



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106752600 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201611198851.7

(22)申请日 2013.09.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106752600 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据

61/702,435 2012.09.18 US

(62)分案原申请数据

201380047940.X 2013.09.18

(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 N·N·卡梅 E·拉弗勒

P·S·马宗达 E·H·依杰塞

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 江磊

(51)Int.Cl.

C09D 133/08(2006.01)

(56)对比文件

US 2002/0034013 A1, 2002.03.21,

CN 101493533 A, 2009.07.29,

JP 特开2009-203378 A, 2009.09.10,

CN 101679825 A, 2010.03.24,

王炳升等.防激光、防眩光PMMA材料的研究.《光学技术》.2004,第30卷(第4期),第470-472页.

审查员 钟燕妮

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

水性涂料组合物和由其形成的防眩光涂层

(57)摘要

本发明提供一种水性涂料组合物,包括:特定量的平均直径为0.60-0.99 μm 的某些第一固体聚合物粒子;平均直径为2-20 μm 的某些第二固体聚合物粒子以及其混合物;以及所计算的Tg为-60°C到120°C并且平均粒子直径为50nm到500nm的第三固体聚合物粒子;其中所述第二固体聚合物粒子的K10值小于 $1.9\text{E}+10\text{N}/\text{m}^2$;其中所述第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与所述第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值介于 $10\text{E}-4$ 到 $10\text{E}-2$ 之间;以及其中所述水性涂料组合物包含小于10体积%的无机填料粒子。还提供了一种用于从所述水性涂料组合物提供涂层的方法和如此形成的低眩光涂层。

1. 一种用于提供涂层的方法, 包含:

(a) 形成一种水性涂料组合物, 所述水性涂料组合物包含: 选自由以下组成的群组的第一固体聚合物粒子: 具有 $0.60\text{--}0.99\mu\text{m}$ 的平均直径的多级渐变折射率组成性共聚物粒子、具有 $0.60\text{--}0.99\mu\text{m}$ 的平均直径和所计算的玻璃转化温度(T_g)为 20°C 或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物;

选自由以下组成的群组的第二固体聚合物粒子: 具有 $2\text{--}20\mu\text{m}$ 的平均直径的多级渐变折射率组成性共聚物粒子、具有 $2\text{--}20\mu\text{m}$ 的平均直径和所计算的玻璃转化温度(T_g)为 20°C 或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物; 以及

第三固体聚合物粒子, 其所计算的 T_g 为 -60°C 到 120°C 并且平均粒子直径为 50nm 到 500nm ;

其中所述第一固体聚合物粒子与所述第二固体聚合物粒子的干重比是 $0.25:1$ 到 $2:1$; 其中所述第一固体聚合物粒子和所述第二固体聚合物粒子的总和与所述第三固体聚合物粒子的干重比是 $0.15:1$ 到 $10:1$; 其中所述第二固体聚合物粒子的 K_{10} 值小于 $1.9\text{E}+10\text{N}/\text{m}^2$; 其中所述第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与所述第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值介于 $10\text{E}-4$ 到 $10\text{E}-2$ 之间; 以及其中所述水性涂料组合物包含小于 10% 体积%的无机填料粒子;

(b) 将所述水性涂料组合物施加到衬底; 以及

(c) 对所述水性涂料组合物进行干燥;

其中所述所提供的涂层的干膜厚度是所述第一聚合物粒子的平均直径的 0.8 到 3 倍; 所述第一固体聚合物粒子、所述第二固体聚合物粒子以及所述第三固体聚合物粒子是丙烯酸系聚合物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述第三固体聚合物粒子是二级丙烯酸系乳液共聚物粒子。

3. 根据权利要求1所述的方法, 进一步包含颜料粒子。

4. 一种通过根据权利要求1所述的方法形成的涂层, 其中所述涂层的 60° 镜面光泽度是 5 到 25 。

5. 根据权利要求4所述的涂层, 进一步包含颜料粒子。

6. 根据权利要求5所述的涂层, 其中所述涂层低于其临界颜料体积浓度。

水性涂料组合物和由其形成的防眩光涂层

[0001] 本申请是基于罗门哈斯公司提交的申请号为201380047940.X、申请日为2013年9月18日、发明名称为“水性涂料组合物和由其形成的防眩光涂层”的发明专利申请的分案，要求2012年9月18日提交的美国专利申请61/702435的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种水性涂料组合物、一种用于由其提供涂层的方法以及一种防眩光聚合物涂层。具体来说，本发明涉及一种水性涂料组合物，包括：选自由以下组成的群组的第一固体聚合物粒子：具有0.60-0.99 μm 的平均直径的多级渐变折射率 (grin) 组成性共聚物粒子、具有0.60-0.99 μm 的平均直径和所计算的玻璃转化温度 (T_g) 为20 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物；选自由以下组成的群组的第二固体聚合物粒子：具有2-20 μm 的平均直径的多级渐变折射率 (grin) 组成性共聚物粒子、具有2-20 μm 的平均直径和所计算的玻璃转化温度 (T_g) 为20 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物；以及第三固体聚合物粒子，其所计算的 T_g 为-60 $^{\circ}\text{C}$ 到120 $^{\circ}\text{C}$ 并且平均粒子直径为50nm到500nm；其中第一固体聚合物粒子与第二固体聚合物粒子的干重比是0.25:1到2:1；其中第一固体聚合物粒子和第二固体聚合物粒子的总和与第三固体聚合物粒子的干重比是0.15:1到10:1；其中第二固体聚合物粒子的K10值小于1.9E+10N/m²；其中第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值介于10E-4到10E-2之间；以及其中水性涂料组合物包括小于10体积%的无机填料粒子。

背景技术

[0003] 本发明涉及一种适用于防眩光涂层并且尤其有益于施加于衬底上的低厚度涂层的聚合物涂料组合物。防眩光涂层当施加于衬底上时提供低表面光泽度并且常用于塑料、玻璃、木材以及水泥类材料上的涂层。极为常见的是使用含有例如二氧化硅或硅酸盐粒子的无机微粒材料的涂料，所述材料已知还用于涂料技术中作为填料、消光剂和去光剂，从而提供防眩光特性。在防眩光涂料的一些用途中，迫切希望所述涂层也提供高度的接触色彩清晰性，以使得在涂层干燥之后，可清楚地看到底层衬底以观察所述衬底。防眩光和光学透明度的组合针对销售和广告目的是特别重要的。举例来说，放在商店中暴露于商店照明的货架上或冷冻单元中的包装会出现闪亮的并且强烈的反射，并且因此购物者难以识别产品的细节，例如包装内的产品的制造商或类型。在防眩光涂层中使用无机填料用以减少包装的眩光并且有助于帮助购物者鉴别产品的细节。然而，无机填料的使用存在两个方面的问题。首先，无机填料的折射率可能显著不同于粘合聚合物的折射率或无机材料的分散可能不良；在两种情况下，这导致在涂层中发展出浊度，所述浊度也导致了产品细节、即与包装内容物有关的信息的丢失。其次，无机填料通常是硬的并且这导致涂层的感觉或触觉自然是粗糙的。防眩光包装的最佳美学价值无法在涂料中使用无机填料来获得。

