



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106189469 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

(21) 申请号 201510516424.8

(22) 申请日 2015.08.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106189469 A

(43) 申请公布日 2016.12.07

(30) 优先权数据
62/041260 2014.08.25 US

(73) 专利权人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 付振文 A·R·爱马仕 王文钦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 樊云飞 陈哲锋

(51) Int.Cl.

C09D 7/62 (2018.01)

C09D 133/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103031013 A, 2013.04.10

CN 1095084 A, 1994.11.16

CN 101891971 A, 2010.11.24

审查员 曾文娟

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

具有低或零VOC并包含囊封或聚合物吸附的
颜料和下降粘合剂的水性涂料组合

(57) 摘要

本发明提供了适用作零VOC涂料组合物的水性组合物,其具有2到25的乳浊颜料体积浓度% (%OPVC) 并且包含 (i) 至少部分聚合物囊封的乳浊颜料、聚合物乳浊颜料复合物或其混合物的乳浊剂组合物,其中所述乳浊颜料被囊封于测得的玻璃态转变温度(测得的T_g) 为5℃或更低的至少一种软聚合物中和/或呈与所述软聚合物的复合物形式,和 (ii) 测得的T_g为至少30℃并且重量平均粒径为120nm或更小的硬粘合剂聚合物,其中所述乳浊剂组合物的重量平均粒径与所述硬粘合剂聚合物的重量平均粒径的比率为2:1到12:1,并且所述乳浊剂组合物中所述乳浊颜料与所述软聚合物固体的体积比为2:5到1:1。

1. 一种乳浊颜料体积浓度(%OPVC)为2到25的水性组合物,其包含(i)选自呈以下的粒子形式的至少一种乳浊剂组合物:至少部分聚合物囊封的乳浊颜料、聚合物乳浊颜料复合物和其混合物,所述乳浊颜料被囊封于测得的玻璃态转变温度(测得的 T_g)为5°C或更低的至少一种软聚合物中和/或与所述软聚合物的复合物,和(ii)测得的 T_g 为至少30°C的硬粘合剂聚合物,其中所述硬粘合剂聚合物具有120 nm或更小的重量平均粒径,此外其中所述乳浊剂组合物的重量平均粒径与所述硬粘合剂聚合物的重量平均粒径的比率为2:1到12:1,并且其中所述乳浊剂组合物中所述乳浊颜料与所述软聚合物固体的体积比为2:5到1:12。

2. 根据权利要求1所述的水性组合物,其具有20或更低的%OPVC。

3. 根据权利要求1所述的水性组合物,其具有小于25 g/l的挥发性有机物(VOC)含量。

4. 根据权利要求1所述的水性组合物,其在0VOC时的最小成膜温度为小于10°C。

5. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中所述(i)至少一种乳浊剂组合物中的所述乳浊颜料包含二氧化钛(TiO_2)。

6. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中所述(i)至少一种乳浊剂组合物中的所述软聚合物具有0°C或更低的测得的 T_g 。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述(ii)硬粘合剂聚合物具有至少50°C的测得的 T_g 。

8. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中所述(i)至少一种乳浊剂组合物具有260 nm到1500 nm的重量平均粒径。

9. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中所述(i)乳浊剂组合物中的所述软聚合物和所述(ii)硬粘合剂聚合物每一者为乳液共聚物。

10. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中所述(i)乳浊剂组合物中的所述乳浊颜料具有至少1.8的折射率 $[n_D(20^\circ C)]$ 。

11. 根据权利要求10所述的水性组合物,其中所述(i)乳浊剂组合物中的所述乳浊颜料包含二氧化钛(TiO_2)。

12. 一种制备根据权利要求1所述的水性组合物的方法,其包含提供重量平均粒径为至少150 nm到1200 nm的至少一种乳浊颜料的水性组合物,(i)通过以下之一形成乳浊剂组合物:1)使单体混合物在所述至少一种乳浊颜料的所述水性组合物存在下进行水性乳液共聚以形成软聚合物,从而形成至少部分软聚合物囊封的乳浊颜料,2)将含有磷酸基团的软聚合物的水性组合物与所述至少一种乳浊颜料的所述水性组合物组合以形成聚合物乳浊颜料复合物,或3)其组合;以及(ii)将所述乳浊剂组合物与硬粘合剂聚合物组合以形成乳浊颜料体积浓度(%OPVC)为2到25的水性组合物。

具有低或零VOC并包含囊封或聚合物吸附的颜料和下降粘合剂的水性涂料组合

技术领域

[0001] 本发明涉及具有极低($<25\text{g/l}$)或零挥发性有机物含量(VOC)的水性组合物,其用于制备用于直接涂覆于金属(DTM)应用的涂料组合物,所述涂料组合物提供了具有优良抗阻塞性和硬度以及良好光泽度的涂层。更具体地说,其涉及乳浊颜料体积浓度%(%OPVC)为25或更低,或优选地为20或更低的水性组合物,所述水性组合物包含呈选自以下的粒子形式的乳浊剂组合物:至少部分聚合物囊封的乳浊颜料、聚合物乳浊颜料复合物和其混合物,所述乳浊颜料,优选地 TiO_2 ,被囊封于测得的玻璃态转变温度(测得的 T_g)为 5°C 或更低或优选地 0°C 或更低的至少一种软聚合物中和/或呈与所述软聚合物的复合物形式,并且进一步包含 T_g 为至少 30°C 或优选地至少 50°C 的至少一种硬粘合剂聚合物组合物,其中所述硬粘合剂聚合物具有 150nm 或更小或 120nm 或更小或优选地 100nm 或小于 100nm 的重量平均粒径,并且此外其中所述乳浊剂组合物的重量平均粒径与所述硬粘合剂聚合物的重量平均粒径的比率为至少2:1并且最多12:1,或10:1或更小,或优选为至少3:1。

背景技术

[0002] 历史上直接涂覆于金属的涂料需要具有高玻璃态转变温度(T_g)的聚合物,以确保由其制得的涂料的硬度和抗阻塞性。但是,所得涂料通常需要高聚结剂含量,由此产生高VOC含量。因为其高VOC,所以大量的溶剂在成膜早期期间仍被截留在涂料内部,引起涂料膜至少最初具有低硬度和不良的抗阻塞性。

[0003] 艾伦(Allen)等人的美国专利公开案2010/0298483 A1公开了平均粒径为 0.005 到 5 微米(5 到 5000nm)的至少部分地囊封在例如水性乳液共聚物等聚合物中的乳浊颜料,以及适用于含有囊封颜料和粘合剂的涂料或塑胶中的聚合物组合物,其可以是囊封颜料的聚合物、另一种聚合物或两者。囊封聚合物可以是含有交联相的多段聚合物,其中所有相都具有小于或等于 5°C 的 T_g 。所述公开案提供了展现优良隐藏效率的颜料;但是,出于任何目的,所述公开案未公开挥发性有机化合物含量或具有低VOC的任何组合物。所述公开案未能提供在成膜期间和成膜后展示优良硬度和抗阻塞性的组合物。

[0004] 本发明者已经寻求解决提供所提供的涂料具有高硬度和优良抗阻塞性的零或极低VOC($<25\text{g/l}$)水性组合物的问题。

发明内容

[0005] 1. 根据本发明,乳浊颜料体积浓度%(%OPVC)为2到25,或优选地为20或更低的水性组合物,其包含(i)呈选自以下的粒子形式的至少一种乳浊剂组合物:至少部分聚合物囊封的乳浊颜料、聚合物乳浊颜料复合物和其混合物,所述乳浊颜料,优选包含二氧化钛(TiO_2),被囊封于测得的玻璃态转变温度(测得的 T_g)为 5°C 或更低,例如 -60°C 到 5°C 或优选地 0°C 或更低的至少一种软聚合物中和/或呈与所述软聚合物的复合物形式,和(ii)测得的 T_g 为至少 30°C 或优选地至少 50°C 的硬粘合剂聚合物,其中所述硬粘合剂聚合物具有40到

150nm或120nm或更小或优选地50nm或更大或优选地100nm或小于100nm的重量平均粒径,此外其中所述乳浊剂组合物的重量平均粒径与所述硬粘合剂聚合物的重量平均粒径的比率为至少2:1并且最多12:1,或10:1或更小,或优选为至少3:1,并且此外其中所述总(i)乳浊剂组合物中所述乳浊颜料与所述软聚合物固体的体积比为2:5到1:12或优选为1:3到1:9。

