



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510058895.5

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1676560A

[22] 申请日 2005.3.30

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

[21] 申请号 200510058895.5

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 30 [33] JP [31] 2004 -099924

[71] 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪

[72] 发明人 宫井孝 儿玉直树

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 水分散型丙烯酸树脂组合物

[57] 摘要

本发明的目的是提供水分散型丙烯酸树脂组合物，其在具有良好外观的同时，具有充分的分散稳定性，并可单液稳定化，能发挥耐水性、耐溶剂性及耐候性等优异的涂膜物理性质，进而提供能充分适应近年来的环境问题的水分散型丙烯酸树脂组合物以及利用此水分散型丙烯酸树脂组合物形成的涂膜。上述水分散型丙烯酸树脂组合物是由以具有碳原子数 8 ~ 24 的脂肪族烃基的单体单元及(甲基)丙烯酸单体单元为必须单元的聚合物、具有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物和特定的胺化合物组合而成的单液型组合物。

1、一种水分散型丙烯酸树脂组合物，其特征在于，其是由以具有碳原子数 8~24 的脂肪族烃基的单体单元及丙烯酸或甲基丙烯酸单体单元为必须单元的聚合物、具有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物和下述通式(1)所表示的化合物组合而成的单液型组合物；
5



式中，R¹ 及 R² 相同或不同，表示氢原子或具有或不具有取代基的碳原子数大于等于 1 的烷基，R³ 表示具有或不具有取代基的碳原子数大于等于 1 的烷基。
10

2、一种涂膜，其特征在于，其是用权利要求 1 所述的水分散型丙烯酸树脂组合物形成的。

水分散型丙烯酸树脂组合物

5 技术领域

本发明涉及水分散型丙烯酸类树脂组合物及涂膜。更详细地说，涉及适用于在要求有良好外观的同时有优异的涂膜物理性质的汽车抛光用涂料等各种用途的水分散型丙烯酸类树脂组合物，以及利用这样的水分散型丙烯酸类树脂组合物的涂膜。

10

背景技术

水分散型树脂因为与原来的溶剂型树脂相比能控制有机溶剂的含量，所以作为环境适应型树脂，可适用于车辆用、塑料成形品用、家电制品用、钢制品、大型构造物、航空器用、建材用、建筑用、瓦用、木工用等各种水性涂料，以及胶粘剂、抗蚀剂、印刷油墨等各种用途。这些领域中，在汽车抛光用涂料中的透明外层涂料等汽车用涂料领域中，要求良好的外观同时，还要求充分的稳定性和优异的涂膜物理性质，特别是发挥高度的耐水性，进而，因为近年来对环境问题意识的提高，为更好地实现低 VOC(挥发性有机化合物)化，盼望能充分降低有机溶剂含量的技术。

20

关于以往的水分散型树脂，在特开平 6-192341 号公报(第 2-3 页)中，公开了一种长链(甲基)丙烯酸酯共聚类胶乳，其是将长链烷基(甲基)丙烯酸酯和亲水性单体的混合物，在乳化剂水溶液中乳化分散形成小于等于 5 μm 的单体液滴，然后进行聚合而得到的；在特开 2000-313863 号公报(第 2-3 页)中，公开了一种乳液型粘合剂组合物，其是将烷基碳原子数为 9～13 的长链烷基(甲基)丙烯酸酯以及含 α, β -不饱和单羧酸或二羧酸的单体的混合物，在自由基聚合性乳化剂水溶液中乳化分散，形成平均粒径小于等于 2 μm 的单体液滴，然后在聚合引发剂存在下聚合得到的；在特开平 5-170805 号公报(第 2 页)中，公开了一种水性树脂乳液，其是将碳原

子数为 8~30 的醇的(甲基)丙烯酸酯以及其他可共聚的乙烯基类单体，在水性溶剂中用具有特定 HLB 值的 2 种非离子表面活性剂乳液聚合得到的；在特开平 6-322007 号公报(第 2~4 页)中，公开了一种水性树脂分散液，其是在高分子乳化剂存在下，将具有碳原子数 12~18 的烷基的聚合 5 性单体、其他聚合性单体乳液聚合而得到的。这些树脂组合物是选用疏水性强的长链烷基(甲基)丙烯酸酯作为单体成分，通过乳化剂等使单体成分分散在水性溶剂中进行聚合而得到的，作为更能提高涂膜外观和涂膜物理性质的组合物，适用于特别是汽车用涂料等的用途方面有研究的空间。

10 另外，在特开平 6-49367 号公报(第 2~3、5 页)中，公开了一种水分散树脂组合物，其是用碱基中和树脂混合物，将其水分散化后得到的，所述树脂混合物含有带羧基和羟基的 2 种丙烯酸树脂以及带有可与这些基团反应的官能团的非水溶性化合物或树脂。

15 这种树脂组合物中，据记载含有低酸值(酸值 4~23)丙烯酸树脂(a) 和高酸值丙烯酸树脂(b)，高酸值丙烯酸树脂的添加量少至 5~25 重量份，低酸值丙烯酸树脂的添加量为 20~60 重量份，但是认为酸值过低而使羧基不足以用于交联，因交联不充分有时使性能无法体现。另外，考虑水分散后的分散稳定性不充分，而实质上添加乳化剂以提高分散稳定性等，20 担心乳化剂对涂膜的影响。特别是为充分发挥汽车用涂料等所要求的良好外观和耐水性等优异的涂膜物理性质，热切希望减少或不添加乳化剂等影响涂膜的添加剂，在这方面有研究的空间。

进而，在日本专利第 2683063 号说明书(第 1~3 页)中，公开了一种塑料涂料用树脂组合物，其含有由带羧基的聚合性不饱和单体及其他聚合性不饱和单体组成的单体成分共聚合所得的聚合物、由加成聚合性噁唑啉和必要时的 1 种或 1 种以上其他聚合性不饱和单体组成的单体成分 25 (共) 聚合而成的聚合物；在特开 2003-155420 号公报(第 2、5~6 页)中，公开了一种由阴离子树脂和/或两性离子树脂、多价噁唑啉化合物、多价金属化合物组合而成的水性树脂组合物。记载了在这些树脂组合物中，使用长链烷基(甲基)丙烯酸酯作为单体成分和使用噁唑啉类交联剂，因为

