量平均分子量且包含自由基或離子性之聚合化基本分子之分支聚合物作為塗覆組成物之均化劑，其間，於一端含有具乙烯不飽和鍵之單體單元及擁有1000至30,000之重量平均分子量之巨單體單元已藉由自由基或離子性之共聚合反應併入，此巨單體單元之重量分率(以此分支聚合物總重量為基準計)係1至60重量%。

本發明另外係有關含有0.01至5重量%(較佳係0.05至2重量%，特別佳係0.1至1重量%)之濃度之本發明均化劑之塗覆組成物。

製備範例

本發明將以下列範例例示說明。於分子非均勻物質之情況中，所述分子量(其後縮寫成MW)表示重量平均值。除非其它表示，份數及百分率皆係以重量計。

A)巨單體之製備範例

製備聚(丙烯酸異丁酯-甲基丙烯酸苯甲酯)巨單體(巨單體1)

86.5克之乙酸正丁酯被注入具有迴流冷凝器、溫度計、攪拌器、氣體入口管及滴液漏斗之燒瓶內，且於氮氣圍下沸騰。於迴流下，66.7克之丙烯酸異丁酯、13.3克之甲基丙烯酸苯甲酯、4.5克之作為鏈調節劑之巰基丙酸及2克之作為聚合反應起始劑之第三丁基過氧苯甲酸酯之混合物於3小時期間被計量加入。添加結速後，反應另外進行2小時。結果係具終端羧官能基之聚合物。反應混合物被冷

五、發明說明 (12)

卻至90℃，且200 ppm之氫軋單甲基醚被添加作為聚合反應抑制劑。然後，12克之甲基丙烯酸縮水甘油酯及適當催化劑(例如，三級胺)被添加，且混合物被維持於90℃持續另外之6小時。因而製得之聚合物含有能進一步聚合之終端甲基丙烯鹽基官能基。分子量係6000。

下表中所述之巨單體係使用甲基丙烯酸酯縮水甘油酯相似地製得。

巨單體2	甲基丙烯酸甲酯	MW約2000
巨單體3	苯乙烯/丙烯腈 3:1	MW約6000
巨單體4	丙烯酸異丁酯	MW約4500
巨單體5	甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸羥基乙酯 4:1	MW約9000
巨單體6	甲基丙烯酸乙基己酯/甲基丙烯酸羥基乙酯 6:1	MW約7000
巨單體7	丙烯酸乙基己酯	MW約15,000
巨單體8	丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸硬脂酯 1:1	MW約6000
巨單體9	甲基丙烯酸異丁酯/甲基丙烯酸環己酯 4:1	MW約4000
巨單體10	丙烯酸正丁酯	MW約6000
巨單體11	丙烯酸乙基己酯/丙烯酸丁酯 1:1	MW約2500
巨單體12	丙烯酸乙基己酯/丙烯酸乙酯 9:1	MW約5500
巨單體13	甲基丙烯酸丙酯/十八烷基乙烯基醚 9:1	MW約6000
巨單體14	甲基丙烯酸羥基乙酯/苯乙烯 1:4	MW約3500
巨單體15	丙烯酸丁酯/丙烯酸乙基己酯/三乙撐二醇單甲基丙烯酸酯 3:3:1	MW約4500
巨單體16	丙烯酸丙酯/丙烯酸乙基己酯/全氟烷基甲基丙烯酸酯 5:5:1	MW約4500
巨單體17	丙烯酸乙酯/丁基乙烯基醚 1:4	MW約1000

甲基丙烯鹽基官能基聚二甲基矽氧烷係藉由依據已知技術以丙烯酸甲酯使單羥基官能基聚二甲基矽氧烷轉酯化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