[0006] 2. 根据以上1中的本发明,所述(i)至少一种乳浊剂组合物具有220nm到1500nm或优选260nm或更大的重量平均粒径。

[0007] 3. 根据以上1或2中任一者中的本发明,所述(i)乳浊剂组合物中的所述软聚合物和所述(ii)硬粘合剂聚合物每一者为乳液共聚物。

[0008] 4. 根据以上1、2或3中任一者中的本发明,所述(i)乳浊剂组合物中的所述软聚合物包含小于20wt%的测得的T_g超过5℃,例如测得的T_g为5到60℃的任何聚合物。

[0009] 5. 根据以上1、2、3或4中任一者中的本发明,所述(i)乳浊剂组合物中的所述乳浊颜料的折射率[n_D(20℃)]为至少1.8,优选为至少1.9。

[0010] 6. 根据以上5中的本发明,所述(i)乳浊剂组合物中优选包含乳浊颜料二氧化钛(TiO₂)。

[0011] 7. 根据本发明,以上1的水性组合物的制造方法,其包含提供重量平均粒径为至少150nm到1200nm或200nm或更大或优选230nm或更大的至少一种乳浊颜料的水性组合物,(i)通过以下之一形成乳浊剂组合物:1)使单体混合物在所述至少一种乳浊颜料的所述水性组合物存在下进行水性乳液共聚合以形成软聚合物,从而形成至少部分软聚合物囊封的乳浊颜料,2)将含有磷酸基团的软聚合物的水性组合物与所述至少一种乳浊颜料的水性组合物组合以形成聚合物乳浊颜料复合物,或3)其组合;以及(ii)将所述乳浊剂组合物与硬粘合剂聚合物组合以形成乳浊颜料体积浓度为2到25或优选20或更小的水性组合物。

[0012] 8. 根据以上7的方法,其中所述乳浊剂组合物的所述硬粘合剂聚合物和软聚合物每一者为乳液共聚物。

[0013] 9. 根据以上7或8中任一者的方法,其中所述乳浊颜料的折射率[n_D(20℃)]为至少1.8或优选为至少1.9。

[0014] 10. 根据以上9的方法,其中所述乳浊颜料为二氧化钛(TiO₂)。

具体实施方式

[0015] 所有范围,包括比例、物质特性和所有类别的粒径,都是包括性和可组合的。举例来说,40到150nm,或120nm或更小,或优选50nm或更大,或优选100nm或小于100nm的硬粘合剂聚合物重量平均粒径包括40到150nm、40到120nm、40到100nm、40到50nm、50到150nm、50到120nm、100到120nm、100到150nm、120到150nm或优选50到100nm的范围。

[0016] 除非另外说明,否则所有温度单位都是指室温(约20–25℃),并且所有压力单位是指标准压力。

[0017] 所有包含圆括号的短语都指示所包括的括号中的物质和其不存在中的任一者或两者。举例来说,在替代方案中短语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0018] 如本文所使用,术语“丙烯酸类”是指作为以用于制备聚合物的单体的总重量计,超过50wt%的包括酸、酯、酰胺、胺或醇官能丙烯酸类单体在内的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体的共聚产物的任何聚合物。此类聚合物可以包含与如苯乙烯和乙烯基酯等乙烯基单体

的共聚物。如本文所使用,术语“苯乙烯丙烯酸类”或“乙烯基丙烯酸类”是指作为以用于制备共聚物的单体的总重量计超过75wt%的分别苯乙烯与丙烯酸类单体或乙烯基与丙烯酸类单体的共聚的共聚物。

[0019] 如本文所使用,术语“水性”意指水或水与较少部分(以水和任何溶剂的总重量计,不超过50wt%)一或多种水可混溶的溶剂的混合物。

[0020] 如本文中所使用,术语“ASTM”是指宾夕法尼亚州西康舍霍肯ASTM国际性组织(ASTM International, West Conshohocken, PA)的出版物。

[0021] 如本文所使用,术语“聚合物乳浊颜料复合物”包括具有多个乳液聚合物粒子吸附到乳浊颜料粒子的表面上的至少一种乳浊颜料粒子。这些粒子可以通过将乳浊颜料粒子混合且吸附乳液聚合物粒子来形成。

[0022] 如本文所用,术语“至少部分聚合物囊封的乳浊颜料”意指如通过扫描电子显微照片测定,至少50%的颜料粒子表面区域与软聚合物组合物接触;优选超过75%、更优选超过90%并且最优选100%的粒子表面区域与软聚合物组合物接触。

[0023] 如本文中所用,术语“乳浊颜料体积浓度”或%OPVC是指通过下式计算的量:

$$[0024] \quad \text{OPVC}(\%) = \frac{\text{乳浊颜料的体积} \times 100}{\text{涂料总干体积}}$$

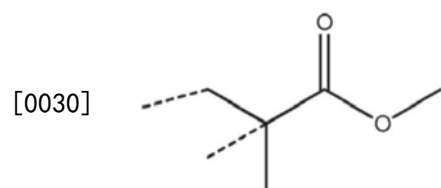
[0025] 如本文中所用,术语“颜料体积浓度%”或%PVC是指通过下式计算的量:

$$[0026] \quad \text{PVC}(\%) = \frac{\text{乳浊颜料的体积} + \text{填充剂体积} + \text{增补剂体积} \times 100}{\text{涂料总干体积}}$$

[0027] 如本文所使用,除非另外指明,否则术语“测得的玻璃态转变温度”或“测得的T_g”是指当在DSCQ2000(特拉华州新卡斯图尔的TA仪器(TA Instrument, New Castle, DE))上以20°C/min的速率加热时如通过在-90°C到150°C之间扫描的差示扫描热量测定(DSC)所测定的材料的玻璃态转变温度,其中在测量前每一样品分析物在烘箱中在60°C下干燥过夜,接着加热(逐渐上升)到150°C并在150°C下平衡5分钟,冷却到-90°C并再次以20°C/min的加热速率逐渐上升到150°C。测得的T_g取为在20°C/min的加热速率下从-90°C到150°C的第二次加热扫描的拐点。测得的T_g是热流对比温度曲线的拐点或其导数曲线的最大值。如本文所使用,两种或超过两种乳液共聚物(例如两种软聚合物)的乳液共聚物组合物的测得的T_g为构成既定聚合物组合物的所有此类乳液共聚物,即粘合剂或囊封聚合物组合物的T_g的加权平均值。举例来说,包含80wt%T_g为0的乳液共聚物和20wt%T_g为20°C的乳液共聚物的软聚合物组合物的T_g定义为4°C。

[0028] 如本文所使用,关于既定材料或组合物的术语“固体”或“总固体”是指所述材料或组合物中在大气压和室温条件下非挥发性之所有物质。水、氨水和挥发性溶剂不视为溶剂。

[0029] 如本文所用,指定单体的术语“结构单元”是指单体在聚合之后的残余物。举例来说,甲基丙烯酸甲酯的结构单元如所示,其中点线代表结构单元与聚合物主链的附接点:



[0031] 如本文中所用,除非另外说明,否则用于任何聚合物、共聚物、颜料、增补剂或填充剂的术语“重量平均粒径”是指通过光散射,使用BI-90+粒度分析器(纽约州豪斯维尔的布鲁克海文仪器公司(Brookhaven Instruments Corp.Holtsville,NY))所测得的粒径并且取粒径分布的平均值。如本文所使用,两种或超过两种不同物质的任何组合物,例如两种或超过两种乳浊颜料(例如二氧化钛和氧化锆)的乳浊颜料组合物的重量平均粒径为构成既定组合物的每一物质,例如每一乳浊颜料的重量平均粒径的加权平均值。举例来说,包含80wt%的重量平均粒径为270nm的TiO₂和20wt%的重量平均粒径为135nm的氧化锆的乳浊颜料组合物的重量平均粒径定义为243nm。

[0032] 如本文中所用,短语“wt%”表示重量百分比。

[0033] 囊封的乳浊颜料或聚合物乳浊颜料复合物中乳浊颜料与软聚合物固体的体积比如下确定:

[0034] $((\text{乳浊颜料的重量}) / (\text{乳浊颜料的密度})) / ((\text{乳浊组合物中软聚合物的重量}) / (\text{软聚合物的密度}))$ 。

[0035] 本发明提供了可用于制备零VOC涂料组合物,提供与具有高得多的VOC的常规油漆相比,抗阻塞性更佳且考尼格硬度(Konig hardness)更高的涂料的水性组合物。在本发明中,如通过测得的T_g测定,囊封颜料的聚合物为软的,而如通过测得的T_g测定,下降的粘合剂为硬的。此外,与囊封的乳浊颜料粒子相比,下降的硬粘合剂聚合物具有相对较小的粒径。本发明的组合物还提供了比除了乳浊颜料不是以囊封或复合物形式存在的相同量的乳浊颜料、软聚合物和硬聚合物的相同组合的组合物高的光泽度涂料。举例来说,由包含其中总乳浊颜料固体与软聚合物的体积比为1:3的乳浊剂组合物的零VOC水性组合物制得的涂料已展示在18%PVC调配物中优良的涂料特性,而没有任何聚结剂。所得涂料展示比常规较高VOC油漆更佳的抗阻塞性和更高的考尼格硬度。

[0036] 适用作软聚合物或硬粘合剂聚合物的聚合物可以是具有所需测得的T_g的任何聚合物。此类聚合物通过所属领域的技术人员已知的常规聚合方法形成,包括丙烯酸类、苯乙烯或乙烯基聚合物在引发剂或氧化还原催化剂和一或多种表面活性剂或乳化剂存在下的水性乳液聚合;异氰酸酯与活性氢化合物的已知溶剂聚合,制成聚氨基甲酸酯;内酯、内酰胺或多元酸与多元醇和或多元胺的已知本体聚合,制成聚酯或聚酰胺。适合的聚合物也可购得,包括一般为软聚合物的有机聚硅氧烷。

[0037] 适用作本发明的硬粘合剂聚合物或软聚合物的丙烯酸类乳液共聚物在所属领域中是众所周知的。如本领域中已知,选择单体混合物以得到将与测得的T_g大致相同的所需计算T_g。软乳液共聚物包含含有软乙烯基或丙烯酸类单体,例如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基己酯和脂肪(甲基)丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸十二烷酯)中任一或多者的单体混合物的乳液共聚产物。硬粘合剂乳液聚合物包含含有硬乙烯基或丙烯酸类单体,例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯腈中任一或多者的单体混合物的乳液共聚产物。

[0038] 乳液共聚物可以通过在单体混合物中包括以用于制备乳液共聚物的所有单体的重量计0.1到5wt%至少一种可加成聚合的羧酸单体(例如甲基丙烯酸)来稳定化。

[0039] 本发明的乳浊剂组合物(i)中的软聚合物优选为乳液共聚物,例如丙烯酸类、苯乙烯-丙烯酸类或乙烯基丙烯酸类聚合物。

[0040] 优选地,软聚合物包括以下结构单元:苯乙烯或甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯);以及丙烯酸酯,例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-丙基庚酯或丙烯酸2-乙基己酯。

[0041] 聚合形成本发明的软聚合物的软单体混合物优选包含a)丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体或苯乙烯单体或其组合;b)甲基丙烯酸酯单体、丙烯酸酯单体和乙酸乙烯酯单体;或c)乙酸乙烯酯单体和乙烯单体。

[0042] 乳液聚合物粒径可以通过如本领域中已知,使用更多乳化剂或表面活性剂,通过增加聚合介质的剪切速率或两者来降低。

[0043] 适用于根据本发明的乳浊剂组合物(i)的软聚合物具有低于5°C或优选低于0°C的测得的T_g,并可以囊封或吸附到乳浊颜料表面上。软聚合物的重量平均粒径可以在60到240nm,或优选70到150nm范围内。如果软聚合物粒子尺寸过小,那么结果将是乳浊颜料上的软聚合物层过薄,并因此囊封和复合的乳浊颜料粒子在本发明的组合物中的分布效率低。如果其过大,那么就无法实现有效的乳浊颜料覆盖,由此限制了组合物的隐藏效率并限制了其调配灵活性。

[0044] 本发明的硬粘合剂共聚物(ii)具有150nm或低于150nm或优选40到120nm,例如50到100nm的小重量平均粒径,并具有30°C或更高或优选50°C或更高的测得的T_g。

[0045] 适合用于制备本发明的乳浊剂组合物(i)的乳浊颜料包含重量平均粒径优选为150nm到500nm或最优选200nm到350nm的粒子。此类乳浊颜料的重量平均粒径可以如本文中 so 定义来测量,或此类乳浊颜料粒子的平均直径由颜料粒子供应商提供。适合的TiO₂粒子具有大约270nm的重量平均粒径。

[0046] 根据本发明的乳浊剂组合物(i)的适合乳浊颜料具有至少1.8、优选至少1.9或更优选至少2.0的折射率[n_D(20°C)]。各种材料的折射率列于CRC化学物理手册,第80版,李德编辑,CRC出版社,波卡拉顿,佛罗里达州,1999,第4-139页到第4-146页(CRC Handbook of Chemistry and Physics,80th Edition,D.R.Lide,editor,CRC Press,Boca Raton,Fla.,1999,pages 4-139 to 4-146)。

[0047] 适用于制备本发明的乳浊剂组合物(i)的乳浊颜料粒子包括氧化锌、氧化锑、氧化锆、氧化铬、氧化铁、氧化铅、硫化锌、锌钡白和二氧化钛形式,例如锐钛矿和金红石。优选地,颜料粒子选自二氧化钛和氧化铅。更优选地,颜料粒子选自金红石二氧化钛和锐钛矿二氧化钛。最优选地,颜料粒子为金红石二氧化钛。含有两种不同形式材料,例如金红石和锐钛矿二氧化钛的乳浊剂组合物视为具有两种不同颜料。

[0048] 本发明的乳浊剂组合物可以包含至少部分软聚合物囊封的乳浊颜料、软聚合物乳浊颜料复合物或其混合物。

[0049] 优选地,在本发明的乳浊剂组合物(i)中,例如TiO₂粒子等乳浊颜料用本发明的软聚合物完全囊封或通过本发明的软聚合物吸附到其上而覆盖,使得其具有在30nm、更优选50nm到200nm、更优选到160nm范围内的外壳厚度。

[0050] 制备本发明的乳浊剂组合物(i)的方法为所属领域的技术人员已知。聚合物乳浊颜料复合物和其制备方法的描述可以见于例如U.S.5,509,960、U.S.6,080,802、U.S.7,265,166和U.S.7,081,488中。市售聚合物乳浊颜料复合物的实例包括EVOQUE™预复合聚合物(密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI))。至少部

分聚合物囊封的乳浊颜料的实例公开于例如美国专利公开案2003/0018103A1中。聚合物囊封的乳浊颜料或TiO₂粒子的实例描述于美国专利4,421,660;艾伦等人的美国专利公开案2010/0298483;EP2161304 (A1) 和EP1802662 (B1) 中。

[0051] 用于完全囊封聚合物中乳浊颜料粒子的一种优选通用方法包含:(a) 形成i) 例如TiO₂等乳浊颜料粒子和两性聚合物(例如具有硫酸和胺官能团的两性聚合物)的水性分散液、ii) 阴离子表面活性剂和iii) 苯乙烯磺酸钠的混合物;(b) 将氧化还原引发剂系统添加到(a)中的混合物;接着(c)添加一或多种烯系不饱和单体,例如聚合时将形成具有所需测得的T_g的软聚合物的丙烯酸类或乙烯系单体的水性分散液;以及(d)使(c)中的一或多种单体聚合以形成软聚合物囊封的乳浊颜料粒子的水性分散液。

[0052] 在(d)后可以进一步需要包括以下任一者:(e)将优选包含甲基丙烯酸酯或苯乙烯单体或其组合和丙烯酸酯单体的一或多种单体的第二水性分散液添加到(d)中的分散液;以及(f)使来自(e)的一或多种单体聚合以形成至少部分囊封第一聚合物的第二聚合物的水性分散液。