有时噁唑啉环与羧基反应，所以在进一步提高贮藏稳定性制成单液稳定性优异的物质，或作为使丙烯酸树脂在水中的分散稳定性更提高、使涂膜外观及耐水性等涂膜物理性质同时提高的物质用于汽车用涂料等的各种用途时能发挥优良外观或涂膜物理性质方面，有研究的余地。

5 但是，在特开平6-256715号公报(第2~4页)中，作为溶剂类树脂组合物公开了一种由含羟基的(甲基)丙烯酸类共聚物、聚异氰酸酯化合物以及溶剂组成的含有机溶剂的汽车修补用涂料组合物。另外，在特开2000-7950号公报(第2页)中，作为粉体类树脂组合物公开了一种以乙烯基类共聚物和脂肪族二元酸为必须成分的粉体涂料用树脂组合物，所述
10 乙烯基类共聚物是由含甲硅烷基的乙烯基类单体、含缩水甘油基的乙烯基类单体、长链烷基(甲基)丙烯酸酯、具有大体积烷基的(甲基)丙烯酸酯等组成的。对于这些树脂组合物还有研究的余地，以使其显示出特别是汽车用涂料所要求的优异的外观和耐水性等优良的涂膜物理性质，而且能够充分应对近年来的环境问题。

15

发明内容

本发明说明书中“以上”、“以下”，是指含该数值。即“以上”是表示不少于(该数值及该数值以上)的意思。

本发明是鉴于上述现状而完成的，目的是提供具有良好外观的同时，
20 具有充分的分散稳定性，并可单液稳定化，能发挥耐水性、耐溶剂性及耐候性等优异涂膜物理性质的水分散型丙烯酸树脂组合物，进而提供能充分适应近年来的环境问题的水分散型丙烯酸树脂组合物及利用此水分散型丙烯酸树脂组合物形成的涂膜。

本发明人等对水分散型树脂组合物进行了各种研究，发现通过含有
25 丙烯酸类聚合物和特定的噁唑啉化合物，因这些物质可进行热交联，所以能形成耐水性等涂膜物理性质提高了的组合物。发现通过使用含长链脂肪烃基的单体作为丙烯酸类聚合物的单体成分，可改善涂膜外观；通过合用特定的噁唑啉化合物，则因与使用含长链脂肪烃基的单体具有协同效果，而不仅改善了涂膜物理性质也进一步改善了涂膜外观，特别是

能形成汽车用涂料等要求的良好外观、涂膜物理性质优良的组合物。另外，发现通过使用有特定结构的含氮化合物，而使丙烯酸类聚合物在水中的分散稳定性提高，并能确保单液稳定性，用于各种用途时也能发挥优良的外观和涂膜物理性质，从而想到能出色地解决上述课题，完成了
5 本发明。

对于水性的树脂组成物，乳剂形态的树脂也受分子量的影响，有时得不到汽车用途等必要的优良外观，但是本发明优选的方式是通过溶液聚合得到丙烯酸类聚合物后，进行脱溶剂及水置换制成水分散型，所以通常难混入水性树脂的长链烷基（甲基）丙烯酸酯等单体能简便地混入，
10 在其为水性树脂的同时可以兼有溶剂类树脂的外观。另外，因为不使用乳化剂等添加剂（无乳化剂）也能得到水分散型树脂，所以涂膜物理性质也足够优异。

即本发明涉及水分散型丙烯酸类树脂组合物，其是由以具有碳原子数 8~24 的脂肪族烃基的单体单元及(甲基)丙烯酸单体单元为必须单元
15 的聚合物、具有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物和下述通式(1)
所示的化合物组合而成的单液型组合物，



(式中，R¹ 及 R² 相同或不同，表示氢原子或具有或不具有取代基的
20 碳原子数大于等于 1 的烷基。R³ 表示具有或不具有取代基的碳原子数大
于等于 1 的烷基)。

另外，本发明还涉及使用上述水分散型丙烯酸类树脂组合物而形成的涂膜。

具体实施方式

25 以下详细说明本发明

本发明的水分散型丙烯酸树脂组合物，是由丙烯酸类聚合物(丙烯酸类树脂)、含有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物和上述通式(1)表示的化合物组合而成的物质。这种本发明树脂组合物是能充分发挥单液

稳定性的单液型组合物。

本发明中如果树脂组合物是由这 3 个构成要素配合而成的，则该树脂组合物中 3 个构成要素以什么样的形式存在都可以，例如可以分别为游离状态。另外，上述通式(1)表示的化合物(胺化合物)可以是与丙烯酸类 5 聚合物形成盐的形式和游离的胺化合物形式共存。

本发明的水分散型丙烯酸类树脂组合物(水分散型丙烯酸树脂组合物)中，优选有机溶剂的含量小于等于 30 质量%。更优选实际上不含有有机溶剂。这样通过大幅削减有机溶剂的含量，而使有机溶剂中溶解的树脂量充分降低，并能降低树脂组合物的粘度，所以提高固体成分的比例成为可能，同时，抑制了挥发性有机化合物(VOC)的发生，能够充分应对近年来的环境问题。象本发明这样的水分散型丙烯酸类树脂组合物，不添加有机溶剂就能充分体现目的性能，但是根据使用目的，为提高成膜性、改善涂布适宜性等更高的性能，可另外添加需要量的有机溶剂。

对于上述水分散型丙烯酸树脂组合物，在上述通式(1)表示的化合物 15 以及含有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物的存在下，丙烯酸类聚合物是分散在水或水/有机溶剂混合溶剂中的形态即可。例如，上述水分散型丙烯酸树脂组合物优选为：(I)含有水分散型丙烯酸类聚合物和噁 20 咪化合物的形态，其中丙烯酸类聚合物在上述通式(1)表示的化合物的存在下，分散于水中形成所述水分散型丙烯酸类聚合物(水分散型丙烯酸树脂)；(II)含有水分散型丙烯酸类聚合物和噁唑啉化合物的形态，其中丙烯酸类聚合物在上述通式(1)表示的化合物的存在下分散于水/有机溶剂混合溶剂中形成所述水分散型丙烯酸类聚合物；等形态。