[0004] 针对防眩光涂料使用无机填料的替代方案是在防眩光涂料中使用聚合物粒子。粒子直径是1-20 μm 的聚合物粒子尤其适用于防眩光应用。有机聚合物的优点是使表面无

光的能力、可能具有与粘合聚合物接近的折射率匹配、柔软并且可变形同时在施加一些压力之后返回到其初始尺寸的潜能。

[0005] 美国专利第7,829,626号揭露了用于皮革的亚光涂料,包括粘合剂组分和具有1-20微米的平均直径的某些较暗淡的共聚物粒子。

[0006] 已用本发明解决的问题是通过使用大小不同的两种聚合物粒子与充当涂层粘合剂的第三聚合物粒子的特定掺合物,提供在一定的涂层厚度范围内具有防眩光特性的涂层的能力。

[0007] 防眩光涂层的关键目标包括形成膜并且湿透衬底、尤其是聚烯烃衬底的能力,尤其是在涂层重量目标的下端,例如1.4到1.6磅/令(2.19-2.5 μm)。

[0008] 在60°下测量的防眩光亚光涂层的光泽度目标通常介于5到25之间。

发明内容

[0009] 在本发明的第一方面,提供一种水性涂料组合物,包含:选自由以下组成的群组的第一固体聚合物粒子:具有0.60-0.99 μm 的平均直径的多级渐变折射率(grin)组成性共聚物粒子、具有0.60-0.99 μm 的平均直径和所计算的玻璃转化温度(T_g)为20°C或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物;选自由以下组成的群组的第二固体聚合物粒子:具有2-20 μm 的平均直径的多级渐变折射率(grin)组成性共聚物粒子、具有2-20 μm 的平均直径和所计算的玻璃转化温度(T_g)为20°C或更低的橡胶状核心的多级共聚物粒子以及其混合物;以及第三固体聚合物粒子,其所计算的 T_g 为-60°C到120°C并且平均粒子直径为50nm到500nm;其中所述第一固体聚合物粒子与所述第二固体聚合物粒子的干重比是0.25:1到2:1;其中所述第一固体聚合物粒子和所述第二固体聚合物粒子的总和与所述第三固体聚合物粒子的干重比是0.15:1到10:1;其中所述第二固体聚合物粒子的K10值小于1.9E+10N/m²;其中所述第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与所述第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值介于10E-4到10E-2之间;以及其中所述水性涂料组合物包含小于10体积%的无机填料粒子。

[0010] 在本发明的第二方面,提供一种用于提供涂层的方法,包含:(a)形成本发明第一方面的所述水性涂料组合物;(b)将所述水性涂料组合物施加到衬底;以及(c)对所述水性涂料组合物进行干燥或使其干燥;其中所述所提供的涂层的干膜厚度是所述的平均直径的0.8到3倍。

[0011] 在本发明的第三方面,提供一种通过本发明第二方面的方法所形成的涂层,其中所述涂层的60°镜面光泽度是5到25。

[0012] 本发明的水性涂料组合物包括选自由以下组成的群组的第一固体聚合物粒子:具有0.60-0.99 μm 的平均直径的多级渐变折射率(grin)组成性共聚物粒子;具有0.60-0.99 μm 的平均直径和橡胶状核心的多级共聚物粒子,所述核心的所计算的玻璃转化温度(T_g)为20°C或更低;以及其混合物。本文中的“水性”意指组合物的连续相主要是水,优选地大于70重量%水;连续相的任选的其它组分是水溶性溶剂、寡聚物、聚合物等。

[0013] 本发明的水性涂料组合物包括第一固体聚合物粒子、第二固体聚合物粒子以及第三固体聚合物粒子。本文中的“固体聚合物粒子”意指聚合物粒子在干的时候不包括一或多个空隙。

[0014] 第一固体聚合物粒子的平均直径是0.60-0.99 μm ,优选地0.80-0.90 μm 。优选地,第一固体聚合物粒子是具有例如核-壳型或其它多级形态,例如多叶形结构的多级聚合物。多级第一固体聚合物粒子包括聚合物核相和一或多个聚合物壳相并且可以是渐变折射率(grin)组合物。核心可以从各种乙烯基单体制备,并且可以是橡胶状或玻璃状聚合物。核心可以从例如以下的单体的聚合或共聚合制备:二烯烃,例如丁二烯或异戊二烯;乙烯基芳香族单体,例如苯乙烯或氯苯乙烯;乙烯酯,例如乙酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯;丙烯腈;甲基丙烯酸腈;(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、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-乙基己酯以及丙烯酸苯甲酯;氯乙烯;以及可通过自由基引发聚合的其它单体。优选地,如所描述,其主要组分是丙烯酸系多级共聚物粒子、乙烯基多级共聚物粒子、多级烯烃聚合物粒子、多级聚硅氧烷粒子、多级合成橡胶共聚物粒子、多级氨基甲酸酯共聚物粒子、水分散性接枝共聚物粒子、其混合物、其组合以及其与单级交联(共)聚合物的混合物。特别优选的是丙烯酸系多级共聚物粒子,这归因于它们在吸引人的成本下的热、水分以及UV稳定性。

[0015] 在一个实施例中,第一固体聚合物粒子是具有橡胶状核心、即所计算的 T_g 为20 $^{\circ}\text{C}$ 或更低或可替代地10 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的核心聚合物的多级聚合物。橡胶状核心可以包括合成或天然橡胶,或优选地丙烯酸系橡胶。丙烯酸系橡胶核心包括丙烯酸烷酯共聚物,烷基具有2到8个碳原子,以核心单体的总重量计,与0到15重量%、优选地0到10重量%的一或多种交联剂共聚合;以核心单体的总重量计,与0到15重量%、优选地0到10%的一或多种接枝联接剂共聚合;以及以核心单体的总重量计,与0到50重量%的一或多种可共聚合的烯系不饱和单体共聚合。在围绕丙烯酸系橡胶的一或多个聚合物外壳中,最外层壳聚合物与第二固体聚合物粒子热力学上相容。外壳可以包含0到40重量%的多级粒子。

