



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115391.0

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C09C 3/10

[43] 公开日 1993年7月21日

[22]申请日 92.12.23

[30]优先权

[32]91.12.23 [33]GB [31]9127293.0

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 B·J·卢尔斯通

J·A·沃特斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

C09C 1/36 C09D 7/00

说明书页数: 31 附图页数:

[54]发明名称 聚合物改性的颗粒二氧化钛

[57]摘要

于涂料中加入的二氧化钛颜料由于其颗粒坚硬和无规则,会对所得干燥涂层的光泽和耐硬而磨损性产生不良影响,通过用预先形成的具有预定形状和粒径的聚合物颗粒改性这种二氧化钛颗粒,可以减弱它的影响。该聚合物颗粒被化学键合到含有可吸附二氧化钛颗粒部分的高分子水溶性化合物上,因此,在胶体稳定的聚合物颗粒水分散液与胶体稳定的二氧化钛颗粒水分散液相混合时,所说的吸附部分吸附在二氧化钛上,形成胶体稳定的聚合物改性二氧化钛水分散液,该分散液适用于涂料组合物。

23

# 权 利 要 求 书

---

1. 聚合物改性的(包括共聚物改性的)颗粒二氧化钛,包括连接在含二氧化钛的颗粒上的有机聚合物颗粒,其中,二氧化钛颗粒的数均粒径( $D_t$ )为100至400 nm,聚合物颗粒所具有的粒径可使其适合于包围在二氧化钛颗粒周围,其中

a) 在将聚合物颗粒连接到二氧化钛颗粒上之前,聚合物颗粒预先形成,

b) 该聚合物颗粒由以下任一方法而预先形成:

(i) 在有水溶性化合物的存在下进行自由基引发的水乳液或水分散液聚合,该水溶性化合物在聚合物形成时化学键合到该聚合物上,

或(ii) 在聚合之后将水溶性化合物化学键合到聚合物上,和

c) 该水溶性化合物是可以化学键合到该聚合物上的高分子材料,它含有至少一个可吸附到二氧化钛颗粒上的部分。

2. 根据权利要求1的改性二氧化钛,其中,水溶性化合物在连接到聚合物之前的重均分子量至少为1500。

3. 根据权利要求1或2的改性二氧化钛,其中,聚合物颗粒的数均粒径在50至500 nm范围内。

4. 根据前面任何一项的权利要求的改性二氧化钛,其中水溶性化合物选自一种或多种纤维素和/或纤维素醚和/或丙烯酰胺、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸的聚合物和共聚物和/或含聚乙氧基化物链的聚合物。

5. 根据权利要求4的改性二氧化钛,其中,纤维素或纤维素醚是羟乙基纤维素、羧甲基纤维素或经疏水改性的羟乙基纤维素。

6. 根据权利要求4或5的改性二氧化钛,其中,聚合物颗粒的数均粒径小于225 nm。

7. 根据权利要求1至6任何一项的改性二氧化钛,其中预先形成的聚合物的最低成膜温度至少为300 K。

8. 根据权利要求1至6任何一项的改性二氧化钛,其中预先形成的聚合物的最低成膜温度低于300 K。

9. 根据权利要求8的改性二氧化钛,其中,聚合物的最低成膜温度低于275 K。

10. 根据上述任何一项权利要求的改性二氧化钛,其中,改性二氧化钛除含有包括在颜料级二氧化钛中的无机颗粒之外,不含其它无机颗粒。

11. 根据权利要求1至11的任何一项的改性二氧化钛,其中改性二氧化钛与其它无机颗粒相结合,该无机颗粒是经过同类聚合物颗粒的连接而改性过的。

12. 生产包括连接于含二氧化钛颗粒上的有机聚合物颗粒的聚合物改性(包括共聚物改性)颗粒二氧化钛的方法,在该方法中,聚合物连接在以胶体稳定的水分散液形式存在、数均粒径( $D_t$ )为100至400 nm的二氧化钛颗粒上,该方法包括

a) 在水中加入一种高分子水溶性化合物,它可以化学键合到聚合物上,并含有至少一个可吸附到二氧化钛颗粒上的部分,

b) 制备稳定的聚合物颗粒水分散液

(i) 在没有二氧化钛颗粒存在,但有水溶性化合物存在的条件下进行自由基引发的水乳液或水分散液聚合,其中,该水溶性化合物在聚合物形成的过程中化学键合

到聚合物上，或

(ii) 制备一种胶体稳定的聚合物颗粒的水分散液，并将水溶性化合物化学键合到聚合物上，或

(iii) 将水溶性化合物化学键合到聚合物颗粒上，然后，将该颗粒胶体稳定地分散于水中，和

c) 将胶体稳定的聚合物颗粒水分散液与胶体稳定的二氧化钛颗粒水分散液混合，在混合的同时，聚合物颗粒自动连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性二氧化钛颗粒的胶体稳定分散液。

13. 根据权利要求12的方法，制备权利要求1至11的任何一项的聚合物改性颗粒二氧化钛。

14. 根据权利要求12或13的方法，其中，用非离子表面活性剂使处于胶体稳定水分散液中的聚合物颗粒稳定，该表面活性剂不化学键合到聚合物上，它对二氧化钛颗粒的吸附性比水溶性化合物中吸附部分要差。

15. 根据权利要求14的方法，其中，用离子型表面活性剂使聚合物颗粒稳定。

16. 根据权利要求12至15任何一项的方法，其中，用离子型表面活性剂和/或分散剂使二氧化钛颗粒的稳定分散液稳定化。

17. 根据权利要求16的方法，其中离子型表面活性剂和/或分散剂包括羧酸酯部分。

18. 根据权利要求12至17任何一项的方法，其中，在除了存在于颜料级二氧化钛中的无机颗粒外，没有其它无机颗粒的条件下，进行该稳定分散液的混合。

19. 根据权利要求12至18任何一项的方法, 其中, 调节稳定聚合物分散液的PH, 如果二氧化钛颗粒是阴离子稳定化的, 则其PH值应至少高于二氧化钛颗粒稳定分散液的等电点2PH, 如果二氧化钛颗粒是阳离子稳定化的, 则其PH值应至少低于其等电点2PH。

20. 根据权利要求1至11任何一项所要求的, 或由权利要求12至19任何一项的方法所制备的以胶体稳定水分散液形式存在的聚合物改性颗粒二氧化钛。

21. 一种涂料组合物, 它含有权利要求1至11任何一项所要求的或由权利要求12至19任何一项的方法所制备的聚合物改性颗粒二氧化钛, 或含有权利要求20所要求的分散液。

22. 根据权利要求21的涂料组合物, 其中, 二氧化钛颗粒占组合物总固体量的10%至35%体积。

23. 根据权利要求21或22的涂料组合物, 其中, 该组合物含有未连接到二氧化钛颗粒上的, 胶体稳定分散的成膜聚合物颗粒。

24. 根据权利要求23的涂料组合物, 其中, 聚合物改性颗粒二氧化钛是用最低成膜温度高于300K的聚合物改性的。

25. 以权利要求1至11任何一项所要求的或由权利要求12至19任何一项的方法所制备的改性二氧化钛, 或权利要求20所要求的分散液来改进含二氧化钛涂料组合物干燥膜的光泽和/或耐硬币磨损性的应用。

## 聚合物改性的颗粒二氧化钛

本发明关于聚合物改性的颗粒二氧化钛，其生产方法及含有该颗粒的涂料组合物。

涂料组合物（特别是漆料）通常包括至少一种有机成膜材料、颗粒颜料和涂料组合物干燥时可以蒸发的载液。成膜材料可以以溶液形式存在于载液中（如所谓的“含溶剂”漆），或以胶体稳定的颗粒分散液形式存在于载液中（如所谓的“乳液”或“乳胶”漆）。颜料也可以以基本上胶体稳定的颗粒分散液形式存在于载液中。载液蒸发后，成膜材料形成一种膜，该膜将颜料颗粒及组合物中任何其它不挥发成份粘结起来。最广泛使用的颜料可能是颗粒二氧化钛，它使涂料组合物的干燥膜具有白度和不透明度。颗粒二氧化钛以颗粒形式使用，它包括被多达20重量%能水合的无机氧化物如氧化铝、氧化锆和/或氧化硅所包覆的二氧化钛（一般为金江石）。通常，该颗粒具有100至400nm的数均粒径，它们可以很好地分散于涂料组合物中。

