

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08J 3/03

C08K 3/34



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92113742.7

[45]授权公告日 1998年12月23日

[11] 授权公告号 CN 1041314C

[22]申请日 92.12.3 [24]颁证日 98.10.3

[21]申请号 92113742.7

[30]优先权

[32]91.12.3 [33]US[31]801,989

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 E·C·科斯坦塞克 M·沃格尔

J·C·蒂博 P·R·斯佩里

C·J·春 W·D·埃蒙斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 董嘉扬

[56]参考文献

US4341213 1987. 7.27 A41B13/02

US4798854 1989. 1.17 C08J3/20

审查员 44 01

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备水分散液的方法

[57]摘要

用调节表面电荷的添加剂将无机材料颗粒分散于含水介质中, 得到稳定性中等的浆液或颜料研磨物。该分散液可用于制备均匀调配的组合物。用水分散液配制的产品与包括用常规聚电解质颜料分散剂分散的无机材料的产品性能相同, 但无机材料含量较高, 或者用与常规方法相当的无机材料颗粒含量, 得到了优良的操作性能。

权 利 要 求 书

1.一种制备稳定的水分散液的方法，它包括：

a)提供聚合物颗粒在第一种含水介质中的悬浮液，该聚合物颗粒在含水介质中具有负的表面电荷；

b)将无机材料颗粒悬浮在第二种含水介质中，其中所述无机材料颗粒是粘土；

c)通过加入氨基硅烷化合物，调整无机材料颗粒的 ξ 电势，使无机材料颗粒与聚合物颗粒的 ξ 电势之差至少为30mV，以提供稳定的分散液，并且，无机材料颗粒具有负的表面电荷，聚合物颗粒的表面电荷比无机材料颗粒的表面电荷更负；以及

d)将第一种含水介质与第二种含水介质混合。

2.一种制备稳定的水分散液的方法，它包括：

a)提供聚合物颗粒在第一种含水介质中的悬浮液，该聚合物颗粒在含水介质中具有负的表面电荷；

b)将无机材料颗粒悬浮在第二种含水介质中；

c)调整无机材料颗粒的 ξ 电势，使无机材料颗粒与聚合物颗粒的 ξ 电势之差至少为30mV，以提供稳定的分散液，并且，无机材料颗粒具有负的表面电荷，聚合物颗粒的表面电荷比无机材料颗粒的表面电荷更负；

d)将第一种含水介质与第二种含水介质混合；以及

e)将该水分散液施用于纤维填充材料，将该纤维填充材料涂布，以提供粘结的纤维填充材料。

3.一种制备稳定的水分散液的方法，它包括：

a)提供聚合物颗粒在第一种含水介质中的悬浮液，该聚合物颗粒在含水介质中具有负的表面电荷；

b)将无机材料颗粒悬浮在第二种含水介质中；

c)调整无机材料颗粒的 ξ 电势，使无机材料颗粒与聚合物颗粒的 ξ 电势之差至少为30mV，以提供稳定的分散液，并且，无机材料颗粒具有负的表面电荷，聚合物颗粒的表面电荷比无机材料颗粒的表面电荷更负；

d)将第一种含水介质与第二种含水介质混合；以及

e)用该分散液涂布非纺织物或纺织物材料。

4.根据权利要求3的方法，它还包括，在涂布所述材料之前使该稳定分散液起泡。

5.根据权利要求2的方法，其中，所述无机材料颗粒是粘土，并且通过加入氨基硅烷化合物来调整无机材料颗粒的 ξ 电势。

6.根据权利要求3的方法，其中，所述无机材料颗粒是粘土，并且通过加入氨基硅烷化合物来调整无机材料颗粒的 ξ 电势。

制备水分散液的方法

本发明广义地涉及制备含无机物颗粒的含水组合物的方法，更具体地，涉及由这种含水组合物失水生成的产物中的无机物颗粒的分散液。

聚合胶乳的水分散液被用来制备大量工业上重要的产品，包括油漆、涂料、底漆、腻子、嵌缝胶、非织材料粘合剂和粘结剂。随着失水以粘结产品，通常要含有聚合胶乳以形成连续相，并提供重要的物理性能。除聚合胶乳外，大多数产品还含有一种或多种无机物颗粒。有些无机物对产品提供重要的功能特性如耐火性、有光、无光、硬度、色泽、结构或韧性。由于这些无机物常常较贵，所以在配制的产品中需要尽可能有效地使用。在其它情况下，例如填料等无机物可能比胶乳便宜，因此，可望加入最大可能量的无机物，而不损害可由胶乳提供的所希望的性能，例如象粘合性能和拉伸性能如伸长，及在有粘结剂的情况下的粘着性最小损失。由于胶乳常是配制的产品中最贵的组分，所以，常应含有不太贵的无机物以降低产品成本。在这种情况下，就需要在使用最大可能量的不贵的无机物同时，保持产品的性能，因为如果便宜无机物含量太多，通常会便这些性能受到损害。一个好的实例是使用便宜填料颜料如碳酸钙配制的油漆，其用量超过了颜料的临界体积浓度。这种油漆对涂有它的表面所提供的保护涂层劣于使用稍少填料配制的并且颜料体积浓度低于临界值的类似油漆所提

