



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201413280 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102128431

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : **G02B1/10 (2006.01) C08L33/08 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/18 美國 61/702,435

(71)申請人：羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：拉福勒 愛德華 E LA FLEUR, EDWARD E. (US) ; 凱莫 納達 N KAMEL, NADER N. (EG) ; 瑪珠德 帕薩 S MAJUMDAR, PARTHA S. (US) ; 納爵瑟 艾德委 H NUNGESSER, EDWIN H. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

水性塗層組成物及由其製造之抗眩光塗層

AQUEOUS COATING COMPOSITION AND ANTI-GLARE COATING FORMED THEREFROM

(57)摘要

本發明係提供水性塗層組成物，係包括：特定量之某些平均直徑為 0.60 至 0.99 μ m 之第一聚合性粒子；某些平均直徑為 2 至 20 μ m 之第二聚合性粒子，及其混合物；以及 Tg 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 50 nm 至 500 nm 之第三聚合性粒子；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 1.9E +10 N/m² 之 K10 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 10E-4 至 10E-2 之間；以及其中，該水性塗層組成物係包括低於 10 體積%之無機填充劑粒子。亦提供自該水性塗層組成物形成塗層的方法以及依此方法形成之低眩光塗層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201413280 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102128431

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : **G02B1/10 (2006.01) C08L33/08 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/18 美國 61/702,435

(71)申請人：羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：拉福勒 愛德華 E LA FLEUR, EDWARD E. (US) ; 凱莫 納達 N KAMEL, NADER N. (EG) ; 瑪珠德 帕薩 S MAJUMDAR, PARTHA S. (US) ; 納爵瑟 艾德委 H NUNGESSER, EDWIN H. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

水性塗層組成物及由其製造之抗眩光塗層

AQUEOUS COATING COMPOSITION AND ANTI-GLARE COATING FORMED THEREFROM

(57)摘要

本發明係提供水性塗層組成物，係包括：特定量之某些平均直徑為 0.60 至 0.99 μ m 之第一聚合性粒子；某些平均直徑為 2 至 20 μ m 之第二聚合性粒子，及其混合物；以及 Tg 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 50 nm 至 500 nm 之第三聚合性粒子；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 1.9E +10 N/m² 之 K10 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 10E-4 至 10E-2 之間；以及其中，該水性塗層組成物係包括低於 10 體積%之無機填充劑粒子。亦提供自該水性塗層組成物形成塗層的方法以及依此方法形成之低眩光塗層。

發明摘要

※ 申請案號：102128431

※ 申請日：102.8.8

※IPC 分類：G02B1/0 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

水性塗層組成物及由其製造之抗眩光塗層

AQUEOUS COATING COMPOSITION AND ANTI-GLARE

COATING FORMED THEREFROM

【中文】

本發明係提供水性塗層組成物，係包括：特定量之某些平均直徑為 0.60 至 0.99 μm 之第一聚合性粒子；某些平均直徑為 2 至 20 μm 之第二聚合性粒子，及其混合物；以及 T_g 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 50 nm 至 500 nm 之第三聚合性粒子；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 $1.9\text{E}+10 \text{ N/m}^2$ 之 K_{10} 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 $10\text{E}-4$ 至 $10\text{E}-2$ 之間；以及其中，該水性塗層組成物係包括低於 10 體積%之無機填充劑粒子。亦提供自該水性塗層組成物形成塗層的方法以及依此方法形成之低眩光塗層。

【英文】

Provided is an aqueous coating composition including: particular amounts of certain first polymeric particles having an average diameter of 0.60-0.99 μm ; certain second polymeric particles having an average diameter of 2-20 μm , and mixtures thereof; and, third polymeric particles having a calculated Tg of from -60°C to 120°C and an average particle diameter of from 50 nm to 500 nm; wherein the second polymeric particles have a K10 value of less than $1.9\text{E}+10 \text{ N/m}^2$; wherein the difference between the refractive index of the outer surface of the second polymeric particles and the refractive index of the third polymeric particles is between $10\text{E}-4$ to $10\text{E}-2$; and wherein the aqueous coating composition comprises less than 10% by volume, inorganic extender particles. A method for providing a coating from the aqueous coating composition and a low glare coating so formed are also provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

水性塗層組成物及由其製造之抗眩光塗層

AQUEOUS COATING COMPOSITION AND ANTI-GLARE
COATING FORMED THEREFROM

【技術領域】

【0001】本發明係關於水性塗層組成物、由其提供塗層之方法，以及抗眩光之聚合性塗層。特別地，本發明係關於水性塗層組成物，係包括：選自由下列所組成之群組之第一聚合性粒子：平均直徑為 0.60 至 $0.99\ \mu\text{m}$ 之多段梯度折射率 (gradient refractive index, grin) 組成共聚物粒子、平均直徑為 0.60 至 $0.99\ \mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度 (T_g) 計算值，及其混合物；選自於由下列所組成之群組之第二聚合性粒子：平均直徑為 2 至 $20\ \mu\text{m}$ 之多段梯度折射率 (grin) 組成共聚物粒子、平均直徑為 2 至 $20\ \mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度 (T_g) 計算值，及其混合物；以及， T_g 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 50 nm 至 500 nm 之第三聚合性粒子；其中，該第一聚合性粒子與該第二聚合性粒子之乾燥重量比為自 0.25:1 至 2:1；其中，該第一聚合性粒子與第二聚合性粒子之總和與該第三聚合性粒子的乾燥重量比為 0.15:1 至 10:1；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 $1.9\text{E}+10\ \text{N/m}^2$ 之 K_{10} 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 $10\text{E}-4$ 至 $10\text{E}-2$ 之

間；以及其中，該水性塗層組成物係包含低於 10 體積%之無機填充劑粒子。

【先前技術】

【0002】本發明係關於一種聚合性塗層組成物，其可用於抗眩光塗層且尤其有益於施用至基板上之低厚度塗層。當施用至基板時，抗眩光塗層係提供低表面光澤，且往往用於塑膠、玻璃、木質及水泥為主的材質上。非常普遍地使用含有於塗層技術領域中亦認知為填充劑、消光劑及啞光劑之無機粒子材質如氧化矽或矽酸鹽粒子來提供抗眩光特性的塗層。於抗眩光塗層之某些用途中，高度所欲者係該塗層亦能提供高接觸色淨度(contact color clarity)，以便待該塗層乾燥之後，對於觀察下方基板之人士而言，該基板仍明顯可見。抗眩光與光學淨度之組合對於市場化及推廣目標尤其重要。舉例而言，置於商店之貨架上或冷藏單元中且曝露於商店燈光的包裝可能出現閃光及高反射，造成顧客難以認出該包裝中產品之細節，如製造商或產品類型。於抗眩光塗層中使用無機填充劑係用以降低該包裝之眩光並有助於顧客確認產品之細節。惟，使用無機填充劑有兩方面問題。首先，該無機填充劑之折射率可顯著不同於黏合聚合物或該無機材質之分散可能極差；此兩例皆導致塗層中的暈光發展，亦導致產品細節，即關於該包裝內容物之訊息的消失。其次，無機填充劑典型地屬於剛性，導致塗層本身之觸感粗糙。於塗層中使用無機填充劑並不能獲得抗眩光包裝之最佳美感價值。