而製備。

巨單體 18	聚二甲基矽氧烷	MW 約 5000
巨單體 19	聚二甲基矽氧烷	MW 約 20,000
巨單體 20	聚二甲基矽氧烷	MW 約 30,000

B) 本發明聚合物之一般製備

範例 1

設有攪拌器、溫度計、蒸餾配件、滴液漏斗及氮氣入口管之玻璃燒瓶被注以 3.9 克之由具終端甲基丙烯鹽基所組成之巨單體(巨單體 12，參見範例)(分子量 5500)，及 86.7 克之甲苯。整個反應期間，氮氣通過混合物。反應溫度已上升至 90℃ 後，0.92 克之 AIBN、119.6 克之丙烯酸 2-乙基己酯及 6.5 克之甲基丙烯酸苯甲酯之混合物係以均勻速率於 150 分鐘期間被計量加入。當添加完成時，反應混合物保持於 90℃ 持續 120 分鐘。其後，氮氣供應停止，且反應溫度上升至 150℃，且同時施以真空(<25 毫巴)。溶劑、起始劑分解產物及單體殘質被蒸餾出至非揮發性組份含量 >99% 為止。具些微黃色之黏稠聚合物以約 98% 之產率獲得。平均分子量藉由凝膠滲透色譜術且使用聚苯乙烯為比較標準物而決定係約 15,700。

下列範例係以相似於範例 1 而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

範例	單體	單體起 始重量 (克)	巨單體	巨單體 起始重 量(克)	溫 度 (°C)	起始劑之性 質及起始重 量(克)	溶 劑 之 性 質 及 含 量 (克)	MW
2	IBA EHA	85 198	巨單體 11	28	125	283 TrigC	314 Xyl	15,000
3	BA	120	巨單體 19	6	110	0.84 Luc	84 Xyl	18,500
4	BA CHMA	162 67.5	巨單體 15	40.5	125	1.89 TrigC	407 BuAc	32,000
5	BHMA BA	34 221	巨單體 1	85	130	3.4 TrigC	630 Xyl	21,000
6	EHA GMA	369 10.3	巨單體 16	30.8	110	4.1 Luc	136.7 BuAc	25,600
7	BA	219.2	巨單體 12	4.5	110	1.46 Luc	149.0 BuAc	74,000
8	BMA ItmeE	200 25	巨單體 4	25	110	3.75 Luc	167 Xyl	11,000

範例	單體	單體起 始重量 (克)	巨單體	巨單體 起始重 量(克)	溫 度 (°C)	起始劑之性 質及起始重 量(克)	溶 劑 之 性 質 及 含 量 (克)	MW
9	HEMA BA LMA	10.5 44.1 9.8	巨單體 17	5.6	130	0.49 TriC	70 BuAc	45,300
10	BA	90	巨單體 10	10	110	1.0 Luc	150 Xyl	11,500
11	Sty EHMA	5.5 71.5	巨單體 20 巨單體4	16.5 16.5	110	1.1 Luc	257 BuAc	17,800
12	BA	219.2	巨單體 10	4.5	110	1.46 Luc	149 BuAC	89,000
13	HPA EHA BA	24.5 196 196	巨單體9 巨單體 19	49 24.5	130	4.9 TriC	490 Xyl	47,200

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

範例	單體	單體起 始重量 (克)	巨單體	巨單體 起始重 量(克)	溫 度 (°C)	起 始 劑 之 性 質 及 起 始 重 量 (克)	溶 劑 之 性 質 及 含 量 (克)	MW
14	LMA BA FMA	16.2 54.9 2.7	巨單體 4	36	113	1.08 T21S	270 Xyl	36,300
15	EA EHA	22.7 97.3	巨單體 10	2.5	110	0.81 Luc	82 Xyl	14,000
16	TMA LMA BA	11.5 34.5 167.9	巨單體 3	16.1	130	1.96 TrigC	153.3 BuAc	24,600
17	LMA BA	117.5 59.2	巨單體 18	23.3	110	1.32 Luc	134 Xyl	40,000
18	HA BE	269.5 80.5	巨單體 6	35	113	3.85 T21S	525 Tol	18,500
19	HA OVE	125.8 17	巨單體 2 巨單體 7	5.1 22.1	110	1.7 Luc	315 BuAc	49,500

