



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 151/00 (2017.08); C09D 5/00 (2017.08); C08F 285/00 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2015114347, 18.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.09.2013

Дата регистрации:  
22.01.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
18.09.2012 US 61/702,435

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2016 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 22.01.2018 Бюл. № 3

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 20.04.2015

(86) Заявка РСТ:  
US 2013/060267 (18.09.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/047094 (27.03.2014)

Адрес для переписки:  
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,  
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

КАМЕЛ Надер Н. (US),  
ЛАФВЛЮР Эдуард (US),  
МАДЖУМДАР Парта С. (US),  
НАНДЖЕССЕР Эдуин Хью (US)

(73) Патентообладатель(и):

РОМ ЭНД ХААС КОМПАНИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: DE 4125857 A1, 04.02.1993. US  
5237004 A1, 17.08.1993. US 5385960 A1,  
31.01.1995. US 6080802 A1, 27.06.2000. CN  
102073073 A1, 25.05.2011. RU 2196365 C1,  
10.01.2003.

(54) ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ И АНТИБЛИКОВОЕ ПОКРЫТИЕ, СФОРМИРОВАННОЕ ИЗ НЕЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водной композиции для нанесения покрытия, которая включает: конкретные количества определенных первых твердых полимерных частиц со средним диаметром 0,60-0,99 мкм, конкретные количества определенных вторых твердых полимерных частиц со средним диаметром 2-20 мкм и их смеси, а также третьи твердые полимерные частицы с расчетной  $T_g$  от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$  и средним диаметром частиц от 50 нм до 500 нм, при этом для вторых твердых полимерных частиц значение

$K_{10}$  составляет менее  $1,9\text{E}+10 \text{ Н/м}^2$ , а разница между коэффициентом преломления внешней поверхности вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10\text{E}-4$  до  $10\text{E}-2$ , и водная композиция для нанесения покрытия содержит менее 10 об.% неорганических частиц в качестве наполнителя. Также описан способ получения покрытия из водной композиции для нанесения покрытия и покрытия с низким уровнем блеска. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 11 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C09D 151/00* (2006.01)*C09D 5/00* (2006.01)*C08F 285/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09D 151/00 (2017.08); C09D 5/00 (2017.08); C08F 285/00 (2017.08)*(21)(22) Application: **2015114347, 18.09.2013**(24) Effective date for property rights:  
**18.09.2013**Registration date:  
**22.01.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**18.09.2012 US 61/702,435**(43) Application published: **10.11.2016 Bull. № 31**(45) Date of publication: **22.01.2018 Bull. № 3**(85) Commencement of national phase: **20.04.2015**(86) PCT application:  
**US 2013/060267 (18.09.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2014/047094 (27.03.2014)**Mail address:  
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1, sektsiya  
1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**KAMEL Nader N. (US),  
LAFVLYUR Eduard (US),  
MADZHUMDAR Parta S. (US),  
NANDZHESSER Eduin Khyu (US)**

(73) Proprietor(s):

**ROM END KHAAS KOMPANI (US)**(54) **AQUEOUS COATING COMPOSITION AND ANTI-REFLECTIVE COATING FORMED FROM IT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an aqueous coating composition which includes: specific amounts of the certain first solid polymer particles with an average diameter of 0.60-0.99 mcm, specific amounts of the certain second solid polymer particles with an average diameter of 2-20 mcm and mixtures thereof, and also the third solid polymer particles with a calculated  $T_g$  from  $-60^{\circ}\text{C}$  to  $120^{\circ}\text{C}$  and an average particle diameter of 50 nm to 500 nm, while for the second solid polymer particles, K10 is less than  $1.9\text{E}+$

$10\text{ N/m}^2$ , and the difference between the refractive index of the outer surface of the second solid polymer particles and the refractive index of the third solid polymer particles is from  $10\text{E}-4$  to  $10\text{E}-2$ , and the aqueous coating composition contains less than 10 vol % of the inorganic particles as a filler. A method for producing a coating from an aqueous coating composition and a low-gloss coating is also described.

EFFECT: improving the coating properties.

9 cl, 11 tbl

В настоящем изобретении предлагается водная композиция для нанесения покрытия, способ получения из нее покрытия, а также антибликовое полимерное покрытие. Прежде всего, в настоящем изобретении предлагается водная композиция для нанесения покрытия, которая включает: первые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: композитные сополимерные частицы, получаемые в ходе многостадийного процесса (далее многослойные частицы), с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $n$ ), со средним диаметром 0,60-0,99 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 0,60-0,99 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси, вторые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: композитные сополимерные частицы, получаемые в ходе многостадийного процесса (далее многослойные частицы), с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $n$ ), со средним диаметром 2-20 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 2-20 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, их смеси, а также третьи твердые полимерные частицы с расчетной  $T_g$  от -60°C до 120°C и средним диаметром частиц от 50 нм до 500 нм, при этом массовое соотношение (в расчете на сухое вещество) первых твердых полимерных частиц и вторых твердых полимерных частиц составляет от 0,25:1 до 2:1, а массовое отношение (в расчете на сухое вещество) суммы первых твердых полимерных частиц и вторых твердых полимерных частиц к третьим твердым полимерным частицам составляет от 0,15:1 до 10:1, при этом для вторых твердых полимерных частиц значение  $K_{10}$  составляет менее  $1,9E+10 \text{ Н/м}^2$ , а разница между коэффициентом преломления внешней поверхности вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10E-4$  до  $10E-2$ , и водная композиция для нанесения покрытия содержит менее 10 об.% неорганических частиц в качестве наполнителя.

В настоящем изобретении предлагается водная полимерная композиция для нанесения покрытия, которая пригодна для формирования антибликовых покрытий, прежде всего тонких покрытий, нанесенных на подложку. Антибликовые покрытия характеризуются низким уровнем блеска поверхности при нанесении на подложку, и обычно наносятся на материалы на основе пластмасс, стекла, дерева и цемента. Обычно для получения антибликовой поверхности используют покрытия, содержащие неорганические частицы, например, такие, как частицы диоксида кремния или силикатные частицы, известные в данной области техники и используемые в качестве наполнителей, агенты, способствующие получению матовой поверхности, а также матирующие агенты. В некоторых случаях применения антибликовых покрытий необходимо, чтобы покрытие также обеспечивало высокую степень прозрачности, чтобы после высыхания покрытия наблюдатель четко видел цвет нижележащей подложки. Большая востребованность покрытий, обладающих комбинацией антибликовых свойств и оптической прозрачности, отмечается прежде всего в области маркетинга и рекламы. Например, упаковка товара, выставленная на полке или размещенная в холодильнике магазина, под освещением магазина может выглядеть блестящей, сильно отражая свет, что создает для покупателя трудности в получении специфической информации о данном товаре, например, данные о производителе или типе продукта, находящегося в данной упаковке. Применение неорганических наполнителей в антибликовом покрытии служит для снижения блеска упаковки, что облегчает покупателю возможность получить специфическую информацию о продукте. Однако применение неорганических наполнителей сопряжено

с двумя проблемами: во-первых, коэффициент преломления неорганического наполнителя может существенно отличаться от связывающего полимера или дисперсия неорганического материала обладает непригодными свойствами, в обоих случаях формируется мутное покрытие, что также затрудняет получение специфической информации о продукте, т.е. информации, размещенной на упаковке, в силу нечеткости ее изображения. Во-вторых, неорганические наполнители обычно представляют собой твердые материалы, и при их применении формируется шероховатое на ощупь или прикосновение покрытие. Применение неорганических наполнителей при получении антибликовых покрытий не позволяет получить покрытия с оптимальными эстетическими свойствами.

В качестве альтернативы применения неорганических наполнителей при получении антибликовых покрытий используют полимерные частицы. Наиболее пригодными для получения антибликовых покрытий являются полимерные частицы с диаметром 1-20 мкм. Преимущества органических полимеров основаны на их способности матировать поверхность, на потенциальной возможности получения полимеров с близким коэффициентом преломления к коэффициенту преломления связывающего полимера, потенциальной возможности получения мягких материалов, а также деформируемых материалов, которые возвращаются к исходным размерам после механического воздействия.

В патенте US 7829626 описаны матовые покрытия для кожи, которые включают связующий компонент и определенные сополимерные матирующие частицы со средним диаметром 1-20 мкм.