用非聚合物改性的颗粒二氧化钛作为颜料会不可避免地导致最终涂料组合物干燥膜的光泽及耐硬币磨损性变差（“硬币磨损”是干燥后涂料的一个性能标志，用磨过的硬币或类似金属物的边缘磨擦涂层表面）。光泽及耐硬币磨损性变差是由于二氧化钛颗粒的表面高度无规且坚硬，它们中的一部分存在于干燥膜表面中或紧靠在表面下，在这样的位置它们很容易对于光泽和耐硬币磨损性产生不良影响。有时，二氧化钛与其它颗粒混合，有机的或无机的均可，特别是作为“增充剂”的其它无机颗粒。进行这种混合是出于各种原因，包括使二氧化

钛颗粒之间保持一定距离，防止它们在分散液中聚结，这类其它颗粒没有化学键合到二氧化钛颗粒表面上，所以，它们虽能防止附聚，却不能影响二氧化钛表面的不规则性和硬度，因此，它们不能减缓光泽和耐硬币磨损性的变差。相反，许多填充剂颗粒本身是不规则和坚硬的，所以，它们实际上加重了光泽和耐硬币磨损性的变差。

最近，有人提出将二氧化钛颗粒包裹在有机聚合物中的方法，例如，通过在含有二氧化钛颗粒的水溶液中聚合单体，控制反应条件，使聚合物在该颗粒表面上形成涂层。因此，聚合物涂层在颗粒周围形成一个物理屏障，它牢固地连接在颗粒上。在EP 0 3 9 2 0 6 5 A和US 4 7 7 1 0 8 6中分别提出了两种这类方法（其内容作为参考结合在本发明中）。提出这类方法的缘由是需要防止附聚以及所导致的颜料效率降低，因为当两个相邻的未改性二氧化钛颗粒的表面彼此接近时，会产生这种效率降低。这类早期的包覆方法追求提供一种基本上完全的聚合物包覆层，因为聚合物厚涂层的完全包覆可以防止二氧化钛颗粒的接近，从而使二氧化钛颗粒不可能附聚。只要聚合物涂层足够的厚，完全包覆还可使不规则和坚硬的二氧化钛表面不能接近光或硬币，从而减缓光泽及耐硬币磨损性的变差。然而，由于需要厚涂层，这种适当厚度的聚合物涂层的完全包覆会浪费聚合物。而且，在有二氧化钛颗粒存在下进行聚合，会在许多方面使工业化聚合生产复杂化。例如，必须对已经够昂贵的聚合反应釜配备防止二氧化钛颗粒分散液磨蚀的设施。另外，反应釜的一大部分容积被二氧化钛颗粒占据，因此，可用于聚合反应物的体积大大减少，导致相应的聚合容量减少。

欧洲专利EP 0 3 3 7 6 7 2 A（其内容作为参考结合在本发明

中)叙述了通过在水中、有二氧化钛颗粒存在下聚合单体来改性二氧化钛颗粒表面的方法,控制反应条件,使形成的聚合物只沉积在颗粒表面的一个或多个小而且分离的部位,但该聚合物却牢固地连接在二氧化钛颗粒上。其结果是,二氧化钛颗粒没有被完全包覆,而是每个颗粒载有一个或多个连接其上的聚合物结节。这样,使用聚合物更经济,仅是生产这些结节的费用,这些结节的形状是无规的且不可预测。EP 0 337 672 A的方法仍然采用了在二氧化钛颗粒存在下进行聚合,因而也具有其伴随的缺陷。

本发明的目的是通过提供聚合物改性的颗粒二氧化钛,来防止伴随用颗粒二氧化钛作为颜料而引起的光泽及耐硬币磨损性变差,该颗粒二氧化钛没有被完全包覆于聚合物中,但包括连接在其上的具有较规则和可预测形状 of 聚合物。本发明的另一个目的是不必在颗粒二氧化钛存在下进行聚合反应,将聚合物连接到该颗粒的表面上。

因此,本发明提供一种聚合物改性的(包括共聚物改性的)颗粒二氧化钛,它包括连接在含二氧化钛的颗粒上的有机聚合物颗粒,其中,二氧化钛颗粒的数均粒径( $D_t$ )为100至400 nm,聚合物颗粒所具有的粒径可使其适合于包围在二氧化钛颗粒周围,其中

a). 在将聚合物颗粒连接到二氧化钛颗粒上之前,聚合物颗粒预先形成,

b). 该颗粒通过以下任一方法而预先形成:

(i) 在有水溶性化合物的存在下进行自由基引发的水乳液或水分散液聚合,该水溶性化合物在形成聚合物的聚合过程中化学键合到该聚合物上,

或 (ii) 在聚合之后将水溶性化合物化学键合到聚合物上,和

某些优选的水溶性化合物的重均分子量超过 20000，包括水溶性纤维素醚如羟乙基纤维素，疏水改性的羟乙基纤维素（特别是聚合物颗粒的数均粒径小于 225 nm），和羧甲基纤维素与丙烯酰胺、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸的聚合物和共聚物所形成的盐。其它优选的聚合物水溶性化合物含有重均分子量最好为 1500 至 5000 的聚乙氧基化物链，它与不饱和羧酸形成酯，其中特别适用的例子是聚乙二醇甲基丙烯酸酯。水溶性化合物有效地阻止了聚合物颗粒之间的附聚，并对聚合物颗粒水分散液的胶体稳定性提供了空间稳定作用。

如果聚合物颗粒是由最小成膜温度低于 300 K 的聚合物组成，最好选择具有如下表面特征的聚合物：

$$\frac{\gamma_{1-3} - \gamma_{1-2}}{\gamma_{2-3}} < \frac{1 - V_P^{2/3}}{V_t^{2/3}}$$

其中

$\gamma_{1-3}$  是二氧化钛颗粒表面/水界面的界面能

$\gamma_{1-2}$  是二氧化钛颗粒表面/聚合物界面的界面能

$\gamma_{2-3}$  是聚合物颗粒表面/水界面的界面能，和

$V_P$  和  $V_t$  分别代表数均粒径为  $D_P$  的聚合物颗粒的体积和数均粒径为  $D_t$  的二氧化钛颗粒的体积，和

$$V_P + V_t = 1, \quad V_P = \frac{D_P^3}{D_P^3 + D_t^3}$$

c)。该水溶性化合物是可以化学键合到该聚合物上的高分子材料，它含有至少一个可吸附到二氧化钛颗粒表面上的部分，在连接到该聚合物上之前其重均分子量最好至少为 1500。

在没有二氧化钛颗粒存在下预先形成聚合物颗粒，可以形成具有预定粒径范围的可预测形状的（通常基本上为球形）固体颗粒。由于这些颗粒的形状和粒径是在它们连接到二氧化钛颗粒上之前预先确定的，因此，它们包裹在二氧化钛颗粒周围的能力也就由它们预先形成的形状和粒径而预先确定了。特别是，由于它们规则的形状和尺寸，它们仅接触或接近二氧化钛颗粒表面的一小部分，它们提供了在这些表面上的最大可能的凸出，因此即使不能完全防止的话它们仍能够减缓由于在涂料组合物中引入二氧化钛颗粒而导致的光泽及耐硬币磨损性的变差。这样可以有效地使用聚合物。

该聚合物颗粒通过水溶性化合物连接到二氧化钛颗粒上，该化合物通过赋予至少某种空间稳定性而使聚合物改性的二氧化钛颗粒的水分散液胶体稳定。因此，该水溶性化合物起一种偶联剂的作用，它将两种不同类型的颗粒连结在一起。尚不清楚这些水溶性部分是否真的与二氧化钛颗粒表面相接触，或它们是否非常接近该表面但又与该表面有微小的空间距离。推测它们应该处于离子、空间和范德华力相平衡的位置上。然而，不论连接的机理如何，这种连接是足够的强，可以使改性的二氧化钛颗粒以胶体稳定的水分散液形式存在，甚至在其经受生产、贮存和使用含水漆所常用的条件时（特别是温度变化）仍能保持非常有用的稳定性。

水溶性化合物必须化学键合到聚合物上，虽然通过形成盐的结合是可能的，但最好通过共价键连接。最好选择这样一种水溶性化合物来

获得共价键合，当其暴露于在制备聚合物颗粒的水介质聚合反应中自由基引发剂所产生的自由基作用时，能够产生自由基金团。这可以使水溶性化合物在制备聚合物的过程中键合到聚合物上。另外，水溶性聚合物可以包括一个可经过诱导而化学键合到已形成的聚合物上的基团。例如，水溶性化合物可以包括这样一个基团（如一个碳碳双键），当其暴露于经辐照产生的自由基的作用时，或遇到能够分解产生自由基的化合物的分解时，也能够产生自由基。也可以通过共反应基团对使水溶性化合物化学键合到已形成的聚合物上，该基团对中一个基团属于水溶性化合物，另一个属于聚合物。共反应基团对的实例包括环氧化物/羧酸，环氧化物/胺，和羧酸/胺，后一个基团对是通过形成离子盐而键合的实例。