[0053] 以上方法中(a) (i)的水性乳浊颜料分散液中的两性聚合物为含有胺官能团和酸官能团的乳浊颜料粒子的聚合物分散剂。

[0054] 优选地,两性聚合物由烯系不饱和胺官能单体与烯系不饱和硫酸官能单体的共聚制备。适合烯系不饱和胺官能单体的实例包括甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、甲基丙烯酸异丁基氨基乙酯和甲基丙烯酸异丁基氨基乙酯,优选甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)。适合烯系不饱和硫酸官能单体的实例包括甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、丙烯酸磺丙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和其盐,优选2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸或甲基丙烯酸磺乙酯。

[0055] 适合的阴离子表面活性剂包括十二烷基苯磺酸钠(SDS)、磺基丁二酸十二烷基酯烯丙酯或月桂醇醚硫酸钠。

[0056] 如本文所用,术语“硫酸官能单体”意图包括含有至少一个可自由基聚合的乙烯基和至少一个硫酸部分的任何单体。如本文所用,术语“硫酸部分”意图包括任一以下残基:-S(O)₂(OH)、-OS(O)₂(OH)、-OS(O)(OH)、-S(O)(OH)。术语“硫酸部分”的定义中还包括以上残基的盐。如本文所用,术语“水溶性硫酸官能第一聚合物”意指在25℃下在小于或等于5的pH值下硫酸官能第一聚合物可溶于水中,达至少5重量%的程度。硫酸官能第一聚合物可以是具有至少三个硫酸部分的任一聚合物。

[0057] 如本文所用,术语“氧化还原引发剂系统”是指还原剂、氧化剂和金属离子催化剂的组合。适合氧化剂的实例包括过硫酸盐,例如过硫酸铵和碱金属过硫酸盐;氢过氧化物,例如氢过氧化异丁基和氢过氧化异丙苯;过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化辛酰和过氧化二异丁基;过酸酯,例如过乙酸异丁酯、过邻苯二甲酸异丁酯和过苯甲酸异丁酯;过碳酸盐;和过磷酸盐。适合还原剂的实例包括抗坏血酸、异抗坏血酸、苹果酸、乙醇酸、草酸、乳酸和硫代乙醇酸;碱金属次硫酸盐,例如次硫酸钠;次硫酸盐,例如次硫酸钾;或偏亚硫酸氢盐,例如偏亚硫酸氢钾;和甲醛合次硫酸氢钠。适合的促进剂包括少量使用的钴、铁、镍和铜的卤化物和硫酸盐。优选氧化还原引发剂系统的一个实例为氢过氧化异丁基/异抗坏血酸/Fe⁺²。

[0058] 优选地,在添加氧化和还原剂前添加促进剂。进一步优选地,随时间推移添加氧化和还原剂,以维持在单体添加过程期间相对均等水平的自由基通量。

[0059] 在形成水性颜料分散液的任何情况下,分散液宜通过在研磨的同时,缓慢添加乳浊颜料到颜料分散剂聚合物的水性分散液来制备。水性乳浊颜料分散液的优选固体含量在以乳浊颜料、聚合物分散剂和水的重量计70到80wt%的范围内。

[0060] 在用于形成适用作本发明的乳浊剂组合物(i)的聚合物囊封的乳浊颜料的以上方法的变体中,乳浊颜料粒子具有0.005到5微米的重量平均粒径,并分散于具有以所述颜料粒子的重量计0.1重量%到25重量%的水溶性硫酸官能聚合物的水性介质中。软聚合物通过适合的单体混合物在分散的颜料粒子和优选阴离子表面活性剂存在下的乳液聚合形成,以提供以所述颜料粒子的重量计10重量%到200重量%的至少部分囊封分散的颜料粒子的软聚合物。硫酸官能聚合物优选为两性,且由例如上文所列的单体等烯系不饱和胺官能单体与烯系不饱和硫酸官能单体的共聚制备。

[0061] 又一个制备适用作本发明的乳浊剂组合物(i)的聚合物囊封的乳浊颜料的方法包含将以乳浊颜料加软聚合物的总固体计1wt%到90wt%、优选10到75wt%或更优选20到60wt%的一或多种乳浊颜料与一或多种呈乳液共聚物形式的软聚合物在以总固体计0到3.0wt%、优选1.0wt%或更低的钝化剂(例如多价金属或化合物、盐或氢氧化物,例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)存在下混合,以形成具有60wt%或更多总固体含量的潮湿混合物,接着干燥潮湿混合物以形成颗粒状的聚合物囊封的乳浊颜料粒子。在此类方法中,除来自乳液共聚物的水外,不添加水,由此实现了在短干燥时间后可流体化的聚合物囊封的乳浊颜料粒子的产生。潮湿混合物可以在周围或高温下,优选在流化床干燥器中或水泥混合器中快速干燥。

[0062] 在适合于形成本发明的聚合物乳浊颜料复合物的方法中,已经通过乳液聚合形成的软聚合物与其中颜料对共聚结稳定的水性颜料分散液,例如与阴离子表面活性剂或阴离子颜料分散剂,例如聚丙烯酸或盐分散剂混合,并且此外其中,软聚合物和颜料分散液具有相同的表面电荷并且软聚合物具有比颜料分散液高的离子电荷密度或 ζ 电位,由此软聚合物吸附到颜料上。在制备本发明的聚合物乳浊颜料复合物的此类方法中,水性介质中软聚合物的 ζ 电位在-20mV或优选地至少-40mV的范围内,并且绝对值大于(即更负)例如水性介质中二氧化钛粒子等乳浊颜料的 ζ 电位。

[0063] 在聚合物乳浊颜料复合物包含本身含有一或多种磷酸根的软聚合物的情况下,硬粘合剂聚合物不含强酸、例如硫酸单体或磷酸单体的聚合残基。

[0064] 如本文所使用,术语“ ζ 电位”意指通过电泳测量的值,以mV为单位,其中直接通过光学显微镜或间接观测到既定颜料分散液、聚合物分散液或乳液聚合物的个别粒子在外部电场影响下的移动。接着测量的粒子速度或迁移率用于计算 ζ 电位。因为测量必须在低浓度下(例如在0.1%w/w或更低下)进行,所以样品常常必须实质上用例如标准参考溶液,或通过过滤、离心或另一方法获得的样品自身的连续相(“浆液”)的等分试样等适当稀释剂稀释。参见例如亨特,胶体科学中的 ζ 电位(学术出版社,1981)(R.J.Hunter,Zeta Potential in Colloid Science(Academic Press,1981))。

[0065] 优选地,软聚合物粒子的 ζ 电位的绝对值为至少约20mV,并更优选地为至少约40mV,而乳浊颜料粒子的 ζ 电位的绝对值为至少约5mV并更优选地为至少约20mV。

[0066] 优选地,适用于制备根据本发明的聚合物乳浊颜料复合物的水性颜料分散液中乳

浊颜料的 ζ 电位或电荷密度经例如聚乙烯醇或羟基乙基纤维素等一或多种非离子型胶体稳定剂的组合调整,从而限制颜料的表面电荷,并且根据需要经一或多种阴离子型分散剂或表面活性剂调整,从而发展颜料分散液的 ζ 电位或电荷密度。举例来说,在水性颜料分散液中,非离子型胶体稳定剂固体(按重量计)与总阴离子型分散剂或表面活性剂固体(按重量计)的比率可以根据需要在1:10到20:1范围内,以相应地调整电荷密度。

[0067] 具有足够 ζ 电位或电荷密度而吸附到乳浊颜料上,从而制备根据本发明之聚合物乳浊颜料复合物的适合软聚合物可以由包括以用于制备软聚合物的单体的总重量计0.5到5wt%的磷酸单体、含有磷酸全酯基团的单体、含有多元酸侧链基团的单体(例如(甲基)丙烯酸羟基烷酯的聚丙烯酸酯)中的至少一者或其混合物的单体混合物形成。