【0003】對於抗眩光塗層而言，用以替代無機填充劑之使用者係於抗眩光塗層中使用聚合性粒子。具有粒子直徑為 1 至 20 μm

之聚合性粒子對於抗眩光應用特別有用。有機聚合物之優勢係基於令表面啞光之能力、潛在地具有與黏合聚合物緊密匹配之折射率、具有柔軟性及可變性潛力，使其承受某些壓力後可回歸其原始維度。

【0004】美國專利第 7,829,626 號揭露了用於皮革之啞光塗層，其包括黏合劑成分及平均直徑為 1 至 20 微米之某些較晦暗之共聚物粒子。

【0005】吾等業經以本發明解決之問題係藉由使用兩種不同尺寸之聚合性粒子與作為塗層用黏合劑的第三種聚合性粒子，以提供在一定塗層厚度範圍內具有抗眩光特性之塗層的能力。

【0006】對抗眩光塗層而言，關鍵目標係包括形成膜及潤濕基板之能力，特別是聚烯烴基板，尤其是於塗層重量下限之目標，如 1.4 至 1.6 lbs./ream (2.19 至 2.5 μm)。

【0007】於 60°量測時，抗眩光塗層之目標光澤度典型係介於 5 至 25。

【發明內容】

【0008】本發明之第一態樣係提供水性塗層組成物，係包含：第一聚合性粒子，其選自於由下列所組成之群組：平均直徑為 0.60 至 0.99 μm 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子、平均直徑為 0.60 至 0.99 μm 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度(Tg)計算值，及其混合物；第二聚合性粒子，其選自下列所組成之群組：平均直徑為 2 至 20 μm 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子、平均直徑為 2 至 20 μm 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻

璃轉化溫度(T_g)計算值，及其混合物；以及第三聚合性粒子，其 T_g 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 50 nm 至 500 nm ；其中，該第一聚合性粒子與該第二聚合性粒子之乾燥重量比為 $0.25:1$ 至 $2:1$ ；其中，該第一聚合性粒子與第二聚合性粒子之總和與該第三聚合性粒子的乾燥重量比為 $0.15:1$ 至 $10:1$ ；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 $1.9\text{E}+10\text{ N/m}^2$ 之 K_{10} 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 $10\text{E}-4$ 至 $10\text{E}-2$ 之間；以及其中，該水性塗層組成物係包含低於 10 體積%之無機填充劑粒子。

【0009】本發明之第二態樣係提供用於提供塗層之方法，係包含：(a) 形成本發明之第一態樣之該之水性塗層組成物；(b) 將該塗層組成物施用至基板上；以及(c) 乾燥所述塗層組成物或令其乾燥；其中，該所提供之塗層的乾燥膜厚度係該第一聚合性粒子之平均直徑的 0.8 至 3 倍。

【0010】本發明之第三態樣係提供藉由本發明之第二態樣之方法形成的塗層，其中，該塗層係具有 60° 光澤率為 5 至 25 。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】本發明之水性塗層組成物係包括選自由下列所組成之群組之第一聚合性粒子：平均直徑為 0.60 至 $0.99\text{ }\mu\text{m}$ 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子；平均直徑為 0.60 至 $0.99\text{ }\mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度(T_g)計算值；及其混合物。本文中，「水性」係意指該組成

物之連續相主要為水，較佳為超過 70 重量%之水；該連續相之視需要之其他成分係水溶性溶劑、寡聚物、聚合物等。

【0012】該第一聚合性粒子係具有平均直徑為 0.60 至 0.99 μm ，較佳為 0.80 至 0.90 μm 。較佳者，該第一聚合性粒子係具有例如芯-殼或其他多段形貌如多瓣形(multilobal)結構之多段聚合物。多段第一聚合性粒子係包括聚合性芯相及一種或多種聚合性殼相，且可係梯度折射率(grin)組成物。該芯可自多種乙烯基單體製備，且可係橡膠性或玻璃性聚合物。該芯可自諸如下列之單體的聚合反應或共聚反應製備：二烯烴類，如丁二烯或異戊二烯；乙烯基芳族單體，如苯乙烯或氯苯乙烯；乙烯基酯類，如醋酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯；丙烯腈；甲基丙烯腈；(甲基)丙烯酸酯類，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸苄酯；氯乙烯；以及其他可藉由自由基引發而聚合之單體。較佳者，作為主要成分之第一聚合性粒子係丙烯酸系多段共聚物粒子、乙烯基多段共聚物粒子、多段烯烴聚合物粒子、多段聚矽氧烷粒子、多段合成橡膠共聚物粒子、多段脲烷共聚物粒子、水分散性接枝共聚物粒子、其混合物、其組合及其與單段交聯(共)聚合物之混合物。特佳者係丙烯酸系多段共聚物粒子，原因為其於有吸引力之成本下具有熱、濕及 UV 安定性。

【0013】於一具體例中，該第一聚合性粒子係具有橡膠性芯之多段聚合物，亦即，該芯聚合物係具有 20°C 或更低，或者 10°C 或更低之 T_g 計算值。該橡膠性芯可包括合成橡膠或天然橡膠，或較佳為丙烯酸系橡膠。該丙烯酸系橡膠芯係包括丙烯酸烷基酯共

聚物，該烷基係具有自 2 個至 8 個碳原子，係與下列者共聚：以該芯單體之總重為基準計之 0 至 15 重量%，較佳為 0 至 10 重量%之一種或多種交聯劑、以該芯單體之總重為基準計，0 至 15 重量%，較佳為 0 至 10%之一種或多種接枝聯劑，以及，以該芯單體之總重為基準計，0 至 50 重量%之一種或多種可共聚之乙烯型不飽和單體。環繞該丙烯酸系橡膠之一種或多種聚合物之殼中，最外層殼係與該第二聚合性粒子熱力學相容。該殼可包含 0 至 40 重量%之多段粒子。

【0014】用於該第一聚合性粒子之橡膠性芯聚合物中，較佳之丙烯酸烷基酯係丙烯酸第三丁酯或丙烯酸正丁酯。該等一種或多種可共聚之烯型不飽和單體可為單烯型不飽和單體，如甲基丙烯酸烷基酯，以及單烯型不飽和芳烯，如苯乙烯。如本文中使用的，烯型不飽和芳烯係包括諸如下列之單烯型不飽和芳族單體：苯乙烯、烷基苯乙烯，如甲基苯乙烯及乙基苯乙烯、其他經取代之乙烯基苯，其中，該等取代基不干擾聚合反應，以及類似之乙烯基多環芳族單體。視需要，該芯聚合物及該第二聚合性粒子之折射率可確切匹配以產生幾乎完全透明之組成物。