某些重均分子量大于1500的聚合物水溶性化合物特别适合作水溶性化合物，因为它们通常包括足够长的链，适合作为连结聚合物颗粒和二氧化钛颗粒的偶联剂。其实例包括下述单体的聚合物和共聚物（包括盐，类似物及衍生物）：丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、羟烷基（特别是羟乙基）的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、氨烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸。特殊的聚合物水溶性化合物含有下列聚合物的链：聚乙烯亚胺、聚乙氧基化物、聚乙烯醇、纤维素醚如羟烷基纤维素（包括其经疏水改性的变体），烷羟基烷基纤维素，羧烷基纤维素和羧烷基羟基-烷基纤维素。还有一些聚合物水溶性化合物包括水溶性或水还原性的聚酯和聚氨基甲酸酯，或淀粉衍生物如淀粉乙酸酯、羟烷基淀粉和羧烷基淀粉，或离子型淀粉衍生物如淀粉的磷酸酯、硫酸酯和氨烷基淀粉，或多糖类如黄原胶（xanthan）、瓜耳树胶和阿拉伯树胶。

为方便起见，将  $(\nu_{1-3} - \nu_{1-2}) \nu_{2-3}$  因子称为“ $\nu$ 因子”。选择表面特征使其 $\nu$ 因子符合上述关系的聚合物，聚合物连接上以后，可以减少与聚合物颗粒接触的二氧化钛颗粒表面的部分，这意味着聚合物的利用率提高了。当 $\nu$ 因子小于零时更是如此。如果 $\nu$ 因子在1和-1之间，则可以用美国专利US 4 997 864或欧洲专利EP 0 327 199 A所述的技术方便地测量其值，这两篇专利的内容作为参考结合在本发明中。这些文献阐述了通过用杨-杜普里(Young-Dupre)方程式，可以表明 $\nu$ 因子等于接触角的余弦(如图5所示)，其中在水30中聚合物颗粒34位于二氧化钛表面33上。当然，当 $\theta$ 为0至180°时，杨-杜普里方程式才是有效的。在“聚合物表面”(Polymer Surface)一书(B. W. Cherry, 1981, Cambridge University Press)的第24和25页上有更详细的解释，这些页的内容作为参考结合在本发明中。因此，为使聚合物最少地接触该表面，最好 $\cos \theta$ 小于零，这意味着 $\theta$ 只能小于零。如果 $\nu$ 因子等于或小于-1，就可以保证聚合物颗粒在水中完全不变形，完全不变形的意思是水中的聚合物颗粒不在二氧化钛颗粒的表面上铺展。

聚合物颗粒可以是任何能化学键合上水溶性化合物的有机聚合物。然而，合适的作法是选择由自由基引发单体(包括单体混合物)乳液或悬浮聚合而得到的聚合物颗粒，该单体可以通过自由基引发反应在水或由水和可混溶于水的不良溶剂如脂肪醇所组成的混合物中进行聚合。选择游离基引发的乳液或分散聚合，可使合适的水溶性化合物在聚合期间很方便地产生键合作用。聚合物可以是在室温下可成膜或不成膜的，这就是说，它们可以具有高于或低于300K的最小成膜温度。

最小成膜温度低于 275 K 的聚合物是特别受欢迎的，因为这避免了需要向水中加入有机聚结溶剂，这种溶剂在环保方面越来越受到限制。合适单体的实例包括乙烯酯，特别是乙酸乙烯酯或“Versatate”乙烯酯，也可以是不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸或马来酸的烷基（特别是甲基、乙基和正丁基）酯，不饱和羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸，不饱和酸酐如马来酸酐，单乙烯基芳香族化合物特别是苯乙烯、乙烯基甲苯或乙烯基吡啶，烯烃或卤代烯烃如乙烯、丙烯、氯乙烯、偏氯乙烯和四氟乙烯，不饱和腈，二烯和（仅用于共聚合）少量的不饱和羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基或氨基烷基（特别是乙基）酯，环氧化合物如甲基丙烯酸或磺酸的缩水甘油酯。自由基引发剂合适的例子包括：过硫酸铵，偶氮二异丁腈，偶氮二氰戊酸二苯甲酰胺，过氧化物，叔丁基过氧-2-乙基己酸酯，和双组份氧化还原体系如叔丁基过氧化氢/甲醛合次硫酸氢钠，过氧化氢/抗坏血酸，过氧化氢/亚铁盐，以及包括铈的 4 价阳离子  $Ce^{4+}$  的体系，如硝酸铵高铈。

注 1：乙烯基“Versate”是“Versatic”酸的乙烯酯，它是平均包含 9、10 或 11 个碳原子的脂族羧酸混合物，可从英国 Carrington Shell 化学公司购得。

为了减缓光泽及耐硬币磨损性变差，最好是使用一定值的聚合物颗粒对二氧化钛颗粒的数目比。当聚合物颗粒的数均粒径  $D_p$  大于二氧化钛颗粒的数均粒径  $D_t$  时（即， $D_p$  大于  $D_t$ ），则聚合物颗粒对二氧化钛颗粒的数目比的理想值为至少 3 : 1，最好为至少 4 : 1。对于具有确定数均粒径  $D_t$  和确定的占二氧化钛颗粒与聚合物颗粒体积之和的体积分数  $f$  的二氧化钛颗粒来说，对于聚合物颗粒有一个优

选的不应超过的最大许可数均粒径  $DP_{max}$ 。它可由下列方程式得到：

$$DP_{max} = \frac{(1-f)^{1/3}}{f} \cdot \frac{Dt}{N^{1/3}}$$

其中  $N$  为 3 或最好为 4，和

$$f = \frac{[TiO_2]}{[TiO_2] + [聚合物]} = TiO_2 \text{ 体积分数}$$

其中  $[TiO_2]$  等于二氧化钛颗粒的总体积， $[聚合物]$  等于在改性的二氧化钛中的聚合物颗粒的总体积。

例如，如果二氧化钛颗粒的数均粒径  $Dt$  为 300 nm，它们的体积分数  $f$  为 0.18，则聚合物颗粒的数均粒径  $DP$  不能超过 345 nm，最好不超过 313 nm。

当聚合物颗粒的粒径小于或等于二氧化钛颗粒时（即， $DP \leq Dt$ ），聚合物颗粒对二氧化钛颗粒的数目比最好应超过

$$\frac{3.64}{2.0} \cdot \left( \frac{Dt}{DP} + 1 \right)^2 : 1 \quad \text{或} \quad 3 : 1$$

无论哪一个给出更大颗粒数目。

最好这种数目比应超过：

$$\frac{3.64}{10} \cdot \left( \frac{D_t}{D_p} + 1 \right)^2 : 1 \quad \text{或} \quad 4 : 1$$

无论哪一个给出更大的颗粒数目。

许多工业上适用的胶体稳定的二氧化钛颗粒水分散液含有数均粒径在 200 至 350 nm 范围内的颗粒。最好通过选择适当的二氧化钛颗粒的粒径和其重量分数，使连接到每一个二氧化钛颗粒上的聚合物颗粒的数目为 4 至 30 个，使聚合物颗粒的数均粒径在 50 至 500 nm 范围内。

本发明还提供了生产包括连接于含二氧化钛颗粒上的有机聚合物颗粒的聚合物改性的（包括共聚物改性的）颗粒二氧化钛的方法，在该方法中，聚合物连接在以胶体稳定的水分散液形式存在，数均粒径（ $D_t$ ）为 100 至 400 nm 的二氧化钛颗粒上，其中该方法包括

a) 在水中加入一种高分子水溶性化合物，它可以化学键合到聚合物上并含有至少一个可吸附到二氧化钛颗粒上的部分，它在直接到聚合物上之前的重均分子量最好至少为 1500

b) 制备胶体稳定的聚合物颗粒水分散液

(i) 在没有二氧化钛颗粒存在，但有水溶性化合物存在的条件下进行自由基引发的水乳液或水分散液聚合，其中，该水溶性化合物在聚合物形成的过程化学键合到

聚合物上，或

(ii) 制备一种胶体稳定的聚合物颗粒的水分散液，然后，  
将水溶性化合物化学键合到聚合物上，或

(iii) 将水溶性化合物化学键合到聚合物颗粒上，然后，  
将该颗粒胶体稳定地分散于水中，和

c) 将胶体稳定的聚合物颗粒水分散液与胶体稳定的二氧化钛颗粒水分散液混合，在混合的同时，聚合物颗粒自动连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性的二氧化钛颗粒的胶体稳定分散液。