[0068] 适合的磷酸单体包括磷酸二氢官能单体,例如醇的磷酸二氢酯,其中醇还含有可聚合的乙烯基或烯系基团,例如磷酸烯丙酯、双(羟基-甲基)反丁烯二酸酯或衣康酸酯的单或二磷酸酯、(甲基)丙烯酸酯的衍生物,例如包括(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯在内的(甲基)丙烯酸羟基烷酯的磷酸酯等等。其它适合的磷酸单体为磷酸酯官能单体,例如W0 99/25780 A1中所公开,并包括乙烯基磷酸、烯丙基磷酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磷酸、 α -磷酸基苯乙烯、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磷酸。其它适合的磷酸单体为1,2-烯系不饱和(羟基)氧磷基烷基(甲基)丙烯酸酯单体,例如美国专利第4,733,005号中所公开,并包括(羟基)氧磷基甲基甲基丙烯酸酯。其它适合的磷酸单体为磷酸二氢单体,其包括(甲基)丙烯酸2-磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸3-磷酸丙酯和(甲基)丙烯酸3-磷酸基-2-羟基丙酯。

[0069] 优选地,在制备聚合物乳浊颜料复合物时,软聚合物是通过使包含以用于制备软聚合物的单体的总重量计0.5到5wt%的至少一种磷酸官能单体(例如醇的磷酸二氢酯,其中醇含有可聚合的乙烯基或烯系基团)的单体混合物乳液聚合来形成;实例包括磷酸烯丙酯、烷基二醇醚磷酸酯、甲基丙烯酸羟基乙酯磷酸酯、双(羟基乙基)反丁烯二酸酯或衣康酸酯的单或二磷酸酯。更优选地,磷酸单体为甲基丙烯酸2-羟基乙酯的磷酸二氢酯。

[0070] 在制备本发明的聚合物乳浊颜料复合物的方法中,水性颜料分散液可以进一步包含以总颜料分散液固体计至多5wt%的偶合剂,如胺基官能烷氧基硅烷。

[0071] 本发明的组合物适用作适合衬底的涂料、粘着剂或密封剂,或底涂剂,包括金属、塑胶、混凝土、木材、沥青、毛发、纸、皮革、橡胶、泡沫或织物。

[0072] 实例:以下实例仅仅出于说明性目的并且并不意图限制本发明的范围。

[0073] 缩写(除非进一步说明,否则以下):SDS=十二烷基苯磺酸钠(23wt%);BA=丙烯酸丁酯;SSS=苯乙烯磺酸钠;EHA=丙烯酸乙基己酯;MMA=甲基丙烯酸甲酯;BHP=氢过氧化异丁基;MAA=冰甲基丙烯酸;EDTA=乙二胺四乙酸;ALMA=甲基丙烯酸烯丙酯;IAA=异抗坏血酸;DI=去离子;PEM=甲基丙烯酸磷酰乙酯(65wt%活性);AAEM=甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯;AA=丙烯酸;AN=丙烯腈;P-酸=含磷酸基团。

[0074] 以下表1中呈现的软聚合物1和2以及以下表2中呈现的硬聚合物用于制备根据本发明的聚合物乳浊颜料复合物。以下表1中呈现的软聚合物3和4为比较实例。以下表3中呈现的聚合物1B为软/硬两段丙烯酸类聚合物。

[0075] 表1:用于制备聚合物乳浊颜料复合物的软聚合物

[0076]

实例	组成	固体	pH	PS (nm)	Tg (°C)
----	----	----	----	---------	---------

软聚合物1	63 EHA/33.8 MMA/3.2 PEM	42.8%	9.46	74.8	-20
软聚合物2	63 EHA/33.8 MMA/3.2 PEM	42.9%	9.53	108.8	-21
软聚合物3	63 EHA/35 MMA/2.0 AA	42.5%	9.36	71.5	-19
软聚合物4	63 EHA/35 MMA/2.0 AA	42.9%	9.39	111.6	-19

[0077] 表2:硬聚合物

实例	组成	固体	pH	PS (nm)	Tg (°C)
硬聚合物 1 ¹	苯乙烯/EHA/MMA/MAA	45%	7.5	80	35
硬聚合物 2 ²	苯乙烯/EHA/AN/MAA	41.5%	7.6	80	52

[0079] 1:具有5wt%或更低共聚合的酸聚体含量的水性苯乙烯-丙烯酸类乳液聚合物;2:具有5wt%或更低共聚合的酸聚体含量的水性苯乙烯-丙烯酸类乳液聚合物。

[0080] 表3:软/硬两段比较粘合剂聚合物

实例	组成	%T.S.	pH	PS (nm)
聚合物 1B ¹	苯乙烯/EHA/MMA/AAEM/PEM	50-51%	8.50-9.50	120-150

[0082] 1:水性丙烯酸类两段乳液聚合物,具有包含苯乙烯/EHA/MMA/AAEM/PEM(计算的Tg=11°C)的60%聚合阶段,和包含苯乙烯/EHA/MMA/AAEM/PEM(计算的Tg=35°C)的40%聚合阶段。计算聚合物的Tg使得为了计算单体M1和M2的共聚物的Tg,计算的 $T_g = w(M1) \times T_g(M1) + w(M2) \times T_g(M2)$,其中计算的Tg为针对共聚物计算的玻璃态转变温度,w(M1)为共聚物中单体M1的重量分率,w(M2)为共聚物中单体M2的重量分率,Tg(M1)为M1均聚物的玻璃态转变温度,Tg(M2)为M2均聚物的玻璃态转变温度,所有温度都以开尔文为单位并随后在计算后转换成°C。

[0083] 软聚合物1合成实例:在氮气氛围下在87°C下向1350g去离子(DI)水中添加35.5g阴离子表面活性剂A(31wt%活性乙氧基化(EO)烷基醚硫酸盐C₁₂₋₁₄与钠盐,CAS-NO.68891-38-3;来自巴斯夫(BASF),如EP公开案EP2426166 A2的实例1中)、45g去离子水、60.5g单体混合物1、溶解于50g去离子水中的6.5g过硫酸铵,形成反应混合物。以下表中展示的剩余单体混合物1经110分钟与2.8g过硫酸铵溶解于75g去离子水中的溶液一起添加。在聚合结束时,添加19.8g 30%氢氧化铵溶液、含0.01g FeSO₄的10g去离子水、含0.02g EDTA的1.5g去离子水、溶解于40g去离子水中的2.1g氢过氧化叔丁基和溶解于40g去离子水中的1.5g异抗坏血酸。添加额外34.2g 30%氢氧化铵以提高pH值到9.46。所得软聚合物1具有42.3%的固体含量和75nm的粒径。

[0084] 表:单体混合物1

成分	克
去离子水	450.00
阴离子表面活性剂A(31%活性)	36.50
丙烯酸2-乙基己酯	1071.00
甲基丙烯酸甲酯	574.60
甲基丙烯酸磷酰乙酯	34

[0086] 软聚合物2合成实例:如软聚合物1合成实例中制备,除了添加到反应混合物的Fes32的量为3.6g。以下表中展示单体混合物2。所得聚合物具有如以上表1中所示的固体含

量和粒径。

[0087] 表:单体混合物2

[0088]	成分	克
	去离子水	450.00
	阴离子表面活性剂A (31%活性)	68.4
	丙烯酸2-乙基己酯	1071.00
	甲基丙烯酸甲酯	574.60
	甲基丙烯酸磷酰乙酯	34

[0089] 软聚合物3合成实例:在氮气氛围下在87℃下向1350g去离子(DI)水中添加35.5g阴离子表面活性剂A (31wt%活性)、45g去离子水、60.5g单体混合物3、溶解于50g去离子水中的6.5g过硫酸铵,形成反应混合物。以下表中展示的剩余单体混合物3经110分钟与2.8g过硫酸铵溶解于75g去离子水中的溶液一起添加。在聚合结束时,添加19.8g 30%氢氧化铵溶液、含0.01g FeSO₄的10g去离子水、含0.02g EDTA的1.5g去离子水、溶解于40g去离子水中的2.1g氢过氧化叔丁基和溶解于40g去离子水中的1.5g异抗坏血酸。添加额外15g 30%氢氧化铵以提高pH值到9.36。所得聚合物具有如以上表1中所示的固体含量和粒径。

[0090] 表:单体混合物3

[0091]	成分	克
	去离子水	450.00
	阴离子表面活性剂A (31%活性)	36.50
	丙烯酸2-乙基己酯	1071.00
	甲基丙烯酸甲酯	595
	丙烯酸	34

[0092] 软聚合物4合成实例:以类似于软聚合物3的方式,制备软聚合物4,除了添加到反应混合物的Fes 32的量为3.6g。以下表中展示单体混合物4。所得聚合物具有如以上表1中所示的固体含量和粒径。