作为上述(I)及(II)形态中的水分散型丙烯酸类聚合物，例如可以列举用下述方法得到的组合物：(a)在有机溶剂中进行溶液聚合而得到的丙 25 烯酸类聚合物在上述通式(1)表示的化合物的存在下分散在水中后脱有机溶剂的方法；(b)该丙烯酸类聚合物在上述通式(1)表示的化合物的存在下分散于水/有机溶剂混合溶剂中的方法；(c)该丙烯酸类聚合物在上述通式(1)表示的化合物的存在下分散在水中并脱有机溶剂后，再添加有机溶剂的方法等。其中，优先用(a)的方法得到的组合物。

另外，上述水/有机溶剂混合溶剂中，水及有机溶剂的质量比没有特别限定，例如优选水/有机溶剂为(30~100)/(0~70)，进一步优选为(50~100)/(0~50)。更优选如上所述，水分散型丙烯酸树脂组合物中的有机溶剂的含量设定为小于等于30质量%。

5 本发明中丙烯酸类聚合物是由具有碳原子数8~24的脂肪族烃基的聚合性单体以及以(甲基)丙烯酸为必须成分的单体成分聚合而成的聚合物。此时，聚合物中具有碳原子数8~24的脂肪族烃基的聚合性单体单元是由具有碳原子数8~24的脂肪族烃基的聚合性单体形成的，但是也可以是缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯等末端含有环氧基的含环氧基的不饱和单体作为单体成分聚合后，使环氧部分与具有碳原子数8~24的脂肪族烃基的脂肪酸反应引入烃基后形成的。
10

更优选以具有环烷基结构的(甲基)丙烯酸酯为必须成分的单体成分聚合而成的聚合物。即丙烯酸类聚合物更优选以具有环烷基结构的(甲基)丙烯酸酯单体单元为必须单元。进一步优选以具有碳原子数8~24的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸、具有环烷基结构的(甲基)丙烯酸酯为必须成分并根据需要含有其他不饱和单体的单体成分聚合而成的聚合物。
15

上述单体成分中，作为具有碳原子数8~24脂肪族烃基的聚合性单体，优选碳原子数为12~24。另外，作为这种聚合性单体，优选具有碳原子数8~24烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。
20

作为上述具有碳原子数8~24烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，例如(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异十四烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯等都是适合的。可以使用这些物质的1种或1种以上。其中，优选具有碳原子数12~24烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，例如优选(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯。
25

作为上述含有碳原子数8~24脂肪族烃基的聚合性单体的含量，以

全部单体成分为 100 质量%，则优选其含量的下限值为 5 质量%。未达到 5 质量%时，恐怕不能充分提高涂膜外观。更优选下限值为 10 质量%。作为上限值，优选为 50 质量%。超过 50 质量%时，恐怕不能充分提高耐溶剂性。更优选上限值为 40 质量%。另外，作为优选范围为 5~50 质量 5 %，更优选 10~40 质量%。

上述含有环氧基的不饱和单体，末端有环氧基的(甲基)丙烯酸酯是适合的，例如优选环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、 α -甲基环氧丙基丙烯酸酯、环氧丙基烯丙基醚、(甲基)丙烯酸氧杂环己基甲酯、丙烯酸 3,4-环氧-环己基甲酯(商品名“CYCLOMER A200”、DAICEL 化学工业社制)、甲基丙 10 烯酸 α -甲基缩水甘油酯(商品名“M-GMA”、DAICEL 化学工业社制)、甲基丙烯酸 3,4-环氧-环己基甲酯(商品名“CYCLOMER M100”、DAICEL 化学工业社制)等。

作为上述具有碳原子数 8~24 烃基的脂肪酸，例如辛酸、己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十二烷基酸、油酸、亚油酸、亚 15 麻酸、桐酸、蓖麻醇酸、芥酸等是适合的。优选具有碳原子数 12~24 烃基的脂肪酸，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸。

作为上述具有环烷基结构的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸环十二烷酯、(甲 20 基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环己基甲酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等是适合的。可以使用这些物质中的 1 种或 1 种以上。其中优选(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯。

作为上述具有环烷基结构的(甲基)丙烯酸酯的含量，以全部单体成分 25 为 100 质量%，则优选其含量的下限值为 5 质量%。未达到 5 质量%时，恐怕不能充分提高涂膜硬度、光泽、涂膜丰满性、耐候性等性能。更优选下限值为 8 质量%，进一步优选为 12 质量%。作为上限值，优选为 80 质量%。超过 80 质量%时，恐怕不能充分提高涂膜的耐性。更优选上限值为 70 质量%，进一步优选为 60 质量%。另外，作为优选的范围为 5~

80 质量%，更优选 8~70 质量%，进一步优选 12~60 质量%。

作为上述其他的不饱和单体，以下的化合物等是适合的。可以使用这些物质中的 1 种或 1 种以上。

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)
5 丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸
酯单体；巴豆酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐等 α , β 不饱和羧酸单体；
乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸磺乙酯等含有磺酸基的聚合性单
体。

苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族不饱和单体；如上所述的含有环氧基
10 的不饱和单体；(甲基)丙烯酸 N,N'-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-
苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑
等含氮的不饱和单体；(甲基)丙烯腈等不饱和氰基化合物；醋酸乙烯酯、
丁酸乙烯酯等乙烯酯；(甲基)丙烯酸三氟乙酯、四氟丙基(甲基)丙烯酸酯
等含氟原子的不饱和单体；乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚等乙烯醚；乙
15 二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇#400 二丙烯酸酯等多
官能性不饱和单体。

(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟
丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、丙烯酸 4-羟丁酯(商品名“4HBA”、三菱
化学社制)、甲基丙烯酸 4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 α -羟甲基乙酯、己内酯
20 改性的(甲基)丙烯酸羟基酯(商品名“PLACCEL F 系列”、DAICEL 化学
工业社制)、4-羟甲基环己基丙烯酸甲酯(商品名“CHDMMA”、日本化成
社制)等；聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚
1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚 1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、
聚丙二醇聚 1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯等含羟基的单体。

25 2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基
-5'-(甲基)丙烯酰氧基丙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯
酰氧基己基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基)丙烯酰氧
基乙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙
基苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基)丙烯酰氧基乙

基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-甲氧基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-氰基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑、
5 2-[2'-羟基-5'-(β -甲基丙烯酰氧基乙氧基)-3'-叔丁基苯基]-4-叔丁基-2H-苯并三唑、市售的 RUVA-93(大塚化学社制)等苯并三唑类紫外线吸收性单体。