这样，在没有二氧化钛的存在下预先形成了聚合物颗粒，然后，不需要在二氧化钛颗粒存在下进行聚合反应，将预先形成的聚合物颗粒牢固地连接到二氧化钛颗粒上。

聚合物颗粒的水分散液必须是稳定的，也就是说它们能够在至少 24 小时内保持分散状态。具有这种稳定度的分散液是漆料行业中公知的，它们被称为胶体稳定的乳液聚合物或胶乳。有时，化学键合的水溶性化合物的存在提供了足够的空间稳定效果，使聚合物颗粒胶体稳定，但常常还需要表面活性剂的存在。当通过在有可化合键合的水溶性化合物存在下进行聚合来制备聚合物分散液时，最好在聚合过程中有表面活性剂存在。优选的表面活性剂可以是离子型或非离子型。通常，它们的分子量低于 1500，一般低于 1000，它们没有化学键合到聚合物颗粒上。磺基琥珀酸二(乙基己基)钠是合适的阴离子表面活性剂，具有例如 20 至 50 个乙氧基化物单元的壬基苯酚聚乙氧基化物是合适的非离子表面活性剂。应当注意限制或避免这样一类表面活性剂或任何其它材料的使用，它们不化学键合到聚合物颗粒

上，却对二氧化钛颗粒具有一定的吸附性，其吸附性类似于或大于键合的高分子水溶性化合物的吸附部分的吸附性。做不到这一点，在某些情况就会导致水溶性化合物对二氧化钛颗粒的连接性变得太差。幸运的是，仅需要一个简单的试验和误差实验，就可以决定任何这种非键合材料的存在是否容许或容许有多大程度。

用于实施本发明的胶体稳定的二氧化钛颗粒水分散液最好符合涂料行业中常用的标准。含水涂料组合物通常是用分散良好的二氧化钛颗粒制成的，因为，二氧化钛颗粒的效率随分散的质量提高而增加。通过选择数均粒径为 100 至 400 nm 的二氧化钛颗粒，在有常用的（最好为离子型，特别是含有羧酸酯的）表面活性剂和/或颜料分散剂的存在下，用例如高速混合器将该二氧化钛颗粒分散于水中，由此可制得良好的分散液。许多合适的颜料分散剂可以在市场上买到，但是它们是未公开组成的专利产物。许多是阴离子型，也可以是普通的酸或胺盐，而其它的是重均分子量大于 2000 的聚电解质。最通常的阴离子是羧酸盐、磷酸盐，偶尔是硫酸盐。然而，也可以根据上面所说的注意事项使用阳离子和非离子分散剂，非离子表面活性剂对二氧化钛颗粒不应有太强竞争力的吸附性。对于二氧化钛颗粒包覆有能水合的氧化物的情况，合适分散剂的选择受氧化物性质的影响。例如，如果能水合的氧化物是氧化铝或富氧化铝，合适的分散剂是含有聚合的不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸酐、还可以有其它不饱和单体共聚的聚合物或共聚物的钠盐或铵盐。多磷酸盐可用于氧化硅或富氧化硅涂料。一般，该分散液至少稳定 24 小时（虽然有时需要缓慢搅拌），所以，它们常被描述为“胶体稳定的”。

通过简单地将一种分散液加入另一种之中，可以将二氧化钛颗粒

的稳定分散液与聚合物颗粒的稳定分散液相混合，最好同时进行搅拌。是将二氧化钛分散液倒入聚合物分散液中较好，还是反之较好，这取决于具体一对分散液的性质，因此，两种顺序都要试，来确定较好的顺序。在混合中，同时形成了聚合物改性的颗粒二氧化钛，只要两种分散液本身是胶体稳定的，就会形成胶体稳定的聚合物改性二氧化钛颗粒的分散液。聚合物分散液和二氧化钛分散液的稳定性使聚合物颗粒之间的自附聚和二氧化钛颗粒之间的自附聚受阻，并且，一般基本上被防止，而连接的水溶性化合物中的吸附部分有助于聚合物颗粒与二氧化钛颗粒之间混杂接触。

用于实施本发明的二氧化钛颗粒和聚合物颗粒几乎都有一个粒径范围。这意味着并不是所有在由市场上买到的颜料中的二氧化钛都可以根据本发明改性，因此，不能完全减少光泽和耐硬币磨损性的变差。然而，可以获得有价值的改进。多个（如 2 至 6 个）聚合物改性二氧化钛颗粒可以附聚在一起，这不是缺点，因为它们减缓光泽和耐硬币磨损性变差的能力不受影响。

本发明进一步提供了含胶体稳定的聚合物改性颗粒二氧化钛水分散液的涂料组合物。具体地说，含有该分散液的涂料组合物可以是乳液漆或乳胶漆。涂料组合物还可以含有常用的添加成份如着色剂、聚结溶剂、防沫剂、杀菌剂和增充剂，要注意增充剂可以对光泽和耐硬币磨损性产生它们自身的不良影响。涂料组合物还可以包括有目的的加入的成膜聚合物，事实上，如果改性聚合物在室温下如 300 K 不能或不能有效地成膜，这种加入就是必要的。在乳液或乳胶漆的情况，这种有目的的加入的成膜聚合物包括聚合物颗粒的稳定分散液。

涂料组合物可以通过下述方法制备：在没有组合物的任何其它添

加的颗粒成份的存在下(其中,改性二氧化钛不含除二氧化钛颗粒以外的其它无机颗粒),或在有一些或全部这些成份的存在下,将胶体稳定的二氧化钛颗粒分散液与聚合物颗粒分散液相混合。增充剂颗粒可以干扰聚合物颗粒与二氧化钛颗粒的连接,另一方面,如果增充剂具有可以连接水溶性化合物的吸附部分的表面,那么本发明的效果也可以用来减缓由增充剂的无规和/或硬表面或任何其它无规硬颗粒成份所导致的光泽及耐硬币磨损性变差。如果在没有所需要的添加成份存在下制备改性的二氧化钛,那么,可以在随后将改性颗粒的稳定分散液与这些其它成份相混合。

通过下面关于附图 1 至 4 的描述来说明根据本发明的聚合物改性颗粒二氧化钛的例子,其中:

图 1 为聚合物改性颗粒二氧化钛的两个例子的截面图,

图 2 为聚合物改性颗粒二氧化钛的一个例子的截面图,其中多个改性二氧化钛颗粒附聚在一起,

图 3 为图 1 和 2 中所述类型的改性二氧化钛颗粒的电子显微镜照片。

图 4 为聚合物改性颗粒二氧化钛的一个例子的截面图,其中聚合物颗粒的数均粒径( $D_p$ )大于二氧化钛颗粒的数均粒径。

图 5 表示了接触角  $\theta$  的位置。

图 1 表示聚合物改性颗粒二氧化钛例子 1 或 5,它包括连接在含二氧化钛颗粒 2 的无规硬表面 3 上的或位于其附近的有机聚合物颗粒 4。每个颗粒 4 仅接触或接近表面 3 的一小部分,但却由聚合物颗粒(由乳液或分散聚合制备)提供了最大可能的凸出。在图 3 中可以实际看到类似于改性颗粒 1 和 5 的改性颗粒。

图 2 表示了聚合物改性二氧化钛的例子 1 1，它包括连接在三个二氧化钛颗粒 1 2 的无规硬表面 1 3 上或位于附近的有机聚合物颗粒 1 4。聚合物颗粒 1 4 a 连接了一个以上的二氧化钛颗粒 1 2，因而形成了一个结块。在图 3 中可以实际看到类似于结块 1 1 的结块。

图 4 表示了聚合物改性二氧化钛的一个极端的例子，其中聚合物颗粒 2 4 的粒径大于二氧化钛颗粒 2 2。三个聚合物颗粒 2 4 都具有这样一种粒径，使它们刚好能够连接在二氧化钛颗粒 2 2 的无规硬表面上。每个聚合物颗粒也仅接触或接近二氧化钛表面的一小部分。

图 5 表示接触角  $\theta$  的位置，其中在水 3 0 中颗粒 3 4 与二氧化钛颗粒 3 2 的表面 3 3 相邻。

聚合物颗粒在二氧化钛颗粒周围连接，减缓了由于在涂料组合物干燥膜中存在二氧化钛颗粒而导致的光泽及耐硬币磨损性变差。涂料组合物的粘度也象干燥膜的不透明度和耐擦洗性一样获得了改进。

通过下面的实施例进一步说明本发明，其中的实施例 A 和 B 是比较例。在实施例中，用 Brookhaven 圆盘离心光密度计测量数均粒径，采用 Brookhaven Instruction Manual

IDCPMAN ( 1988 年 2 月 1 日版，美国纽约州 Brookhaven Instrument Corporation of Holtsville ) 一