[0093] 表:单体混合物4

[0094]	成分	克
	去离子水	450.00
	阴离子表面活性剂A (31%活性)	68.40
	丙烯酸2-乙基己酯	1071.00
	甲基丙烯酸甲酯	595
	丙烯酸	34

[0095] 如以下表4和5中所示,如以上表中所公开的指示聚合物通过使成分在指示的粘合剂聚合物中下降来调配成本发明和比较涂料调配物。为了制备以下表4中的涂料调配物,使用艾卡(IKA)RW 16基本顶置式搅拌器(北卡罗来纳州威明顿的艾卡仪器公司(IKA Works, Inc.,Wilmington,NC))。使用顶置式搅拌器组合粘合剂聚合物、水和毕克-028消泡剂(BYK-028defoamer)。将TiPure™ R-746金红石二氧化钛(特拉华州威明顿的杜邦(DuPont, Wilmington,DE))浆料添加到聚合物乳液混合物中,同时使用顶置式搅拌器搅拌,并搅拌10

分钟。在搅拌下按顺序添加聚结剂、亚硝酸钠(水中15%w/w)、ACRYSOL™ RM-2020NPR流变改性剂和ACRYSOL™ RM-8W流变改性剂。为了制备以下表5中的涂料调配物,在使用艾卡RW 16基本顶置式搅拌器搅动下组合粘合剂聚合物、水和消泡剂,并且将得到表5中所指示的%OPVC所需的量的TiO₂(TiPure™ R-746,杜邦)金红石二氧化钛浆料添加到聚合物乳液混合物中,同时使用顶置式搅拌器搅拌并搅拌10分钟。随后在搅拌下添加硬聚合物、亚硝酸钠(水中15%w/w)、ACRYSOL™ RM-2020NPR流变改性剂和ACRYSOL™ RM-8W流变改性剂。在表5的涂料调配物中,多个所指示的软聚合物粒子吸附到TiO₂粒子上,制得聚合物乳浊颜料复合物。

[0096] 表4:比较聚合物粘合剂实例19C的涂料调配物

材料名称	重量 (lb)
聚合物 1B (两段软-硬粘合剂聚合物)	50.12
氨水 15% w/w	0.25
毕克-028 消泡剂 ¹ (聚硅氧烷和疏水性固体于聚二醇中的混合物)	0.10
TiPure™, ² R-746 金红石二氧化钛浆料 (水中 76.5 w/w%)	26.99
Texanol™, ³ 酯醇 (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单(2-甲基丙酸酯))	0.76
Dowanol™, ⁴ DPM (二丙二醇单甲醚)	2.28
亚硝酸钠 (水中 15 %w/w)	0.89
[0097] ACRYSOL™, ⁴ RM -2020NPR 流变改性剂, 疏水改性的环氧乙烷氨基甲酸酯 (HEUR) 聚合物	0.75
ACRYSOL™, ⁴ RM -8W 流变改性剂, 疏水改性的环氧乙烷氨基甲酸酯 (HEUR) 聚合物	0.16
水	17.71
总计	100
总%OPVC	18
固体体积	35
固体重量	46
VOC 类 (除水之外)	95/l

[0098] 1. 德国毕克化学股份有限公司。2. 金红石二氧化钛浆料(重量平均粒径285nm,特拉华州威明顿的杜邦); 3. 田纳西州金斯波特的伊士曼化学(Eastman Chemicals, Kingsport TN); 4. 密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI)。

[0099] 表5:涂料调配物

	实例								
		1	2	3C	4C	5	6	7C	8C
[0100]	材料或特性								
	%OPVC	18	18	18	18	18	18	18	18
	%固体体积	35	35	35	35	35	35	35	35
	%固体重量	47	47	47	47	47	47	47	47
	VOC 类 (g/l) (除水之外)	0	0	0	0	0	0	0	0
	软聚合物 1	35.76				35.71			
	软聚合物 2		35.68				35.65		
	软聚合物 3			36.01				35.87	
	软聚合物 4				35.68				35.56
	TiO ₂	26.67	26.68	26.67	26.68	26.64	26.66	26.58	26.59
	硬聚合物 1	23.49	23.49	23.49	23.49				
	硬聚合物 2					25.61	25.62	25.54	25.55
	消泡剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	亚硝酸钠(水中 15 %w/w)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.93	0.88	0.98	0.90
	Acrysol™ RM-2020 NPR 流变改性剂	0.71	0.71	0.70	0.71	0.79	0.80	0.79	0.79
	Acrysol™ RM-8W 流变改	0.20	0.20	0.20	0.20	0.27	0.24	0.44	0.49
[0101]	性剂								
	水	12.20	12.27	11.96	12.27	9.95	10.05	9.73	10.02
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0102] 使用254微米聚四氟乙烯乳胶膜涂覆器,在铬酸盐预处理的铝面板上将所得水性涂料组合物制备成涂料,并在具有22℃设定温度、50%相对湿度(RH)和1atm压力(大气压)的控温房间(CTR)中干燥。如下测试所得涂料:

[0103] 测试方法:

[0104] 光泽度:在CTR中干燥所指示的涂料1天(24小时)后,使用来自毕克加德纳(BYK Gardner)(德国毕克加德纳股份有限公司(BYK-Gardner GmbH,Germany))的微型TRI光泽度仪测量指示角度下的光泽度。本文中报导的每一值为相同日期相同涂料的不同位置上三个测量值的平均值。

[0105] 硬度:使用TQC SP0500摆撞硬度测试仪(密歇根州梅塔莫拉的美国泰克公司(TQC-USA Inc.,Metamora,Michigan)根据ASTM D4366-95(1995)在所指示的涂料上测量摆撞(考尼格)硬度。膜在CTR中干燥1天和7天,接着测量摆撞硬度。结果以秒报导。数目越高,意指摆撞硬度越高。

[0106] 抗阻塞性:此在控温房间(CTR)中干燥1天或7天后测量,从每一涂料切割成对3.81em方形,面对面放置,并用以下两种方式之一测试:a)在CTR中在室温下过夜和b)在50℃烘箱中半小时。在每一测试中,将#8塞子和1公斤重量放在方形顶部上。等级是基于从彼此分离方形的容易程度和在分离后经涂布的表面上的破坏。等级在0到10范围内,0是最差,其中方形在不完全损害其膜下无法分离;并且10是最佳,其中方形可以在去除1kg重量后不施加任何力下分离。6或更高的抗阻塞性值为可接受的。

[0107] 最小成膜温度(MFFT):使用罗伯特(Rhopoint)MFFT仪器(英国罗伯特仪器(Rhopoint Instruments,UK))测定既定材料的MFFT。间距尺寸为381微米(15密耳)的

2.54em(一英寸)立方希恩 (Sheen) 膜涂覆器用于在放置在温度梯度盘上的Scotch™带(明尼苏达州明尼阿波利斯的3M(3M, Minneapolis, MN))上刮涂膜。视觉MFFT确定为膜在视觉上无开裂和/或粉末状外观的最低温度。机械MFFT确定为当从高温端,垂直于盘缓慢拉动带时膜开始连续开裂时的温度。

[0108] 表6A:涂料性能

[0109]	实例	调配物		%OPVC	VOC	MFFT (视觉/机械) (°C)
	19C	聚合物1B	软-硬2段	18	94	<0/5.7
	1	硬聚合物1	P-酸	18	0	<0/7
[0110]	2	硬聚合物1	P-酸	18	0	<0/7.6
	3C	硬聚合物1	非P-酸	18	0	<0/8.2
	4C	硬聚合物1	非P-酸	18	0	<0/5.6

[0111] 表6B:涂料性能

	实例	考尼格硬度, 1天	考尼格硬度, 7天	室温阻塞, 1天	热阻塞, 1天	室温阻塞, 7天	热阻塞, 7天	20°光泽度	60°光泽度
	19C	10.0	18.6	3	2	8	3	69	84
[0112]	1	11.4	15.6	6	3	8	4	53	80
	2	12.9	17.0	6	2	8	3	58	80
	3C	14.3	16.9	7	3	8	3	37	72
	4C	14.3	17.7	7	2	8	3	31	69