2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮、2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基)丙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基)乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙烯氧羰基甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮类紫外线吸收性单体；
10 4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、
15 4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆酰基-4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、市售的 ADK Stab LA-82 和 LA-87(旭电化工业社制)、市售的 FA-711MM 和 FA-712HM(日立化成工业社制)等对紫外线稳定的不饱和单体。

20 作为上述紫外线吸收性不饱和单体，优选苯并三唑类不饱和单体。紫外线稳定性不饱和单体或紫外线吸收性不饱和单体使用时的比例都没有特别的限定。以全部单体成分为 100 质量%，优选不饱和单体为 0.1～50 质量%。达不到 0.1 质量% 时，恐怕不能充分提高涂膜的耐候性；超过 50 质量% 时，恐怕有损涂膜的外观。

25 使用上述单体成分在有机溶剂中进行溶剂聚合的方法没有特别的限定，作为使用的有机溶剂，例如优选使用易于与水相溶的亲水性有机溶剂。例如可使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇等烷醇类；乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单乙醚、二甘醇等乙二醇类；醋酸乙酯等酯类；甲基溶纤素、乙基溶纤

素、丙基溶纤素、丁基溶纤素、甲基卡必醇、乙基卡必醇等醚醇类；醋酸甲基溶纤素、醋酸乙基溶纤素、丙二醇单甲醚醋酸酯等醚酯类；苯、甲苯、二甲苯、环己烷、正庚烷等芳香族或脂肪族烃类；丙酮、甲乙酮等酮类等，可使用它们中的 1 种或 1 种以上的溶剂。

5 这些有机溶剂中，在丙烯酸类聚合物分散于水中而后脱溶剂的情况下，优选使用低沸点的溶剂，例如碳原子数 1~4 的低级醇是适合的。另外，在丙烯酸类聚合物分散于水/有机溶剂混合溶剂中的情况下，优选使用高沸点的有机溶剂，例如丙二醇单乙基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯是合适的。

10 另外，水/有机溶剂混合溶剂中使用的有机溶剂也和上述溶液聚合中用的有机溶剂是同样的。

另外，作为上述有机溶剂，可与水并用，但是这种情况下为充分提高单体成分的聚合性，以溶剂总量为 100 质量%，优选水维持在小于等于 85 质量% 进行聚合反应。更优选水含量小于等于 60 质量%，进一步优选 15 小于等于 50 质量%。

上述聚合方法中，作为聚合引发剂，例如过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐；过氧化氢；偶氮二-2 甲基丙脒盐酸盐、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物；过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯等过氧化物等是适合的。另外，也可以并用促进剂，如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、莫尔盐、焦亚硫酸氢钠、甲醛化次硫酸钠、抗坏血酸等还原剂；乙二胺、乙二胺四乙酸钠、甘氨酸等胺化合物。这些聚合引发剂和促进剂即可以分别单独使用，也可以 2 种或 2 种以上并用。

另外，上述聚合方法中，必要时也可以使用链转移剂。这种链转移 25 剂并不特别限定，可以用疏水性链转移剂。

作为上述疏水性链转移剂，例如具有碳原子数大于等于 3 的烃基的硫醇化合物，或在 25℃的水中的溶解度小于等于 10% 的化合物是适合的，可以使用上述链转移剂，或使用丁硫醇、辛硫醇、癸硫醇、月桂硫醇、十六烷硫醇、十八烷硫醇、环己基硫醇、苯硫酚、巯基乙酸辛酯、2-巯基

丙酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯、巯基丙酸 2-乙基环己酯、辛酸-2-巯基乙酯、1,8-二巯基-3,6-二氧代辛烷、癸三硫醇、十二烷硫醇等硫醇类链转移剂；四氯化碳、四溴化碳、二氯甲烷、溴仿、三氯一溴乙烷等卤素化合物；
5 α-甲基苯乙烯二聚物、α-萜品烯、γ-萜品烯、双戊烯、萜品油烯等不饱和烃化合物等，可以使用它们中的 1 种或 1 种以上的化合物。其中，优选包含带碳原子数大于等于 3 的烃基的硫醇类链转移剂。

作为上述链转移剂，必要时也可与亲水性链转移剂并用。作为这种亲水性链转移剂，例如可使用巯基乙醇、硫甘油、巯基乙酸、巯基丙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、巯基丁二酸、2-巯基乙磺酸等硫醇类链转移剂；
10 2-氨基丙烷-1-醇等伯醇；异丙醇等仲醇；亚磷酸、次磷酸及其盐(次磷酸钠、次磷酸钾等)，或亚硫酸、亚硫酸氢、连二亚硫酸、焦亚硫酸及其盐(亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钾、连二亚硫酸钾、焦亚硫酸钾等)低级含氧酸及其盐等，可以使用它们中的 1 种或 1 种以上。

15 作为上述链转移剂添加到反应容器内的方法，可以应用滴加、分批投入等连续投入方法。另外，可以单独将链转移剂导入反应容器内，也可以与单体、溶剂等预先混合再加入。

上述聚合方法既可以是间歇式，也可以是连续式。关于这样的聚合方法，对向反应容器中添加单体成分和聚合引发剂等的添加方法没有特别的限定，例如适合的有如下方法：将全部有机溶剂及单体成分加到反应容器中，再向反应容器内添加聚合引发剂进行聚合的方法；将部分有机溶剂及单体成分加到反应容器中，再向反应容器内添加聚合引发剂和剩余的单体成分进行聚合的方法；在反应容器中装入有机溶剂，再向反应容器内添加全部单体和聚合引发剂的方法等。这样的方法中，优选通过依次将聚合引发剂和单体滴加到反应容器内的方法进行聚合，这是因为能使得到的丙烯酸树脂的分子量分布窄(锐峰)。
20
25

上述聚合方法中，作为聚合温度等聚合条件，根据溶剂、聚合引发剂、链转移剂等适宜确定。聚合温度通常优选大于等于 0℃，并且优选小于等于 150℃。更优选聚合温度大于等于 40℃，进一步优选大于等于 50

℃。并且，更优选小于等于 120℃，进一步优选小于等于 100℃。

另外，本发明中，作为上述单体成分的聚合方法，除溶液聚合方法以外，可列举悬浮聚合、乳液聚合的方法。但是，用悬浮聚合方法所得到的树脂，虽然不含有机溶剂，但恐怕得不到适合的粒径分布和粘度以及良好的外观。另外，乳液聚合得到的乳剂形式的树脂，恐怕不能充分降低重均分子量，并且，从使用乳化剂这一点考虑，恐怕得不到更优良的外观和涂膜物理性质。因此，本发明中，为充分提高得到的树脂的外观、涂膜物理性质和稳定性，最优选使用溶液聚合方法。