Проблемой, решенной в настоящем изобретении, являлось получение покрытия с антибликовыми свойствами в определенном диапазоне толщин покрытия, прежде всего при использовании специфической смеси двух различающихся по размеру типов полимерных частиц и третьих полимерных частиц, которые служат в качестве связующего агента для основы покрытия.

Основные цели при разработке антибликового покрытия заключались в возможности формирования пленки и смачивании подложки, прежде всего полиолефиновых подложек, особенно при небольших расходах композиции для нанесения покрытия, например, от 1,4 до 1,6 фунт/стандартная стопка подложки (2,19-2,5 мкм).

Обычно требуемая интенсивность блеска при угле отражения 60° для антибликового матового покрытия находится в диапазоне от 5 до 25.

Первый объект настоящего изобретения включает водную композицию для нанесения покрытия, которая включает: первые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: многослойные композитные сополимерные частицы с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $n_{\text{grin}}$ ), со средним диаметром 0,60-0,99 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 0,60-0,99 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси, вторые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: многослойные композитные сополимерные частицы с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $n_{\text{grin}}$ ), со средним диаметром 2-20 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 2-20 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, и их смеси, а также третьи твердые полимерные частицы с расчетной  $T_g$  от -60°C до 120°C и средним диаметром частиц от 50 нм до 500 нм, при этом массовое соотношение (в расчете на сухое вещество) указанных первых твердых

полимерных частиц и указанных вторых твердых полимерных частиц составляет от 0,25:1 до 2:1, а массовое отношение (в расчете на сухое вещество) суммы указанных первых твердых полимерных частиц и указанных вторых твердых полимерных частиц к указанным третьим твердым полимерным частицам составляет от 0,15:1 до 10:1, при этом для указанных вторых твердых полимерных частиц значение  $K_{10}$  составляет менее  $1,9E+10$  Н/м<sup>2</sup>, а разница между коэффициентом преломления внешней поверхности указанных вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления указанных третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10E-4$  до  $10E-2$ , и указанная водная композиция для нанесения покрытия содержит менее 10 об. % неорганических частиц в качестве наполнителя.

Второй объект настоящего изобретения включает способ получения покрытия, который включает: (а) получение указанной водной композиции для нанесения покрытия, предлагаемой в первом объекте настоящего изобретения, (б) нанесение указанной водной композиции для нанесения покрытия на подложку и (в) высушивание или высушивание указанной водной композиции для нанесения покрытия на воздухе, при этом формирующееся покрытие представляет собой сухую пленку, толщина которой превышает средний диаметр указанных частиц в 0,8-3 раза.

Третий объект настоящего изобретения включает покрытие, сформированное способом, предлагаемым во втором объекте настоящего изобретения, где интенсивность зеркального блеска указанного покрытия при угле отражения 60° составляет от 5 до 25.

Водная композиция для нанесения покрытия по настоящему изобретению включает первые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: многослойные композитные сополимерные частицы с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $g_{\text{rin}}$ ) со средним диаметром 0,60-0,99 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 0,60-0,99 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси. Термин "водная", использованный в данном контексте, обозначает, что непрерывной фазой композиции преимущественно является вода, причем предпочтительно содержание воды составляет более 70 мас. %, и необязательно другими компонентами непрерывной фазы являются водорастворимые растворители, олигомеры, полимеры и т.п.

Водная композиция для нанесения покрытия по настоящему изобретению включает первые твердые полимерные частицы, вторые твердые полимерные частицы и третьи твердые полимерные частицы. Термин "твердые полимерные частицы", использованный в данном контексте, обозначает полимерные частицы, которые после высушивания не содержат одну или более полостей.

Первые твердые полимерные частицы характеризуются средним диаметром 0,60-0,99 мкм, предпочтительно 0,80-0,90 мкм. Предпочтительно первыми твердыми полимерными частицами являются многослойные полимерные частицы, например, со структурой ядро-оболочка или другой многослойной структурой, такой как многолепестковая структура. Многослойные первые твердые полимерные частицы включают фазу полимерного ядра и одну или более фаз полимерной оболочки, и могут представлять собой композицию с изменяющимся коэффициентом преломления ( $g_{\text{rin}}$ ). Ядро можно получать из различных виниловых мономеров, и оно может представлять собой каучукоподобный или стеклообразный полимер. Ядро можно получать в ходе полимеризации или сополимеризации таких мономеров, как диолефины, например, таких как бутадиен или изопрен, виниловых ароматических мономеров, например,

таких как стирол или хлорстирол, сложных виниловых эфиров, например, таких как  
 винилацетат или винилбензоат, акрилонитрил, метакрилонитрил, метакрилатных  
 сложных эфиров, например, таких как метилметакрилат, бутилметакрилат,  
 фенилметакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, и бензилакрилат,  
 5 винилхлорида, а также других мономеров, полимеризация которых происходит в  
 присутствии инициатора свободно-радикальной полимеризации. Предпочтительно  
 первыми твердыми полимерными частицами (название которых определено основными  
 компонентами) являются акриловые многослойные сополимерные частицы, виниловые  
 многослойные сополимерные частицы, многослойные олефиновые полимерные частицы,  
 10 многослойные полисилоксановые частицы, многослойные синтетические  
 каучукоподобные сополимерные частицы, многослойные уретановые сополимерные  
 частицы, диспергируемые в воде привитые сополимерные частицы, их смеси, их  
 комбинации и смеси с однослойным сшитым сополимером. Наиболее  
 предпочтительными являются акриловые многослойные сополимерные частицы из-за  
 15 их термо-, влаго- и УФ-стабильности и приемлемой стоимости.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения первыми твердыми  
 полимерными частицами являются многослойные полимерные частицы, содержащие  
 каучукоподобные ядра, т.е. полимерные ядра характеризуются расчетной  $T_g$  20°C или  
 менее, или в другом варианте 10°C или менее. Каучукоподобные ядра могут включать  
 20 синтетические или природные каучуки или предпочтительно акриловые каучуки.  
 Акриловые каучукоподобные ядра включают алкилакрилатные сополимеры, где  
 алкильная группа содержит от 2 до 8 атомов углерода, которые получают в ходе  
 сополимеризации в присутствии одного или более сшивающих агентов в количестве от  
 0 до 15 мас. %, предпочтительно от 0 до 10 мас. % (в расчете на общую массу мономеров,  
 25 используемых для получения ядра), одного или более линкеров для привитой  
 полимеризации, в количестве от 0 до 15 мас. %, предпочтительно от 0 до 10 мас. % (в  
 расчете на общую массу мономеров, используемых для получения ядра), а также одного  
 или более сополимеризуемых этиленоненасыщенных мономеров в количестве от 0 до  
 50 мас. % (в расчете на общую массу мономеров, используемых для получения ядра).  
 30 Акриловый каучук окружен одной или более полимерными оболочками, при этом  
 полимер внешней оболочки термодинамически совместим со вторыми твердыми  
 полимерными частицами. Содержание полимеров, формирующих оболочку (оболочки)  
 многослойных частиц, может составлять от 0 до 40 мас. %.

При описании каучукоподобных полимеров предпочтительный алкилакрилат  
 35 обозначает трет-бутилакрилат или н-бутилакрилат. В качестве сополимеризуемого  
 этиленоненасыщенного мономера или мономеров можно использовать  
 моноэтиленоненасыщенные мономеры, такие как алкилметакрилаты, а также  
 моноэтиленоненасыщенные арены, например стирол. Термин "этиленоненасыщенные  
 арены", использованный в данном контексте, включает такие  
 40 моноэтиленоненасыщенные ароматические мономеры, как стирол, алкилстиролы,  
 такие как метилстирол и этилстирол, другие замещенные винилбензолы, в которых  
 заместители не препятствуют реакции полимеризации, а также аналогичные виниловые  
 полициклические ароматические мономеры. Показатель преломления полимерного  
 ядра и второй полимерной частицы необязательно могут точно совпадать, что  
 45 обеспечивает получение практически прозрачной композиции.

