[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09D183/04
C09D 5/03

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196234.8

[45]授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1070902C

[22]申请日 1996.9.26
[21]申请号 96196234.8
[30]优先权
[32]1995.9.26 [33]DE [31]19535824.4
[86]国际申请 PCT/EP96/04208 1996.9.26
[87]国际公布 WO97/12005 德 1997.4.3
[85]进入国家阶段日期 1998.2.12
[73]专利权人 瓦克化学有限公司
地址 联邦德国慕尼黑
[72]发明人 米夏埃尔·格克
瓦尔特·格博耳迈尔
贝恩瓦德·德格博则尔
埃克哈德·帕特里克
[56]参考文献
EP0217257A 1987. 4. 8 C08L83/04
EP0275051A 1988. 7.20 C08L83/04
审查员 李 旭
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒用作粉末涂料成分的用途

[57]摘要

本发明的主题是具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒在以热塑性或 热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物中作为配方组分的应用,硅氧烷弹性体 颗粒包括:

a)以共聚物的总重量为基础,5—95%(重量)的通式为$(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$的芯材聚合物,其中 x = 5—99. 5mol%, y = 0. 5—95mol%, z = 0—30mol%,和

b)以共聚物的总重量为基础,5—95%(重量)的具有单或多烯键的不饱和 单体的有机聚合物壳层,

其中 R 代表相同或不同的具有 1—6 个碳原子的一价烷基或链烯基,芳基或取 代烃基。

ISSN1008-4274

01.01.12

权 利 要 求 书

1、具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒在以热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物中作为配方组分的应用，硅氧烷弹性体颗粒包括：

a) 以共聚物的总重量为基础，5－95 重量%的通式为 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ 的芯材聚合物，其中 x＝5－99.5 mol%，y＝0.5-95 mol%，z=0-30mol %，和

b) 以共聚物的总重量为基础，5－95 重量%的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 代表相同或不同的具有 1－6 个碳原子的一价烷基或链烯基，芳基或取代烃基。

2、根据权利要求 1 的应用，其中具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒包括：

a) 以共聚物的总重量为基础，20－80 重量%的通式为 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ 的芯材聚合物，其中 x＝50－99 mol %，y＝1-50 mol%，z=0-20mol %，和

b) 以共聚物的总重量为基础，20－80 重量%的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 的定义如上。

3、根据权利要求 1 的应用，其中预交联硅氧烷弹性体颗粒包括：含有 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y$ 的芯材，其中 x=80-99 mol %，y=1-20 mol %，R 可以相同或不同，R＝甲基，3－甲基丙烯氧基丙基，以及聚（甲

基丙烯酸甲酯）壳层或甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的共聚物壳层。

4、根据权利要求 1 的应用，其中具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒的平均粒径为 10－300nm。

5、根据权利要求 1 的应用，其中具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒具有单一模式的粒径分布，其最大多分散性指数为 σ_2＝0.2。

6、根据权利要求 1 的应用，在每一种情况下，在粉末涂料组合物中，以硅氧烷弹性体组分和粘合剂组分的总重量为基础，具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒的添加量通常为 0.5－20 重量%。

7、以热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物，含有作为配方组分的具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒，硅氧烷弹性体颗粒包括：

a) 以共聚物的总重量为基础，5－95 重量%的通式为 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ 的芯材聚合物，其中 x＝5－99.5 mol%，y＝0.5-95 mol%，z=0-30mol %，和

b) 以共聚物的总重量为基础，5－95 重量%的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 代表相同或不同的具有 1－6 个碳原子的一价烷基或链烯基，芳基或取代烃基。

8、根据权利要求 7 的组合物，其中具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒包括：

c) 以共聚物的总重量为基础，20－80 重量%的通式为 $(R_2SiO_{2/2})_x$ $(RSiO_{3/2})_y$ $(SiO_{4/2})_z$ 的芯材聚合物，其中 x＝50－99 mol %，y＝1-50 mol%，z=0-20mol %，和

d) 以共聚物的总重量为基础，20－80 重量%的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 的定义如上。