範例	單體	單體起 始重量 (克)	巨單體	巨單體 起始重 量(克)	溫 度 (°C)	起 始 劑 之 性 質 及 起 始 重 量 (克)	溶 劑 之 性 質 及 含 量 (克)	MW
20	BA EHA	212.8 91.2	巨單體 7	16.0	110	3.52 Luc	137 MIBK	22,700
21	BA Masr	174.3 12.3	巨單體 13	18.5	130	2.67 TrigC	308 Xyl	17,600
22	EA EHA	35.1 150.7	巨單體 19	14	110	1.32 Luc	134 Xyl	14,000
23	α Msty BA	14.5 118.9	巨單體 20	11.6	110	1.74 Luc	145 Xyl	22,000
24	HMA HBVE	258 43	巨單體 17	129	110	4.3 Luc	1003 BaAc	18,900

縮寫及商標名之解答

EHA=丙烯酸乙基己酯

iBA=丙烯酸異丁酯

BHMA=甲基丙烯酸山嶺酯

BA=丙烯酸正丁酯

CHMA=甲基丙烯酸環己酯

BeMA=甲基丙烯酸苯甲酯

五、發明說明 (16)

BMA=甲基丙烯酸正丁酯

ItmeE=衣康酸二甲酯

HEMA=甲基丙烯酸羥基乙酯

LMA=甲基丙烯酸月桂酯

Masr=甲基丙烯酸

GMA=甲基丙烯酸縮水甘油酯

EA=丙烯酸乙酯

Sty=苯乙烯

α Msty= α -甲基苯乙烯

HPA=丙烯酸羥基丙酯

FMA=Fluowet MA812, 全氟甲基丙烯酸酯, Clariant

GmbH, D-Frankfurt

TMA=三乙撐二醇甲基丙烯酸酯

HA=丙烯酸己酯

BVE=丁基乙烯基醚

OVE=十八烷基乙烯基醚

HMA=甲基丙烯酸己酯

HBVE=羥基丁基乙烯基醚

Luc=過氧化苯甲醯 (Lucidol), Akzo Nobel NV,
NL-Amersfoort, 於水中之75% 二苯醯基過氧化物

TrigC=Trigonox C, Akzo Nobel NV, NL-Amersfoort, 第
三丁基過氧苯甲酸酯

T21S=Trigonox 21S, Akzo Nobel NV, NL-Amersfoort,
第三丁基過氧-2-乙基己酸酯

五、發明說明 (17)

AIBN=2,2'-偶氮雙(異丁腈)

BuAc=乙酸正丁酯

Xyl=二甲苯

Tol=甲苯

MIBK=甲基異丁基酮

雖然具自由羥基之均化劑以其藉由共價鍵結而被併入黏合劑內之能力而言係有利的，但已知於某些情況中，其中額外塗覆物被塗敷，其可能導致塗覆物間之黏著性變質。基於此原因，明智地可藉由已知技術(諸如，藉由醚化反應或乙醯化反應)阻絕一些或全部之此等羥基。

範例24：得自範例9之本發明聚合物之乙醯化

30克之得自範例9之聚合物(羥基數約65)與4.6克之乙酸酐一起被注至具有攪拌器、溫度計、迴流冷凝器及氮氣入口管之四頸燒瓶。整個反應期間，氮氣通過混合物。藉由攪拌，反應溫度上升至75°C，且攪拌持續2小時。其後，自由羥基不再於IR光譜內被檢測出。氮氣供應停止，且反應溫度上升至150°C，且同時施加真空(<25毫巴)。自由乙酸及過量乙酸酐被蒸餾出至非揮發性組份含量>99%為止。具些微黃色之聚合物被獲得。

範例25：得自範例9之本發明聚合物與異氰酸酯反應產生二級氨基甲酸酯

30克之得自範例9之聚合物(羥基數約65)及30克之乙酸丁酯與0.03克DBTL溶液(10%於二甲苯內)一起被注至具有攪拌器、溫度計、迴流冷凝器、滴液漏斗及氮氣入口管