В качестве сшивающих мономеров, пригодных для применения при получении  
 полимерного ядра, обычно используют ди- или полиэтиленоненасыщенные мономеры,  
 вступающие в реакцию сополимеризации с другими мономерами, используемыми для

получения ядра, в которых этиленоненасыщенные группы характеризуются приблизительно одинаковой реакционной способностью, например, такие как дивинилбензол (ДВБ), ди- и триметакрилаты гликоля, например, такие как диметакрилат 1,4-бутиленгликоля, диметакрилат 1,2-этиленгликоля и 1,6-гександиолдиакрилат, триолтриметакрилаты, диаллилфталат и т.п. Предпочтительными сшивающими мономерами являются диакрилаты бутиленгликоля.

В качестве мономеров для привитой полимеризации, пригодных для применения при получении полимерного ядра, обычно используют ди- или полиэтиленоненасыщенные мономеры, вступающие в реакцию сополимеризации с другими мономерами, используемыми для получения ядра, в которых одна из ненасыщенных групп характеризуется достаточно низкой реакционной способностью, что обеспечивает сохранение в полимерном ядре значительного остаточного содержания ненасыщенных групп, например, таких как аллилметакрилат (ALMA), аллилакрилат, диаллилмалеат, аллилакрилоксипропионат и т.п. Предпочтительным мономером для привитой полимеризации является ALMA.

Ядро многослойной полимерной частицы окружено одной или более полимерных оболочек. Содержание полимеров в оболочке может составлять от приблизительно 0,1% до приблизительно 40%, предпочтительно от приблизительно 5% до приблизительно 40%, и более предпочтительно от приблизительно 15% до приблизительно 35%, в расчете на общую массу частицы.

Внешняя полимерная оболочка многослойных первых твердых полимерных частиц предпочтительно термодинамически совместима с полимером, расположенным на поверхности вторых твердых полимерных частиц. Например, полиметилметакрилатная оболочка термодинамически совместима со вторым полимером, таким как полиметилметакрилат или поливинилхлорид. Другие подобные совместимые полимерные комбинации для первых и вторых твердых полимерных частиц известны в данной области техники, а другие варианты можно легко выбрать в ходе стандартных экспериментов, например, при получении смесей исследуемых первых и вторых твердых полимерных частиц и исследовании указанных смесей для подтверждения совместимости по отсутствию помутнения, существованию одной температуры стеклования и т.п.

Первые твердые полимерные частицы можно получать любым способом, который позволяет формировать частицы со средним диаметром 0,60-0,99 мкм. Первые твердые полимерные частицы можно получить способами, известными в данной области техники, например, такими как эмульсионная полимеризация, затравочная полимеризация и суспензионная полимеризация. Указанные полимеры описаны, например, в патентах US 4403003, US 7768602 и US 7829626, а также в примерах, описанных в данном контексте. Полимеры можно получать в ходе многостадийного процесса, такого как процесс, позволяющий получать продукт со структурой ядро-оболочка, в результате которого формируются многофазные частицы или частицы, в которых фазы взаимно перемешаны (с формированием градиента состава частицы по ее объему), или градиентного процесса, в ходе которого состав изменяется в течение одной или более стадий.

Предпочтительно первые твердые полимерные частицы формируют в ходе эмульсионной полимеризации. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первые твердые полимерные частицы получают в ходе эмульсионной полимеризации в водной среде по крайней мере одного мономерного компонента или ядра или однослойного сополимера с образованием эмульсии сополимерных или олигомерных затравочных частиц, с последующим набуханием затравочных частиц за

счет взаимодействия с одним или более мономерными компонентами ядра, например, за счет абсорбции и полимеризации одного или более мономеров в эмульсии затравочных частиц с образованием частиц с требуемым средним диаметром, которые предпочтительно характеризуются узким распределением по размеру. Стадии набухания частиц и полимеризации можно повторять до тех пор, пока размер частиц не достигнет требуемого размера ядра или однослойных сополимерных частиц. В случае использования предварительно изготовленных затравочных частиц, частицы различных размеров и состава, пригодные для применения в качестве первых твердых полимерных частиц, можно получить, используя набухающие сополимерные или олигомерные затравочные частицы требуемого размера. Затравочные частицы можно получать стандартным способом эмульсионной сополимеризации. Пригодные предшественники затравочных полимерных частиц могут включать, например, олигомерные эмульсии полимерных частиц с диаметром в диапазоне 30-500 нм. Одну или более или все стадии набухания и полимеризации можно проводить в условиях, которые не ограничивают молекулярную массу получаемого сополимера, например, в отсутствии агента передачи цепи. Однако частицы предварительно полученной эмульсии сополимерных затравочных частиц не набухают так же быстро, как частицы большего размера с более низкой молекулярной массой, образующиеся в условиях, ограничивающих молекулярную массу получаемого сополимера. Следует отметить, что по крайней мере последнюю стадию сополимеризации обычно проводят в условиях, которые не ограничивают молекулярную массу получаемого полимера.

Более предпочтительно, сополимеры для получения ядра можно получать эмульсионной полимеризацией мономеров в условиях, которые ограничивают молекулярную массу образующихся сополимерных продуктов, например, при включении в полимеризационную смесь агентов передачи цепи, например, таких как меркаптаны, для получения быстро набухаемых эмульсий олигомера или сополимера.

Соответственно, одну или более или все стадии набухания и полимеризации можно проводить в условиях, которые ограничивают молекулярную массу полимера, и указанные стадии можно чередовать с последующими или предшествующими стадиями набухания и полимеризации, которые осуществляют в условиях, не ограничивающих молекулярную массу образующегося сополимера. Более предпочтительно, сополимеры для получения ядра или однослойных сополимерных частиц можно получать эмульсионной полимеризацией мономеров в условиях, которые ограничивают молекулярную массу образующихся сополимерных продуктов, например, при включении в полимеризационную смесь агентов передачи цепи, например, таких как меркаптаны, для получения быстро набухаемых эмульсий олигомера или сополимера.

Соответственно, одну или более или все стадии набухания и полимеризации можно проводить в условиях, которые ограничивают молекулярную массу полимера, и указанные стадии можно чередовать с последующими или предшествующими стадиями набухания и полимеризации, которые осуществляют в условиях, не ограничивающих молекулярную массу образующегося сополимера.

В другом варианте сухие полимерные частицы можно перерабатывать до требуемого размера, а затем диспергировать их в воде, если они способны диспергироваться в воде, т.е. включают гидрофильные группы, такие как гидроксильные, карбоксильные или аминогруппы, или в другом варианте можно получать эмульсию типа масло-в-воде. Например, сухие частицы,  $T_g$  которых приблизительно соответствует комнатной температуре или 25°C, можно измельчать, например, на струйной мельнице и при необходимости пропускать через классификатор частиц для получения частиц с



требуемым средним диаметром и при необходимости с узким распределением по размеру. Для получения частиц с требуемым средним размером сухие каучукоподобные или термопластичные частицы можно подвергать криогенному измельчению и пропускать через классификатор частиц.

5 Другие альтернативные способы получения эмульсии сополимеров или сополимерных ядер описаны в литературе, например в японской публикации Kokai №62-84156, в которой описан способ получения тонкодисперсных гранул, включающий полимеризацию смесей монофункциональных и полифункциональных мономеров с последующим повышением концентрации полифункциональных мономеров в  
10 присутствии маслорастворимых инициаторов на предварительно полученных затравочных частицах.

Сшивку любого сополимера и любую привитую полимеризацию ядерного сополимера на полимерной оболочке осуществляют при введении в полимеризуемые смеси мономеров одного или более сополимеризуемых сшивающих мономеров и/или  
15 мономеров для привитой полимеризации. В другом варианте ядерный полимер можно сшить, и ядерный полимер можно привить на полимере оболочки другим способом, известным в данной области техники, например, в ходе реакций пост-вулканизации, например, при формировании сополимера из мономера, содержащего в боковой цепи пероксидную группу, которую затем активируют при нагревании до температуры,  
20 которая превышает температуру, при которой проводили реакцию полимеризации. Активированные пероксидные группы способствуют привитой полимеризации и сшивке полимерных компонентов ядра и оболочки. В другом примере сшивку или привитую полимеризацию можно осуществлять после активации инициатора в ходе пост-вулканизации при добавлении в полимеризационную смесь второго инициатора  
25 свободнорадикальной полимеризации, который стабилен при начальной температуре полимеризации и активируется под действием света или более высокой температуры.