[0113] 如以上表6A和6B中所示,选择具有软和硬聚合物阶段的两段粘合剂用于比较实例19C。但是,此聚合物(聚合物1B)需要相对较高含量的聚结剂来调配,大约100g/L。本发明人能够实现零VOC下类似或更佳的性能。含有聚合物乳浊颜料复合物与硬粘合剂聚合物的本发明实例1和2都展示早期室温抗阻塞性(在涂布后1天)显著提高,以及1天(早期)考尼格硬度从14%(实例1)提高到29%(实例2)。实例3C和4C含有与实例1和2相同量的软聚合物、乳浊颜料和硬聚合物,但软聚合物不吸收到TiO₂粒子上形成复合物。与含有聚合物乳浊颜料复合物的实例1和2相比,所得油漆具有低得多的光泽度。比较组合物含有与本发明的组合物相同量的乳浊颜料和相同总量的具有软阶段和硬阶段的一种聚合物(SHE聚合物)。

[0114] 表6C:涂料性能

[0115]	实例	聚合物		%OPVC	VOC	MFFT (视觉/机械) (°C)
	19C	聚合物1B	2段	18	94	<0/5.7
	5	硬聚合物2	P-酸	18	0	<0/2.0
	6	硬聚合物2	P-酸	18	0	<0/2.6
	7C	硬聚合物2	非P-酸	18	0	<0/1.0
	8C	硬聚合物2	非P-酸	18	0	<0/<0

[0116] 表6D:涂料性能

[0117]

实例	考尼格硬度, 1天	考尼格硬度, 7天	室温阻塞, 1天	热阻塞, 1天	室温阻塞, 7天	热阻塞, 7天	20°光泽度	60°光泽度
19C	10.0	18.6	3	2	8	3	69	84
5	15.8	20.0	8	7	9	8	39	71
6	17.2	21.4	9	7	9	8	31	66
7C	17.2	21.5	8	7	9	8	14	54
8C	15.7	20.0	9	5	9	8	16	55

[0118] 如以上表6C和6D中所示,含有聚合物乳浊颜料复合物与硬粘合剂聚合物的本发明的实例5和6都展示早期室温和热抗阻塞性(在涂布后1天)显著提高,并且1天(早期)考尼格硬度从58%(实例5)提高到72%(实例6)。实例7C和8C含有与实例5和6相同量的软聚合物、乳浊颜料和硬聚合物,但软聚合物不吸收到TiO₂粒子上形成复合物。与含有聚合物乳浊颜料复合物的本发明的实例5和6相比,所得油漆具有低得多的光泽度。比较组合物含有与本发明的组合物(实例5-6)相同量的乳浊颜料。本发明的组合物含有测得的T_g为52℃的优选硬粘合剂聚合物。

[0119] 合成实例5:制备聚合物囊封的TiO₂粒子

[0120] 向装备有桨式搅拌器、N₂入口、回流冷凝器、加热套和热电偶的5升四颈圆底烧瓶中馈入1972.5g TiO₂(重量平均粒径为285nm)两性聚合物浆料(基本上如美国专利公开案2010/0298483A1实例1中所述制备;73wt%固体)。在用N₂吹扫的同时,将混合物加热到50℃,并向烧瓶中依序添加SDS(15g)混合于去离子水(36.5g)中的溶液、SSS溶液(12g于45.5g去离子水中)、0.15wt%硫酸铁(II)水溶液(25.5g)和1wt%EDTA水溶液(0.98g)每一者。以2g/min速率将共馈料#1(15g BHP溶解于204g去离子水中)和共馈料#2(8.4g IAA溶解于204g去离子水中)馈入烧瓶中。开始共馈料添加后两分钟,以17.7g/min的速率将单体乳液(ME,通过混合去离子水(237.8g)、SDS(27.8g)、EHA(594.8g)、MMA(456.8g)和MAA(10.5g)制备)馈入反应器中并使烧瓶温度放热到68℃。完成ME添加后,将单体乳液容器用54.8g去离子水冲洗到烧瓶中。再继续添加共馈料25分钟,直到完成。当烧瓶随后冷却到45℃时,添加氨水(14.3g,28%w/w)。在冷却到室温后,过滤内含物以去除任何凝胶。发现经过滤的分散液具有60.1%的固体含量和27ppm干凝胶。

[0121] 使用如以上合成实例5中所述的方法合成以下表7中展示的聚合物囊封的乳浊颜料9-11。根据表7变化EHA与MMA比率和TiO₂与单体比率。

[0122] 表7:聚合物囊封的乳浊颜料

[0123]

实例	软聚合物壳组合物	TiO ₂ 与软聚合物壳体积比	T _g ¹ (℃)	粒径 ² (nm)	%T.S.	pH
9	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	1:3	-2.7	454	60.1	8.8
10	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	1:3	-15.8	459	60.1	8.8
11	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	1:2	-1.7	409	61.4	8.6
12	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	1:2	-15.5	414	61.2	8.6

[0124] 1.测得的T_g;2.粒径使用TiO₂的重量平均粒径(285nm)和TiO₂与软聚合物囊封剂的体积比确定,假设所有粒子为球形并假设均一外壳厚度。

[0125] 合成实例6:制备对照软聚合物

[0126] 向装备有桨式搅拌器、N₂入口、回流冷凝器、加热套和热电偶的5L四颈圆底烧瓶中馈入400g去离子水。在用N₂吹扫的同时,将烧瓶的内含物加热到50℃,并向烧瓶中依序添加

碳酸氢钠溶液 (3.3g 于 25g 去离子水中)、91.5g 44.5% 固体含量的具有 100nm 粒径的聚合物预先形成的乳液和 0.15% 硫酸铁 (II) 水溶液 (38g)。以 1.6g/min 速率将共馈料#1 (22.6g BHP 溶解于 215g 去离子水中) 和共馈料#2 (12.7g IAA 溶解于 2354g 去离子水中) 馈入烧瓶中。开始共馈料添加后两分钟, 以 8.8g/min 的速率将单体乳液 (ME, 通过混合去离子水 (250g)、SDS (63.7g 23% 溶液)、EHA (912.1g)、MMA (700.4g) 和 MAA (16.3g) 制备) 馈入反应器中。开始单体乳液馈入后 10 分钟, 馈料速率增加到 17.7g/min, 烧瓶温度放热到 68°C。完成 ME 添加后, 将单体乳液容器用 30g 去离子水冲洗到烧瓶中。再继续共馈料添加 25 分钟, 直到完成, 并使烧瓶冷却。当烧瓶冷却到 30°C 时逐滴添加 4.6g 氨水 (28% w/w)。在冷却到室温后, 过滤内含物以去除任何凝胶。发现经过滤的分散液具有 319nm 的粒径、55.4% 的固体含量、8.58 的 pH 值和 10ppm 干凝胶。

[0127] 使用以上合成实例 6 中所描述的方法合成以下表 8 中展示的对照聚合物 2C 和 3C。根据表 8 变化 EHA 与 MMA 比率。

[0128] 表 8: 对照软聚合物

实例	组成	Tg (°C)	粒径 (nm)	%T.S.	pH
[0129] 聚合物 2C	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	-2.5	319	55.4	8.5
聚合物 3C	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	-10.7	320	55.2	8.5

[0130] 通过如美国专利第 8,653,180 B2 号实例 A1 中的常规乳液聚合合成以下表 9 中展示的聚合物 1E。

[0131] 表 9: 硬粘合剂聚合物

实例	组成	测得的 Tg (°C)	粒径 (nm)	%T.S.	pH
[0132] 聚合物 1E	苯乙烯/EHA/MMA/ AAEM /PEM	35	75	45.4	9.4

[0133] 如以下表 10、11 和 12 中所示, 通过使成分在所指示的粘合剂聚合物中下降, 将所指示的聚合物调配成本发明和比较涂料调配物。聚合物囊封的乳浊颜料 9 和 10 可以用 0VOC 和 18% OPVC 的所指示的硬聚合物调配, 且所得油漆展示低 MFFT (<10°C)。另一方面, 用 0VOC 和 18% OPVC 的硬聚合物调配的聚合物囊封的乳浊颜料 11 和 12 将需要约 100g/LVOC 来实现优良成膜。为了制备涂料调配物, 使用艾卡 RW 16 基本顶置式搅拌器 (北卡罗来纳州威明顿的艾卡仪器公司)。