9、根据权利要求 7 的组合物，其中预交联硅氧烷弹性体颗粒包括：含有 $(R_2SiO_{2/2})_x$ $(RSiO_{3/2})_y$ 的芯材，其中 x=80-99 mol %，y=1-20 mol %，R 可以相同或不同，R＝甲基，3－甲基丙烯氧基丙基，以及聚（甲基丙烯酸甲酯）壳层或甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的共聚物壳层。

10、根据权利要求 7 的组合物，其中具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒的平均粒径为 10－300nm。

11、根据权利要求 7 的组合物，其中具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒具有单一模式的粒径分布，其最大多分散性指数为 σ_2＝0.2。

12、根据权利要求 7 的组合物，在每一种情况下，在粉末涂料组合物中，以硅氧烷弹性体组分和粘合剂组分的总重量为基础，具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒的添加量通常为 0.5－20 重量%。

说　明　书

具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒用作粉末涂料成分的用途

本发明涉及一种具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒用作粉末涂料成分的用途，以及以含有具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒的热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物。

粉末涂料含有以如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸或聚酯树脂的热塑性或热固性聚合物，颜料和如交联催化剂的添加剂为基础的固体粘合剂。这些组合物以粉末的形式施加到主要为金属的基体上。上面提及的热塑性或热固性粘合剂通常是硬而脆的，为改进其膜性能，聚合物系统的冲击改性经常是必要的。

为了获得良好的冲击强度，同时保持原有的必要的聚合物性质，如硬度、尺寸稳定性和机械强度，必需向热塑性或热固性系统中引入冲击改性剂，其引入以独立的、分散的微相形式进行，微相具有优化的粒径和颗粒形态。这是以控制的和可再现的方式进行的，仅仅通过以颗粒形式施用冲击改性剂作为掺混组分，该改性剂之颗粒具有限定粒径和限定粒径分布。此外，颗粒改性剂与聚合物基体必须是高度可混合的。在这种情况下，改性剂相的主粒径是用颗粒的直径精确限定的。只有在完全相分离的情况下，聚合物基材才不会发生不必要的增塑，它会导致聚合物基材性质，如硬度、尺寸的稳定性和机械强度的损失或对它们产生负作用。

作为一种热塑性或热固性材料的改性剂，硅氧烷是已知的，因为它们不仅能提高冲击强度，而且还能改进热塑性和热固性有机聚合物系统的低温挠性、耐候化性能、耐温度变化性能、耐化学性，所以具有特殊的意义。然而，其缺点是硅氧烷和有机聚合物基本上不共容。由于这种不共容，硅氧烷油和硅氧烷树脂作为添加剂应用到粉末涂料的粘结剂中，会产生加工问题，如在混合和挤出设备中产生污染。在应用中可能发生流动的缺陷，硅氧烷的迁移会产生粘结问题，和再涂性方面的问题。

因 US－A5280098 中，公开了一种具有环氧官能团的硅氧烷树脂，在粉末涂料配方中作为单一的粘合剂，或结合有机树脂作为一种粘合剂组

分，环氧基团的引入是为了改善弹性和其与有机树脂的相容性。受控微相分离的概念不能用具有环氧官能团的硅氧烷树脂来实现，因为它们确实不具有限定粒径的颗粒结构。

US－A5227435 提出在粉末涂料中用经硅氧烷改性的聚酯代替聚酯粘合剂，这种经硅氧烷改性的聚酯是通过含有 OH 官能团的硅氧烷与甘醇缩聚，再用羧酸酯化并与酐反应得到的。EP－A275051 除其他之外还涉及丙烯酸酯接枝的硅氧烷树脂，它是作为粉末涂料的粘合剂，由其得到的涂层膜具有改进的性质。