Предпочтительно градиентные многослойные первые твердые полимерные частицы характеризуются устойчивостью к деформациям и низкой термопластичностью, что позволяет сохранять их размеры в условиях высокой температуры или высокого  
30 давления. Уменьшение размера может привести к получению покрытия с интенсивностью зеркального блеска выше требуемого уровня. Для обеспечения повышенной размерной стабильности параметров частиц предпочтительно, чтобы многослойные частицы включали 0,1-20 мас. % сополимеризуемого поливалентного сшивающего мономера, предпочтительно 2-10 мас. %, более предпочтительно 4-10 мас.  
35 % (в расчете на массу многослойных частиц). Частицы с недостаточной размерной стабильностью характеризуются тенденцией к деформации или сплющиванию под действием тепла и давления, в результате чего блеск поверхности покрытия будет усиливаться при всех углах отражения.

В качестве многослойных первых или вторых твердых полимерных частиц можно  
40 использовать многолепестковые полимерные частицы. В случае вторых твердых полимерных частиц внешний полимер или лепестки должны обладать способностью формировать пленки. Многолепестковые частицы формируются из различных и относительно несовместимых сополимерных композиций для получения ядра и лепестков, которые различаются до такой степени, что параметр взаимодействия  $X_{C-L}$   
45 составляет приблизительно более 0,05. Параметр взаимодействия полимеров для получения лепестков и ядра можно рассчитать по методике, описанной в статье Krause и др., J. Chem. Physics, 43, 2144 (1965). Соответствующие значения параметров растворимости Хильдебранда, необходимые для расчетов, можно найти в справочнике

Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Publishers, New York (1976).

Многолепестковые частицы можно формировать следующим образом: на начальном этапе добавляют окислительно-восстановительную пару или восстановитель в отдельности, после чего начинают постепенно вводить соответствующий мономер для формирования лепестков и одновременно с подачей мономера также начинают постепенно вводить окислительно-восстановительную пару, так как полимеризация происходит с такой же или более высокой скоростью, чем закончится введение указанных компонентов, при этом обеспечивают повышенный уровень одного или более ПАВ при добавлении мономера, формирующего лепестки, до уровня немного ниже, чем уровень, при котором инициируется образование новых частиц. Средний диаметр многолепестковых частиц в данном контексте означает диаметр сферы эквивалентного объема.

Предпочтительно первые твердые полимерные частицы в водной композиции для нанесения покрытия стабилизируют таким образом, чтобы свести к минимуму расслоение или седиментацию. Это достигается за счет применения загустителей или материалов, повышающих вязкость, например, таких как щелочерастворимые эмульсионные полимеры, щелочерастворимые полимеры, модифицированные гидрофобными агентами, гидрофобизированные уретановые смолы, а также композиции на основе глины, вводимые в состав водной композиции для нанесения покрытия.

Водная композиция для нанесения покрытия включает вторые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: многослойные композитные сополимерные частицы с плавно изменяющимся коэффициентом преломления ( $n_{\text{grin}}$ ) со средним диаметром 2-20 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 2-20 мкм и каучукоподобным ядром, расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси, при этом для вторых твердых полимерных частиц значение  $K_{10}$  составляет менее  $1,9E+10 \text{ Н/м}^2$ , а разница между коэффициентом преломления внешней поверхности вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10E-4$  до  $10E-2$ . Параметры композиций и способы получения вторых твердых полимерных частиц независимо выбирают из параметров и способов, описанных выше в данном контексте, за исключением параметров и способов, использованных для оценки диапазона среднего диаметра частиц. Вторые твердые полимерные частицы, как и первые частицы, являются непористыми частицами, т.е. не содержат пустот.

В случае вторых твердых полимерных частиц требуется, чтобы значение  $K_{10}$  (значение  $K$  при 10% сжатии) составляло менее  $1,9E+10 \text{ Н/м}^2$ , предпочтительно значение  $K_{10}$  менее  $1,9E+10 \text{ Н/м}^2$ , а отношение  $K_0/K_{10}$  ( $K_0$  обозначает  $K$  при полном сжатии) более 1,5, более предпочтительно значение  $K_{10}$  менее  $1,9E+10 \text{ Н/м}^2$ , а отношение  $K_0/K_{10}$  более 3,0 (значения  $K$  приводятся в статье Dong Ok Kim, Jeong Hee Jin, "Investigation for Surface Morphology and Mechanical Property Variations of Single Polymer Particles", Journal of Applied Polymer Science, т. 104(4) (2007), в указанной статье все представленные значения  $K$  определены при степени сжатия 0,79 грамм-сила/с). В одном варианте осуществления настоящего изобретения значение отношения  $K_0/K_{10}$  независимо составляет менее 2,5.

В некоторых вариантах применения антибликового покрытия требуется получать более тонкое покрытие (или покрытие при малом расходе композиции для его нанесения) по отношению к диаметру вторых твердых полимерных частиц. Такие требования имеют большое значение в связи с временем высушивания покрытия и расходом

композиции для нанесения покрытия на подложку. Прежде всего это важно для водных покрытий, формируемых, например, на упаковках, на внешней поверхности изделий из кожи, на поверхности декоративных изделий, а также при формировании защитных покрытий. Без учета какой-либо теории можно утверждать, что для получения антибликового покрытия при малом расходе композиции для нанесения покрытия, с использованием множества способов нанесения покрытия, необходимо, чтобы размеры частиц твердых материалов, используемых в покрытии, были меньше, чем отверстия или технологический зазор устройства, используемого для нанесения покрытия на подложку. Например, если для нанесения покрытия используют оборудование протягивающего типа (т.е. оборудование с фильерной вытяжкой или с использованием проволочных валиков), то вполне вероятно, что жесткие частицы, размер которых больше технологических зазоров оборудования, будут срываться с подложки, и таким образом будет формироваться покрытие с неудовлетворительными антибликовыми свойствами. Применение вторых твердых полимерных частиц с требуемым значением K10 гарантирует, что указанные частицы будут в достаточной степени деформироваться, чтобы оставаться в составе покрытия.

Кроме того, разница между коэффициентом преломления внешней поверхности вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10E-4$  до  $10E-2$ . Коэффициент преломления внешней поверхности вторых твердых полимерных частиц, описанных в данном контексте, определяли при  $21-23^{\circ}C$ , используя интерференционный микроскоп Zeiss Jenaval. Коэффициент преломления третьих твердых полимерных частиц, описанных в данном контексте, определяли при  $21-23^{\circ}C$ , используя рефрактометр Аббе (использовали D-линию спектра натрия).

Водная композиция для нанесения покрытия по настоящему изобретению включает третьи твердые полимерные частицы, которые характеризуются расчетной  $T_g$  от  $-60^{\circ}C$  до  $120^{\circ}C$  и средним диаметром частиц от 50 нм до 500 нм.

Полимер третьих твердых полимерных частиц, для описания которого в данном контексте используют также термин "третий полимер", обычно включает по крайней мере один неионогенный сополимеризуемый этиленоненасыщенный мономер, например, такой как сложный эфир метакриловой кислоты, включая метилметакрилат, этилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, децилметакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, уреидо-функционализированные метакрилаты и ацетоацетаты, ацетамиды или цианоацетаты метакриловой кислоты, стирол или замещенные стиролы, этилен, винилтолуол, бутадиен, моноэтиленоненасыщенный ацетофенон или бензофеноновые производные, например, представленные в патенте US 5162415, винилацетат или другие сложные виниловые эфиры, виниловые мономеры, такие как винилхлорид, винилиденхлорид, винилиденфторид и N-винилпирролидон, метакрилонитрил, N-алкилолметакриламид. Термин "мет", используемый в данном контексте, в сочетании с последующим термином, например, метакрилат или метакриламид используется для обозначения и акрилатов или акриламидов и метакрилатов и метакриламидов, соответственно. В качестве третьего полимера можно использовать также уретановый полимер. Третий полимер является практически несшитым, то есть третий полимер включает менее 1 мас. %, предпочтительно менее 0,2 мас. % (в расчете на массу полимера) и более предпочтительно 0% сополимеризуемого полиэтиленоненасыщенного мономера. Полиэтиленоненасыщенные мономеры включают, например, аллилметакрилат, диаллилфталат, диметакрилат 1,4-бутиленгликоля, диметакрилат 1,2-этиленгликоля,

1,6-гександиолдиметакрилат и дивинилбензол.