书中所述的技术。该手册的内容作为参考结合在本发明中。根据

ASTM 试验 2354-91 测量最小成膜温度，根据 ASTM 试验

D523-91，用与漆面成  $60^\circ$  角的反射光测量光泽，这些试验

的内容作为参考结合于本发明中。通过在等于人手重量的负荷下，将

磨过的英国铜镍硬币的边缘划过涂料组合物的干燥膜，来评估耐硬币

磨损性。有经验的测试者可以根据这一方法来辨别干燥膜的相对耐硬

币磨损性。还没有建立定量的辨别技术。

### 实 施 例 1 和 比 较 例 A

本发明的论证：

为了说明本发明，将胶体稳定的颗粒二氧化钛分散液与胶体稳定的成膜聚合物颗粒分散液相混合，在该聚合物颗粒上化学键合了含可吸附到二氧化钛颗粒上的部分的高分子水溶性化合物。二氧化钛稳定分散液，聚合物颗粒稳定分散液和漆分别被称为“漆浆1”，“乳胶1”和“漆1”。

制备漆浆1：

在室温（20至25℃）搅拌下将颜料分散剂和防沫剂溶于水。水及后来的溶液盛于1升不锈钢容器中。该分散剂是被建议用来分散包覆有氧化铝的二氧化钛颗粒的普通阴离子聚电解质，而防沫剂是也被建议用来分散二氧化钛的普通专利产品。其用量列于表1。

表 1

成 份	重量份数
水	28.21
分散剂的40%重量水溶液	0.65
防沫剂	0.04
二氧化钛	71.10
共 计	100.00

然后，用一个圆盘直径为6.25cm的高速搅拌器将颗粒二氧化钛分

散于该溶液中。所用的二氧化钛是数均粒径（分散后）为 210 nm 的普通颜料级，其中该颗粒包覆有氧化铝和氧化锆。二氧化钛的用量也列于表 1。在搅拌器的起始转速为 1000 rpm（每分钟转数）的条件下，将颗粒二氧化钛慢慢加入该溶液，制成分散液。随着添加的进行，搅拌器的速度逐渐增至 3000 rpm。加完所有的二氧化钛之后，在 3000 rpm 下再搅拌该分散液 15 分钟，制得漆浆 1。测得漆浆 1 的 PH 值为 8，等电点在 PH 5 至 6 之间。

#### 制备乳胶 1:

在室温（18℃）下，将水溶性羟乙基纤维素化合物和普通非离子型表面活性剂溶于水。该纤维素的重均分子量大约为 150000，含有可吸附到二氧化钛颗粒上的部分（推测为羟基部分），它可以是由英国 Aqualon of Warrington 购买到的“Natrosol” 250 LR。非离子型表面活性剂是平均每一个分子包含 20 个乙氧基化物单元的壬基苯酚聚乙氧基化物。水以及后来的溶液盛在装有搅拌器、回流冷凝器和一对反应物加料口的玻璃聚合容器中。纤维素和表面活性剂的用量，以及在下述共聚合中所用各种成份的用量都列于表 2。

表 2

成 份	重量份数	
	例 1	例 A
羟乙基纤维素：水溶性化合物	0.9	无
非离子表面活性剂的 80% 重量的水溶液	2.1	2.1
水	53.75	54.05
乙酸乙烯酯	34.0	34.5
Vinyl Versatate	8.5	8.6
阴离子表面活性剂	0.5	0.54
过硫酸铵：引发剂	0.25	0.21
共 计	100.00	100.00
TiO <sub>2</sub> 颗粒的分数 “f”	0.18	0.18
聚合物粒径：nm	< 225	< 225

制备含有 80% 重量乙酸乙烯酯和 20% 重量 Vinyl versatate 共单体的混合物，将阴离子表面活性剂溶于其中。该阴离子表面活性剂是含有 25% 重量水和 75% 重量磺基琥珀酸二（乙基己基）钠的水溶液。然后，将上面制得的纤维素和非离子型表面活性剂的水溶液加热至 80 至 85℃。用氮气冲洗聚合容器，然后使其维持在氮气氛中。开动搅拌器，通过该容器的一个加料口，将含有溶解的表面活性剂的共单体混合物以恒定的速度，在两个小时内加入该溶液中。在加入共单体的同时，通过另一个加料口将过硫酸铵引发剂的水溶液也加入到该溶液中，并且也以恒定

的加入速度在两个小时内加完。所进行的共聚反应形成了一种至少部分空间稳定化的乙酸乙烯酯/Vinyl versatate共聚物成膜颗粒的胶体稳定分散液，在该共聚物上化学键合了羟乙基纤维素链。再反应30分钟后，将该分散液冷至室温，停止搅拌，过滤该溶液以除去外来固体物。该滤液由带有化学键合羟乙基纤维素链的成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液所构成。该稳定分散液被称为“乳胶1”。该共聚物颗粒的数均粒径小于225nm。

制备“漆1”：

用氨水将乳胶1的PH提高至8.0。然后，将32.84重量份数的漆浆1搅拌加入67.16重量份数的碱性乳胶1中，制得一种漆（漆1），其中二氧化钛的体积分数 $\tau$ 为0.18。在搅拌漆料的同时，共聚物颗粒连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性颗粒二氧化钛的胶体稳定分散液。将漆1的200 $\mu$ m厚的涂层涂布到一个平面上，在室温下使漆干燥24小时，得到漆的干燥膜，与比较例A相比，它具有改善的光泽和耐硬币磨损性。漆的粘度和干燥膜的不透明度以及耐擦洗性也得到了改进。

比较例A：

为了比较起见，比较例A重复实施例1的步骤，只是在乳胶中不使用羟乙基纤维素水溶性化合物，并随之对其它成份的用量作微小的调整，如表2所示。纤维素的省略导致所得的干燥漆膜具有比实施例1差得多的光泽和耐硬币磨损性。

实施例2和3

各种成膜聚合物和各种纤维素的论证：

重复实施例1的步骤，只是在实施例2中，共单体是甲基丙烯酸

甲酯和丙烯酸 2-乙基己酯，水溶性纤维素化合物是羧甲基纤维素钠；在实施例 3 中，共单体是乙酸乙烯酯和丙烯酸丁酯，但其中的纤维素仍然是实施例 1 所用的羟乙基纤维素。实施例 2 所用的羧甲基纤维素钠的重均分子量超过 20000，它是可以由 Aqualon 买到的产品“Blanose”7 L 2 C。显然，至少该羧基部分是可以吸附到二氧化钛颗粒上的。用于制备成膜共聚物乳胶的各成份的精确用量列于表 3。将所得漆的 200 μm 厚涂层涂布到平面上，在室温下干燥 24 小时，得到具有改善的光泽和耐硬币磨损性的干燥膜。漆的粘度和干燥膜的不透明度及耐擦洗性也得到改进。

表 3

成份	重量份数	
	实施例 2	实施例 3
羟乙基纤维素	无	0.9
羧甲基纤维素钠	0.2	无
非离子型表面活性剂 80%	1.7	2.0
重量溶液		
水	59.7	54.8
乙酸乙烯酯	无	33.2
甲基丙烯酸甲酯	19.4	无
丙烯酸丁酯	无	8.3
丙烯酸 2-乙基己酯	18.6	无
阴离子表面活性剂	0.2	0.5
过硫酸铵引发剂	0.2	0.3
共 计	100.00	100.00
TiO <sub>2</sub> 颗粒的分数 “f”	0.18%	0.18%
聚合物粒径 nm	165	248
聚合物最低成膜温度, K	< 300	286

## 实 施 例 4 和 比 较 例 B

作为另一种水溶性化合物的聚乙烯醇的适用性论证:

在有聚乙烯醇存在下,用下述步骤使乙酸乙烯酯与 Vinyl versatate 共聚,制备一种乳胶,称之为乳胶4:

在装有搅拌器、回流冷凝器和反应物进料口的聚合反应容器中加入37.5重量分数(PPW)的水,在室温下(20至25℃),将11.9PPW由7.5%重量的重均分子量为180,000的聚乙烯醇组成的水溶液和2PPW实施例1所用的非离子型表面活性剂的80%重量水溶液溶解于上述水中。用氮气冲洗该容器,然后使其保持在氮气氛中。开动搅拌,将该溶液热至80℃,加入由0.08PPW过硫酸铵自由基引发剂和0.8PPW水组成的溶液。然后,以恒定的速度,在两个小时内,加入33.3PPW乙酸乙烯酯,8.3PPW Vinyl versatate,0.5PPW阴离子表面活性剂和由0.16PPW过硫酸铵、0.1PPW碳酸氢钠和3.14PPW水组成的溶液。进行共聚,形成乙酸乙烯酯/Vinyl versatate成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液,其中聚乙烯醇链与该共聚物化学键合。再加入引发剂溶液,这一次其组成为0.05PPW过硫酸铵在0.5PPW水中的溶液,再继续搅拌30分钟,然后将分散液冷却至室温,同时停止搅拌。过滤该分散液,除去杂物,发现该滤液是由键合在聚乙烯醇水溶性化合物上的成膜共聚物颗粒的胶体(至少部分空间)稳定分散液组成,该滤液被称为乳胶4。乳胶4中的共聚物颗粒的数均粒径为290nm,最低成膜温度为287K