供的保护涂层。

有效利用所用无机物的一种方法是將这种颜料尽可能充分地分散。凝结或聚集的无机物颜料颗粒通常使它们对产品性能的全部潜在影响变差，例如对强度性能和耐受性能。无机物通常以干粉出售。对于颗粒状的，必须在液体介质中磨碎该粉末，打碎凝结物，以得到稳定的胶体分散液。

为了稳定产品制剂以防沉降或絮凝，已经使用了多种表面活性分散添加剂。制造商已常用干粉状无机物。这时，在初始“研磨”步骤中，通常直接将分散添加剂加到物料和少量水中，在该步骤中，松散的无机物颗粒的凝结物在机械剪切力的作用下被打碎。通常在产品制备过程中，分散添加剂保留在混合及以后的步骤中，因此在配制完全的产品组合物中，也能发现它。

有时，市场供应的无机物是浓缩的浆液，例如在水中的浆液。但是，由于浆液中的无机物颗粒在贮存中易于聚集，所以在用于配制涂料组合物之前，常需将浆液再分散以得到最大效率。或者无机物浆液的制造商，或者其最终使用者，有时是两者都有，都可以完成再分散步骤。该步骤是完全配制的产品中的分散剂的另一来源。

配制实用的、分散的含无机物产品如涂料的传统准则是使无机物分散液和聚合胶乳粘合剂分散液尽可能是胶体稳定的和彼此相容的，由此，它们可以混合但不形成凝块或聚集状物或使粘度过分增加。迄今为止已经发现，用简单共混或直接将无机物颗粒与含水聚合胶乳组合物相混的方法不能有效地将它们分散到含水胶乳组合物中。如果试着将无机物颗粒直接共混，则颗粒的凝结导致在组合物中形成硬渣或凝块。含有硬渣或凝块的产品会失去如光泽、机械强度及不透性等特

性。既使在非水(载于溶剂)或100%固体聚合物组合物的情况下,已经发现需要高能量研磨造料以解凝并浸湿(Wetout)无机物颗粒。既使采用这类操作,除非使用大量分散剂、润湿剂或“偶联剂”,否则得到的是含有无机物颗粒聚集物的劣质分散液。

对含有聚合胶乳如聚合胶乳粘结剂和胶乳涂料的许多组合物来说,习惯作法是先形成含颜料、填料和增量剂的无机物的稳定的水分散液。这种也称为“研磨物(grind)”或“磨碎基(millbase)”的分散液可含有水可混溶的溶剂,例如象二醇类和二醇醚,及较低分子量的水溶性聚电解质作为无机物颜料的研磨助剂或分散剂。通常这些颜料分散剂是阴离子聚电解质。许多不同类型的这种分散剂是已知的。例如,美国专利第2,930,775号公开了将分子量为约750—5,000的二异丁烯马来酐共聚物的水溶性盐用作分散剂,使用时浓度为颜料重量的约0.05—4%。美国专利第4,102,843号和美国再颁布专利第31,936号公开了以颜料的约0.01—5%的浓度使用分子量为500—15,000的(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸的共聚物的水溶性盐,来生产有光泽的乳液涂料。美国专利第4,243,430号公开了含有附加共聚物的水溶性分散剂,该共聚物含有高于30%的 α - β -不饱和单亚乙烯基羧酸,其表观PK_a为6.0—7.5,分子量为约500—15,000,并与锌氨复合离子形成水溶性盐。由于价格较便宜,所以也使用低分子量多磷酸盐如三磷酸钾,但是它们会有边界水解稳定性。

这些和其它聚电解质分散剂的用法在T、C、Patton, paint Flow and Pigment Dispersion (Wiley Interscience,