[0016] 在橡胶状核心聚合物中,优选的丙烯酸烷酯是丙烯酸叔丁酯或丙烯酸正丁酯。可共聚合的烯系不饱和单体可以是单烯系不饱和单体,例如甲基丙烯酸烷酯;和单烯系不饱和和芳烃,例如苯乙烯。如本文所使用的烯系不饱和芳烃包括以下单乙烯系不饱和芳香族单体:例如苯乙烯;烷基苯乙烯;例如甲基苯乙烯和乙基苯乙烯;其它被取代的乙烯基苯,其中取代基不干扰聚合;以及类似的乙烯基多环芳香族单体。核心聚合物的折射率和第二聚合物粒子的折射率可以任选地完全匹配以产生几乎完全透明的组合物。

[0017] 适用于核心聚合物中的交联单体通常是可与其它核心单体共聚合的二烯系或多烯系不饱和单体,其中烯系不饱和基团具有大致相等的反应性,例如二乙烯基苯(DVB);二醇二(甲基)丙烯酸酯和二醇三(甲基)丙烯酸酯,例如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯以及1,6-己二醇二丙烯酸酯;三元醇三(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等。优选的交联单体是丁二醇二丙烯酸酯。

[0018] 适用于核心聚合物中的接枝联接单体通常是可与其它核心单体共聚合并且不饱和基团中的一个的反应性低到足以在核心聚合物中保留显著的残留不饱和度的二烯系或多烯系不饱和单体,例如甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、丙烯酸烯丙酯、顺丁烯二酸二烯丙酯、丙烯酰基氧基丙烯酸烯丙酯等。优选的接枝联接单体是ALMA。

[0019] 围绕多级聚合粒子的核心的是一或多个聚合物壳。以总粒子重量计,壳聚合物可以代表约0.1%到约40%,优选地约5%到约40%,并且更优选地约15%到约35%。

[0020] 多级第一固体聚合物粒子的外壳聚合物优选地与第二固体聚合物粒子表面的聚

合物热力学上相容。举例来说,聚(甲基丙烯酸甲酯)壳将与第二聚合物聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚(氯乙烯)热力学上相容。第一和第二固体聚合物粒子的其它此类相容性聚合物组合为本领域的技术人员所知晓,并且其他人可以容易地通过常规实验测定,例如通过制备所提出的第一和第二固体聚合物粒子的掺合物并且检查掺合物的以下相容性证据:例如不存在浊度、存在单一玻璃转化温度等。

[0021] 第一固体聚合物粒子可以通过可以提供平均粒子直径为0.60-0.99 μm 的粒子的任何工艺制成。第一固体聚合物粒子可以通过本领域中已知的方法形成,例如乳液聚合、晶种生长工艺以及悬浮聚合工艺。所述聚合物例如在美国专利第4,403,003号;美国专利第7,768,602号;以及美国专利第7,829,626号中有所描述,并且也例示于本文中。所述聚合物可以在多步工艺中制成,例如可以产生多相粒子或其中为了组成梯度各相在整个粒子中共混合的粒子的核/壳工艺,或在其中在一或多个阶段期间的组成不同的梯度工艺中。

[0022] 优选地,第一固体聚合物粒子通过乳液聚合形成。在本发明的优选实施例中,第一固体聚合物粒子通过以下来制备:核心或单级(共)聚合物的至少一种单体组分水乳液聚合以形成乳液(共)聚合物或寡聚物晶种粒子,接着例如经由吸收,用核心的一或多种单体组分膨胀晶种粒子,并且使乳液晶种粒子内的一或多个单体聚合,从而得到具有所要平均直径并且优选地,具有窄粒度分布的粒子。可以重复膨胀和聚合步骤直到粒子已经生长到所要核心或单级(共)聚合物大小为止。当晶种粒子是预制的时,适用作第一固体聚合物粒子的具有不同大小和组成的粒子可以通过使用恰当大小的可膨胀的(共)聚合物或寡聚物晶种产生。晶种粒子可以通过常规乳液(共)聚合制成。适用于制造的晶种聚合物前体可以包括例如在30-500nm范围内的寡聚乳液聚合物粒子。一或多个或所有的膨胀和聚合步骤可以在不存在限制所得(共)聚合物的分子量的条件的情况下执行,例如在不存在链转移剂的情况下。然而,最初形成的乳液(共)聚合物晶种粒子不如在限制所得(共)聚合物的分子量的条件下形成的整体分子量较低的后续较大粒子那般容易膨胀。至少最终(共)聚合阶段通常是在不限制聚合物分子量的条件下执行的。

[0023] 更优选地,核心(共)聚合物可以通过使用限制所形成的(共)聚合物的分子量的条件使单体乳液聚合来制成,例如通过在聚合混合物中包括例如硫醇的链转移剂以形成更容易膨胀的乳液寡聚物或(共)聚合物。因此,一或多个或所有的膨胀和聚合步骤可以使用限制聚合物分子量的条件来执行并且所述步骤可以交替、继而膨胀或在膨胀之后,并且聚合步骤可以在不存在限制所得(共)聚合物的分子量的条件的情况下执行。

[0024] 更优选地,核心或单级(共)聚合物可以通过使用限制所形成的(共)聚合物的分子量的条件使单体乳液聚合来制成,例如通过在聚合混合物中包括例如硫醇的链转移剂以形成更容易膨胀的乳液寡聚物或(共)聚合物。因此,一或多个或所有的膨胀和聚合步骤可以使用限制聚合物分子量的条件来执行并且所述步骤可以交替、继而膨胀或在膨胀之后,并且聚合步骤可以在不存在限制所得(共)聚合物的分子量的条件的情况下执行。

[0025] 或者,干聚合物粒子可以加工成所要大小并且如果它们是水可分散的,即包括亲水性基团,例如羟基、羧基或胺基,那么然后分散在水中;或者,然后经乳化以形成水包油型乳液。举例来说, T_g 高于室温或25 $^{\circ}\text{C}$ 的干粒子可以例如通过喷射研磨进行研磨,并且必要时,通过粒子分类器运行,产生所要平均直径并且必要时,产生窄粒度分布。干的橡胶状或热塑性粒子可以经低温研磨并且通过分类器运行,产生所要平均直径。