按照 US－A5227435 和 EP－A275051 的方法和缺点是，所述的硅氧烷共聚物是作为一种用来代替传统的热塑性或热固性材料的粘合剂来描述的。因此，硅氧烷组分必须通过复杂的化学反应引入相应的聚合物系统，每一特殊的粘合剂系统都必须从零重新合成。此外，硅氧烷的污染问题并没有因这样的粘合剂系统而消除。由于改性剂不具有颗粒结构，所以也没有受控的微相分离。

EP－A217257 涉及与有机聚合物接枝的非交联或交联的二有机硅氧烷聚合物。这些粉末本身被处理且不以添加剂的形式使用。通过辊压、压延和捏合进行的处理产生了弹性的橡胶块，而不是基于热塑性或热固性的粉末状涂布用组合物。

因此，本发明的目的是提供一种以传统的热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物，它具有改进的冲击强度和耐候性能，同时保留粘合剂原有的必要的聚合物性质，如硬度、尺寸稳定性和机械强度。

通过在以热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料中使用具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒作为配方成分可以令人意外地实现这一目的。

本发明的一个目的是在以热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物中使用具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒作为配方成分，硅氧烷弹性体包括：

a)以共聚物的总重量为基础，5—95%（重量）的通式为 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ 的芯材聚合物，其中 x = 5—99mol%，y = 0.5—95mol%，z = 0—30mol%，和

b)以共聚物的总重量为基础，5—95%（重量）的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 代表相同或不同的具有 1—6 个碳原子的一价烷基或链烯基，芳基

或取代烃基。

本发明的另一目的是提供一种以热塑性或热固性粘合剂为基础的粉末涂料组合物，作为配方成分，包括具有有机聚合物壳层的预交联硅氧烷弹性体颗粒，硅氧烷弹性体包括：

a)以共聚物的总重量为基础，5—95%（重量）的通式为$(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$的芯材聚合物，其中 x = 5—99.5mol%，y = 0.5—95mol%，z = 0—30mol%，和

b)以共聚物的总重量为基础，5—95%（重量）的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 代表相同或不同的具有 1—6 个碳原子的一价烷基或链烯基，芳基或取代烃基。

用作配方成分的具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒以及其制备方法公开在 EP－A492376(US－A5223586)中。预交联的硅氧烷弹性体颗粒是指这些颗粒是作为$(RSiO_{3/2})$和$(SiO_{4/2})$单元交联的。

具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒优选包括：

a)以共聚物的总重量为基础，20—80%（重量）的通式为$(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$的芯材聚合物，其中 x = 50—99.5mol%，y = 1—50mol%，z = 0—20mol%，和

b)以共聚物的总重量为基础，20—80%（重量）的具有单或多烯键的不饱和单体的有机聚合物壳层，

其中 R 的定义如上。

细分的接枝共聚物的平均粒径优选为 10—300nm，特别优选 30—150nm。粒径可以在上述范围波动，优选具有单一模式的粒径分布，其最大多分散性指数为 $\sigma_2 = 0.2$。

基团 R 优选为烷基，如甲基、乙基、n－丙基、异丙基、n－丁基、仲丁基、戊基、己基；链烯基，如乙烯基、烯丙基、丁烯基和 1－己烯基；芳基，如苯基；或取代烃基，如卤代烃基、巯烷基、氰烷基、氨烷基、酸基烷基、羟烷基。

特别优点的基团是甲基、乙基、丙基、苯基、乙烯基、烯丙基、1－己烯基、3－甲基丙烯氧基丙基(methacryloxypropyl)和 3－巯基丙基，在硅氧烷聚合物中小于 30mol%的基团是乙烯基、3－甲基丙烯氧基丙基和 3－巯基丙基。