上述水分散型丙烯酸类聚合物的制造中，如上所述，得到的丙烯酸类聚合物在上述通式(1)所表示的化合物的存在下，分散在水或水/有机溶剂混合溶剂中，这时作为优选的方式例如可以列举：(A)在含有丙烯酸类聚合物的有机溶剂中，加入上述通式(1)所表示的化合物以中和丙烯酸类聚合物，然后在该中和物中添加水或水/有机溶剂混合溶剂进行分散的方法；(B)将该中和物添加于水或水/有机溶剂混合溶剂中进行分散的方法；(C)向含有丙烯酸类聚合物的有机溶剂中，加入含有上述通式(1)所表示的化合物的水或水/有机溶剂混合溶剂进行中和及分散的方法；(D)向含有上述通式(1)所表示的化合物的水或水/有机溶剂混合溶剂中，加入含有丙烯酸类聚合物的有机溶剂，进行中和及分散的方法等。其中优选(A)的方法。

本发明中上述通式(1)所表示的组合物适用于中和丙烯酸类聚合物，
20 R¹ 及 R² 相同或不同，为氢原子或碳原子数大于等于 1 的烷基。另外，R³ 为碳原子数大于等于 1 的烷基。作为 R¹～R³ 中碳原子数大于等于 1 的烷基，甲基、乙基、丙基、异丙基等是适合的。另外，作为这些碳原子数大于等于 1 的烷基，也可以是含有羟烷基等取代基的烷基。

作为上述通式(1)所表示的化合物，例如可以使用二甲胺、二乙胺、
25 二丙胺、二乙醇胺等仲胺化合物；异丙胺等伯胺化合物；三乙胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺等叔胺等的 1 种或 1 种以上。其中，从干燥温度和分散稳定性的方面出发，优选二乙胺、二丙胺。

作为上述通式(1)所表示的化合物的使用量，能充分中和丙烯酸类聚合物并充分确保脱溶剂之后的树脂分散稳定性的量是适合的，例如优选

能使丙烯酸类聚合物中羧基的中和率大于等于 80 摩尔%的量，更优选能使中和率大于等于 90 摩尔%的量，进一步优选过剩量即能使中和率大于等于 100 摩尔%的量。

另外，作为分散在水或水/有机溶剂混合溶剂中的方法，通过使用棒 5 或手动搅拌器等进行机械搅拌，可进行分散。本发明中，不使用乳化剂也可使丙烯酸类聚合物分散在水中，但是为更充分地发挥稳定性也可以使用乳化剂，例如，可使用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、高分子表面活性剂、分子中有 1 个或 1 个以上可聚合的碳-碳不饱和键的聚合性表面活性剂等。

10 上述水分散型丙烯酸类树脂组合物的制造中，如上所述，丙烯酸类聚合物在水中分散后进行脱有机溶剂(脱溶剂)时，例如可以在减压条件下脱溶剂。

作为上述丙烯酸类聚合物的重均分子量，优选下限值为 1000。未达到 1000 时，恐怕不能使耐水性充分。更优选下限值为 2000，进一步优选 15 5000。作为上限值，优选为 100000。超过 100000 时，恐怕不能使流平性优良。更优选上限值为 50000，优选 20000。另外，优选的范围为 1000~100000，更优选 5000~50000。另外，重均分子量是用 HLC-8020 型凝胶渗透色谱仪(柱：TSKgel G-5000HXL 和 TSKgel GMHXL-L 串联使用，东曹株式会社制造，以下称“GPC”)测定的分子量。

20 作为上述丙烯酸类聚合物的酸值，优选下限值为 40mgKOH/g。未达到 40mgKOH/g 时，因为不能充分提高水中的分散稳定性，并且交联密度也不充分，所以恐怕不能充分提高耐水性、耐溶剂性等物理性质。更优选下限值为 50mgKOH/g。作为上限值，优选为 200mgKOH/g。超过 200mgKOH/g 时，因为水分散体的粘度上升，所以有时不能增加固体成分，恐怕是不实用的。更优选上限值为 160mgKOH/g，进一步优选 25 110mgKOH/g。另外，优选的范围为 40~200mgKOH/g，更优选 40~160mgKOH/g，进一步优选 50~110mgKOH/g。

另外，作为羟基值，优选下限值为 10mgKOH/g。达不到 10mgKOH/g 时，涂膜形成时的交联度不充分，恐怕得不到优良的涂膜性能。更优选

下限值为 40mgKOH/g, 进一步优选 50mgKOH/g, 特别优选 80mgKOH/g。作为上限值, 优选为 200mgKOH/g。超过 200mgKOH/g 时, 恐怕不能充分发挥本发明的作用效果。更优选上限值为 180mgKOH/g, 进一步优选 160mgKOH/g, 特别优选 140mgKOH/g。另外, 本发明的酸值及羟基值为
5 换算成固体成分时的值。

作为上述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(T_g), 优选下限值为 5 °C。达不到 5 °C 时, 恐怕不能得充分提高涂膜的耐性。更优选下限值为 10°C。作为上限值, 优选为 50°C。超过 50°C 时, 涂膜恐怕变脆。更优选上限值为 30°C。另外, 作为优选范围是 5~50°C, 更优选 10~30°C。

10 作为上述玻璃化转化温度, 用下述福克斯 (Fox) 公式算出温度(K), 将其换算为°C而求得。

$$1 / T_g = \Sigma (W_i / T_{gi})$$

其中, W_i 表示单体 i 的质量分布, T_{gi} 表示单体 i 的聚合物的 T_g 。

本发明中作为含有 2 个或 2 个以上噁唑啉环的噁唑啉化合物, 可以
15 是含有 2 个或 2 个以上噁唑啉环并通过与上述丙烯酸类聚合物的羧基进行交联反应得到的化合物, 例如适合的有 2,2'-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-三亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-八
20 亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基-双-(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双-(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、双-(2-噁唑啉基环己烷)硫化物、双-(2-噁唑啉基降冰片烷)硫化物以及含有噁唑啉环的聚合物等。可以用它们中的 1 种或 1 种以上。其中优选含有噁唑啉环的聚合物。