五、發明說明 (18)

之四頸燒瓶。整個反應期間，氮氣通過混合物。藉由攪拌，反應溫度上升至60℃，且4.4克之異氰酸己酯於10分鐘期間被計量加滴入。確保放熱反應。90分鐘後，異氰酸酯基不再於IR光譜內被檢測出。氮氣供應停止，且反應溫度上升至150℃，且同時施加真空(<25毫巴)。乙酸丁酯被蒸餾出至非揮發性組份含量>99%為止。具些微黃色之聚合物被獲得。

範例26:得自範例9之本發明聚合物與馬來酸酐反應產生馬來酸單酯

30克之得自範例9之聚合物(羥基數約65)與30克之乙酸1-甲氧基-2-丙酯與3.3克馬來酸酐於具有攪拌器、溫度計、迴流冷凝器及氮氣入口管之四頸燒瓶內混合。整個反應期間，氮氣通過混合物。混合物藉由攪拌加熱至60℃，於此等條件下滯留3小時。其後，酐鍵不再於IR光譜內被檢測出。具些微黃色之溶液被獲得。

本發明聚合物之性能藉由於粉末塗覆材料及傳統以溶劑為媒介之塗覆材料內之施用而測試。

白色粉末塗覆材料之製備

組成物：

Uralac P5127	28.5%	聚酯樹脂,DSM
DER 663 UE	28.5%	環氧樹脂,Dow
Kronos 2160	28.5%	二氧化鈦，Kronos
Blancfixe	14.2%	硫酸鋇，Sachtleben
安息香	0.3%	DSM
均化劑	0.1%或0.15%	參見“結果”表

五、發明說明 (19)

範例之均化劑係以10%濃色體併入Uralac P5127。此考量Uralac P5127之起始重量。

所有組份一起被稱重且於2000 rpm之高速率混合器內預混合2.5分鐘。其後，混合物於120℃之雙螺桿擠塑器內擠塑。形成之物件被冷卻，分級及於栓盤研磨器內研磨。形成之粉末通過100 μ m之篩子。

以此方式產生之粉末塗覆混合物以靜電方式塗敷於鋁板(尺寸：152 mm x 76 mm，厚度0.5mm)上，被塗覆之金屬板於90℃固化11分鐘。

結果：

添加劑濃度：0.15%

膜厚度：	80-90 μ m	60-70 μ m
Acronal 4F	3	3
範例12	1	2
範例10	1	2
範例3	1	1

添加劑濃度：0.1%

膜厚度：	80-90 μ m	60-70 μ m
Modaflow	3	3
範例22	1	1
範例15	1	2

Acronal 4F=聚丙烯酸正丁酯，BASF，Ludwigshafen

Modaflow=聚(丙烯酸乙酯/丙烯酸2-乙基己酯)，

Monsanto

五、發明說明 (20)

形成表面之評估：

1=無坑痕之表面

2=具些微坑痕之表面

3=具明確坑痕之表面，某些情況中係深至基材

以溶劑為媒介之丙烯酸酯/蜜胺烘烤瓷釉

測試系統：丙烯酸酯/蜜胺之烘烤瓷釉，清晰

組成物：

Setalux 1760 VB 64	44.0%
Setalux C 91389 VX 45	16.5%
Luwipal 018	25.3%
丁基二甘醇乙酸酯	2.1%
Solvesso 150	4.8%
丁醇	6.1%
丁基二甘醇	1.2%
混合，然後添加	
丁醇	8.0%
Solvesso 150	3.8%
丁基二甘醇	1.8%

Setalux 1760 VB 64=丙烯酸酯烘烤樹脂，Akzo Nobel Resins, Bergen op Zoom

Setalus C 91389 VX 45=丙烯酸酯烘烤樹脂，Akzo Nobel Resins, Bergen op Zoom

Luwipal 018=蜜胺烘烤樹脂，BASF AG, Ludwigshafen

均化劑係於塗敷前一天被併入。於塗敷當天，黏度係使用 Solvesso 150 調整至 24 秒，DIN 4 mm 流射杯。塗敷係

五、發明說明 (21)