【0015】適用於該芯聚合物中之交聯單體通常係可與其他芯單體共聚之二烯型或多烯型不飽和單體，其中，該等烯型不飽和基係具有大約相等之反應性。該交聯單體係例如二乙烯基苯(DVB)；二醇二(甲基)丙烯酸酯類及二醇三(甲基)丙烯酸酯類，如 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯及 1,6-己二醇二丙烯酸酯；三醇三(甲基)丙烯酸酯類、鄰苯二甲酸二烯丙酯等。較佳之交聯單體係丁二醇二丙烯酸酯。

【0016】適用於該芯聚合物中之接枝聯單體通常係可與其他芯單體共聚之二烯型或多烯型不飽和單體，且該不飽和基之一者係具有足夠低之反應性以令顯著之殘留不飽和狀態留於該芯聚合物中。該接枝聯單體係例如甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、丙烯酸烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、丙烯醯氧基丙酸烯丙酯等。較佳之接枝聯單體係 ALMA。

【0017】環繞該多段聚合物粒子之芯者係一種或多種聚合物之殼。該殼聚合物可表示為，以總粒子重量為基準計，約 0.1 至約 40%，較佳為約 5 至約 40%，更佳為約 15 至約 35%。

【0018】該多段第一聚合性粒子之外殼聚合物較佳係可與該第二聚合性粒子表面之聚合物熱力學相容。舉例而言，聚甲基丙烯酸甲酯之殼可與作為第二聚合物的聚甲基丙烯酸甲酯或聚氯乙烯熱力學相容。該第一聚合性粒子與該第二聚合性粒子之其他此類可相容之聚合物組合係熟識該本藝之人士所習知，且其他組合可輕易地藉由例行實驗測定，舉例而言，藉由製備目標性第一聚合性粒子及第二聚合性粒子的摻合物並檢查該摻合物之相容性證據，如無霧狀、存在單一玻璃轉化溫度等。

【0019】該第一聚合性粒子可藉由任何能提供具有平均粒子直徑為 0.60 至 0.99 μm 之粒子的任何製程而作成。該第一聚合性粒子可藉由本技術領域中習知之方法形成，如乳化聚合、種子生長製程及懸浮聚合製程。舉例而言，美國專利第 4,403,003 號、第 7,768,602 號及第 7,829,626 號中揭示此等聚合物，且此等亦為本文之例證。該聚合物可由多重步驟製程作成，例如可導致多相粒子或導致組成物之梯度多相混合貫穿整個粒子的芯/殼製程，或組成

物於一段或多段過程中改變之梯度製程。

【0020】較佳者，該等第一聚合性粒子係藉由乳液聚合反應形成。於本發明之較佳具體例中，第一聚合性粒子的製備係由下述之方式所製備：將該芯或單段(共)聚合物之至少一種單體成分進行水性乳液聚合反應以形成乳液(共)聚合物或寡聚物種子粒子，之後使用該芯之一種或多種成分使該等種子粒子溶脹(例如透過吸收作用)，接著令該乳液種子粒子中之一種或多種單體聚合以獲得所欲之平均直徑之粒子，且較佳為具有窄粒子尺寸區域之粒子。該溶脹及聚合步驟可重複進行，直至該粒子已生長至所欲之芯或單段(共)聚合物尺寸。種子粒子的預先製作係使用適宜尺寸之可溶脹(共)聚合物或寡聚物種子製備適用作第一聚合性粒子的不同尺寸之粒子及組成物。種子粒子可藉由傳統乳液(共)聚合反應作成。適用作為第一聚合性粒子之種子聚合物前驅物可包括例如 30 至 500 nm 範圍內之寡聚性乳液聚合物粒子。一個或多個或全部溶脹及聚合步驟可於缺少限制所得(共)聚合物之分子量的條件，如於缺少鏈轉移劑下施行。惟，與後續於限制所得(共)聚合物分子量之條件下形成之具有較低整體分子量的更大粒子相比，初始形成之乳液(共)聚合物種子粒子不容易溶脹。至少，最終之(共)聚合反應階段係典型於不限制聚合物分子量之條件下實施。

【0021】更佳者，該芯(共)聚合物可藉由下述作成：在聚合反應混合物中使用限制所形成之(共)聚合物之分子量的條件例如包括鏈轉移劑(如硫醇)，而將單體進行乳液聚合，以形成更容易溶脹之乳液寡聚物或(共)聚合物。據此，一個或多個或全部溶脹及聚合反應步驟可於限制該聚合物分子量之條件下實施，且此等

步驟可輪替，之後或後續之溶脹及聚合反應步驟可於缺少限制所得(共)聚合物分子量之條件下實施。

【0022】更佳者，芯或單段(共)聚合物可藉由下述作成：在聚合反應混合物中使用限制所形成之(共)聚合物之分子量的條件，例如包括鏈轉移劑(如硫醇)，而將單體進行乳液聚合以形成更容易溶脹之乳液寡聚物或(共)聚合物。據此，一個或多個或全部溶脹及聚合反應步驟可於限制該聚合物分子量之條件下實施，且此等步驟可輪替，之後或後續之溶脹及聚合反應步驟可於缺失限制所得(共)聚合物分子量之條件下實施。

【0023】或者，可將乾燥聚合物粒子加工至所欲之尺寸，隨後，若其為水分散性，亦即，含有親水基如羥基、羧基或胺基，則將其分散於水中；或者，將其乳化以形成水包油乳液。舉例而言，可藉由如噴射碾磨來研磨具有高於室溫或 25°C 之 T_g 的乾燥粒子，且可視需要使其穿行通過粒子分類器以製造所欲之平均直徑，且視需要製造窄粒子尺寸區域。乾燥橡膠性或熱塑性粒子可經冷磨並穿行通過分類器以製造所欲之平均直徑。

【0024】用以製造乳液(共)聚合物或(共)聚合物芯之其他備選技術係揭露於文獻中，如日本公開公報第 62-84156 號揭示長成製程，其包括單官能及多官能單體之混合物的聚合反應，之後在具有高濃度多官能單體分段，使用油溶性起始劑令預形成之種子形成細粒子。

【0025】任何(共)聚合物之交聯、芯(共)聚合物至殼聚合物之任何接枝聯係來自在可聚合單體混合物中包括一種或多種可共聚之交聯及/或接枝聯單體的結果。或者，可使用其他習知技術(如

固化後反應)將該芯聚合物交聯且將該芯聚合物接枝聯至該殼聚合物，如藉由自具有側鏈過氧基之單體形成共聚物，隨後加熱至高於該聚合反應使用之溫度而活化該過氧基。經活化之過氧基將促進該芯/殼聚合物成分之接枝聯及交聯。於另一實例中，可將於初始聚合反應溫度安定且可藉由光或更高溫度活化之第二自由基起始劑加入該聚合反應中，之後活化該起始劑而於固化後達成交聯或接枝聯。