用在有机聚合物组分 b)中的单体优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及

富马酸和马来酸与具有1—10个碳原子的脂肪醇和二醇的单酯或二酯，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，丙烯腈，苯乙烯，p－甲基苯乙烯，α－甲基苯乙烯，二乙烯基苯，乙烯基乙酸酯，乙烯基丙酸酯，马来酰胺，氯乙烯，单或二乙烯基醚，乙烯，丁二烯，异丙烯和氯丙烯。特别优选的是苯乙烯和具有1—4个碳原子的脂肪醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如甲基(甲基)丙烯酸酯，丁基(甲基)丙烯酸酯和缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯。上述单体的均聚或共聚物都适合用作有机聚合物组分。

硅氧烷接枝基体是按乳液聚合法制备的，其中，在搅拌的乳化液/水混合物中计量加入相应的单体硅烷 $R_aSi(OR')_{4-a}$(其中 a＝0，1 或 2)，或必要时，通式为 $(R_2SiO)_n$ 的低分子量硅氧烷(其中 n＝3—8)的混合物。基团 R 的定义已经给出，R′是一个有1—6个碳原子的烷基，芳基或取代烃基，甲基、乙基和丙基是优选的。硅烷或硅烷混合物或硅烷/硅氧烷混合物以计量的形式添加。乳液聚合在常压下在30—90℃的温度下进行，优选在60—85℃。聚合混合物的 pH 值是1—4，优选2—3。

通式 $R_2SiO(OR')_2$ 的硅烷例子有二甲基二乙氧基硅烷或二甲基二甲氧基硅烷；n 为3—8的通式 $(R_2SiO)_n$ 的低聚物的例子有八甲基环四硅氧烷或六甲基环三硅氧烷；通式为 $RSi(OR')_3$ 的硅烷的例子有甲基三甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，3－氯丙基三甲氧基硅烷，3－巯丙基三甲氧基硅烷或甲基丙酰氧基三甲基硅烷，通式为 $Si(OR')_4$ 的硅烷的例子有四甲氧基硅烷或甲乙氧基硅烷。

在上述制备过程的最后步骤中，烯键的不饱和单体被接枝到聚硅氧烷接枝基体上。按照乳液聚合方法，在有溶于水或溶于单体的自由基引发剂存在的条件下，发生接枝。接枝共聚物能用已知的方法从乳化液中分离出来，例如，通过添加盐或添加极性溶剂或通过喷雾干燥将乳胶凝结下来。

硅氧烷芯的交联度决定了其弹性性质，为了得到 $(RSiO_{3/2})$ 和/或 $(SiO_{4/2})$ 单元，可以通过适当选择起始组分，相应的烷氧基硅烷和/或硅氧烷，用本领域人员熟知的方法对该交联度予以确定。引入含有烯键不饱和双键的硅烷基团单元使得在接下来的接枝共聚中有机聚合物壳层能共价地键合到硅氧烷芯上，双键基团的例子有乙烯基或3－甲基丙烯氧基丙基。通过选择适当的单体来合成有机聚合物壳层 b)可以剪裁有机聚合物壳层。通过将含有如甲基丙烯酸甲酯(高 Tg)和 n－丁基丙烯酸酯(低 Tg)的共聚物壳层接枝到交联的硅氧烷芯上，可以特别地确定聚合物壳层的软化温度，从而精确地满足粉末涂料组分在加工、特别是挤出中的要求。通

过将含有如甲基丙烯酸甲酯和缩水甘油基丙烯酸酯的共聚物壳层接枝到交联的硅氧烷芯上，一方面，由于引入了缩水甘油基丙烯酸酯的有机聚合物壳层中的环氧官能团，可以获得粉末涂料组合物的改性剂颗粒与粘合剂树脂之间基材的固定，另一方面，这些改性颗粒在以聚酯为基础的粘合剂中起交联剂的作用。

特别优选的是交联硅氧烷弹性体颗粒具有一个含有$(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y$芯，其中 x = 80—99mol%，y = 1—20mol%，R 相同或不同，R = 甲基，3 - 甲基丙烯氧基丙基，和一个聚(甲基丙烯酸甲酯)壳层或甲基丙烯酸甲酯与丁基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的共聚物壳层。