上述含有噁唑啉环的聚合物通过聚合单体成分可容易地得到, 所述
25 单体成分含有加成聚合性噁唑啉作为必须成分, 并根据需要含有可与加成聚合性噁唑啉共聚的单体。

作为上述加成聚合性噁唑啉, 例如可以列举 2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙

烯基-5-乙基-2-噁唑啉等。这些加成聚合性噁唑啉，可以只用 1 种，也可以合用 2 种或 2 种以上。上述例示的加成聚合性噁唑啉中，2-异丙烯基-2-噁唑啉容易进行工业化，所以是更优选的。

作为上述含有噁唑啉环的聚合物中的加成聚合性噁唑啉的使用量，
5 没有特别限定，优选大于等于单体成分的 5 质量%，更优选 5~90 质量%，
进一步优选 10~80 质量%。未达到 5 质量% 时，恐怕使固化得到的涂膜
的耐久性、耐水性、耐溶剂性等各种耐性降低，所以不是优选的。另外，
其含量超过 90 质量% 时，恐怕对耐水性、耐溶剂性等各种耐性有不良影响，
所以不是优选的。

作为上述可与加成聚合性噁唑啉共聚的单体，例如适合的有(甲基)
10 丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异
丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基
己酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)
15 丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、
(甲基)丙烯酸和聚乙二醇的单酯化物、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙基酯及其盐、
(甲基)丙烯酸的己内酯改性物、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶、(甲基)
丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶等(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸钠、(甲基)
20 丙烯酸钾、(甲基)丙烯酸铵等(甲基)丙烯酸盐；丙烯腈、甲基丙烯腈等不
饱和腈；(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)
丙烯酰胺等不饱和酰胺；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；甲基乙烯
醚、乙基乙烯醚等乙烯醚；乙烯、丙烯等 α - 烯烃；氯乙烯、偏氯乙烯、
氟乙烯等含有卤素的 α , β - 不饱和脂肪族烃；苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、
苯乙烯磺酸钠等 α , β - 不饱和芳香族烃等。可以用这其中的 1 种或 1 种以
上。

25 本发明的树脂组合物，考虑与环境的适应等，希望为水性的，所以
优选使用水溶性、水稀释性或水分散性的含噁唑啉环的聚合物，特别优
选水溶性的含噁唑啉环的聚合物。另外，为得到水溶性的含噁唑啉环的
聚合物，要使供聚合的单体成分中亲水性单体的比例大于等于 50 质量%，
从水溶性和固化性方面出发更优选 60~90 质量%。

作为上述亲水性单体，适合的有(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和聚乙二醇的单酯化物、2-氨基乙基(甲基)丙烯酸酯及其盐、(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸铵、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯磺酸钠等。这其中优选水溶解性高的甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和聚乙二醇的单酯化物等具有聚乙二醇链的单体。

上述含有噁唑啉环的聚合物的聚合方法，没有特别限定，可采用公开的各种聚合方法。作为这些聚合方法，例如可以列举在水性溶剂中进行溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合或本体聚合的方法等。反应条件根据单体成分的组成等进行设定即可，没有特别的限定，例如反应温度为 20~150℃是适合的，反应时间为 1~24 小时是适合的。另外，单体成分例如可以一并装入反应器中，也可以用滴加等方法连续或逐次加入。上述聚合方法更优选在氮气等惰性气体的环境下进行。

作为上述水性溶剂，例如可以列举：水；与水均匀混合的溶剂；与水的混合溶剂。作为上述溶剂，例如可以列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇；乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二甘醇等乙二醇类；丙酮、甲乙酮等酮等。这些溶剂可以单独使用，也可以 2 种或 2 种以上合用。上述水性溶剂中特别优选水。水性溶剂的使用量没有特别的限定。

上述聚合反应中，必要时可以使用 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)·二盐酸盐等偶氮化合物；过硫酸钾等过硫酸盐；过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基等过氧化物等聚合引发剂。作为聚合引发剂的使用量，根据单体成分的组成进行设定即可，没有特别限定。聚合引发剂可以与单体成分一起添加到反应器中，也可以用滴加等方法连续地或逐次地进行添加。另外，上述聚合反应中，必要时可以使用表面活性剂。

本发明中，作为含有噁唑啉环的聚合物，也可通过后改性在聚合物中引入噁唑啉环而得到。具体地，可以列举使含有腈基的聚合物与单氨基醇反应的方法(特开平 9-235320 号公报)；使单乙醇胺与聚甲基丙烯酸

酯的酯部分反应，进一步通过脱水环化而导入噁唑啉环的方法(美国专利第 5705573 号)等。噁唑啉化合物的固体成分(不挥发成分)的比例没有特别限定，优选在 1 质量%～70 质量%的范围，更优选在 10 质量%～50 质量%的范围。

5 上述噁唑啉化合物的噁唑啉当量，优选为 120～2200g-固体/当量、更优选 130～1100g-固体/当量。

上述噁唑啉化合物的配合量，相对于 100 重量份水分散型丙烯酸类树脂组合物，优选其下限为 5 重量份、上限为 130 重量份，更优选 10～125 重量份。噁唑啉化合物的配合量未达到 5 重量份时，不能充分提高交联密度，恐怕涂膜的耐溶剂性低下；超过 130 重量份时，恐怕涂膜的耐水性低下。

作为上述水分散型丙烯酸树脂组合物，必要时可以并用可与丙烯酸类聚合物中的羧基反应的交联剂，作为这样的交联剂，例如可列举碳化二亚胺化合物；锆化合物、锌化合物、钛化合物、铝化合物等多价金属化合物等。这些交联剂的使用量根据交联剂的种类和用途等适宜设定即可。另外，可以并用可与丙烯酸类聚合物中的羟基反应的交联剂，例如可举出三聚氰胺、封端异氰酸酯化合物等，可以使用它们中的一种或一种以上。

作为上述水分散型丙烯酸树脂组合物，必要时可以含有颜料、添加剂等。作为添加剂，例如可以使用流平剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、阻聚剂、填充剂、偶联剂、防锈剂、抗菌剂、金属钝化剂、湿润剂、消泡剂、表面活性剂、补强剂、增塑剂、润滑剂、防雾剂、防腐蚀剂、颜料分散剂、流动调整剂、过氧化物分解剂、铸型脱色剂、荧光性增白剂、有机防火剂、无机防火剂、滴下防止剂、溶体流动调节剂、防静电剂、防藻剂、防霉剂、阻燃剂、增滑剂、金属螯合剂、防粘连剂、耐热稳定剂、加工稳定剂、着色剂等中的 1 种或 1 种以上的添加剂。