藉由自動噴灑設備完成。

於30分鐘之擴容(flash-off)時間後，固化於140℃進行30分鐘。膜厚度係25 μ m。

均化之視覺評估：

1=非常良好至5=差

均化劑	所用量	均化度
Modaflow	0.15%	5
範例12	0.15%	2
範例3	0.15%	1
範例10	0.15%	2

Modaflow=聚(丙烯酸乙酯-2-丙烯酸乙基己酯)，
Monsanto

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於表面塗層之均化劑)

本發明係有關具5000至100,000之重量平均分子量之用於表面塗層之均化劑。此均化劑係包含自由基或離子性聚合之基本分子之分支聚合物，其間，於一端含有具乙烯不飽和鍵之單體單元及擁有1000至30,000重量平均分子量之巨單體單元已藉由自由基或離子性共聚合反應併入，此巨單體單元之重量分率(以此分支聚合物之總重量為基準)係1至60重量%。本發明進一步係有關使用適當聚合物作為塗覆組成物之均化劑，及包含本發明均化劑之塗覆組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： LEVELLING AGENTS FOR SURFACE COATINGS)

The invention relates to levelling agents for surface coatings having a weight-average molecular weight of from 5000 to 100,000. The levelling agent is a branched polymer comprising a free-radically or ionically polymerized base molecule into which macromonomeric units containing at one end a monomeric unit which has an ethylenically unsaturated bond and possessing a weight-average molecular weight of from 1000 to 30,000 have been incorporated by free-radical or ionic copolymerization, the weight fraction of the macromonomeric units, based on the total weight of the branched polymer, being from 1 to 60% by weight. The invention further relates to the use of appropriate polymers as levelling agents for coating formulations and to coating formulations comprising the levelling agents of the invention.

訂

線

六、申請專利範圍

第90119994號專利申請案申請專利範圍修正本92年02月19日

1. 一種用於表面塗層之均化劑，其具有5000至100,000之重量平均分子量，其特徵在於該均化劑係一種分支聚合物，其包含自由基或離子性之聚合化基本分子，其間，於一端含有具乙烯不飽和鍵之單體單元且擁有1000至30,000之重量平均分子量之巨單體單元已藉由自由基或離子之共聚合反應併入，該巨單體單元之重量分率(以該分支聚合物之總重量為基準計)係1至60重量%。
2. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該基本分子包含選自具2至30個碳原子之鏈烯及芳基鏈烯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯、具8至18個碳原子之芳烷基醇之芳烷基丙烯酸酯及芳烷基甲基丙烯酸酯、具5至80個碳原子之聚乙撐二醇單丙烯酸酯或聚乙撐二醇甲基丙烯酸酯、具2至26個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇之羥基烷基丙烯酸酯及羥基烷基甲基丙烯酸酯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族胺之丙烯基醯胺及甲基丙烯基醯胺、具2至8個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族胺基醇之胺基烷基丙烯酸酯及胺基烷基甲基丙烯酸酯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之馬來酸酯、衣康酸酯及福馬酸酯、具6至20個碳原子之全氟烷基丙烯酸酯或全氟烷基甲基丙烯酸酯、具3至20個碳原子之乙烯基酯、乙烯基醚及乙烯基酮，及具220至1200之平均分子量之己內酯-

六、申請專利範圍

及/或戊內酯-改質之羥基烷基丙烯酸酯及己內酯-及戊內酯-改質之羥基烷基甲基丙烯酸酯所組成之族群之自由基或離子性之聚合化單體單元，該羥基烷基丙烯酸酯及該羥基烷基甲基丙烯酸酯較佳係衍生自具2至8個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇。