【0026】較佳者，梯度多段第一聚合性粒子具有抗變形性及低熱塑性，以於高熱或高壓條件下維持其維度。維度之損失可導致光澤率超過所欲者之光澤率。爲了提供改良之粒子維度安定性，該多段粒子較佳係包含，以該多段粒子之重量爲基準計之 0.1 至 20 重量%之經共聚之多價交聯單體，較佳爲 2 至 10 重量%，更佳爲 4 至 10 重量%。當曝露於熱或壓力時，維度安定性不足之粒子將傾向於變形或平坦化，造成塗層表面全部鏡面角度之光澤將增加。

【0027】多段第一或第二聚合性粒子可係多瓣形聚合性粒子。於第二聚合性粒子之情況下，外側聚合物或瓣應係成膜。多瓣形係自不同且相對不相容之芯及瓣(共)聚合物組成物形成，改變至相互作用參數 X_{C-L} 大於約 0.05 之程度。該瓣及芯聚合物的相互作用參數可藉由 Krause 等人於 J. Chem. Physics, 43, 2144 (1965) 揭示之方法計算。該計算所必需之適宜之 Hildebrand 溶解度值可於 Van Krevelen 之《Properties of Polymers》(Elsevier Publishers (New York), 1976)中查找。多瓣形可藉由下述方式形成：加入初始增量之氧化還原對或單獨之還原劑，並隨著聚合反應之發展，開始逐

漸加入適宜之瓣形成單體饋料，與此同時，以相同或更高之添加速率逐漸加入氧化還原對直至結束，其中，含量增加的一種或多種界面活性劑係與瓣形成單體一起加入，直至正好低於新粒子初形成之水平。本文中，取該多瓣形粒子之平均直徑作為當量體積之球的直徑。

【0028】較佳者，將該水性塗層組成物中之第一聚合性粒子安定化，使分離或沉降最小化。此可藉由使用併入該水性塗層組成物中之增稠物質或黏度建立物質，如鹼溶性乳液聚合物、經疏水性修飾之鹼溶性聚合物、經疏水性增強之脲烷樹脂及黏土系組成物而予以實現。

【0029】本發明之水性塗層組成物係包括選自由下列所組成之群組的第二聚合性粒子：具有平均直徑為 2 至 $20\mu\text{m}$ 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子；具有平均直徑為 2 至 $20\mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度(T_g)計算值；及其混合物；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 $1.9\text{E}+10\text{ N/m}^2$ 之 K_{10} 值；以及其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率的差係介於 $10\text{E}-4$ 至 $10\text{E}-2$ 之間。該第二聚合性粒子之組成參數及形成方法係獨立選自本文中上揭之用於該第一聚合性粒子之彼等，但粒子之平均直徑範圍例外。期望的該第一聚合性粒子與該第二聚合性粒子兩者界為非孔性，亦即不含孔洞。

【0030】該第二聚合性粒子係需要低於 $1.9\text{E}+10\text{ N/m}^2$ 之 K_{10} 值(於 10%壓縮之 K 值)；較佳為低於 $1.9\text{E}+10\text{ N/m}^2$ 之 K_{10} 值，且 K_0/K_{10} (K_0 係全壓縮之 K)之比係大於 1.5；更佳為低於 $1.9\text{E}+10$

N/m² 之 K10 值，且 K0/K10 之比係大於 3.0 (K 值係揭露於 “Investigation for Surface Morphology and Mechanical Property Variations of Single Polymer Particles”, Journal of Applied Polymer Science, Volume 104 (4) 2007, Dong Ok Kim, Jeong Hee Jin；本文中，全部 K 值係於 0.79 公克力/秒之壓縮率量測)。於本發明之一態樣中，該第一聚合性粒子係獨立具有小於 2.5 之 K0/K10。

【0031】某些抗眩光塗層之用途係需要相對於該第二聚合性粒子直徑之較低的塗層厚度，或較低的施用之塗層重量。之所以重要的原因包括塗層乾燥時間及經塗覆之基板重量。這對於水性塗層如包裝、皮革頂塗層、裝飾性及保護性塗層尤為重要。非欲受縛於具體理論，咸信，使用多種塗層施用技術以達成低塗層重量之抗眩光性，係需要於該塗層中使用維度尺寸小於設備孔徑的剛性材料，或用以將塗層輸送至基板之製程。舉例而言，若一種類型之拖動技術(亦即，下拉技術或棒材技術)係用以施用塗層，大於設備之縫隙尺寸的剛性粒子將很可能自該基板拖離，且很可能獲得失去抗眩光特性之塗層。所需之 K10 值係確保該第二聚合性粒子之可變形性足以維持其作為塗層結構之一部分。

【0032】再者，該第二聚合性粒子外表面之折射率與該第三聚合性粒子之折射率的差係介於 10E-4 至 10E-2。本文中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率係使用 Zeiss JenavalInterference 顯微鏡於 21 至 23°C 量測。本文中，該第三聚合性粒子之折射率係使用阿貝(Abbe)折射計(使用鈉 D 線光源)於 21 至 23°C 量測。

【0033】本發明之水性塗層組成物係包括具有 -60°C 至 120°C 之 T_g 計算值及 50 nm 至 500 nm 之平均粒子直徑的第三聚合性粒

子。

【0034】該第三聚合性粒子之聚合物典型係包括至少一種非離子性經共聚之烯型不飽和單體，如(甲基)丙烯酸系酯單體，包括(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 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、脲基官能性(甲基)丙烯酸酯及乙醯乙酸酯類、乙醯胺類或(甲基)丙烯酸之氰基乙酸酯類；苯乙烯或經取代之苯乙烯；乙烯；乙烯基甲苯；丁二烯；單烯型不飽和苯乙酮或二苯基酮衍生物，如於美國專利第 5,162,415 號中教示者；醋酸乙烯酯或其他乙烯基酯類；乙烯基單體，如氯乙烯、偏氯乙烯、偏氟乙烯及 N-乙烯基吡咯烷酮；(甲基)丙烯腈；N-羥烷基(甲基)丙烯醯胺。如本文使用，後附有另一術語之術語「(甲基)」，如(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺，係分別指丙烯酸酯類或丙烯醯胺類，以及甲基丙烯酸酯類或甲基丙烯醯胺類。該第三聚合物亦可係脲烷聚合物。該第三聚合物係實質上未交聯，亦即，該第三聚合物係包括，以該聚合物之重量為基準計之低於 1 重量%，較佳為低於 0.2 重量%，且更佳為 0%之經共聚之多烯型不飽和單體。多烯型不飽和單體例如包括(甲基)丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯以及二乙烯基苯。

【0035】該第三聚合物典型係具有 5 至 100 之酸值，其藉由確定該第一聚合物中每公克之酸的毫當量數，並將其乘以氫氧化鉀之分子量而計算。酸單體係包括羧酸類單體，如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、富馬酸、馬來酸、伊康酸單甲酯、富