以共聚物的总重量为基础，芯材聚合物的比例特别优选为 50—75%(重量)，相应的有机聚合物壳层的比例特别优选 25—50%(重量)，这对应于接枝率为 33—100%的有机聚合物。

具有有机聚合物壳层的的硅氧烷弹性体颗粒的附加性质和通过化合引入的容易性允许在粉末涂料中使用所有普通的粘合剂体系。粉末涂料的粘合剂的例子有环氧树脂、环氧可溶酚醛树脂、聚酯树脂、环氧聚酯树脂、聚酯杂配(polyester hybrid)树脂、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯树脂(HD - PE，LD - PE，LLD - PE)、聚丙烯树脂、聚氯乙烯树脂、乙烯/乙烯基乙酸酯共聚物、聚酰胺和纤维素酯。

在每一种情况下都以硅氧烷弹性体组分和粘合剂组分的总重量为基础，具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒的添加量通常为 0.5—20%，优选为 1.0—10%(重量)，具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒在与粘合剂、颜料以及加硬化剂的其它添加剂预混后，在 5—160℃，优选在 60—110℃下，通过挤出或类似的混合方法可以加工成粉末涂料。这相当于常用的粉末涂料制备过程。按照现有技术可以进行粉碎、研磨和过筛。

通常的程序是这样的，即预先粉碎粘合剂组分，并与硅氧烷弹性体颗粒、颜料、催化剂以及其它添加剂在如流体混合器中充分混合，组合物经一计量装置送到挤出机中，在挤出机中物料在一定温度下被熔化并搅匀，该温度高于粘合剂的软化温度，但低于交联剂(硬化剂)的活化温度。来自挤出机头的糊状物料用辊辊平成厚度为 2—3mm 的薄层，冷却，粉碎并磨细，最后将粉末过筛到所需的尺寸。

如此获得的粉末涂料可以用已知的涂料应用方法来加工，如静电喷涂、静电涂布、摩擦起电和电晕方法、流化床烧结、静电流化床烧结、整体烧

结和离心浇铸。所有烧结方法的共同特征是在成膜过程中物料被加热熔化，在热固性材料的情况下，还要进行额外的固化循环。静电应用方法的共同特征是粉末通常是应用到冷的地基材料上。由于它们的静电放电，粉末附着到被加工件上，然后在烘箱中将被加工件加热，因此颗粒熔化，如果是可固化聚合物，则被固化。

本发明的粉末涂料组合物适用于所有的粉末涂料的应用，如汽车部件（透明涂层、顶层、内部装涂、填料、抗石击保护层和底部保护层），轨端电气连接的车辆、飞机（外部装涂）的金属涂装，家庭应用（例如家用冰箱、冰柜、洗碗机），建筑部件，包括户外部件（窗户构件、外部护墙板、门板、门框）和户内部件（金属家具、电源），自行车，摩托雪橇，集装箱，标志牌，铝制轮圈。

在本发明的粉末涂料组合物中，能满足改进热塑性和热固性材料的冲击强度同时保持原有的聚合物性质，如硬度、尺寸稳定性和机械强度所需的微相分离标准。除改进了（低温）冲击强度外，粉末涂料组合物还能改进光泽保持性（耐候化性能）和耐刮擦性，而不会对硬度、尺寸稳定性和冲击强度产生不良作用，具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒可以作为一种配方成分简单地引入（化合）到粉末涂料组合物中，而不会有传统加工技术所遇到的问题。不会发生污染和流动故障。提供了所得粉末涂料的再涂性。

如下的实施例中的结果表明：即使在低温下，由于添加了具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒，粉末涂料的（冲击）韧度得到了改进，对粉末涂料的硬度和粘结性能并没有任何不良作用。此外，耐候化性能也得到了改进。