Третий полимер обычно характеризуется кислотным числом от 5 до 100, которое рассчитывается по количеству миллиэквивалентов кислоты на грамм первого полимера, умноженному на молекулярную массу гидроксида калия. Кислотные мономеры включают мономеры на основе карбоновых кислот, например, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, итаконовая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, монометилитаконат, монометилфумарат, монобутилфумарат и малеиновый ангидрид, а также серу- и фосфорсодержащие кислотные мономеры. Предпочтительными кислотными мономерами являются мономеры на основе карбоновых кислот. Более предпочтительным мономером является метакриловая кислота.

Расчетная температура стеклования (" $T_g$ ") третьего полимера составляет от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $25^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ . "Расчетные  $T_g$ " полимеров, описанных в данном контексте, рассчитывают по уравнению Фокса (см. статью T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc, т. 1, №3, 123 (1956)), т.е. для расчета  $T_g$  сополимера, полученного из мономеров M1 и M2, используют следующее уравнение:

$$1/T_g(\text{расч.})=w(M1)/T_g(M1)+w(M2)/T_g(M2),$$

где

$T_g(\text{расч.})$  обозначает расчетную температуру стеклования сополимера,

$w(M1)$  обозначает массовую долю мономера M1 в сополимере,

$w(M2)$  обозначает массовую долю мономера M2 в сополимере,

$T_g(M1)$  обозначает температуру стеклования гомополимера M1,

$T_g(M2)$  обозначает температуру стеклования гомополимера M2,

все температуры указаны в К.

Температуры стеклования гомополимеров можно найти, например, в справочнике "Polymer Handbook", под ред. J. Brandrup и E.H. Immergut, изд. Interscience Publishers. При расчете  $T_g$  вклад сополимеризуемых мономеров для привитой полимеризации не учитывается. Для многослойных третьих твердых полимерных частиц расчетную  $T_g$  рассчитывают с учетом всего состава частицы.

Полимеризационные способы, используемые для получения указанных третьих полимерных частиц, обычно включают способы эмульсионной полимеризации, известные в данной области техники, например, описанные в патентах US 4325856, US 4654397 и US 4814373. В качестве ПАВ обычно можно использовать, например, стандартные анионные и/или неионогенные эмульгаторы, например, такие как алкилсульфаты щелочных металлов или аммония, алкилсульфоновые кислоты, жирные кислоты и оксиэтилированные алкилфенолы. Обычно ПАВ используют в количестве от 0,1 мас. % до 6 мас. % в расчете на общую массу мономера. В другом варианте можно использовать термическое или окислительно-восстановительное инициирование процессов. Обычно в качестве стандартных инициаторов свободно-радикальной полимеризации можно использовать, например, такие соединения, как пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, трет-амилгидропероксид, персульфаты аммония и/или щелочных металлов, обычно в количестве от 0,01 мас. % до 3,0 мас. % в расчете на общую массу мономера. Окислительно-восстановительные системы, включающие те же инициаторы, сопряженные с пригодным восстановителем, например, таким как формальдегид-сульфоксилат натрия, гидросульфит натрия, изоскорбиновая кислота, гидроксиламинсульфат и бисульфит натрия, можно использовать в тех же количествах,

необязательно в комбинации с ионами металлов, например, таких как железо и медь, необязательно дополнительно включающих комплексоны металлов.

Предпочтительными являются окислительно-восстановительные процессы. Смесь мономеров, используемых на определенной стадии, можно вводить в чистом виде или в виде водной эмульсии. Смесь мономеров, используемых на определенной стадии, можно добавлять однократно или несколько раз или непрерывно в течение всего времени, отведенного на указанную стадию, используя композицию одного или изменяющего состава, при этом предпочтительным способом добавления мономера при получении первого и/или второго полимера является однократное добавление эмульсии мономера. Дополнительные ингредиенты, например, такие как инициаторы свободно-радикальной полимеризации, окислители, восстановители, агенты передачи цепи, нейтрализующие вещества, ПАВ и диспергирующие агенты, можно добавлять до, во время или после любой из стадий.

Многостадийная эмульсионная полимеризация обычно приводит к формированию по крайней мере двух взаимно несовместимых полимерных композиций, что приводит к формированию по крайней мере двух фаз. Взаимонесовместимость двух полимерных композиций и многофазную структуру полученных полимерных частиц можно определить различными способами, известными в данной области техники. Например, для выявления различных фаз в качестве одного из указанных способов можно использовать сканирующую электронную микроскопию с применением методов проявления. Полимер, полученный в ходе многостадийной эмульсионной полимеризации, можно назвать полимером ядро/оболочка. Полимерные частицы, содержащие две или более фаз с различной геометрией, включают, например, частицы со структурой ядро/оболочка или ядро/оплетка, частицы со структурой ядро/оболочка, где фаза оболочки не полностью покрывает ядро, и частицы со структурой ядро/оболочка с множеством ядер.

Средний диаметр третьих твердых полимерных частиц составляет от 50 нм до 500 нм. Для получения указанных частиц можно, например, использовать способы получения частиц, характеризующихся полимодальным распределением по размеру, например, описанных в патентах US 4384056 и US 4539361.

В водной композиции для нанесения покрытия по настоящему изобретению массовое отношение суммы сухих первых твердых полимерных частиц и вторых твердых полимерных частиц к третьим твердым полимерным частицам составляет от 0,15:1 до 10:1, предпочтительно от 0,5:1 до 5:1, массовое соотношение сухих первых твердых полимерных частиц и вторых твердых полимерных частиц составляет от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, при этом водная композиция для нанесения покрытия включает менее 10 об. %, предпочтительно менее 5 об. %, более предпочтительно менее 2 об. %, еще более предпочтительно 0% неорганических частиц в качестве наполнителя. "Частицы неорганического наполнителя", указанные в данном контексте, характеризуются показателем преломления менее 1,8, обычно  $\geq 1,3$ . Частицы неорганического наполнителя включают карбонат кальция, сульфат кальция, сульфат бария, слюду, глину, кальцинированную глину, полевои шпат, нефелин, сиенит, волластонит, диатомовую землю, алюмосиликаты, полимерные частицы, которые не образуют пленок, оксид алюминия, диоксид кремния и тальк.

Водную композицию для нанесения покрытия получают способами, известными в области получения покрытий. Первые, вторые и третьи твердые полимерные частицы добавляют в условиях перемешивания с низким сдвигом при необходимости вместе с другими вспомогательными компонентами. Водная композиция для нанесения покрытия

кроме первых, вторых и третьих твердых полимерных частиц может дополнительно содержать растворы или эмульсии пленкообразующих или не-пленкообразующих полимеров с другими параметрами, отличающимися от первых, вторых или третьих твердых полимерных частиц, в количестве от 0% до 100 мас. % в расчете на суммарную массу первых, вторых и третьих полимерных частиц, пигменты и стандартные вспомогательные компоненты, используемые в покрытиях, например, такие как эмульгаторы, коалесцирующие агенты, антифризы, отвердители, буферные вещества, агенты для нейтрализации, загустители, модификаторы реологических свойств, увлажнители, смачивающие агенты, пластификаторы, пеногасители, поглотители УФ-излучения, флуоресцентные осветлители, свето- или термостабилизаторы, биоциды, хелатирующие агенты, диспергирующие агенты, красители, цветные дисперсии, воски, агенты для придания водоотталкивающих свойств, пигменты, сухие наполнители и антиоксиданты.

В случае водных композиций, включающих множество ингредиентов, прежде всего множество типов частиц, обычно целесообразно выбирать материалы, которые вводят в водную композицию для нанесения покрытия, и которые оказывают благоприятное действие, уменьшая возможность снижения коллоидной стабильности индивидуальных компонентов, изменения растворимости компонентов или осаждения любых компонентов в составе водного покрытия или в течение любого процесса высушивания.

В одном объекте непригодные смеси могут вызывать формирование геля или крупнозернистой массы, которые препятствуют достижению требуемого уровня блеска покрытия. В другом объекте непригодные смеси могут расслаиваться или желироваться еще до момента нанесения водной композиции для нанесения покрытия на подложку, что может привести к формированию сухого покрытия с дефектами, которые приводят к ухудшению физических свойств покрытия. Специалистам в данной области техники хорошо известно, что неправильный выбор компонентов смеси для нанесения покрытия, например, таких как диспергирующие агенты, загустители, биоциды и растворители, может привести к возникновению проблем. Другим важным аспектом является коллоидная совместимость первых, вторых и третьих твердых полимерных частиц.