聚乙烯醇的羟基能够吸附到漆浆 1 中的二氧化钛颗粒上。按实施例 1 的方法将乳胶 4 的 PH 调至 8。

将 2.8 PPW 漆浆 1 搅入 7.1. 3 PPW 乳胶 4 中，制备一种漆（漆 4），得到二氧化钛颗粒的体积分数“ $f$ ”为 0.18。在搅拌漆浆的同时，共聚物颗粒连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性的颗粒二氧化钛的胶体稳定分散液。将 200  $\mu\text{m}$  厚的漆 4 涂层涂布到平面上，在室温下干燥 24 小时，所得的漆干燥膜呈现出比比较例 B 改善的光泽和耐硬币磨损性。漆的粘度和干燥膜的不透明度以及耐擦洗性也得到改进。

为了比较起见，在比较例 B 中重复实施例 4 的步骤，只是在制备乳胶时省去聚乙烯醇成份，而是用 1.4 PPW 的水代替。乙酸乙烯酯的进料量增加至 3.4 PPW，但其它原料没有变化。所得漆的干燥涂层与实施例 4 相比具有差得多的光泽和耐硬币磨损性。

### 实 施 例 5

以聚丙烯酰胺作为另一种水溶性化合物的适用性论证：

在就地聚合制得的聚丙烯酰胺存在下，使乙酸乙烯酯与 Vinyl versatate 共聚，制得一种乳胶，称之为乳胶 5。采用以下步骤：

在装有搅拌器、回流冷凝器和反应物进料口的聚合反应容器中加入 48.8 重量分数（PPW）的水，在室温下（20 至 25  $^{\circ}\text{C}$ ），将 0.6 PPW 实施例 1 使用的阴离子聚电解质分散剂，1.6 PPW 也是实施例 1 使用的非离子型表面活性剂的 80% 重量的水溶液，和 1.5 PPW 丙烯酰胺溶解于上述水中。用氮气冲洗该容器，然后使其保持在氮气气氛中。开动搅拌，将该溶液加热至 55  $^{\circ}\text{C}$ 。将溶解于 0.36 PPW 水中的 0.07 PPW 叔丁基过氧化氢自由基引发剂

加入到上述加热过的溶液中，随后加入溶于 0.9 PPW 水中的 0.07 PPW 甲醛合次硫酸氢钠，反应容器的物料的温度增加至 60℃，表明丙烯酰胺的放热聚合。该温度在 60℃ 保持 50 分，然后，以恒定速度，在两个小时内加入 25.0 PPW 乙酸乙烯酯，6.2 PPW Vinyl versatate 和 0.65 PPW 叔丁基过氧氢，同时恒定地加入 0.65 PPW 甲醛合次硫酸氢钠和 3 PPW 非离子表面活性剂与 10.9 PPW 水形成的溶液。进行共聚，形成乙酸乙烯酯/Vinyl versatate 成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液，其中聚丙烯酰胺链与该共聚物化学键合。将该分散液冷却至室温，停止搅拌，过滤冷却的分散液。发现该滤液是由键合在聚丙烯酰胺水溶性化合物上的成膜共聚物颗粒的胶体（至少部分空间）稳定分散液组成，该滤液被称为乳胶 5。乳胶 5 中的共聚物颗粒的数均粒径为 290 nm，最低成膜温度为 287 K，至少聚丙烯酰胺的酰胺基可以吸附在漆浆 1 中的二氧化钛颗粒上。按实施例 1 的方法将乳胶 5 的 PH 调至 8。

将 28.8 PPW 漆浆搅入 71.3 PPW 乳胶 5 中，制备一种漆（漆 5），得到二氧化钛颗粒的体积分数“ $\varphi$ ”为 0.18。在搅拌漆浆的同时，共聚物颗粒连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性颗粒二氧化钛的胶体稳定分散液。将 200  $\mu$ m 厚的漆 5 涂层涂布到平面上，在室温下干燥 7 天，所得的漆干燥膜呈现出改善的光泽和耐硬币磨损性，同时，漆 5 的粘度和干燥膜的不透明度以及耐擦洗性也得到改进。

## 实 施 例 6

以聚乙烯基吡咯烷酮作为另一种水溶性化合物的适用性论证。

基本上重复实施例 5 的步骤，但是用聚乙烯基吡咯烷酮作为水溶性化合物来代替聚丙烯酰胺，用丙烯酸丁酯作共单体来代替 Vinyl versatate，并使用稍微改性的漆浆。所得漆浆和乳胶被称为漆浆 6 和乳胶 6。

漆浆 6 的制备：

在室温下（20 至 25℃），于 1 升不锈钢容器中，将表 4 中确定的各种水溶性成份溶于水中。所用的分散剂和防沫剂与漆浆 1 中所用的相同，所用的纤维素与乳胶 1 中的相似，但却是由英国 Union Carbide (UK) Limited of Rickmansworth 购买的“Cellosize”QP300。所用的生物杀伤剂为普通可买到的用于二氧化钛颗粒分散的杀真菌剂，所用的二氧化钛颗粒与漆浆 1 中的相同，并用与乳胶 1 的分散技术相同的方法使其分散于上述水溶性成份的溶液中。发现得到的二氧化钛颗粒分散液的 PH 为 8，等电点在 PH 5 至 6 之间。

表 4

成份	重量份数
水	26.86
分散剂的 40% 重量水溶液	0.7
羟乙基纤维素	0.2
防沫剂	0.04
* NP 50 非离子表面活性剂	3.9
生物杀伤剂	0.1
二氧化钛颗粒	68.2
共 计	100.0

\* 该非离子表面活性剂是由 20%重量水和 80%重量的每个分子含 50 个乙氧基化物单元的壬基苯基乙氧基化物所组成。

### 乳胶 6 的制备:

在室温下 (20 至 25 °C), 于装有搅拌器、回流冷凝器和反应物进料口的玻璃聚合容器中, 将 0.3 重量分数 (PPW) 实施例 1 中所用的阴离子聚电解质、1.6 PPW 表 4 下边注释的非离子表面活性剂、0.1 PPW 纤维素 "Cellosize" QP 300 和 2.8 PPW 乙烯基吡咯烷酮溶解于 54.8 PPW 水中。用氮气冲洗该容器, 然后使其保持在氮气氛中。开始搅拌, 将该溶液加热至 55 °C。将溶于 0.05 PPW 水中的 0.05 PPW 叔丁基过氧化氢自由基引发剂加入该热溶液中, 随后加入溶于 0.5 PPW 水中的 0.06 PPW 甲醛合次硫酸氢钠, 容器中反应物的温度升至 60 °C, 表明乙烯基吡咯烷酮发生放热聚合反应。将温度在 60 °C 维持 50 分钟, 然后, 在两个小时内, 以恒定速度加入 19.1 PPW 乙酸乙烯酯、8.2 PPW 丙烯酸丁酯和 0.6 PPW 叔丁基过氧化氢, 同时, 以恒速度加入溶于 7.3 PPW 水中的 0.6 PPW 甲醛合次硫酸氢钠和 3 PPW 实施例 1 使用的非离子表面活性剂的溶液。进行共聚, 形成乙酸乙烯酯/丙烯酸丁酯成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液, 该共聚物化学键合了聚乙烯基吡咯烷酮链。使该分散液冷却至室温, 停止搅拌、过滤分散液。发现该滤液是由键合在聚乙烯基吡咯烷酮水溶性化合物上的成膜共聚物颗粒的胶体 (至少部分空间) 稳定分散液组成。该滤液被称为乳胶 6。乳胶 6 中的共聚物颗粒的数均粒径为 90 nm, 最低成膜温度为 285 K, 聚乙烯基吡咯烷酮的至少一个或另一个氨基或羧基能够吸附到漆浆 6 的二氧化钛颗粒上。按实施例 1 的

方法将乳胶 6 的 P H 调至 8。

将 28.8 PPW 漆浆搅入 71.3 PPW 乳胶 6 中，制备一种漆（漆 6），得到二氧化钛颗粒的体积分数“ $f$ ”为 0.18。在搅拌漆浆的同时，共聚物颗粒连接到二氧化钛颗粒上，产生聚合物改性颗粒二氧化钛的胶体稳定分散液。将 200  $\mu\text{m}$  厚的漆 6 涂层涂布到平面上，在室温下干燥 24 小时，所得的漆干燥膜呈现出改善的光泽和耐硬币磨损性，同时，漆 6 的粘度和干燥膜的不透明度以及耐擦洗性也得到改进。