馬酸單甲酯、富馬酸單丁酯及馬來酸酐；以及含硫及含磷之酸單體。較佳之酸單體係羧酸類單體。更佳之單體係(甲基)丙烯酸。

【0036】該第三聚合物之玻璃轉化溫度(T_g)計算值係 -60°C 至 100°C ，較佳為 -60°C 至 25°C ，更佳為 -60°C 至 0°C ，且最佳為 -60°C 至 -10°C 。本文中，該聚合物之「 T_g 計算值」係藉由使用福克斯公式(Fox equation)(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123(1956))計算，亦即，用於計算單體 M1 與 M2 之共聚物的 T_g 。

$$1/T_g(\text{計算值}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$$

其中，

$T_g(\text{計算值})$ 係共聚物之玻璃轉化溫度計算值

$w(M1)$ 係共聚物中單體 M1 之重量分數

$w(M2)$ 係共聚物中單體 M2 之重量分數

$T_g(M1)$ 係 M1 之均聚物的玻璃轉化溫度

$T_g(M2)$ 係 M2 之均聚物的玻璃轉化溫度

全部溫度係以 $^{\circ}\text{K}$ 為單位。

【0037】均聚物之玻璃轉化溫度可自如《聚合物手冊》(Polymer Handbook, J. Brandrup 與 E.H. Immergut 編撰, Interscience Publishers)中查找。本文中，計算 T_g 時係不包括經共聚之接枝聯單體的貢獻。多段粒子，本文中多段第三聚合性粒子之 T_g 計算值係自該粒子之總整體組成計算而得。

【0038】用於製備此等第三聚合性粒子之聚合反應，典型為乳液聚合反應，係本技術領域中習知，如於美國專利第 4,325,856 號、第 4,654,397 號及第 4,814,373 號中揭示者。可使用之傳統界

面活性劑例如陰離子性及/或非離子性乳化劑，如鹼金屬或銨之烷基硫酸鹽、烷基磺酸類、脂肪酸類及乙氧基化烷基酚類。界面活性劑之用量通常為，以總單體之重量為基準計，0.1 重量%至 6 重量%。乳液聚合反應可使用熱引發或氧化還原引發。可使用之傳統自由基起始劑，如過氧化氫、氫過氧化第三丁基、第三戊基過氧化氫、銨及/或鹼金屬之過硫酸鹽，其用量典型為，以總單體之重量為基準計之 0.01 重量%至 3.0 重量%之水平。氧化還原系統係使用相同起始劑與類似用量之適宜之還原劑，如甲醛次硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、異抗壞血酸、硫酸羥胺及重亞硫酸鈉，且可視需要與金屬離子如鐵及銅合用，且可視需要復包括用於該金屬之錯合劑。氧化還原製程係較佳者。用於一段之單體混合物可以純的形式加入或作為水乳液加入。用於一段之單體混合物可使用均勻或變化的組成物，以單次加入或多次加入或於分配用於該段之反應期間內連續加入；較佳為該第一及/或第二聚合物單體乳液之加入係作為單次加入。額外之組分如自由基起始劑、氧化劑、還原劑、鏈轉移劑、中和劑、界面活性劑及分散劑可於任何階段之前、之中或之後加入。

【0039】多段乳液聚合反應製程往往導致至少兩種互不相容之聚合物組成的形成，從而導致至少兩相的形成。兩種聚合物組成之互不相容性及所導致之聚合物粒子的多相結構能以本技術領域中習知之多種途徑測定。舉例而言，使用掃描式電子顯微鏡染色技術以強調各相間之不同。該多段乳液聚合物可指為芯/殼聚合物。該聚合性粒子係包括多種幾何結構之兩相或更多相，如芯/殼或芯/套粒子、具有不完全封裝該芯之殼相的芯/殼粒子，以及具

有多重芯之芯/殼粒子。

【0040】該第三聚合性粒子之平均粒子直徑係 50 至 500 奈米。可採用能獲得多段粒徑分佈之製程，如於美國專利第 4,384,056 號及第 4,539,361 號中揭露者。

【0041】於本發明之水性塗層組成物中，該第一聚合性粒子與第二聚合性粒子之總和與該第三聚合性粒子的乾燥重量比為 0.15:1 至 10:1，較佳為 0.5:1 至 5:1；該第一聚合性粒子與第二聚合性粒子之乾燥重量比係 0.25:1 至 2:1，較佳為 0.5:1 至 1.5:1；該水性塗層組成物係包括低於體積 10%，較佳為低於體積 5%，更佳為低於體積 2%，且最佳為體積 0%之無機填充劑粒子。本文中，該無機填充劑粒子係具有低於 1.8 且典型大於或等於 1.3 的折射率。無機填充劑粒子係包括碳酸鈣、硫酸鈣、硫酸鋇、雲母、黏土、煅燒黏土、長石、霞石、正長岩、矽灰石、矽藻土、矽酸鋁、非成膜聚合物粒子、氧化鋁、氧化矽及滑石。

【0042】該水性塗層組成物係藉由塗層技術領域中周知之技術製備。該第一、第二及第三聚合性粒子係於低剪切攪拌下隨著所需之其他塗層佐劑加入。該水性塗層組成物除了含有該第一、第二及第三聚合性粒子外，亦可含有成膜或非成膜溶液或不包括於該第一、第二或第三聚合性粒子之參數內的乳液聚合物，以該第一、第二及第三聚合性粒子之總和為基準計，該等用量為 0 至 100 重量%、顏料及傳統塗層佐劑，如乳化劑、絮凝劑、防凍劑、固化劑、緩衝劑、中和劑、增稠劑、流變修飾劑、保濕劑、潤濕劑、塑化劑、抗發泡劑、UV 吸收劑、螢光增白劑、光或熱安定劑、殺生物劑、螯合劑、分散劑、著色劑、著色劑分散液、蠟、疏水

劑、顏料、填充劑及抗氧化劑。

【0043】於包括多種組分且特別是多種粒子之水性組成物之情況下，通常選擇包含於該水性塗層組成物中之材料有利於如願地降低個體成分之膠體安定性減少的可能性、改變該等成分之溶解度，或於任何乾燥製程中沉澱該水性塗層中的任何成分。一方面，非所欲之混合物會造成凝膠或粗粒之產生，其會干擾所欲之塗層光澤的實現。於另一方面，能將該水性塗層組成物施用至基板上之前，非所欲之混合物將造成塗層分離或膠凝，且能創製導致物理效能差之有缺陷的乾燥塗層。熟識本技術領域之人士周知，不正確地選擇塗層混合物成分(如分散劑、增稠劑、殺生物劑及溶劑)可造成潛在問題。進一步之考量係該第一聚合性粒子、第二聚合性粒子與第三聚合性粒子之膠體相容性。該第一聚合性粒子、第二聚合性粒子及該第三聚合性粒子經常作為經膠體安定化之粒子的水性分散液。該等聚合性粒子於該水性塗層組成物中並不顯現膠體不相容性極為重要。此可藉由將相同電荷之粒子(亦即，全部粒子係含有負電荷或正電荷)合併而實現，但亦可藉由將具有一種電荷之粒子與本質上不具電荷或具有少量不同電荷的另一粒子合併而實現。具有本質上不同電荷粒子之摻合粒子會造成膠體不相容性，其可導致粒子凝集(或粒子凝結)或該塗層組成物之完全膠凝。就此層面而言，膠體相容之混合物將促成非膠凝之塗層組成物或無凝結之塗層。