Обычно первые, вторые и третьи твердые полимерные частицы получают в виде водных дисперсий коллоидно стабилизированных частиц. Важно исключить коллоидную несовместимость полимерных частиц в составе водной композиции для нанесения покрытия. Таковую совместимость можно обеспечить за счет комбинирования частиц с одним и тем же зарядом (т.е. все частицы заряжены или отрицательно или положительно), но можно также обеспечить, комбинируя частицы одного заряда с другими практически незаряженными частицами или частицами со слабым зарядом противоположного знака. Коллоидная несовместимость наблюдается при смешивании частиц с существенно различающимися зарядами, которая может привести к частичной агрегации (к образованию крупнозернистых частиц) или полному желированию композиции для нанесения. Применение коллоидно совместимой смеси приводит к получению нежелируемой композиции для нанесения покрытия или покрытия, которое не содержит крупнозернистых частиц.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения в композиции можно добавлять светочувствительное соединение, например, такое как бензофенон или замещенный ацетофенон, или производное бензофенона, как описано в патенте US 5162415. В некоторых вариантах водная композиция для нанесения покрытия по настоящему изобретению содержит ЛОС (летучее органическое соединение) в количестве менее 150 г/л указанной композиции, в другом варианте менее 100 г/л, в еще одном

варианте от 0 г/л до 50 г/л.

Содержание твердых компонентов в водной композиции для нанесения покрытия может составлять от 10 об. % до 70 об. %. Вязкость водной композиции для нанесения покрытия, по данным измерения на вискозиметре Брукфилда, может составлять от 50 сП (сантипуаз) до 50000 сП, при этом следует отметить, что вязкости, пригодные для различных способов нанесения покрытия, изменяются в широком диапазоне.

Способ формирования покрытия по настоящему изобретению заключается в том, что водную композицию для нанесения покрытия наносят на подложку и высушивают или высушивают на воздухе. Водную композицию для нанесения покрытия обычно наносят на подложку, например, такую как дерево, металл, полимерные композиции, такие как сложный полиэфир, полиолефин, поливинилхлорид и т.п., кожа, бумага, картон, тканый и нетканый текстиль, цементные подложки, например, такие как бетон, штукатурка, гипсокартон и цементный раствор, с ранее нанесенным оттиском или окрашенные или загрунтованные поверхности, а также подвергавшиеся атмосферному воздействию поверхности. Водную композицию для нанесения покрытия можно наносить на подложку стандартными способами нанесения покрытий, например, способом с использованием малярной кисти, малярного валика, рифленого валика, способами с использованием установки для нанесения покрытия поливом или распылением, например, с использованием установки с воздушным распылением, с пневматическим распылением, с безвоздушным распылением, установки низкого давления с большим потреблением воздуха и установки с комбинированием безвоздушного и пневматического распыления.

Высушивание водной композиции для нанесения покрытия можно проводить в условиях окружающей среды, например, при температуре от 5°C до 35°C или покрытие можно высушивать при повышенной температуре, например, при температуре от 35°C до 150°C. Важным аспектом является необходимость получения сухой тонкой пленки, толщина которой больше среднего диаметра частиц в 0,8-3 раза. Формирующееся покрытие при угле обзора 60° должно характеризоваться блеском от 5 до 25, предпочтительно от 9 до 12. Если покрытие по настоящему изобретению содержит пигмент, то его количество предпочтительно находится ниже его критической объемной концентрации.

Без учета какой-либо теории можно утверждать, что покрытие формируется из водной полимерной композиции для нанесения покрытия таким образом, что преимущественно третьи твердые полимерные частицы сливаются, образуя сплошную пленку, а первые и вторые твердые полимерные частицы остаются в виде дискретных частиц. Следовательно, пленкообразование с участием третьей полимерной эмульсии можно улучшить при введении коалесцирующих агентов, при нагревании и т.п., но желательно не до уровня или не до такой степени, при которых могут нарушиться идентичность частиц и размеры первых и вторых твердых полимерных частиц.

Следующие примеры приводятся только для иллюстрации сущности настоящего изобретения.

Сокращения

этилакрилат - EA

н-бутилакрилат - BA

акриловая кислота - AA

метакриловая кислота - MAA

аллилметакрилат - ALMA

вода DI - деионизированная вода

### Определение размера частиц

Для определения диаметра частиц в диапазоне от 40 нм до 500 нм использовали анализатор размера частиц BI-90 PLUS (фирмы Brookhaven Instruments Company, 750 Blue Point Road, Холтсвилл, Нью-Йорк 11742).

5 Для определения диаметра частиц в диапазоне от 0,60 мкм до 0,99 мкм использовали анализатор частиц Coulter Corporation Multisizer HE.

Параметры частиц с диаметром более 1 мкм определяли с использованием фотоседиментометра с дисковой центрифугой ("DCP", фирмы CPS Instruments, Inc.), в котором режимы разделения включают центрифугирование и седиментацию в градиенте сахарозы. Образцы готовили следующим образом: 1-2 капли добавляли в 10 мл лаурилсульфата натрия (0,1%-ный раствор в воде DI). Образец объемом 0,1 мл вводили во вращающийся диск, заполненный 15 мл раствора в градиенте сахарозы. Образцы анализировали, сравнивая их с калибровочным стандартом полистирольных частиц. Измерения проводили в следующих специфических условиях: градиент сахарозы 2-8%,  
15 скорость вращения диска 10000 об/мин, в качестве калибровочного стандарта использовали полистирольные частицы с диаметром 895 нм.

### Оценка интенсивности зеркального блеска

Образцы покрытий получали при 25°C и 50% относительной влажности (ОВ), используя подвешенный над белой таблицей Leneta аппликатор Берда. Перед измерением  
20 интенсивности блеска покрытия высушивали в течение 24 ч при 25°C и 50% ОВ. Оценку интенсивности блеска проводили согласно стандарту ASTM D-523 с использованием блескомера ВУК micro-TRI-gloss  $\mu$ . Интенсивность блеска для каждого образца определяли при угле отражения 60°.

### Оценка непрозрачности

25 Непрозрачность определяли с использованием денситометра Technidyne BLN-3. Непрозрачность является показателем светопроницаемости покрытия и, следовательно, определяет четкость изображения, расположенного под покрытием.

### Образец А

#### Получение третьих твердых полимерных частиц

30 Получение образца А. 80 нм, двухслойный эмульсионный полимер следующего состава: 80 (96,5 EA/3,5 AA)//20 MMA: расчетная  $T_g$  на 1 стадии - 19.04°C, расчетная  $T_g$  на 2 стадии - 105°C.

35

40

45



Таблица А.1 Смеси, использованные для получения образца А

Смесь	Компонент	Массовые части
А	Вода	238,58
	28% Водный раствор лаурилсульфата натрия	28,99
	30% Водный раствор этоксилата вторичного спирта (15.4 HLB)	108,21
	ЕА	783,18
	АА	28,41
В	0,15% Раствор гептагидрата сульфата железа	4,08
С	Вода	25,49
	Персульфат аммония	0,81
D	Вода	25,49
	Гидросульфит натрия	1,43
	Гидроксид аммония	0,41
Е	Вода	20
	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	0,46
F	Вода	20
	Динатриевые соли 2-гидрокси-2-сульфинатоуксусной кислоты и 2-гидроксисульфonatoуксусной кислоты, сульфит натрия	0,47
G	ММА	202,90
H	Вода	9,18
	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	0,92
I	Вода	38,74
	Динатриевые соли 2-гидрокси-2-сульфинатоуксусной кислоты и 2-гидроксисульфonatoуксусной кислоты, сульфит натрия	0,9
J	Вода	35,69
	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	1,53
K	Вода	35,69
	Динатриевые соли 2-гидрокси-2-сульфинатоуксусной кислоты и 2-гидроксисульфonatoуксусной кислоты, сульфит натрия.	1,33

Смесь	Компонент	Массовые части
L	Триэтиламин	17,84
	Вода	50,98

В реактор, оборудованный мешалкой и конденсатором, загружали 1035 г воды DI. Через воду пропускали азот в течение 30 мин. Затем реактор заполняли азотом и загружали смесь А. После того как температура реакционной смеси снижалась ниже 20°C, в реактор быстро и последовательно добавляли смеси В, С и D. После начала полимеризации температура поднималась в течение 10 мин и достигла своего максимума, который составил приблизительно 70°C. Через 10 мин после того как температура достигла максимума, добавляли смесь Е, а затем смесь F. Реакционную смесь в реакторе охлаждали до 60°C и добавляли смесь G, затем добавляли смеси H и I. Через 5 мин в реактор в течение 30 мин отдельно порциями добавляли смеси J и K, а затем реакционную смесь охлаждали. В смесь добавляли нейтрализующий агент для частичной

нейтрализации поликислоты, затем образец полимера фильтровали через фильтр с размером ячеек 100 меш для отделения коагулята.