### 实 施 例 7

具有高的最低成膜温度、超声分散和含聚乙二醇链的水溶性化合物的聚合物的应用论证：

用超声振动，将含有最低成膜温度远高于室温的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯的共聚物颗粒的乳胶（以后称之为“乳胶 7”）与稍有改进的漆浆 1（该改进型被称为“漆浆 7”）进行混合。

漆浆 7 的制备：

采用与制备漆浆 1 相同的成份和技术制备漆浆 7，但是各成份的用量如表 5 所定。二氧化钛颗粒的数均粒径为 300 nm

表 5

成 份	重量份数
水	29.9
分散剂	0.3
二氧化钛	69.8
共 计	100.00

制备乳胶 7:

首先, 通过使 50 重量分数 (PPW) 甲氧基聚(乙氧基化物) 甲基丙烯酸酯(其重均分子量为 200,000) 与 45 PPW 丙烯酸丁酯和 5 PPW 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚制备高分子水溶性化合物, 随后, 用丙烯酸与所得共聚物的一些缩水甘油基反应, 使其改性。用偶氮二异丁腈作自由基引发剂, 在 78℃、乙醇中、回流条件下进行共聚反应。共聚进行 4 小时, 然后, 使产物冷却至室温(20 至 25℃)。加入足够量的丙烯酸和环氧乙烷-开环催化剂(N-椰子-N, N-二甲基胺), 使其与共聚物中 75% 的缩水甘油基反应, 同时加入 0.01 PPW 氢醌, 然后再加热至 78℃ 回流, 在该温度下维持 3 天, 并于该混合物中缓慢通入空气。然后, 再把改性的产物冷却至室温, 所得的乙醇溶液含有 41% 重量的改性聚合物, 它是高分子水溶性化合物, 包括可吸附到漆浆 7 的颗粒二氧化钛上的聚乙氧基化物链和通过碳碳不饱度可化学键合到其它聚合物上的丙烯酸酯侧基。

然后, 在室温下, 于装有搅拌器、回流冷凝器和反应物进料口的玻璃聚合容器中, 使含有 8.9 PPW 水溶性化合物的 21.8 PPW 上述乙醇溶液溶解于 1140 PPW 水中。用氮气冲洗该容器, 然后使其保持在氮气氛中。开动搅拌器, 将溶液加热至 80℃。

将 73.9 PPW 甲基丙烯酸甲酯、26.1 PPW 丙烯酸乙酯和 1.5 PPW 偶氮二异丁腈自由基引发剂加入该聚合容器, 使其温度在 80℃ 维持 4 小时。进行共聚, 该共聚不仅包括甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯, 还包括水溶性化合物, 由此产生主要是甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯不成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液, 该共聚物与所说水溶性化合物进行了共聚。使该分散液冷却至室温, 停止搅拌, 过

滤该冷分散液。发现该滤液是由不成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液组成，它通过颗粒上的聚乙氧基化物侧链而产生空间稳定性。该共聚物颗粒的数均粒径为  $80 \text{ nm}$ ，最低成膜温度为  $333 \text{ K}$ 。按实施例 1 的方法将乳胶 7 的  $\text{pH}$  调至 8。

制备漆 7：

将 56.3 PPW 乳胶 7 倒入 1 升玻璃烧杯中，用磁力搅拌器搅拌。继续搅拌，在 90 分钟内用注射泵向该乳胶中缓慢加入 50 PPW 漆浆 7，其间聚合物颗粒连接在二氧化钛颗粒上。制得液态的、胶体稳定和空间稳定的聚合物改性颗粒二氧化钛的水分散液，然而，该改性颗粒也的确有附聚倾向。因此，随后将该分散液超声振动 10 分钟，以减少附聚物的数量。这种减附聚的分散液含二氧化钛颗粒的分数“ $f$ ”为 0.67。

从透射电子显微镜照片和扫描电子显微镜照片都可以看到聚合物改性颗粒二氧化钛的性质。如图 3 所示，可以看到有些聚合物颗粒如附图 1 所表示的那样分布在单个二氧化钛颗粒的表面上，而一些如附图 2 所表示的那样以附聚物形式存在。看不出聚合物颗粒是否实际连接到二氧化钛表面上，或它们是否与该表面有稍小的距离，然而，基本上球形的颗粒没有发生变形。聚合物颗粒与二氧化钛颗粒的数目比约为  $25 : 1$ ，作为比较，最大数目比  $N_{\text{SAT}}$ （即在二氧化钛颗粒周围形成一个单层所需的数目比）的值约为  $80 : 1$ ，这就是说

$$N_{\text{SAT}} \approx 3.64 \cdot \frac{D_t}{D_p} + 1^2 \approx 80$$

通过将减附聚的聚合物改性颗粒二氧化钛分散液与一定量的包括甲基

丙烯酸甲酯/丙烯酸乙基己基酯/丙烯酸聚合物的丙烯酸类成膜乳胶相混合，制得漆7，其中乳胶的用量足以将二氧化钛颗粒的体积分数“ $\phi$ ”减小至0.18。将200  $\mu\text{m}$ 厚的漆7涂层涂布到平面上，在室温下干燥7天，所得的漆干燥膜呈现出改善的光泽和耐硬币磨损性，同时，漆7的粘度和干燥膜的不透明度也得到改进。

### 实 施 例 8

在水存在下聚合物颗粒在颜料表面上不铺展的性能论证

使实施例7的漆浆与一种乳胶（以后称之为乳胶8）混合，该乳胶包括化学键合了重均分子量约为2000的甲氧基聚环氧乙烷链的乙酸乙烯酯与Vinyl versatate共聚物颗粒，从而制得一种漆（以后称之为漆8）。

为了制备漆8，于420 PPW 水中加入2.0 PPW 分子量为1100的非离子壬基苯酚聚环氧乙烷表面活性剂和7.5 PPW 重均分子量为2100的甲氧基聚（环氧乙烷）甲基丙烯酸酯，使温度升至50℃，用氮气清洗该溶液。然后加入80 PPW 乙酸乙烯酯和20 PPW Vinyl versatate。随后加入包括1.5 PPW 偶氮二氰戊酸、7.5 PPW 乙醇、2.7 PPW 的2摩尔氢氧化铵溶液和5.2 PPW 水的含水混合物。升温并维持在80℃。整个过程维持氮气冲洗和搅拌。进行的共聚合反应不仅包括乙酸乙烯酯与Vinyl versatate，还包括甲氧基聚（环氧乙烷）甲基丙烯酸酯，产生主要是乙酸乙烯酯/Vinyl versatate成膜共聚物颗粒的胶体稳定分散液，该共聚物上共聚了甲氧基聚（环氧乙烷）甲基丙烯酸酯。使该分散液冷却至室温，停止搅拌，过滤冷分散液。发现该滤液由成膜共聚物颗粒的胶体空间稳定分散液组成，它们的空间稳

定性由颗粒上的聚环氧乙烷侧链形成。该共聚物颗粒的数均粒径为 290 nm，最低成膜温度为 288 K。在聚合物颗粒表面上化学键合了大量聚环氧乙烷链。按实施例 1 的方法将乳胶 8 的 pH 调至 8。

为了制备漆 8，将 300 PPW 乳胶 8 与 53 PPW 漆浆 8 在强烈搅拌下混合，其中，漆浆是在 30 分钟内缓慢加入到乳胶中的。整个过程在 25 °C 下进行。分散液中二氧化钛颗粒的体积分数“f”为 0.15。聚合物颗粒与二氧化钛颗粒的数目比 N 约为 6:1。

产物为具有空间稳定性的聚合物改性颗粒二氧化钛的液态胶体稳定分散液。这一点可通过下面的样品试验来确证。

把一定体积的该分散液加入到相同体积的 5% 氯化钙溶液中。摇动该混合物，放置 24 小时。没有观察到絮凝作用。将未改性的二氧化钛颗粒单独进行同样的试验，当其与所说的盐溶液混合时，立即产生絮凝。

由扫描电子显微镜表明，聚合物颗粒没有铺展在二氧化钛颗粒上，只是贴在二氧化钛颗粒的极小部分表面上。这与显示  $\nu$  因子值小于或等于 -1 的试验相一致。该试验按照 EP 0 3 2 7 1 9 9 A 或 US 4 9 9 7 8 6 4 中所述试验方法进行，用与乙酸乙烯酯/Vinyl versatate 共聚物的表面能极为相近的乙酸丁酯作溶剂。