[0026] 用以制造乳液(共)聚合物或(共)聚合物核心的其它替代技术揭露于文献中,例如日本特许公开(Kokai)公布62-84156,它描述了一种生长工艺(growout process),所述工艺涉及单官能和多官能单体的混合物的聚合,接着是用高浓度多官能单体分级,将油性引发剂置于预先形成的晶种上以形成细颗粒。

[0027] 任何(共)聚合物的交联和核心(共)聚合物与壳聚合物的任何接枝联接都是由在可聚合单体混合物中包含一或多种可共聚合的交联和/或接枝联接单体产生的。或者,使用其它已知技术,可以使核心聚合物交联并且可以使核心聚合物接枝联接到壳聚合物,所述技术例如后固化反应,例如通过从具有侧接过氧化物基团的单体形成共聚物并且然后通过加热到高于聚合反应中所用温度的温度活化过氧化物。经活化的过氧化物基团将促进核/壳聚合物组分的接枝联接和交联。在另一实例中,交联或接枝联接可以通过向聚合反应中添加在初始聚合温度下稳定的第二自由基引发剂并且通过光或在较高温度下活化,接着活化引发剂,在固化后实现。

[0028] 梯度多级第一固体聚合物粒子优选具有抗变形性和低热塑性,以便在高热或高压条件中保持其尺寸。尺寸缺失会导致镜面光泽度高于所要镜面光泽度。为了提供尺寸稳定性增强的粒子,以多级粒子的重量计,多级粒子优选包含0.1-20%的共聚多价交联单体,优选地2-10%、更优选地4-10重量%。尺寸稳定性不足的粒子往往会在暴露于热或压力时变形或平化,并且因此在所有镜面角度下的涂层表面光泽度都将增加。

[0029] 多级第一或第二固体聚合物粒子可以是多叶形聚合物粒子。在第二固体聚合物粒子的情况下,外部聚合物或叶片应该是成膜的。多叶片由不同的并且相对不相容的核心和叶片(共)聚合物组合物形成,不同程度为相互相用参数 X_{C-L} 大于约0.05。叶片和核心聚合物的相互相用参数可以通过克劳斯(Krause)等人,化学物理杂志(J.Chem.Physics),43,2144(1965)的方法计算。用于计算所需的希尔德布兰德(Hildebrand)溶解度值的恰当值可见于范克里弗伦(Van Krevelen),“聚合物特性(Properties of Polymers)”,埃尔塞维尔出版社(Elsevier Publishers)(纽约),1976中。多叶片可以通过以下形成:添加初始增量的氧化还原对或仅还原剂并且开始逐渐添加恰当的叶片形成单体进料并且逐渐添加氧化还原对,同时以相同或更高的添加速率在聚合进行时馈入单体直到完全,其中添加含量增加的一或多种表面活性剂,而叶片形成单体正好低于引发新粒子的含量。将本文中的多叶形粒子的平均直径视为相等体积球体的直径。

[0030] 优选使水性涂料组合物中的第一固体聚合物粒子稳定以便使分离或沉降降到最低。这可以通过使用增稠材料或粘度构建材料来实现,所述材料例如碱溶性乳液聚合物、疏水性改性碱溶性聚合物、疏水性增强型氨基甲酸酯树脂以及粘土类组合物,它们被并入在水性涂料组合物中。

[0031] 本发明的水性涂料组合物包括选自由以下组成的群组的第二固体聚合物粒子:具有2-20 μm 平均直径的多级渐变折射率(grin)组成性共聚物粒子;具有2-20 μm 的平均直径和橡胶状核心的多级共聚物粒子,所述核心的所计算的玻璃转化温度(T_g)为20 $^{\circ}\text{C}$ 或更低;以及其混合物;其中第二固体聚合物粒子的K10值小于 $1.9\text{E}+10\text{N}/\text{m}^2$;并且其中第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值介于 $10\text{E}-4$ 到 $10\text{E}-2$ 之间。除了粒子的平均直径的范围之外,第二固体聚合物粒子的组成参数和形成方法独立地选自上文中所述的参数和方法。和第二固体聚合物粒子两者均合乎需要地无孔,即不含

空隙。

[0032] 第二固体聚合物粒子所需的K10值(在10%压缩下的K值)小于 $1.9E+10N/m^2$;优选地,K10值小于 $1.9E+10N/m^2$ 并且K0/K10的比(K0是在全压缩下的K)大于1.5;更优选地K10值小于 $1.9E+10N/m^2$ 并且K0/K10的比大于3.0。(K值揭露于“有关单一聚合物粒子的表面形态和机械特性变体的调查(Investigation for Surface Morphology and Mechanical Property Variations of Single Polymer Particles)”,应用聚合物科学杂志(Journal of Applied Polymer Science),第104卷(4)2007,金东玉(Dong Ok Kim),郑金熙(Jeong Hee Jin);本文中的所有K值都是在0.79克-力/秒的压缩速率下测量的K值)。在本发明的一个实施例中,的K0/K10的比独立地小于2.5。

[0033] 防眩光涂料的一些用途需要相对于第二固体聚合物粒子的直径的低涂层厚度或低施加涂层重量。这是重要的,原因包括涂层干燥时间和经涂布的衬底重量。这对于水性涂料来说是尤其重要的,所述涂料例如包装、皮革大衣、装饰性和保护性涂料。不受特定理论限制,据信为了使用多种涂层施加技术获得低涂层重量的防眩光,需要涂层中所用的刚性材料的尺寸的大小比用于将涂层传递到衬底的设备孔口或工艺要小。举例来说,如果使用一种类型的拖动技术(即,下拉或线杆技术)来施加涂料,那么有可能大于设备的间隙大小的刚性粒子将被拖离衬底并且将产生缺乏防眩光特性的涂层。所需K10值确保第二固体聚合物粒子可充分变形以保留作为涂层结构的一部分。

[0034] 此外,第二固体聚合物粒子的外表面的折射率与第三固体聚合物粒子的折射率之间的差值是 $10E-4$ 到 $10E-2$ 。本文中的第二固体聚合物粒子的外表面的折射率是在 $21^{\circ}C-23^{\circ}C$ 下使用蔡司杰那瓦(Zeiss Jena)干涉显微镜测量的的折射率。本文中的第三固体聚合物粒子的折射率是在 $21^{\circ}C-23^{\circ}C$ 下使用阿贝(Abbe)折射计(使用钠D线光源)测量的折射率。

[0035] 本发明的水性涂料组合物包括所计算的Tg为 $-60^{\circ}C$ 到 $120^{\circ}C$ 并且平均粒子直径为50nm到500nm的第三固体聚合物粒子。