Образец В

Получение предшественника первых твердых полимерных частиц

- 5 Получение сшитых полимерных частиц с диаметром 0,045 мкм, предназначенных для получения водной дисперсии первых твердых полимерных частиц

**Таблица В.1 Смеси, использованные для получения образца В**

Смесь	Компонент	Массовые части
10 А	Вода DI	180
	Карбонат натрия	0,40
15 В	ВА	99,3
	ALMA	0,70
	1,4-Бутандиолдиакрилат	0,25
	22,5% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	2,22
	Вода DI	40,8
20 С	Персульфат натрия	0,06
	Вода	11,9

- 20 В реактор, оборудованный мешалкой, конденсатором и заполненный азотом, загружали смесь А, и нагревали до 83°C. К содержимому реактора добавляли в виде эмульсии 10% смеси В и 25% смеси С. Смесь перемешивали в течение 60 мин, при этом температуру поддерживали на уровне 83°C, затем в реактор при перемешивании в течение 120 мин добавляли остальные части смеси В и смеси С. Реакционную смесь
- 25 перемешивали при 83°C в течение 90 мин, затем содержимое реактора охлаждали до комнатной температуры. Диаметр полученных частиц и содержание твердых частиц в полученной эмульсии составляли 0,054 мкм и 32,52%, соответственно.

Образец С

- 30 Получение предшественника первых твердых полимерных частиц

Получение частиц с диаметром 0.21 мкм из частиц образца В

35

40

45

Таблица С.1 Смеси, использованные для получения образца С

Смесь	Компонент	Массовые части
А	Карбонат натрия	0,08
	9,76% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,01
	Вода DI	156,00
В	30,10% Эмульсия твердых частиц - образец В	29,80
С	<i>n</i> -Бутилакрилат	81,80
	Стирол	18,20
	9,76% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	4,53
	Вода DI	57,50
Д	1-Гексантиол/ <i>n</i> -DDM	18,80
	9,76% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,58
	Вода DI	15,00
Е	Персульфат натрия	0,11
	Вода DI	47,40
Ф	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид, 70%	0,30
	Вода DI	15,00
Г	Формальдегид-сульфоксилат натрия	0,20
	Вода	6,67

В реактор, описанный в примере 1, загружали смесь А и при перемешивании нагревали до 88°C. Воздух в реакторе заменяли на азот, после того как температура в реакторе стабилизировалась на уровне 88°C, добавляли смесь В. Затем при перемешивании в течение 300 мин добавляли в виде эмульсий смеси С и Д и смесь Е. Реакционную смесь перемешивали при 88°C в течение 90 мин. Содержимое реактора охлаждали до 65°C. Затем добавляли смеси Ф и Г и содержимое реактора перемешивали в течение 1 ч при 65°C, затем содержимое реактора охлаждали до комнатной температуры. Полученная эмульсия содержала частицы со средним диаметром 0,21 мкм.

#### Образец Д

Получение первых твердых полимерных частиц

Увеличение диаметра частиц образца С для получения частиц со средним диаметром 0.84 мкм

Таблица D.1 Смеси, использованные для получения образца D

Смесь	Компонент	Массовые части
Стадия I		
A3	Вода DI	138,50
B3	Образец C, содержание твердых веществ 29,88%	0,105
C3	BA	73,60
	ALMA	6,40
	10% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,28
	Вода DI	33,12
D3	<i>трет</i> -Бутилпероктоат	0,427
	10% водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,003
	Вода DI	2,96
Стадия II		
E3	MMA	19,20
	EA	0,80
F3	Формальдегид-сульфоксилат натрия	0,062
	Вода DI	6,67
	10% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,017
G3	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид, 70%	0,089
	Вода DI	10,05
	10% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,037

В реактор, содержащий образец C, при перемешивании добавляли A3 и нагревали до 90°C. Воздух в реакторе заменяли на азот. После того как температура в реакторе устанавливалась на уровне 90°C, в реактор загружали смесь B3. Смесь C3, используя гомогенизатор, эмульгировали и загружали в реактор. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 60°. Смесь D3, используя гомогенизатор, эмульгировали и загружали в реактор. После перемешивания при 60°C в течение 1 ч температура в реакторе постепенно поднималась до 65-70°C в результате протекания экзотермической полимеризации. После того как температура достигала своего максимума, реакционную смесь при перемешивании охлаждали до 73°C в течение 30 мин. Затем загружали половину смеси F3, и в реактор в течение 2 ч каждую в отдельности добавляли смесь E3, остальную часть смеси F3 и смесь G3. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, при этом температуру поддерживали в диапазоне 73-75°C, затем реактор охлаждали до комнатной температуры, при этом получали первые твердые полимерные частицы с диаметром 0,84 мкм.

#### Образец E

#### Получение вторых твердых полимерных частиц

Получение 2-слойного эмульсионного полимера со средним диаметром частиц 5 мкм следующего состава: 80 (96 BA/4 ALMA)//20 (96 MMA/4 EA), расчетная  $T_g$  для первой стадии (не включая ALMA) - 54,0°C, расчетная  $T_g$  для второй стадии 97,5°C

#### Получение затравочного полимера, использованного для получения полимерных частиц

Если не указано иное, то термины "загружали" или "добавляли" обозначают, что всю смесь добавляли одной порцией. Ниже приводятся использованные смеси.

**Таблица Е.1 Реакционные смеси, использованные для получения  
затравочного полимера образца Е**

Смесь	Компонент	Массовые части
А	Вода DI	208
	Карбонат натрия	0,38
В	ВА	98
	Диакрилат бутиленгликоля	0,25
	ALMA	2,0
	10% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	4,0
	Вода DI	40
С	Персульфат калия	0,063
	Вода DI	35

В реактор, оборудованный мешалкой, конденсатором и заполненный азотом, загружали смесь А и нагревали до 82°C. К содержимому реактора добавляли 15% смеси В и 25% смеси С. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, при этом температуру поддерживали на уровне 82°C. Затем при перемешивании в реактор в течение 90 мин загружали остальные части смеси В и смеси С. Полученную смесь перемешивали при 82°C в течение еще 2 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры, при этом получали эмульсию, средний размер частиц которой составлял 0,2 мкм.

**Таблица Е.2 Смеси, использованные на второй стадии получения образца Е**

Смесь	Компонент	Массовые части
А2	Карбонат натрия	0,08
	50% Метокси-β-циклодекстрин	2,0
	Вода DI	153,3
В2	Затравочный полимер (описан выше)	8,41
С2	ВА	82,0
	ММА	17,8
	ММА	0,20
	9,76% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	4,18
	Вода DI	22,21
D2	н-Додецилмеркаптан	22,00
	9,76% водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	2,04
	Вода DI	21,65
E2	Персульфат натрия	0,20
	Вода DI	10,0
F2	трет-Бутилгидропероксид, 70%	0,30
	Вода DI	15,00
G2	Формальдегид-сульфоксилат натрия	0,20
	Вода DI	6,67

Смесь А2 загружали в реактор и нагревали до 88°C при перемешивании. Воздух в реакторе заменяли на азот. После того как температура в реакторе стабилизировалась на уровне 88°C, в реактор загружали смесь В2. Затем в реактор при перемешивании в течение 240 мин загружали смеси С2 и D2, в также смесь E2 в виде эмульсий. Полученную смесь перемешивали при 88°C в течение еще 90 мин. Содержимое реактора охлаждали

до 65°C. Затем добавляли смеси F2, G2 и перемешивали в течение 1 ч, при этом температуру поддерживали на уровне 65°C, содержимое реактора охлаждали до комнатной температуры. Полученная эмульсия включала по данным измерения в анализаторе частиц BI-90 фирмы Brookhaven Instruments частицы с диаметром 0,75 мкм.