本发明中，通过将上述水分散型丙烯酸树脂组合物涂装在基材上使其固化，而可形成适合于各种各样用途的固化涂膜。即，用上述水分散

型丙烯酸树脂组合物而形成的涂膜是本发明之一。

作为上述基材，例如可以列举玻璃、石板、混凝土、灰泥、陶瓷、石材等无机基材；铝、铁、锌、锡、铜、钛、不锈钢、马口铁、白铁皮等作成的金属板、表面镀覆有锌、铜、铬等的金属、表面用铬酸、磷酸等处理过的金属等金属基材；聚乙烯、聚氯乙烯、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、FRP(纤维强化塑料)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酯、聚烯烃、丙烯酸树脂、环氧树脂、尼龙树脂等塑料基材；合成皮革；柏树、杉树、松树、胶合板等木材；纤维、纸等有机材料等。另外，这些基材在被水分散型丙烯酸树脂组合物涂装前，可以被涂装上通常用的底漆、下层漆、中间漆、金属基底漆等末道漆等涂装用涂料。

作为使用所述水分散型丙烯酸树脂组合物形成涂膜时的涂装方法以及涂膜固化的办法，根据所用的用途适宜设定。作为涂装方法，例如适合的有浸渍涂装、刷涂、辊刷涂布、喷涂、辊涂、旋转涂布、浸涂、棒涂、流涂、静电涂装、口模式涂布等涂装法等。

另外，作为上述固化方法，可以通过常温固化、加热固化等进行，根据所用的用途适宜设定。例如优选为40℃～200℃。更优选为50℃～180℃。

作为使用上述水分散型丙烯酸树脂组合物而形成的涂膜的膜厚，可以根据所用的用途适宜设定，例如作为汽车抛光用的透明外层涂料等汽车用涂料使用时，优选涂膜厚度为10μm(微米)～100μm。更优选涂膜厚度为20μm(微米)～80μm。另外，作为涂膜的硬度，因为根据涂膜用途所要求的硬度不同，所以可以适宜设定构成成分的配合量、反应条件等以赋予与其用途相适应的硬度。

上述水分散型丙烯酸树脂组合物，例如可用于车辆用、塑料成形品用、家电制品用、钢制品、大型构造物、航空器用、建材用、建筑用、瓦用、木工用等各种涂料，除此之外，可利用于粘合剂、抗蚀剂、印刷油墨等，特别是适合用作汽车抛光用的单色用、金属基底用、透明外层涂料。尤其在这些用途中适合用作烘漆用树脂组合物。

本发明的水分散型丙烯酸树脂组合物是如上构成的，所以能赋予良好外观、分散稳定性优良、可实现单液稳定化，而且能发挥耐水性、耐候性等优良的涂膜物理性质，能够充分应对近年来的环境问题。

5 实施例

以下举出实施例更详细地说明本发明，但是本发明并不仅限于这些实施例。另外，如没有特别的预先限定，“份”表示“重量份”、“%”表示“质量%”。另外，酸值为固体成分换算值。

制造例 1(水分散型丙烯酸树脂 A)

将 28.0 份丙烯酸、72.0 份苯乙烯、148.0 份甲基丙烯酸月桂酯、72.0 份甲基丙烯酸环己酯、80.0 份甲基丙烯酸甲酯、8.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 600.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(a-1)。在得到的树脂溶液(a-1)中添加 29.0 份的二乙胺，然后缓慢加入 600 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(a-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸树脂 A。

制造例 2(水分散型丙烯酸树脂 B)

将 33.6 份丙烯酸、43.2 份苯乙烯、88.8 份甲基丙烯酸月桂酯、43.2 份甲基丙烯酸环己酯、31.2 份甲基丙烯酸甲酯、9.6 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 360.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(b-1)。在得到的树脂溶液(b-1)中添加 34.0 份的二乙胺，然后缓慢加入 360 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(b-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸类树脂 B。

制造例 3(水分散型丙烯酸树脂 C)

将 35.0 份丙烯酸、100.0 份苯乙烯、160.0 份丙烯酸丁酯、100.0 份甲基丙烯酸环己酯、105.0 份甲基丙烯酸甲酯、10.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 750.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(c-1)。在得到的树

脂溶液(c-1)中添加 29.0 份的二乙胺，然后缓慢加入 750 份去离子水使树脂溶液乳化。通过共沸蒸馏从乳化后的树脂溶液(c-1)中除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量%的水分散型丙烯酸类树脂 C。

制造例 4(水分散型丙烯酸树脂 D)

将 28.0 份丙烯酸、72.0 份苯乙烯、148.0 份甲基丙烯酸月桂酯、72.0 份甲基丙烯酸环己酯、80.0 份甲基丙烯酸甲酯、8.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 600.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(d-1)。在得到的树脂溶液(d-1)中添加 40.1 份的三乙胺，然后缓慢加入 600 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(d-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸类树脂 D。

制造例 5(水分散型丙烯酸树脂 E)

将 28.0 份丙烯酸、72.0 份苯乙烯、148.0 份甲基丙烯酸月桂酯、72.0 份甲基丙烯酸环己酯、80.0 份甲基丙烯酸甲酯、8.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 600.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(e-1)。在得到的树脂溶液(e-1)中添加 23.4 份的异丙胺，然后缓慢加入 600 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(e-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸类树脂 E。

制造例 6(水分散型丙烯酸树脂 F)

将 28.0 份丙烯酸、72.0 份苯乙烯、148.0 份甲基丙烯酸月桂酯、72.0 份甲基丙烯酸环己酯、80.0 份甲基丙烯酸甲酯、8.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 600.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(f-1)。在得到的树脂溶液(f-1)中添加 27.0 份 25% 的氨水，然后缓慢加入 600 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(f-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸类树脂 F。

制造例 7(水分散型丙烯酸树脂 G)