[0036] 第三固体聚合物粒子的聚合物在本文中也称为“第三聚合物”,通常包括至少一种非离子型共聚合烯系不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸酯单体,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)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、脲基-官能性(甲基)丙烯酸酯和乙酰乙酸酯、(甲基)丙烯酸的乙酰胺或氰基乙酸酯;苯乙烯或被取代的苯乙烯;乙烯;乙烯基甲苯;丁二烯;单烯系不饱和和苯乙酮或二苯甲酮衍生物,例如在美国专利第5,162,415号中所教导的;乙酸乙烯酯或其它乙烯酯;乙烯基单体,例如氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯和N-乙烯基吡咯酮; (甲基)丙烯腈;N-烷醇(甲基)丙烯酰胺。如贯穿本发明中所使用的例如(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺等术语“(甲基)”后接另一术语的使用分别是指丙烯酸酯或丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酰胺两者。第三聚合物还可以是氨基甲酸酯聚合物。第三聚合物基本上未交联,也就是说,以聚合物的重量计,第三聚合物包括小于1重量%、优选地小于0.2重量%,并且更优选地0%的共聚合多烯系不饱和单体。多烯系不饱和单体包括例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、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。

[0037] 通过测定第一聚合物中每克的酸的毫当量值并且乘以氢氧化钾的分子量来计算,

第三聚合物的酸值通常是5到100。酸单体包括羧酸单体,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、衣康酸单甲酯、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸单丁酯和顺丁烯二酸酐;以及含硫和磷的酸单体。优选的酸单体是羧酸单体。更优选的单体是(甲基)丙烯酸。

[0038] 第三聚合物的所计算的玻璃转化温度(“Tg”)为-60℃到100℃,优选地-60℃到25℃,更优选地-60℃到0℃,并且最优选地-60℃到-10℃。本文中的聚合物的“所计算的Tg”是通过使用福克斯方程式(Fox equation)(T.G.福克斯,布尔(Bull).美国物理学会(Am.Physics Soc.),第1卷,第3期,第123页(1956))计算的Tg。也就是说,关于计算单体M1和M2的共聚物的Tg,

[0039] $1/Tg(\text{计算值}) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$,

[0040] 其中

[0041] Tg(计算值)是针对共聚物所计算的玻璃转化温度

[0042] w(M1)是单体M1在共聚物中的重量分率

[0043] w(M2)是单体M2在共聚物中的重量分率

[0044] Tg(M1)是M1的均聚物的玻璃转化温度

[0045] Tg(M2)是M2的均聚物的玻璃转化温度,

[0046] 所有温度都用°K表示。

[0047] 均聚物的玻璃转化温度可见于“聚合物手册(Polymer Handbook)”,由J.布兰德鲁普(J.Brandrup)和E.H.伊默古特(E.H.Immergut)编,跨学科出版社(Interscience Publishers)中。本文中在计算Tg的过程中排除了共聚合接枝联接单体的贡献。关于多级第三固体聚合物粒子,本文中所计算的Tg是从粒子的总整体组成计算的。

[0048] 通常通过乳液聚合来制备所述第三固体聚合物粒子的聚合技术在所属领域中是众所周知的,例如如美国专利第4,325,856号;美国专利第4,654,397号;以及美国专利第4,814,373号中所揭露。可以使用常规表面活性剂,例如阴离子型和/或非离子型乳化剂,例如碱金属或铵烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸以及乙氧基烷基酚。以总单体的重量计,所用表面活性剂的量通常是0.1重量%到6重量%。可以使用热或氧化还原引发工艺。可以使用常规自由基引发剂,例如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔戊基、铵和/或碱金属过硫酸盐,以总单体的重量计,含量通常为0.01重量%到3.0重量%。使用相同引发剂外加例如甲醛次硫酸钠、亚硫酸氢钠、异抗坏血酸、羟胺硫酸盐以及亚硫酸氢钠的合适还原剂的氧化还原系统可以按类似的含量使用,任选地与例如铁和铜的金属离子组合,任选地进一步包括金属络合剂。氧化还原工艺是优选的。针对某一阶段的单体混合物可以纯净地或在水中的乳液形式添加。针对某一阶段的单体混合物可以使用均匀的或不同的组合物按单次添加或多次添加的方式或经分配给所述阶段的反应时间段连续地添加;优选的是以单次添加的形式添加第一和/或第二聚合物单体乳液。例如自由基引发剂、氧化剂、还原剂、链转移剂、中和剂、表面活性剂以及分散剂的附加成分可以在任一阶段之前、期间或之后添加。

[0049] 多级乳液聚合工艺通常形成至少两种彼此不相容的聚合物组合物,由此形成至少两个相。两种聚合物组合物的相互不相容性和聚合物粒子的所得多相结构可以按本领域中已知的各种方式测定。举例来说,使用染色技术来强调各相之间的差异的扫描电子显微法的使用就是此类技术。多级乳液聚合物可以被称作核/壳聚合物。聚合物粒子包括具有各种

几何形状的两个或更多个相,例如核/壳或核/护套粒子、壳相不完全密封核心的核/壳粒子以及具有多个核心的核/壳粒子。

[0050] 第三固体聚合物粒子的平均粒子直径是50到500纳米。举例来说,可以采用产生多峰粒度分布的工艺,例如揭露于美国专利第4,384,056号和美国专利第4,539,361号中的工艺。

[0051] 在本发明的水性涂料组合物中,第一固体聚合物粒子和第二固体聚合物粒子的总和与第三固体聚合物粒子的干重比是0.15:1到10:1、优选地0.5:1到5:1;与第二固体聚合物粒子的干重比是0.25:1到2:1、优选地0.5:1到1.5:1;并且水性涂料组合物包括按体积计小于10%、优选地小于5%、更优选地小于2%并且最优选地0%的无机填料粒子。本文中的“无机填料粒子”的折射率小于1.8并且通常大于或等于1.3。无机填料粒子包括碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、云母、粘土、煅烧粘土、长石、霞石、正长岩、硅灰石、硅藻土、硅酸铝、非成膜聚合物粒子、氧化铝、二氧化硅以及滑石。