**Таблица Е.3 Реагенты, использованные для получения вторых твердых полимерных частиц**

Смесь	Компонент	Массовые части
<b>Стадия I</b>		
A4	Вода DI	1400,0
B4	Водная эмульсия со второй стадии (описано выше)	9,70
C4	BA	768,0
	ALMA	32,0
	23% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	12,60
	Вода DI	324,4
D4	трет-Бутилпероктоат	3,82
	23% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	0,16
	Вода DI	8,40
<b>Стадия II</b>		
E4	MMA	191,7
	EA	8,30
	23% Водный раствор додецилбензолсульфоната натрия	2,43
	Вода DI	50,2
F4	2% Водный раствор формальдегид-сульфоксилата натрия	40,0
G4	4,4% Водный раствор трет-бутилгидропероксида (70%)	24,90

В реактор загружали компонент A4 и при перемешивании нагревали до 76°C. Воздух в реакторе заменяли на азот. После того как температура в реакторе стабилизировалась на уровне 76°C, в реактор загружали смесь B4. Затем в реактор загружали 20% смеси C4. Реакционную смесь перемешивали при 60-65°C в течение 0,5 ч. Затем в реактор загружали смесь D4. После перемешивания в течение 23 мин при 60-65°C начиналась экзотермическая реакция полимеризации. После того как температура достигала своего максимума, смесь продолжали перемешивать, и в течение 48 мин добавляли остальную часть (80%) смеси C4. Затем загружали 27,5% смеси F4 и в течение 45 мин в реактор добавляли каждую в отдельности смесь E4, остальное количество смеси F4 и смесь G4. Поддерживая температуру на уровне 75-80°C, смесь продолжали перемешивать в течение еще 1 ч, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и к полученной дисперсии полимерных частиц добавляли продукт ACRY SOL™ ASE-60 (1,5% в расчете на общую массу эмульсии) и pH доводили до 7-9, постепенно добавляя триэтиламин.

**Таблица А Измеренные значения К**

Материал	K(10) [10%-е сжатие] (Н/м <sup>2</sup> )	K(0) [полное сжатие] (Н/м <sup>2</sup> )	Отношение K0/K10
Образец D (первые полимерные частицы)	3,50E+11	6,79E+11	1,94
Образец E (вторые полимерные частицы)	1,20E+10	4,12E+10	3,43

Все образцы анализировали при степени сжатия 0,79 грамм-сила/с.

Пример 1 и примеры сравнения А-В

Получение водных композиций для нанесения покрытия и оценка времени высыхания покрытий

В примере 1 и в примерах сравнения А-В массовое отношение сухих первых частиц ко вторым частицам или первых и вторых твердых полимерных частиц к третьим твердым полимерным частицам составляло 55:45. Количества используемых материалов представлены ниже в таблице 1.1.

**Таблица 1.1. Ингредиенты, используемые в водных композициях для нанесения покрытия**

Материал	Содержание твердого вещества (%)	Пр. сравн. А	Пр. сравн. В	Пр. 1
Образец E (вторые твердые полимерные частицы со средним диаметром 5 мкм)	31,2	23,07	0,00	11,54
Образец D (средний диаметр 0,84 мкм)	36	0,00	21,66	10,83
Образец А (третьи твердые полимерные частицы)	34,8	16,93	18,34	17,63
Суммарное значение		40,00	40,00	40,00

Водные композиции для нанесения покрытия наносили с использованием формного цилиндра на лист 2 мил MYLAR™ (PET), площадь которого составляла 8 дюймов × 10 дюймов, при этом расход композиции составил приблизительно 1,5 фунт/стандартная стопа (2,43 г/м<sup>2</sup>). Уровень блеска и непрозрачности определяли, усредняя значения измерений, проведенных в пяти различных областях листа с нанесенным покрытием, данные представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Получение сухих покрытий

Образец	Цилиндр	Расход композиции	Визуальная оценка
Пр. сравн. А	150 Q, 14.8 BСМ	2,33 г/м <sup>2</sup>	Неудовлетворительные оптические свойства вследствие плохой смачиваемости (подложки)
Пример 1	150 Q, 14.8 BСМ	2,33 г/м <sup>2</sup>	Хорошо наносится, хорошие оптические свойства
Пр. сравн. В	150 Q, 14.8 BСМ	2,25 г/м <sup>2</sup>	Хорошо наносится, хорошие оптические свойства

Таблица 1.3 Оценка свойств покрытий

	Блеск при 60°	Непрозрачность
Пр. сравн. А	11,9	27,6
Пример 1	10,4	14
Пр. сравн. В	10,8	19,5

Покрытие, полученное в примере 1, характеризуется наилучшим балансом свойств сформированной пленки, что связано с уровнем его непрозрачности по сравнению с покрытиями, полученным в примерах сравнения А-В.

## (57) Формула изобретения

1. Водная композиция для нанесения покрытия, которая включает: первые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей:

композитные сополимерные частицы, получаемые в ходе многостадийного процесса (далее многослойные частицы), с плавно изменяющимся коэффициентом преломления (grin) со средним диаметром 0,60-0,99 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 0,60-0,99 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси,

вторые твердые полимерные частицы, выбранные из группы, включающей: многослойные композитные сополимерные частицы с плавно изменяющимся коэффициентом преломления (grin) со средним диаметром 2-20 мкм, многослойные сополимерные частицы со средним диаметром 2-20 мкм и каучукоподобным ядром, при этом расчетная температура стеклования ( $T_g$ ) ядра составляет 20°C или менее, а также их смеси, и

третьи твердые полимерные частицы с расчетной  $T_g$  от -60°C до 120°C и средним диаметром частиц от 50 нм до 500 нм,

при этом массовое соотношение (в расчете на сухое вещество) указанных первых твердых полимерных частиц и указанных вторых твердых полимерных частиц составляет от 0,25:1 до 2:1, а массовое отношение (в расчете на сухое вещество) суммы указанных первых твердых полимерных частиц и указанных вторых твердых полимерных частиц к указанным третьим твердым полимерным частицам составляет от 0,15:1 до 10:1, при этом для указанных вторых твердых полимерных частиц значение  $K_{10}$  составляет менее  $1,9E+10$  Н/м<sup>2</sup>, а разница между коэффициентом преломления внешней поверхности указанных вторых твердых полимерных частиц и коэффициентом преломления указанных третьих твердых полимерных частиц составляет от  $10E-4$  до  $10E-2$ , а водная композиция для нанесения покрытия содержит менее 10 об.% неорганических частиц в качестве наполнителя.



2. Водная композиция для нанесения покрытия по п.1, где указанные первые твердые полимерные частицы выбраны из группы, включающей:

акриловые многослойные сополимерные частицы, виниловые многослойные сополимерные частицы, многослойные синтетические каучукоподобные сополимерные частицы, многослойные уретановые сополимерные частицы, диспергируемые в воде привитые сополимерные частицы, их смеси, их комбинации и смеси с однослойным сшитым сополимером.

3. Водная композиция для нанесения покрытия по п.1, где указанными первыми твердыми полимерными частицами, указанными вторыми твердыми полимерными частицами и указанными третьими твердыми полимерными частицами являются акриловые полимеры.

4. Водная композиция для нанесения покрытия по п.3, где указанными третьими твердыми полимерными частицами являются акриловые сополимерные частицы, полученные в ходе двухстадийной эмульсионной сополимеризации.

5. Водная композиция для нанесения покрытия по п.1, которая дополнительно содержит пигментные частицы.

6. Способ получения покрытия, который включает:

(а) получение указанной водной композиции для нанесения покрытия по п.1,

(б) нанесение указанной водной композиции для нанесения покрытия на подложку

и

(в) высушивание или высушивание на воздухе указанной композиции для нанесения покрытия,

при этом указанное полученное покрытие представляет собой сухую тонкую пленку, толщина которой превышает средний диаметр указанных частиц в 0,8-3 раза.

7. Покрытие, сформированное способом по п.6, где интенсивность зеркального блеска при угле отражения 60° для указанного покрытия находится в диапазоне от 5 до 25.

8. Покрытие по п.7, которое дополнительно содержит пигментные частицы.

9. Покрытие по п.8, где указанное покрытие содержит пигмент в количестве, которое ниже его критической объемной концентрации.