3. 如申請專利範圍第1或2項之均化劑，其特徵在於該基本分子包含選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嶺酯、甲基丙烯酸山嶺酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、三乙撐二醇單丙烯酸酯、三乙撐二醇單甲基丙烯酸酯、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、聚乙撐二醇單丙烯酸酯、聚乙撐二醇單甲基丙烯酸酯，及具220與1200之間之分子量之己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基乙基丙烯酸酯及己內酯-及/或戊內酯-改質之羥基乙基甲基丙烯酸酯所組成之族群之自由基或

六、申請專利範圍

離子性聚合化單體單元。

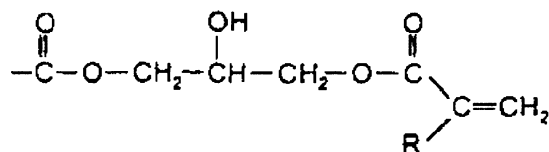
4. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元係藉由自由基或離子性之加成聚合反應形成之聚合物。
5. 如申請專利範圍第4項之均化劑，其特徵在於為藉由自由基或離子性加成聚合反應形成之聚合物之該巨單體單元包含選自具2至30個碳原子之鏈烯及芳基鏈烯、具1至22個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族醇之烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯、具8至18個碳原子之芳烷基醇之芳烷基丙烯酸酯及芳烷基甲基丙烯酸酯、具5至80個碳原子之聚乙撐二醇單丙烯酸酯或聚乙撐二醇甲基丙烯酸酯、具2至36個碳原子之直鏈、分支或環狀之脂肪族二醇之羥基烷基丙烯酸酯及羥基烷基甲基丙烯酸酯、具6至20個碳原子之全氟烷基丙烯酸酯或全氟烷基甲基丙烯酸酯及具3至20個碳原子之乙烯基酯、乙烯基醚及乙烯基酮所組成之族群之單體單元。
6. 如申請專利範圍第4項之均化劑，其特徵在於為藉由自由基或離子性加成聚合反應形成之聚合物之該巨單體單元包含選自丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸山嶺酯、甲基丙烯酸山嶺酯、丙烯酸環己酯、

裝
訂
線

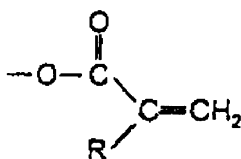
六、申請專利範圍

甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、三乙撐二醇單丙烯酸酯、三乙撐二醇單甲基丙烯酸酯、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、環己基乙烯基醚及乙酸乙烯酯所組成之族群之單體單元。

7. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元係聚二甲基矽氧烷。
8. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元於一端具有選自下述結構之結構



及



其中R基係相對應於氫原子或甲基。

9. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元之重量分率以該分支聚合物總重量計係2至30重量%。
10. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元之重量分率以該分支聚合物總重量計係2至15重量%。

裝

訂

線

六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該巨單體單元擁有5000至10,000之重量平均分子量。
12. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該分支聚合物擁有10,000至75,000之重量平均分子量。
13. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於該分支聚合物擁有15,000至50,000之重量平均分子量。
14. 如申請專利範圍第1項之均化劑，其特徵在於存在於該分支聚合物內之該官能性羥基已藉由至少一選自馬來酸酐、琥珀酸酐、酞酸酐、丙烯酸及甲基丙烯酸所組成之族群之化合物酯化。
15. 一種塗覆組成物，其特徵在於其含有0.01至5重量%之濃度之如申請專利範圍第1項之均化劑。
16. 如申請專利範圍第15項之塗覆組成物，其特徵在於其包含0.05至2重量%之濃度之該均化劑。
17. 如申請專利範圍第15項之塗覆組成物，其特徵在於其包含0.1至1重量%之濃度之該均化劑。
18. 一種使用分支聚合物作為塗覆組成物之均化劑之方法，該分支聚合物具有5000至100,000之重量平均分子量且包含一自由基性或離子性之聚合化基本分子，其間，於一端含有具乙烯不飽和鍵之單體單元且擁有1000至30,000之重量平均分子量之巨單體單元已藉由自由基或離子性之共聚合反應被併入其間，該巨單體單元之重量分率以該分支聚合物總重量計係1至60重量%。