【0044】於某些具體例中可加入光敏化合物，舉例而言，如美國專利第 5,162,415 號中教示之二苯甲酮或經取代之苯乙酮或二苯甲酮衍生物。於某些具體例中，本發明之水性塗層組成物係

具有 VOC (揮發性有機化合物)，其含量為低於塗層之 150 公克(g)/公升(L)，或者低於 100 g/L，再或者為 0 g/L 至 50 g/L。

【0045】該水性塗層組成物之固體含量可係 10 體積%至 70 體積%。該水性塗層組成物之黏度可係 50 厘泊至 50,000 厘泊，其係使用布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計量測；適用於不同應用方法之黏度可大幅變化。

【0046】於本發明之提供塗層的方法中，該水性塗層組成物係施用至基板，並令其乾燥或自然乾燥。該水性塗層組成物典型係施用至基板如木質、金屬、聚合性組成物，如聚酯、聚烯烴、聚氯乙烯等，皮革、紙張、紙板、織物或非織物、具膠結性之基板，如混凝土、灰泥、乾式牆及砂漿，預先印刷、塗漆或刷底漆之表面，以及經風化之表面。該水性塗層組成物可使用傳統之塗層施用方法如漆刷、漆輥、凹版輥、簾式塗佈器，以及噴灑方法如空氣霧化噴灑、空氣輔助噴灑、無空氣噴灑、高體積低壓力噴灑及空氣輔助之無空氣噴灑施用至基板。

【0047】該水性塗層組成物之乾燥可於周邊條件如於 5°C 至 35°C 下進行，或該塗層可於升高之溫度如 35°C 至 150°C 中乾燥。所需之塗層乾燥膜厚為該第一聚合性粒子之平均直徑的 0.8 至 3 倍。依此方法形成之塗層係具有自 5 至 25，較佳為 9 至 12 之 60° 光澤。當染色時，本發明之塗層較佳係低於其臨界顏料體積濃度。

【0048】非欲受縛於具體之理論，咸信該塗層係由該水性聚合性塗層以下述方式形成：大部分該第三聚合性粒子熔融以形成連續膜，同時，該第一聚合性粒子及該第二聚合性粒子維持其粒子本性。因此，該第三乳液聚合物之膜形成可受益於聚結劑、熱

等，且如所欲者不會達到損害該第一及第二聚合性粒子之粒子特性及維度之水平或程度。

[實施例]

【0049】 下列實施例係用以例示性說明本發明。

縮寫

丙烯酸乙酯	EA
丙烯酸正丁酯	BA
丙烯酸	AA
甲基丙烯酸	MAA
甲基丙烯酸烯丙酯	ALMA

DI 水 = 去離子水

粒徑之量測

【0050】 本文中，40 nm 至 500 nm 之粒子直徑係使用布魯克海文儀器公司(Brookhaven Instruments Company, 750 Blue Point Road, Holtsville, NY 11742)之粒徑分析儀 BI-90 PLUS 量測。

【0051】 本文中，0.60 微米至 0.99 微米之粒子直徑係使用 Coulter Corporation Multisizer IIE 粒徑分析儀量測。

【0052】 本文中，超過 1 微米之粒子直徑係使用 Disc Centrifuge Photosedimentometer (DCP)(CPS Instruments, Inc.)量測，分離模式為透過蔗糖梯度進行離心及沉降。樣本的製備係將 1 至 2 滴待測物加入 10 cc 之含有 0.1%十二烷基硫酸鈉的 DI 水中。將 0.1cc 之該樣本注射入填充有 15 cc 之蔗糖梯度的旋轉盤中。樣本與聚苯乙烯校正標準品進行比對分析。具體條件為：蔗糖梯度 2 至 8%；轉速 10,000 rpm；該校正標準品為直徑 895 nm 之聚苯乙烯。

光澤率之量測

【0053】於 25°C 及 50%相對濕度(RH)，使用鳥型塗佈器於白色 Leneta 測試片上製備塗層刮樣。施行光澤量測之前將該塗層於 25°C 及 50% RH 乾燥 24 小時。之後使用 BYK 微-TRI-光澤 μ 光澤計(BYK micro-TRI-gloss μ meter)以 ASTM D-523 方法量測光澤值。每一樣本記錄 60°之光澤值。

不透明度之量測

【0054】使用 Technidyne BLN-3 不透明度計量測不透明度。不透明度係關於該塗層之透明性，且因此係關於透過該塗層觀察之圖像的清晰度。

樣本 A 第三聚合性粒子之配製

【0055】樣本 A 之合成，其係 80 nm 2 段乳液聚合物，且具有組成爲 80 (96.5EA/3.5AA)//20MMA 之，第 1 段之 T_g 計算值爲 -19.04°C；第 2 段之 T_g 計算值爲 105°C。

【0056】 表 A.1 用於配製樣本 A 之混合物

混合物	成分	重量份
A	水	238.58
	28%十二烷基硫酸鈉水溶液	28.99
	30%二級醇乙氧基化物水溶液(15.4 HLB)	108.21
	EA	
	AA	783.18
		28.41
B	0.15%七水合硫酸亞鐵	4.08
C	水	25.49
	過硫酸銨	0.81
D	水	25.49
	亞硫酸氫鈉	1.43
	氫氧化銨	0.41
E	水	20
	氫過氧化第三丁基	0.46
F	水	20
	2-羥基-2-亞磺酸基醋酸及 2-羥基-磺酸基醋酸之 二鈉鹽，亞硫酸鈉	0.47
G	MMA	202.90
H	水	9.18
	氫過氧化第三丁基	0.92
I	水	38.74
	2-羥基-2-亞磺酸基醋酸及 2-羥基-磺酸基醋酸之 二鈉鹽，亞硫酸鈉	0.9
J	水	35.69
	氫過氧化第三丁基	1.53
K	水	35.69
	2-羥基-2-亞磺酸基醋酸及 2-羥基-磺酸基醋酸之 二鈉鹽，亞硫酸鈉	1.33
L	三乙胺	17.84
	水	50.98

【0057】 將 1035 g 之 DI 水充填入配備攪拌器及冷凝器之反應器中。令氮氣透過該水鼓泡 30 分鐘。隨後，以氮氣圍包該反應器並充填混合物 A。於反應器混合物溫度低於 20℃ 條件下，將混

合物 B、C 及 D 快速且依次地加入該反應器中。10 分鐘內，隨著聚合反應開始，溫度上升，峰值約為 70°C。達到峰值溫度 10 分鐘後，加入混合物 E，之後加入混合物 F。令反應器中之材料冷卻至 60°C，加入混合物 G，之後加入混合物 H 及 I。5 分鐘後，於 30 分鐘內，混合物 J 及 K 分別計量並加入該反應器中，同時冷卻該反應器內容物。隨後加入中和劑以部分中和經聚合之酸，隨後透過 100 目篩過濾該聚合物樣本以移除凝結物。