将 70.0 份丙烯酸、150.0 份苯乙烯、100.0 份甲基丙烯酸月桂酯、270.0

份丙烯酸丁酯、200.0 份甲基丙烯酸环己酯、210.0 份甲基丙烯酸甲酯、20.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 1500.0 份异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的树脂溶液(g-1)。在得到的树脂溶液(g-1)中添加 71.1 份的二乙胺，然后缓 5 慢加入 1500 份去离子水使树脂溶液乳化。乳化后的树脂溶液(g-1)通过共沸蒸馏除去异丙醇，得到固体成分为 40 质量% 的水分散型丙烯酸类树脂 G。

制造例 8(溶剂型丙烯酸树脂 A)

将 28.0 份丙烯酸、72.0 份苯乙烯、148.0 份甲基丙烯酸月桂酯、72.0 10 份甲基丙烯酸环己酯、80.0 份甲基丙烯酸甲酯、8.0 份 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，用 3 小时滴加到加热至 85℃ 的 600.0 份的异丙醇中。滴加结束后，85℃下保持 4 小时，得到固体成分约 40% 的溶剂型丙烯酸树脂 A。

<实施例 1>

在 10.0 份水分散型丙烯酸树脂 A(固体成分 40 质量%、酸值 15 55mgKOH/g、Tg14℃、重均分子量 18000)中，加入 3.4 份噁唑啉化合物 A(“EPOCROS WS-700”；商品名，日本触媒社制；固体成分 25%、噁唑啉当量 220g-固体/当量)，得到固体成分为 36 质量% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 A 进行以下的评价。结果如表 1 所示。

20 (分散稳定性)

制造水分散型丙烯酸树脂 A 后，在 25℃ 条件下静置 24 小时，通过目视观察溶液状态。

O：没有变化 ×：产生沉淀物

(贮藏稳定性)

25 通过目视观察得到的树脂组合物在 25℃ 条件下静置 1 周后的溶液状态。

O：没有粘度上升等变化；×：固化

(涂膜外观)

在用磷酸锌处理过的钢板上以干燥膜厚为 30 微米涂布市售的氨基

甲酸乙酯类汽车修补用金属用涂料，并使其干燥形成涂膜，在该涂膜上以干燥膜厚为 40 微米涂布水分散型丙烯酸类树脂组合物，在 140℃干燥 30 分钟后，通过目视观察其外观。

O：平滑；△：涂膜有缺陷或涂布不均；×：桔皮状或泛白
5 (耐水性)

将涂膜外观评价中使用的试验片在 40℃的温水中浸渍 24 小时，通过目视观察其外观。

O：没有变化；×：起泡或泛白
(耐溶剂性)

10 将涂膜外观评价中使用的试验片进一步在室温下保持 24 小时后，在涂膜上滴加二甲苯，放置 30 秒钟后通过目视观察其外观。

O：没有变化；△：稍稍溶胀；×：溶出

<实施例 2>

15 水分散型丙烯酸树脂 B(固体成分 40 质量%、酸值 110mgKOH/g、Tg14 °C、重均分子量 12000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 1 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地进行操作，得到固体成分为 34 质量%的水分散型丙烯酸树脂组合物。用得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 B，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 1 所示。

<实施例 3>

20 水分散型丙烯酸树脂 D(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg14 °C、重均分子量 18000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 1 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地进行操作，得到固体成分为 36% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用所得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 D，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 1 所示。

25 <实施例 4>

水分散型丙烯酸树脂 E(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg14 °C、重均分子量 18000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 1 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地操作，得到固体成分为 36% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用所得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树

脂 E，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 1 所示。

〈实施例 5〉

水分散型丙烯酸树脂 G(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg20 °C、重均分子量 18000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 1 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地操作，得到固体成分为 36% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用所得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 G，除在涂膜外观评价时干燥温度为 120°C 以外，与实施例 1 同样地进行各种评价。结果如表 1 所示。

〈比较例 1〉

水分散型丙烯酸树脂 C(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg23 °C、重均分子量 18000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 2 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地操作，得到固体成分为 36 质量% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用所得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 C，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 2 所示。

〈比较例 2〉

水分散型丙烯酸树脂 F(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg14 °C、重均分子量 18000)及实施例 1 中所用的配合成分分别按表 2 所示配比使用，除此之外，与实施例 1 同样地操作，得到固体成分为 36% 的水分散型丙烯酸树脂组合物。用所得到的树脂组合物及水分散型丙烯酸树脂 F，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 2 所示。

〈比较例 3〉

除实施例 1 中所用的配合成分分别按表 2 所示配比使用之外，与实施例 1 同样地进行各种试验。结果如表 2 所示。

〈比较例 4〉

在 10.0 份溶剂型丙烯酸树脂 A(固体成分 40 质量%、酸值 55mgKOH/g、Tg14°C、重均分子量 18000)中，加入 2.1 份噁唑啉化合物 B(“EPOCROS WS-500”；商品名，日本触媒社制；固体成分 40%、噁唑啉当量 220g-固体/当量)，得到固体成分为 40 质量% 的溶剂型丙烯酸树脂组合物。用得到的树脂组合物及溶剂型丙烯酸树脂 A，与实施例 1 同样

地进行各种试验。结果如表 2 所示。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
组成 (重量份)	水分散型丙烯酸树脂 A	10.0	—	—	—
	水分散型丙烯酸树脂 B	—	10.0	—	—
	水分散型丙烯酸树脂 D	—	—	10.0	—
	水分散型丙烯酸树脂 E	—	—	—	10.0
	水分散型丙烯酸树脂 G	—	—	—	10.0
	噁唑啉化合物 A	3.4	6.8	3.4	3.4
	噁唑啉化合物 B	—	—	—	—
胺化合物		二乙胺	二乙胺	三乙胺	异丙胺
分散稳定性		O	O	O	O
贮藏稳定性		O	O	O	O
涂膜外观		O	O	O	O
耐水性		O	O	O	O
耐溶剂性		△	O	△	△

5

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
组成 (重量份)	水分散型丙烯酸树脂 A	—	—	10.0
	水分散型丙烯酸树脂 C	10.0	—	—
	水分散型丙烯酸树脂 F	—	10.0	—
	溶剂型丙烯酸树脂 A	—	—	10.0
	噁唑啉化合物 A	3.4	—	—
	噁唑啉化合物 B	—	—	2.1
胺化合物		二乙胺	氨	二乙胺
分散稳定性		O	×	O
贮藏稳定性		O	—	O
涂膜外观		×	—	△
耐水性		O	—	×
耐溶剂性		O	—	—