### 实 施 例 9

用阳离子分散剂分散二氧化钛颗粒的论证：

按照制备漆浆 8 的步骤制备一种漆浆（以后称为“漆浆 9”），只是进行下述变化：

用十二烷基三甲基溴化铵阳离子分散剂代替阴离子颜料分散剂，并使用防沫剂。漆浆 9 中各成份的用量示于表 6。在刚开始向其它成

份的溶液中加入二氧化钛之前，开始超声振荡，在15分钟内均衡地加入二氧化钛。再继续2½分钟的超声振荡。所得的二氧化钛颗粒分散液具有阳离子胶体稳定性。

表 6

成 份	重量份数
水	1 2 6
阳离子分散剂	2. 3
防沫剂	0. 0 3
二氧化钛	5 0
共 计	1 0 0. 0 0

用制备乳胶7的步骤制备一种乳胶（以后称为“乳胶9”）。乳胶9与乳胶7相同，只是其颗粒的数均粒径为77 nm，而不是80 nm，推测这是由于在聚合条件或测量粒径的步骤中产生的某些偶然变化所造成的。

将167.7重量分数（PPW）的乳胶9倒入1升烧杯中，然后，在25℃对其进行超声振荡，制得一种漆（以后称为“漆9”）。在保持振荡和25℃温度下，于30分钟内将12.9 PPW 漆浆9加到上述乳胶中。由扫描电子显微镜证实，聚合物颗粒自动地连接到二氧化钛颗粒周围。制得的聚合物改性颗粒二氧化钛水分散液是胶体稳定和空间稳定的。

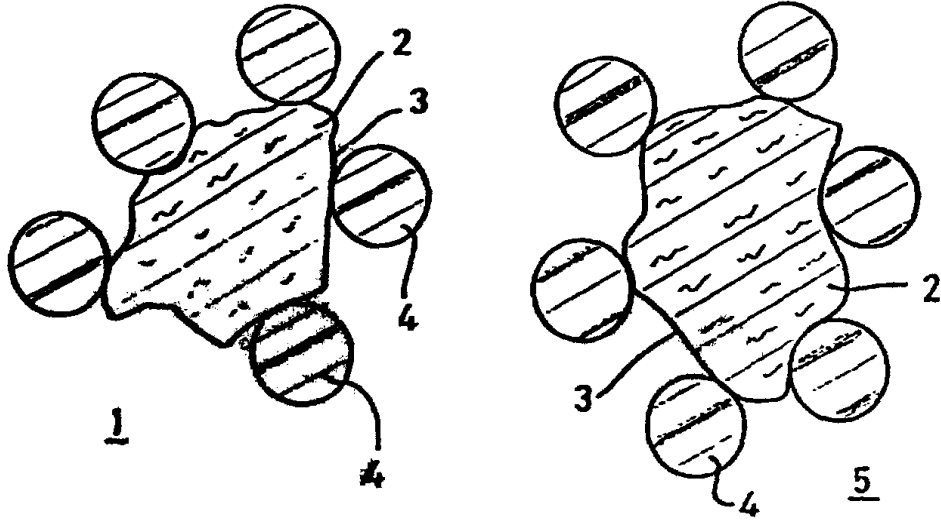


图 1

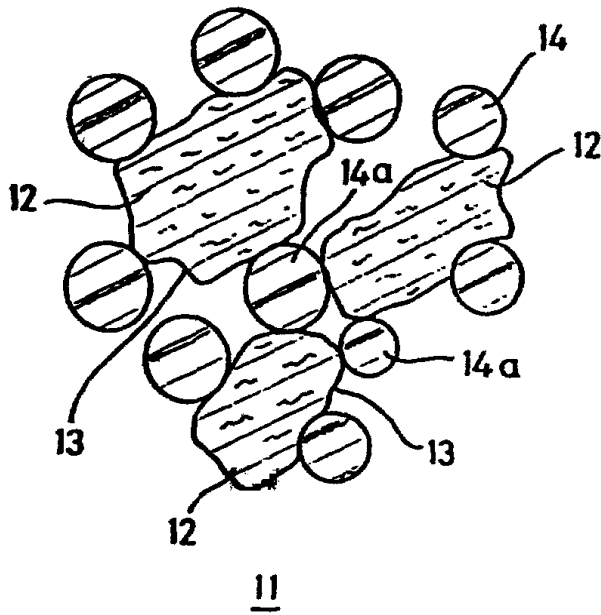


图 2

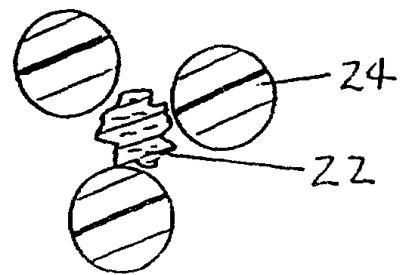


图 4

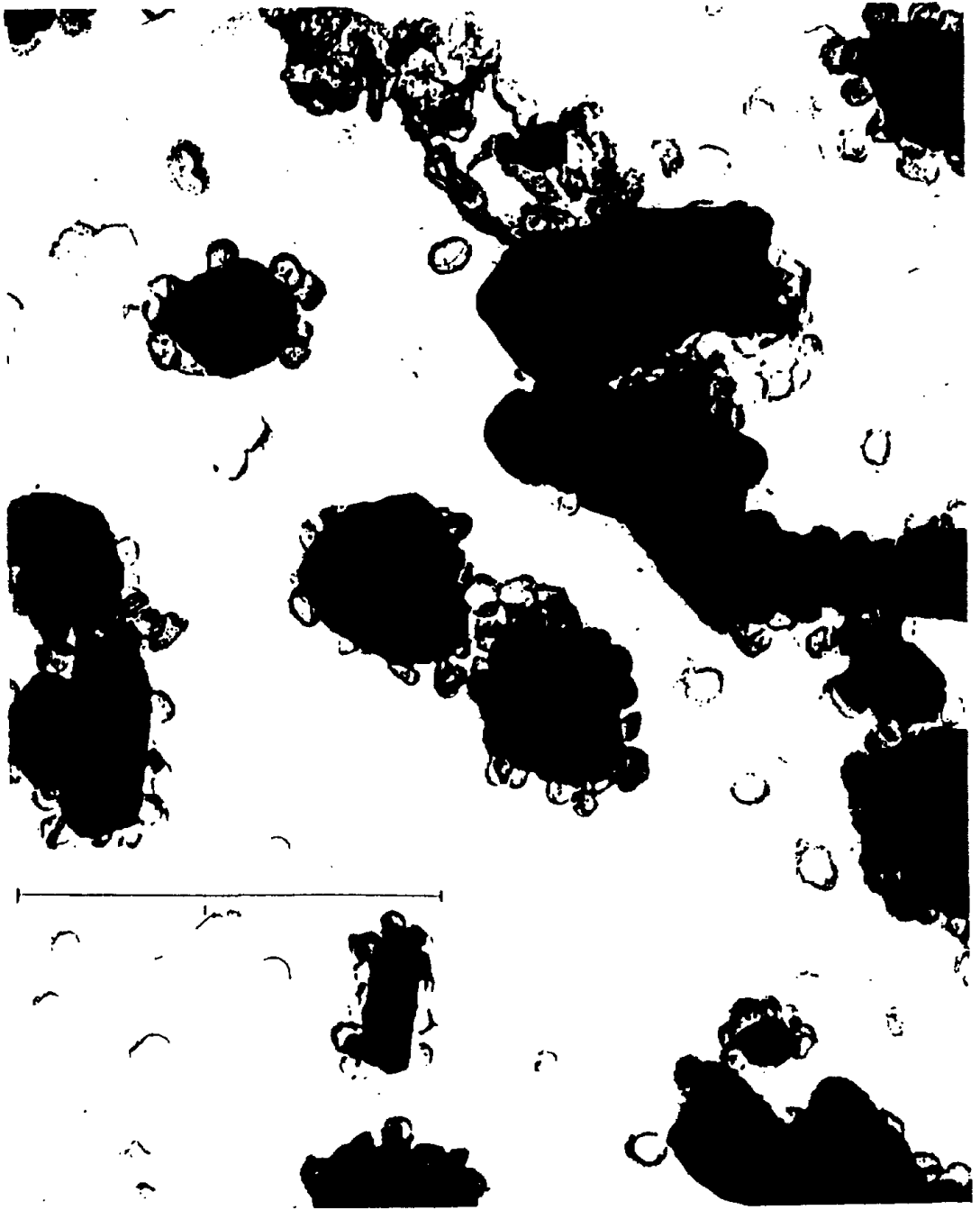


图 3

图 5