樣本 B 第一聚合性粒子之前驅物的形成

【0058】於水性分散液中製備直徑為 0.045 μm 之用於作成第一聚合性粒子的交聯聚合物粒子。

【0059】表 B.1 用於配製樣本 B 之混合物

混合物	成分	重量份
A	DI 水	180
	碳酸鈉	0.40
B	BA	99.3
	ALMA	0.70
	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.25
	22.5%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	2.22
C	DI 水	40.8
	過硫酸鈉	0.06
	水	11.9

【0060】將混合物 A 充填入配備攪拌器及冷凝器並以氮氣圍包之反應器內加熱至 83°C。將 10%之經乳化之混合物 B 及 25%之混合物 C 加入該反應器內容物中。將溫度維持於 83°C 並將該混合物攪拌 60 分鐘，之後，於 120 分鐘內，將剩餘混合物 B 及混合物 C 於攪拌下加入該反應器中。於 83°C 繼續攪拌 90 分鐘，之後，將該反應器內容物冷卻至室溫。所得乳液之粒徑及固體含量分別為

0.054 μm 及 32.52%。

樣本 C 第一聚合性粒子之前驅物的形成

【0061】將樣本 B 之粒子生長至 0.21 μm 直徑。

【0062】表 C.1 用於配製樣本 C 之混合物

混合物	成分	重量份
A	碳酸鈉	0.08
	9.76%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.01
	DI 水	156.00
B	30.10%固體乳液-樣本 B	29.80
C	丙烯酸正丁酯	81.80
	苯乙烯	18.20
	9.76%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	4.53
	DI 水	57.50
D	1-己硫醇/正十二硫醇(n-DDM)	18.80
	9.76%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.58
	DI 水	15.00
E	過硫酸鈉	0.11
	DI 水	47.40
F	氫過氧化第三丁基 70%	0.30
	DI 水	15.00
G	甲醛次硫酸氫鈉	0.20
	水	6.67

【0063】將混合物 A 加入實施例 1 之反應器中並於攪拌下加熱至 88°C。以氮氣替代該反應器中之空氣。當該反應器溫度安定於 88°C 時，將混合物 B 充填入該反應器中。隨後，於 300 分鐘內將經乳化之混合物 C 及 D，以及混合物 E 於攪拌下加入該反應器中。於 88°C 繼續攪拌 90 分鐘。將該反應器內容物冷卻至 65°C。加入混合物 F 及 G，將該反應器內容物於 65°C 持續攪拌 1 小時，之後將該反應器內容物冷卻至室溫。所得乳液粒子係具有 0.21 μm 之平均直徑。

樣本 D 第一聚合性粒子之形成

【0064】擴大樣本 C 之粒子以製造平均直徑 $0.84 \mu\text{m}$ 之第一聚合性粒子。

【0065】表 D.1 用於配製樣本 D 之混合物

混合物	成分	重量份
第 I 段		
A3	DI 水	138.50
B3	樣本 C，固體含量為 29.88%	0.105
C3	BA	73.60
	ALMA	6.40
	10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.28
	DI 水	33.12
D3	過辛酸第三丁酯	0.427
	10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.003
	DI 水	2.96
第 II 段		
E3	MMA	19.20
	EA	0.80
F3	甲醛次硫酸氫鈉	0.062
	DI 水	6.67
	10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.017
G3	氫過氧化第三丁基 70%	0.089
	DI 水	10.05
	10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.037

【0066】將 A3 加入樣本 C 之反應器中，於攪拌下加熱至 90°C 。以氮氣替代該反應器中之空氣。當該反應器溫度安定於 90°C 時，將混合物 B3 充填入該反應器中。以均質劑乳化混合物 C3，並將其充填入該反應器中。將該反應器於 60°C 攪拌 1 小時。以均質劑乳化混合物 D3，並將其充填入該反應器中。於 60°C 攪動 1 小時後，將該反應器逐步加熱至 65 至 70°C ，此時放熱聚合反應

發生。達到峰值溫度之後繼續攪拌，同時於 30 分鐘內將該反應器冷卻至 73°C。充填入一半之混合物 F3。隨後於 2 小時內，將混合物 E3、剩餘之 F3，以及 G3 分別加入該反應器中。將溫度維持於 73 至 75°C 之間，繼續攪拌 1 小時，再將該反應器冷卻至室溫。所得第一聚合性粒子係具有 0.84 μm 之直徑。

樣本 E 第二聚合性粒子之形成

【0067】平均直徑為 5 μm 的乳液聚合物之合成，其具有二段組成：80(96BA/4ALMA)//20(96MMA/4EA)，第 1 段(不包括 ALMA)之 T_g 計算值為 -54.0°C；第 2 段之 T_g 計算值為 97.5°C。

用於製備粒子聚合物之種子聚合物的形成

【0068】除特別註明者，術語「充填」或「加入」係表明單次加入全部混合物。製備下述混合物：

【0069】表 E.1 用於形成樣本 E 之種子聚合物的反應混合物

混合物	成分	重量份
A	DI 水	208
	碳酸鈉	0.38
B	BA	98
	丁二醇二丙烯酸酯	0.25
	ALMA	2.0
	10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	4.0
	DI 水	40
C	過硫酸鉀	0.063
	DI 水	35

【0070】將混合物 A 充填入配備攪拌器及冷凝器且以氮氣圍包之反應器中並加熱至 82°C。將 15%之混合物 B 及 25%之混合物 C 加入該反應器內容物中。將溫度維持於 82°C，攪拌該反應混合物 1 小時，之後於 90 分鐘內，於攪拌下將剩餘混合物 B 及混合物

C 計量加入該反應器中。於 82℃ 繼續攪拌 2 小時，之後將該反應器內容物冷卻至室溫。所得乳液粒子之平均直徑為 0.2 微米。

【0071】表 E.2 用於形成樣本 E 之第二步的混合物

混合物	成分	重量份
A2	碳酸鈉	0.08
	50%甲氧基- β -環糊精	2.0
	DI 水	153.3
B2	種子聚合物(上文)	8.41
C2	BA	82.0
	MMA	17.8
	MAA	0.20
	9.76%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	4.18
	DI 水	22.21
D2	正十二硫醇	22.00
	9.76%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	2.04
	DI 水	21.65
E2	過硫酸鈉	0.20
	DI 水	10.0
F2	氫過氧化第三丁基 70%	0.30
	DI 水	15.00
G2	甲醛次硫酸氫鈉	0.20
	DI 水	6.67

【0072】將混合物 A2 加入反應器中並於攪拌下加熱至 88℃。以氮氣替代該反應器中之空氣。當該反應器溫度安定於 88℃ 時，將混合物 B2 充填入該反應器中。隨後，於 240 分鐘內將經乳化之混合物 C2 及 D2，以及混合物 E2 於攪拌下加入該反應器中。於 88℃ 繼續攪拌 90 分鐘。將該反應器內容物冷卻至 65℃。加入混合物 F2 及 G2，將該反應器內容物維持於 65℃ 持續攪拌 1 小時，之後，將該反應器內容物冷卻至室溫。所得乳液粒子係具有 0.75 微米之直徑，該直徑係藉由布魯克海文儀器公司之粒徑分析儀