[0052] 水性涂料组合物通过使用涂料技术中众所周知的技术来制备。在低剪切搅拌下视需要与其它涂料佐剂一起添加第一、第二和第三固体聚合物粒子。水性涂料组合物除了第一、第二和第三固体聚合物粒子以外还可以含有不在第一、第二或第三固体聚合物粒子的参数内的成膜或非成膜溶液或乳液聚合物,第一、第二和第三固体聚合物粒子、颜料以及常规涂料佐剂的总和的量为0重量%到100重量%,所述常规涂料佐剂例如乳化剂、聚结剂、防冻剂、固化剂、缓冲液、中和剂、增稠剂、流变改性剂、保湿剂、湿润剂、塑化剂、消泡剂、UV吸收剂、荧光增亮剂、光或热稳定剂、杀生物剂、螯合剂、分散剂、着色剂、着色剂分散液、蜡、防水剂、颜料、填料以及抗氧化剂。

[0053] 在包括多成分并且尤其是多微粒物质的水性组合物中,通常的情况是,宜选择有利地相互作用以减小以下可能性的材料包含在水性涂料组合物中:降低个别组分的胶体稳定性、改变组分的溶解度或在水性涂层中或在任何干燥工艺期间沉淀出任何组分。一方面,不合意的混合物会产生可能干扰获得所要涂层光泽度的凝胶或砂砾。另一方面,不合意的混合物会在能够在衬底上施加水性涂料组合物之前引起涂层分离或胶凝并且会产生具有缺陷的干涂层,所述缺陷导致物理性能不良。本领域的技术人员众所周知,例如分散剂、增稠剂、杀生物剂以及溶剂等涂层组分的不正确选择会产生潜在问题。另一考虑因素是第一、第二和第三固体聚合物粒子的胶体相容性。第一、第二和第三固体聚合物粒子常常以胶体稳定粒子的水性分散液形式提供。重要的是,聚合物粒子在水性涂料组合物中不展现胶体不相容性。这可以通过组合具有相同电荷的粒子(即所有粒子含有负电荷或正电荷)来实现而且可以通过组合具有一种电荷的粒子与基本上不含电荷或略有不同的电荷的粒子来实现。掺合具有基本上不同的电荷的粒子产生胶体不相容性,胶体不相容性会导致粒子聚集(或粒子砂砾)或涂料组合物完全胶凝。胶体相容性混合物在这个意义上将产生不含砂砾的非胶凝涂料组合物或涂层。

[0054] 在某些实施例中,可以添加光敏化合物,例如二苯甲酮或被取代的苯乙酮或二苯甲酮衍生物,如美国专利第5,162,415号中所教导。在某些实施例中,本发明的水性涂料组合物的VOC(挥发性有机化合物)含量小于150克/升涂层,可替代地小于100克/升,或进一步可替代地0克/升到50克/升。

[0055] 水性涂料组合物的固体含量可以是10体积%到70体积%。水性涂料组合物的粘度

可以是50厘泊到50,000厘泊,如使用布洛克菲尔德粘度计(Brookfield viscometer)所测量;适合于不同施加方法的粘度变化显著。

[0056] 在用于提供本发明涂层的方法中,将水性涂料组合物施加到衬底并且干燥或使其干燥。水性涂料组合物通常施加到衬底,例如木材;金属;聚合组合物,例如聚酯、聚烯烃、聚氯乙烯等;皮革;纸张;纸板;纺织或无纺织物;水泥质衬底,例如混凝土、灰泥、干壁和灰浆;预先印刷、喷漆或涂底漆的表面以及风化表面。水性涂料组合物可以使用常规涂料施加方法施加到衬底,所述方法例如油漆刷、油漆滚筒、凹版印刷滚筒、帘幕涂布机以及喷雾法,例如空气雾化喷雾、空气辅助喷雾、无空气喷雾、高体积低压喷雾以及空气辅助无空气喷雾。

[0057] 水性涂料组合物的干燥可以在环境条件下进行,例如在5°C到35°C下;或可以在高温下干燥涂层,例如35°C到150°C。涂层的干膜厚度需要是平均直径的0.8到3倍。如此形成的涂层的60°光泽度是5到25、优选地9到12。本发明涂料的涂层在上颜料时优选地低于其临界颜料体积浓度。

[0058] 不受特定理论的限制,据信涂层由水性聚合物涂料以第三固体聚合物粒子主要熔合以形成连续膜而第一和第二固体聚合物粒子保持其微粒性质的方式形成。因此,第三乳液聚合物的成膜可以受益于聚结剂、热等,但宜不达到将危及第一和第二固体聚合物粒子的微粒身份和尺寸的保持的含量或程度。

具体实施方式

[0059] 以下实例用以说明本发明。

[0060] 缩写

[0061]	丙烯酸乙酯	EA
[0062]	丙烯酸正丁酯	BA
[0063]	丙烯酸	AA
[0064]	甲基丙烯酸	MAA
[0065]	甲基丙烯酸烯丙酯	ALMA

[0066] DI水=去离子水

[0067] 粒度的测量.本文中40nm到500nm的粒子直径是用布鲁克海文(Brookhaven)仪器粒度分析仪BI-90PLUS(布鲁克海文仪器公司(Brookhaven Instruments Company),蓝点公路750号(750Blue Point Road),豪斯维尔(Holtsville),纽约11742)测量的粒子直径。

[0068] 本文中0.60微米到0.99微米的粒子直径是使用库尔特公司(Coulter Corporation)马替赛泽(Multisizer)IIE粒度分析仪测量的粒子直径。

[0069] 本文中大于1微米的粒子直径是使用圆盘式离心机光沉降仪(Disc Centrifuge Photosedimentometer;“DCP”)(CPS仪器公司(CPS Instruments, Inc.))测量的粒子直径,所述圆盘式离心机光沉降仪通过蔗糖梯度通过离心和沉降分离各模式。通过向含有0.1%月桂基硫酸钠的10cc DI水中添加1-2滴来制备样品。将0.1cc样品注射到填充有15cc蔗糖梯度的旋转盘中。相对于聚苯乙烯校准标准分析样品。具体条件是:蔗糖梯度2-8%;圆盘速度10,000rpm;校准标准是895nm直径聚苯乙烯。

[0070] 镜面光泽度的测量:在25°C和50%相对湿度(RH)下使用鸟型施料器在白色乐耐塔(Leneta)卡片上制备涂料的下引。在25°C和50%RH下干燥涂料24小时,然后执行光泽度测

量。遵循ASTM D-523法使用BYK微型TRI光泽度μ光泽度计来测量光泽度值。报告每一个样品在60°下的光泽度值。

[0071] 不透明度的测量:使用泰科待恩 (Technidyne) BLN-3不透明度仪测量不透明度。不透明度涉及涂层的透明度,并且因此涉及通过涂层看到的图像的透明度。