实施例

实施例 1—2，比较例（表 1）

含有羧基的聚酯粉末涂料（以 Uralac，DSM 为基）与 10%（重量）（实施例 1）、3%（重量）（实施例 2）、0%（重量）（比较例 1）的硅氧烷颗粒混合，硅氧烷颗粒有一个含有$(R_2SiO_{2/2})_x\cdot(R'SiO_{3/2})_y$（x = 95mol%，y = 5mol%，R = 甲基，R' = 甲基，3 - 甲基丙烯氧基丙基）的芯，以及一个聚甲基丙烯酸甲酯的壳层（PMMA 接枝度为 50%（重量），主粒度为 100nm），然后将混合物挤出（挤出机：MP2000PC，APV - Baker）、粉碎、过筛，用粉末手动喷枪（ESBIntegral2020，Wagner）喷到铝板或金属板上。在 200℃ 下烘烤 10 分钟。粉末涂料的实验结果列于表 1。

除表 1 中指出的实验标准，还使用如下的实验方法：

按 DIN53137 测试康尼摆测硬度。

使用 304 型 Erichsen 球式冲击测试仪器，通过球式冲击实验确定反面冲击。

用 DIN53151 中的方法确定交叉线(cross－hatch)。

它们显示：由于添加了具有 PMMA 壳层的硅氧烷弹性颗粒，韧度(反面冲击)和粘合力(交叉线，湿气候条件)都得到了改进；对硬度没有不良影响。2000 小时的 QUV－B 风蚀后测定光泽的降低(三角区域光泽仪，Dr. Lange)，比较例 1 的粉末涂料与实施例 1 的粉末涂料比较，其光泽的降低高 200%。由于添加了具有有机聚合物壳层的硅氧烷弹性体颗粒，粉末的耐 QUV－B 耐候化性能得到了类似的改进。

实施例 3

按实施例 1—2，丙烯酸酯粉末涂料(以 Alftalst，Hoechst 为基础)与 2%、5%、10%(重量)的硅氧烷颗粒混合，将混合物挤出(挤出机：MP2000PC，APV－Baker)、粉碎、过筛，用粉末手动喷枪(ESBIntegral202，Wagner)喷到铝板或金属板上。在 160℃下烘烤 20 分钟。测量结果(在－20℃)显示，具有 PMMA 壳层的硅氧烷弹性体颗粒的量从 2% 增加到 10%，反面冲击值提高了 50%。

实施例 4

按实施例 1—2，环氧树脂粉末涂料(以 Araldite，Ciba Geigy 为基础)与 5%、10%(重量)的硅氧烷颗粒混合，将混合物挤出(挤出机：ZSK25，Werner & Pfleiderer)，然后用粉末手动喷枪(Mars Ⅱ PL－6，Bollhofer)喷到金属板上。在 180℃下烘烤 10 分钟。测量结果(在－20℃)显示，由于添加了 5% 和 10%(重量)的具有 PMMA 壳层的硅氧烷弹性体颗粒，反面冲击值分别提高了 10% 和 40%。同时抗石击性也得到了改进。

表 1：			
	比较例 1	实施例 2	实施例 1
具有 PMMA 壳层的硅氧烷弹性体的比例	0 wt %	3 wt %	10 wt %
膜的平均厚度	82μm±6μm	83μm ±4μm	80μm ±11μm
康尼摆测硬度	148	146	135
铅笔硬度	5H	5H	5H
MEK 往返搓洗	>200	>200	>200
反面冲击 × lbs	70	80	89
丁字弯头（ T-bend ）	0	0	0
按 SS DIN 50 021 试验在 263 小时内进行盐喷试验			
无胶带的交叉线	Gt 1	Gt 1	Gt 1
有胶带的交叉线	Gt 1	Gt 1	Gt 1
按 DIN 53 210 的生锈度	R_i 3	R_i 3	R_i 3
按 DIN 53 209 的发泡度	无	无	无
生锈（横切）	3	3	3
按 SK DIN 50 017 实验在 640 小时内的湿气候条件			
无胶带的交叉线	Gt 4	Gt2	Gt 0
有胶带的交叉线	Gt 5	Gt 3	Gt 0