BI-90 量測。

【0073】表 E.3 用於形成第二聚合性粒子之反應劑

混合物	成分	重量份
第 I 段		
A4	DI 水	1400.0
B4	來自第二步(上文)之水性乳液	9.70
C4	BA	768.0
	ALMA	32.0
	23%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	12.60
	DI 水	324.4
D4	過辛酸第三丁酯	3.82
	23%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	0.16
	DI 水	8.40
第 II 段		
E4	MMA	191.7
	EA	8.30
	23%十二烷基苯磺酸鈉水溶液	2.43
	DI 水	50.2
F4	2%甲醛次硫酸氫鈉，於水中	40.0
G4	4.4% 氫過氧化第三丁基(70%)，於水中	24.90

【0074】將 A4 加入反應器中並於攪拌下加熱至 76°C。以氮氣替代該反應器中之空氣。當該反應器溫度安定於 76°C 時，將混合物 B4 充填入該反應器中。將 20%之混合物 C4 充填入該反應器中。將該反應器於 60 至 65°C 攪拌 0.5 小時。將混合物 D4 充填入該反應器中。於 60 至 65°C 攪動 23 分鐘後發生放熱聚合反應。達到峰值溫度之後繼續攪動，同時於 48 分鐘內加入剩餘之 80%的混合物 C4。充填入 27.5%之混合物 F4。隨後，於 45 分鐘內分別加入混合物 E4、剩餘之 F4，以及 G4。將溫度維持於 75 至 80°C 之間繼續攪拌 1 小時，再將該反應器冷卻至室溫。以該乳液之總重為

基準計，將 1.5%之 ACRY SOL™ ASE-60 加入所得之聚合性粒子分散液中，並藉由依序加入三乙胺使 pH 值增加為 7 至 9。

【0075】表 A 量測之 K 值

材料	K(10) [10%壓縮] (N/m ²)	K(0) [全壓縮] (N/m ²)	K0/K10 比值
樣本 D (第一聚合性粒子)	3.50E+11	6.79E+11	1.94
樣本 E (第二聚合性粒子)	1.20E+10	4.12E+10	3.43

全部樣本係使用 0.79 公克力/秒之壓縮率評估。

實施例 1 及比較例 A 及 B 水性塗層組成物之形成及乾燥塗層之評估

【0076】形成實施例 1 及比較例 A 及 B，各種之第一、第二、或第一及第二聚合性粒子與第三聚合性粒子之乾燥重量比為 55/45。

【0077】份量係表示於下表 1.1 中。

【0078】表 1.1 用於水性塗層組成物中之組分

材料	%固體	比較例 A	比較例 B	實施例 1
樣本 E-平均直徑 5 μ m 之第二聚合性粒子	31.2	23.07	0.00	11.54
樣本 D-平均直徑 0.84 μ m 之第一聚合性粒子	36	0.00	21.66	10.83
樣本 A-第三聚合性粒子	34.8	16.93	18.34	17.63
總計		40.00	40.00	40.00

【0079】藉由凹版滾筒將水性塗層組成物以約 1.5 lbs./ream 5 (2.43 gsm)之水平施用至 2 mil MYLAR™ (PET)片上之 8 吋 × 10 吋面積上。於表 1.2 中表示之光澤及不透明度之讀值係於塗層之多個位點中取出 5 個讀值的平均值。

【0080】表 1.2 乾燥塗層之形成

樣本	滾筒	施用重量	目測評價
比較例 A	150 Q; 14.8 BCM	2.33 gsm	由於極差之潤濕，視覺上 不可接受
實施例 1	150 Q; 14.8 BCM	2.33 gsm	鋪設及視覺上良好
比較例 B	150 Q; 14.8 BCM	2.25 gsm	鋪設及視覺上良好

【0081】表 1.3 塗層之評估

	光澤 60°	不透明度
比較例 A	11.9	27.6
實施例 1	10.4	14
比較例 B	10.8	19.5

【0082】相對於比較例 A 及 B 之塗層，本發明之實施例 1 的塗層係顯現膜形成、溢流及不透明度之最佳平衡。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種水性塗層組成物，係包含：

第一聚合性粒子，係選自於由下列所組成之群組：平均直徑為 0.60 至 $0.99\ \mu\text{m}$ 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子、平均直徑為 0.60 至 $0.99\ \mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子、及其混合物，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度(T_g)計算值；

第二聚合性粒子，係選自於由下列所組成之群組：平均直徑為 2 至 $20\ \mu\text{m}$ 之多段梯度折射率(grin)組成共聚物粒子、平均直徑為 2 至 $20\ \mu\text{m}$ 且具有橡膠性芯之多段共聚物粒子、及其混合物，該芯係具有 20°C 或更低之玻璃轉化溫度(T_g)計算值；以及

第三聚合性粒子，係具有 T_g 計算值為 -60°C 至 120°C 且平均粒徑為 $50\ \text{nm}$ 至 $500\ \text{nm}$ ；

其中，該第一聚合性粒子與該第二聚合性粒子之乾燥重量比為 $0.25:1$ 至 $2:1$ ；其中，該第一聚合性粒子與第二聚合性粒子之總和與該第三聚合性粒子的乾燥重量比為 $0.15:1$ 至 $10:1$ ；其中，該第二聚合性粒子係具有低於 $1.9\text{E}+10\ \text{N/m}^2$ 之 K_{10} 值；其中，該第二聚合性粒子之外表面的折射率與該第三聚合性粒子之折射率之差係介於 $10\text{E}-4$ 至 $10\text{E}-2$ 之間；以及其中，該水性塗層組成物係包含低於 10 體積%之無機填充劑粒子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之水性塗層組成物，其中，該第一聚合性粒子係選自於由下列所組成之群組：丙烯酸系多段共聚物粒子、乙烯基多段共聚物粒子、多段合成橡膠共聚物粒子、

多段脲烷共聚物粒子、水分散性接枝共聚物粒子、其混合物、其組合及其與單段交聯(共)聚合物之混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之水性塗層組成物，其中，該第一聚合性粒子、該第二聚合性粒子及該第三聚合性粒子係丙烯酸系聚合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之水性塗層組成物，其中，該第三聚合性粒子係二段丙烯酸系乳液共聚物粒子。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之水性塗層組成物，復包含顏料粒子。
6. 一種提供塗層之方法，係包含：
 - (a)形成如申請專利範圍第 1 項所述之水性塗層組成物；
 - (b)將該塗層組成物施用至基板上；以及
 - (c)乾燥該塗層組成物或令其乾燥。

其中，該所提供之塗層具有該第一聚合性粒子之平均直徑的 0.8 至 3 倍之乾燥膜厚度。

7. 一種藉由申請專利範圍第 6 項所述之方法形成的塗層，其中，該塗層具有 5 至 26 之 60°光澤率。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之塗層，復包含顏料粒子。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之塗層，其中，該塗層係低於其臨界顏料體積濃度。