[0072] 样品A. 第三固体聚合物粒子的形成

[0073] 样品A组成为80 (96.5EA/3.5AA) //20MMA的80nm 2阶段乳液聚合物的合成:第1阶段的所计算的T_g是-19.04℃;第2阶段的所计算的T_g是105℃。

[0074] 表A.1样品A的形成中所用的混合物

[0075]

混合物	组分	重量份
A	水	238.58
	28%月桂基硫酸钠水溶液	28.99
	30%仲醇乙氧基化物水溶液 (15.4 HLB)	108.21
	EA	783.18
	AA	28.41
B	0.15%七水合硫酸亚铁	4.08
C	水	25.49
	过硫酸铵	0.81
D	水	25.49
	亚硫酸氢钠	1.43
	氢氧化铵	0.41

[0076]

E	水	20
	氢过氧化叔丁基	0.46
F	水	20
	2-羟基-2-亚磺酸根基乙酸和 2-羟基-磺酸根基乙酸的二钠盐, 亚硫酸钠	0.47
G	MMA	202.90
H	水	9.18
	氢过氧化叔丁基	0.92
I	水	38.74
	2-羟基-2-亚磺酸根基乙酸和 2-羟基-磺酸根基乙酸的二钠盐, 亚硫酸钠	0.9
J	水	35.69
	氢过氧化叔丁基	1.53
K	水	35.69
	2-羟基-2-亚磺酸根基乙酸和 2-羟基-磺酸根基乙酸的二钠盐, 亚硫酸钠	1.33
L	三乙胺	17.84
	水	50.98

[0077] 将1035g DI水馈入配备有搅拌器和冷凝器的反应器。使氮气鼓泡通过水持续30分

钟。然后用氮气覆盖反应器并且馈入混合物A。在反应器混合物温度低于20℃的情况下，向反应器中迅速地并且相继地添加混合物B、C和D。在10分钟内，温度随着聚合开始而上升并且达到约70℃的峰值。在峰值温度之后十分钟，相继添加混合物E、混合物F。使反应器中的物质冷却到60℃并且相继添加混合物G、混合物H和I。5分钟后，对混合物J和K单独地计量，经30分钟馈入反应器中同时冷却批料。然后添加中和剂以部分地中和聚合酸并且然后通过100目筛过滤聚合物样品以去除凝结物。

[0078] 样品B. 第一固体聚合物粒子的前体的形成

[0079] 用于制造含第一固体聚合物粒子水性分散液的直径为0.045μm的交联聚合物粒子的制备。

[0080] 表B.1样品B的形成中所用的混合物

[0081]

混合物	组分	重量份
A	DI水	180
	碳酸钠	0.40
B	BA	99.3
	ALMA	0.70
	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.25
	22.5%水性十二烷基苯磺酸钠	2.22
	DI水	40.8
C	过硫酸钠	0.06
	水	11.9

[0082] 将混合物A馈入配备有搅拌器和冷凝器并且用氮气覆盖的反应器，并加热到83℃。向反应器内容物中添加10%经乳化的混合物B和25%混合物C。将温度维持在83℃下并且搅拌混合物60分钟，之后向反应器中添加残留的混合物B和混合物C，搅拌120分钟的时间。在83℃下继续搅拌90分钟，之后将反应器内容物冷却到室温。所得乳液的粒度和固体含量分别是0.054μm和32.52%。

[0083] 样品C. 第一固体聚合物粒子的前体的形成

[0084] 使样品B的粒子生长到0.21μm直径。

[0085] 表C.1样品C的形成中所用的混合物

[0086]

混合物	组分	重量份
A	碳酸钠	0.08
	9.76%水性十二烷基苯磺酸钠	0.01
	DI水	156.00
B	30.10%固体乳液-样品B	29.80
C	丙烯酸正丁酯	81.80
	苯乙烯	18.20
	9.76%水性十二烷基苯磺酸钠	4.53
	DI水	57.50

D	1-己硫醇/n-DDM	18.80
	9.76%水性十二烷基苯磺酸钠	0.58
	DI水	15.00
E	过硫酸钠	0.11
	DI水	47.40
F	氢过氧化叔丁基70%	0.30
	DI水	15.00
G	甲醛次硫酸钠	0.20
	水	6.67

[0087] 向实例1的反应器中添加混合物A并且在搅拌下加热到88℃。用氮气替换反应器中的空气。当反应器温度稳定在88℃下时,将混合物B馈入反应器中。然后在搅拌下,经300分钟的时间向反应器中添加经乳化的混合物C和D以及混合物E。在88℃下继续搅拌90分钟。将反应器内容物冷却到65℃。添加混合物F和G并且在搅拌下将反应器内容物维持在65℃下持续1小时,之后将反应器内容物冷却到室温。所得乳液粒子的平均直径是0.21μm。

[0088] 样品D. 第一固体聚合物粒子的形成

[0089] 使样品C的粒子扩展以产生0.84μm平均直径。

[0090] 表D.1样品D的形成中所用的混合物

混合物	组分	重量份
第 I 阶段		
A3	DI 水	138.50
B3	29.88%固体的样品 C	0.105
C3	BA	73.60
	ALMA	6.40
	10%水性十二烷基苯磺酸钠	0.28
	DI 水	33.12
D3	过辛酸叔丁酯	0.427
	10%水性十二烷基苯磺酸钠	0.003
	DI 水	2.96
第 II 阶段		
E3	MMA	19.20
	EA	0.80
F3	甲醛次硫酸钠	0.062
	DI 水	6.67
	10%水性十二烷基苯磺酸钠	0.017
G3	氢过氧化叔丁基 70%	0.089
	DI 水	10.05
	10%水性十二烷基苯磺酸钠	0.037

[0091] [0092] 向样品C的反应器中添加A3,将其在搅拌下加热到90℃。用氮气替换反应器中的空气。当反应器温度稳定在90℃下时,将混合物B3馈入反应器中。用均质机乳化混合物C3并且将其馈入反应器中。在60℃下搅拌反应器1小时。用均质机乳化混合物D3并且将其馈入反应器中。在60℃下搅拌1小时之后,将反应器逐渐加热到65-70℃同时发生放热聚合。在达到峰

值温度之后,继续搅拌同时将反应器在30分钟内冷却到73℃。馈入混合物F3的一半。然后经2小时的时间向反应器中单独地添加混合物E3、F3的其余部分以及G3。将温度维持在73-75℃之间并且继续搅拌1小时,然后将反应器冷却到室温。所得第一固体聚合物粒子的直径是0.84μm。