[0134] 表 10: 具有硬聚合物 1 的涂料调配物

[0135]

材料或特性	实例	15	16C	17	18C
%OPVC		18.00	18.00	18.00	18.00
固体体积		35.00	35.00	35.00	35.00
固体重量		46.79	46.69	46.79	46.69
VOC 类 (g/l) (除水之外)		0	0	0	0
聚合物囊封的乳浊颜料 9		60.08			
聚合物囊封的乳浊颜料 10				60.08	
硬聚合物 1		22.79	22.84	22.78	22.83
消泡剂 (毕克-028)		0.10	0.10	0.10	0.10
TiO ₂ (TiPure™ R-746)			26.77		26.77
聚合物 2C			27.98		
聚合物 3C					28.08
亚硝酸钠 (水中 15 w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
水		15.05	20.44	15.04	20.12
氨水 (15 wt%)		0.11	0.00	0.11	0.19
Acrysol™ RM-2020 NPR 流变改性剂 (HEUR)		0.78	0.79	0.78	0.79
Acrysol™ RM-8W 流变改性剂 (HEUR)		0.20	0.20	0.23	0.24
总重量		100	100	100	100

[0136] 表11:具有硬聚合物2的涂料调配物

[0137]

材料或特性	实例	22	23	26C	27C
%OPVC		18	18	18	18
固体体积		35	35	35	35
固体重量		46.86	46.86	46.77	46.77
VOC 类 (g/l) (除水之外)		0	0	0	0
聚合物囊封的乳浊颜料 9		60.03			
聚合物囊封的乳浊颜料 10			60.04		
硬聚合物 1		24.90	24.91	24.96	24.78
毕克-028 消泡剂		0.10	0.10	0.10	0.10
TiPure™ R-746 TiO ₂				26.76	26.76
聚合物 2C				27.94	
聚合物 3C					28.18
亚硝酸钠 (水中 15 w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
水		12.73	12.74	17.98	17.93
氨水 (15 wt%)		0.27	0.28	0.25	0.25
Acrysol RM-2020 NPR 流变改性剂 ¹		0.79	0.79	0.84	0.84
Acrysol RM-8W 流变改性剂 ¹		0.29	0.26	0.29	0.29
总重量		100	100	100	100

[0138] 1. HEUR聚合物

[0139] 表12:具有聚合物1E的涂料调配物

[0140]

材料或特性	实例	20	21	24C	25C
PVC		18	18	18	18
固体体积		35	35	35	35
固体重量		47.08	47.08	46.99	46.99
VOC 类 (g/l) (除水之外)		0	0	0	0
颜料 9		59.77			
颜料 10			59.77		
粘合剂 1E		23.88	23.88	23.96	24.01
毕克-028 消泡剂		0.10	0.10	0.10	0.10
TiPure™ R-746 TiO ₂				26.63	26.63
聚合物 2C				27.78	
聚合物 3C					27.84
亚硝酸钠 (水中 15 w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
水		14.21	14.18	19.36	19.25
氨水 (15 wt%)		0.24	0.27	0.24	0.24
Acrysol RM-2020 NPR 流变改性剂 ¹		0.78	0.78	0.81	0.81
Acrysol RM-8W 流变改性剂 ¹		0.15	0.15	0.23	0.22
总重量		100	100	100	100

[0141] 2. HEUR聚合物

[0142] 如下文在以下表13A和B中所示, 粘合剂聚合物1B需要相对较高含量的聚结剂来调配, 大约100g/L。本发明人能够实现零VOC下类似或更佳的性能。具体来说, 当相比于实例19C时, 实例15和17中1天考尼格硬度和室温抗阻塞性优良得多。实例16C和18C对照为软和硬聚合物与TiO₂的掺合物, 其展示比本发明低得多的光泽度并且对于真正应用来说不是切实可行的。

[0143] 表13A: 性能与软-硬2段 (SHE) 聚合物和掺合物相比

[0144]

实例	材料	% OPVC	VOC (g/l)	MFFT (视觉/机械) (°C)
15	聚合物囊封的乳浊颜料 9+硬聚合物 1	18	0	<0 / 9
16C	TiO ₂ + 聚合物 2C+硬聚合物 1	18	0	<0 / 2.3
17	聚合物囊封的乳浊颜料 10+硬聚合物 1	18	0	<0 / 3.4
18C	TiO ₂ + 聚合物 3C +硬聚合物 1	18	0	<0 / 2.3
19C*	聚合物 1B (SHE 聚合物)	18	94	<0 / <0

[0145] 表13B: 性能与SHE聚合物和掺合物相比

[0146]

实例	1天考尼格硬度	7天考尼格硬度	1天室温阻塞	1天热阻塞	7天室温阻塞	7天热阻塞	20°光泽度	60°光泽度
15	23.1	21.6	8	3	8	2	60	81
16C	21.6	21.1	7	3	8	3	11	52
17	17.2	16.6	7	3	7	2	62	82
18C	27.4	25.9	6	4	8	4	11	51
19C*	10	15.8	3	3	8	3	68	84

[0147] *调配实例19C组合物并在表13a和13B中分开测试, 因此数据在表6B和6D范围内变化。

[0148] 如以上表13A中所示, 实例15和17的本发明的组合物可以在零VOC下调配, 得到储存稳定的组合物, 其展现比零VOC的任何比较实例 (实例16C和18C) 更佳的涂料光泽度。如以上表13B中所示, 本发明的组合物显示比任何比较实例更佳的1天抗阻塞性和比实例19C的比较SHE聚合物更快的硬度发展。即使SHE聚合物具有磷酸基团并且因此能够形成颜料复合

物,实例19C对照也展示在不独立囊封乳浊颜料下不良的光泽度发展。

[0149] 如以下表14A和B中所示,本发明的涂料调配物如中调配

[0150] 表14A:涂料性能

实例	调配物	% OPVC	VOC (g/l)	MFFT (视觉/机械) (°C)
20	聚合物囊封的乳浊颜料 9+粘合剂 1E	18	0	<0 / 4.9
21	聚合物囊封的乳浊颜料 10+粘合剂 1E	18	0	<0 / 0
22	聚合物囊封的乳浊颜料 9+硬聚合物 2	18	0	1.4 / 3.6
23	聚合物囊封的乳浊颜料 10+硬聚合物 2	18	0	<0 / 4.7
24C	TiO ₂ + 聚合物 2C+粘合剂 1E	18	0	0.4 / 4.5
25C	TiO ₂ + 聚合物 3C +粘合剂 1E	18	0	<0 / 3.7
26C	TiO ₂ + 聚合物 2C +硬聚合物 2	18	0	<0 / 3.2
27C	TiO ₂ + 聚合物 3C+硬聚合物 2	18	0	<0 / 0.6

[0152] 表14B:涂料性能

实例	1天考尼格 硬度	7天考尼格 硬度	1天室温 阻塞	1天热 阻塞	7天室温 阻塞	7天热 阻塞	20°光 泽度	60°光 泽度
19C*	9.2	18.0	3	2	7	4	69	85
20	20.6	22.6	8	3	8	6	52	75
21	15.9	17.9	8	7	8	7	53	75
22	23.9	25.9	9	6	9	7	36	67
23	18.6	20.6	8	7	9	8	34	67
24C	25.3	28.6	8	7	8	7	14	51
25C	20	23.3	7	6	8	7	5	27
26C	25.9	27.9	9	3	10	4	3	21
27C	19.9	21.9	8	3	9	3	3	17

[0155] *实例19C组合在表14B中单独测试并且因此数据在表13A和13B范围内变化。

[0156] 如以上表14A和14B中所示,软聚合物囊封的颜料和硬粘合剂聚合物的使用能够使涂料可以在零VOC下调配。实例19C中的粘合剂聚合物1B可以吸到TiO₂表面上以形成聚合物乳浊颜料复合物,但显示不良的1天硬度发展和抗阻塞性。与实例19C中的涂料相比,在实例24C、25C、26C和27C中不具有聚合物囊封的颜料的软和硬聚合物的组合展示可接受的1天抗阻塞性和硬度发展;但是,本发明的聚合物囊封的颜料组合物展现涂料中远远更佳的光泽度。