[0093] 样品E. 第二固体聚合物粒子的形成

[0094] 2阶段组成为80 (96BA/4ALMA) //20 (96MMA/4EA) 的平均直径5μm的乳液聚合物的合成:第1阶段的所计算的T_g (不包括ALMA) 是-54.0℃;第2阶段的所计算的T_g是97.5℃

[0095] 适用于制备微粒聚合物的晶种聚合物的形成

[0096] 除非另外指出,否则术语“馈入”或“添加”指示一次性添加所有混合物。制备以下混合物:

[0097] 表E.1样品E的晶种聚合物的形成中所用的反应混合物

[0098]	混合物	组分	重量份
	A	DI 水	208
		碳酸钠	0.38
	B	BA	98
		丁二醇二丙烯酸酯	0.25
		ALMA	2.0
		10%水性十二烷基苯磺酸钠	4.0
		DI 水	40
	C	过硫酸钾	0.063
		DI 水	35

[0099] 将混合物A馈入配备有搅拌器和冷凝器并且用氮气覆盖的反应器,并加热到82℃。向反应器内容物中添加15%混合物B和25%混合物C。将温度维持在82℃下并且搅拌反应混合物1小时,之后对残留的混合物B和混合物C进行计量,在搅拌下经90分钟的时间馈入反应器中。在82℃下继续搅拌2小时,之后将反应器内容物冷却到室温。所得乳液粒子的平均直径是0.2微米。

[0100] 表E.2样品E的第二步的形成中所用的混合物

[0101]

混合物	组分	重量份
A2	碳酸钠	0.08
	50%甲氧基- β -环糊精	2.0
	DI 水	153.3
B2	晶种聚合物（上文）	8.41
C2	BA	82.0
	MMA	17.8
	MAA	0.20
	9.76%水性十二烷基苯磺酸钠	4.18
	DI 水	22.21
D2	正十二烷基硫醇	22.00
	9.76%水性十二烷基苯磺酸钠	2.04
	DI 水	21.65
E2	过硫酸钠	0.20
	DI 水	10.0
F2	氢过氧化叔丁基 70%	0.30
	DI 水	15.00
G2	甲醛次硫酸钠	0.20
	DI 水	6.67

[0102] 向反应器中添加混合物A2并且在搅拌下加热到88℃。用氮气替换反应器中的空气。当反应器温度稳定在88℃下时，将混合物B2馈入反应器中。然后在搅拌下，经240分钟的时间向反应器中添加经乳化的混合物C2和D2以及混合物E2。在88℃下继续搅拌90分钟。将反应器内容物冷却到65℃。添加混合物F2和G2并且在搅拌下将反应器内容物维持在65℃下持续1小时，之后将反应器内容物冷却到室温。所得乳液粒子的直径是0.75微米，如通过布鲁克海文仪器粒度分析仪BI-90所测量。

[0103] 表E.3第二固体聚合物粒子的形成中所用的反应物

混合物	组分	重量份
第 I 阶段		
A4	DI 水	1400.0
B4	来自第二步的水性乳液（上文）	9.70
C4	BA	768.0
	ALMA	32.0
	23%水性十二烷基苯磺酸钠	12.60
	DI 水	324.4
D4	过辛酸叔丁酯	3.82
	23%水性十二烷基苯磺酸钠	0.16
	DI 水	8.40
第 II 阶段		
E4	MMA	191.7
	EA	8.30
	23%水性十二烷基苯磺酸钠	2.43
	DI 水	50.2
F4	含 2%甲醛次硫酸钠的水	40.0
G4	含 4.4%氢过氧化叔丁基（70%）的水	24.90

[0105] 向反应器中添加A4并且在搅拌下加热到76℃。用氮气替换反应器中的空气。当反应器温度稳定在76℃下时，将混合物B4馈入反应器中。向反应器中馈入20%混合物C4。在60-65℃下搅拌反应器0.5小时。向反应器中馈入混合物D4。在60-65℃下搅拌23分钟之后，发生放热聚合。在达到峰值温度之后，继续搅拌同时经48分钟添加其余80%的混合物C4。馈入27.5%的混合物F4。然后经45分钟的时间向反应器中单独地添加混合物E4、F4的其余部分以及G4。将温度维持在75-80℃之间并且继续搅拌1小时，然后将反应器冷却到室温。以乳液的总重量计，向聚合物粒子的所得分散液中添加1.5%ACRYSOL™ASE-60，并且通过连续添加三乙胺，pH增加到pH 7-9。

[0106] 表A. 所测量的K值

[0107]

物质	K (10) [10%压缩] (N/m ²)	K (0) [全压缩] (N/m ²)	K0/K10 的比
样品 D (第一聚合物粒子)	3.50E+11	6.79E+11	1.94
样品 E (第二聚合物粒子)	1.20E+10	4.12E+10	3.43

[0108] 使用0.79克-力/秒的压缩速率评估所有样品

[0109] 实例1和比较实例A-B. 水性涂料组合物的形成和干涂层的评估

[0110] 形成实例1和比较实例A-B, 每个实例的第一、第二或第一和第二固体聚合物粒子与第三固体聚合物粒子的干重比为55/45。数量呈现在下表1.1中。

[0111] 表1.1. 水性涂料组合物中所用的成分

[0112]

物质	固体%	比较实例 A	比较实例 B	实例 1
样品 E-5 μm 平均直径第二固体聚合物粒子	31.2	23.07	0.00	11.54
样品 D-0.84 μm 平均直径	36	0.00	21.66	10.83
样品 A-第三固体聚合物粒子	34.8	16.93	18.34	17.63
总计		40.00	40.00	40.00

[0113] 水性涂料组合物通过凹版印刷滚筒以约1.5磅/令 (2.43gsm) 的含量施加在2密耳 MYLAR™ (PET) 薄片上8英寸×10英寸的区域上。光泽度和不透明度读数是在表1.2中所呈现的涂层上的各个位置处获得的五个读数的平均值。

[0114] 表1.2. 干涂层的形成

[0115]

样品	滚筒	施加重量	可视化评定
比较实例A	150Q;14.8BCM	2.33gsm	由于不良润湿,光学不可接受
实例1	150Q;14.8BCM	2.33gsm	良好的铺设和光学
比较实例B	150Q;14.8BCM	2.25gsm	良好的铺设和光学

[0116] 表1.3涂层的评估

	光泽度-60°	不透明度
比较实例 A	11.9	27.6
实例 1	10.4	14
比较实例 B	10.8	19.5

[0118] 本发明的实例1的涂层相对于比较实例A-B的涂层展现出成膜、流出和不透明度的最佳平衡。