2nd edition) 290—295 (1979) 中有述。该文献中还叙述了许多用于制备颜料分散剂的磨碎装置。一种这类常用于制备胶乳油漆的设备是设计成在颜料研磨步骤中产生高剪切力的高速圆盘分散器。通常的做法是采用使用分散剂的设备以形成无机物颜料的稳定的分散液，然后向分散液中加入含水胶乳聚合物粘合剂及其它成分例如象胶乳聚合物颗粒的增稠剂和流变改性剂，防泡剂、着色剂、聚结剂或暂时增塑剂，及用于基材润湿和着色相容性的表面活性剂。颜料分散方法及絮凝和其它特性的关系在 *Treatise on Coatings, Vol. III, Part 1 (Marcel Decker) (1975)*, *Pigment Handbook, Vol I (2nd edition, Wiley Interscience) (1988)*, 和 *Pigment Handbook, Vol. III (Wiley Interscience) (1973)* 中做了进一步的讨论。根据产品的性质和物理特性，也可使用其它类型的颜料分散仪器，包括球磨、砂磨、班伯里密炼机等。

尽管这些聚合分散剂和方法能配制实用的水制剂，但是它们仍有一些不希望有的特性。由于聚电解质分散剂的离子性，它们会影响薄膜对水的敏感性，这可导致薄膜的耐洗涤性降低及溶胀增加，而倾向于分层和起泡。类似地，聚电解质分散剂的存在可降低涂于钢表面的涂层薄膜的耐蚀性。此外，由于水制剂中其它离子型物质的作用，这种无机物颗粒的用聚电解质稳定的分散液易于絮凝和再聚集，例如象残留的引发剂和可溶性无机颜料，特别是提供多价离子的那些物质如氧化锌和碳酸钙。另外，由于用水蒸发法干燥薄膜，随着干燥，涂层或薄膜中这种离子型物质的浓度增加，并且在干燥过程本身，其它合适的分散液可变成聚集态。在聚电解质和多价金属离子的存在下的无

机物分散液的稳定性和不稳定性已经在Burlamacchi等人的
Colloids and Surfaces 7, 165 (1982)中有述。

已经提出许多种工艺将无机颗粒如无机物颗粒分散在含有涂料组合物的含水聚合物中。

一直需要提高水组合物中无机物的利用率，由此来改进组合物的操作特性。此外，需要有在高浓度下分散无机物颗粒以用于涂覆的方法和有关种类的组合物，使分散表面活性剂用量最小并且基本上没有硬渣。

本发明涉及制备含聚合胶乳和无机物颗粒的水分散液的方法，该颗粒可用于制备配制的含水组合物如涂料组合物，粘结剂，粘合剂，还可用于非织材料，反之从它可得到与先有技术的配方相比，无机物分散更有效的涂料和其它产品。用本发明方法得到的改进的无机物颗粒分散液有利于在制备含分散的无机物的含水组合物过程中提供较大的挠曲性。例如，在某些情况下，本发明提供降低所需无机物用量以得到所希望的性能如机械性能的方法。在另一些情况下，其中无机物是便宜的，本方法提供提高含水组合物中可含的无机物的用量，以降低成本并保持操作特性。

在目前优选的实施方案中，本发明的方法包括：

- a) 将无机物颗粒悬浮在水介质中；
- b) 将聚合胶乳颗粒悬浮在水介质中；
- c) 调节无机物颗粒表面的 ζ 电势为约0—-50 mV，使得聚合胶乳颗粒的表面电荷符号与无机物颗粒的表面电荷符号相同，水介质中聚合胶乳颗粒的 ζ 电势的绝对值大于水介质中无机物颗粒的 ζ 电势；和

d) 将含有无机物颗粒的水介质与聚合胶乳颗粒混合得到稳定的分散液。

无机物颗粒与聚合胶乳颗粒可在相同或不同的水介质中以任意次序混合。在本发明的一个形态中，在将含无机物颗粒的水介质与聚合胶乳颗粒混合之前，调节无机物颗粒的 ζ 电势。在另一形态中，在将含无机物颗粒的水介质与聚合胶乳颗粒混合之后，调节无机物颗粒的 ζ 电势。

在实施本发明方法的第一个目前优选的实施方案中，含有无机物颗粒和聚合胶乳颗粒的水介质中常常优选的是基本不含那些在制备颜料研磨物中常用作分散助剂的聚电解质分散剂，如三磷酸钾、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等。

本发明还涉及制备含有水性涂料、粘结剂和粘合剂组合物的完全配方的含水组合物；使用由本发明方法制得的水分散液；及完全配方的含水组合物的后续用途以制备产品，包括涂料、粘结剂和粘合剂；还有用这些产品制得的制品，如涂覆的制品、结合的絮填制品、涂覆的纸和板材等。尽管用本发明方法制成的水介质在某些情况下可直接用于制成产品，但在许多情况下，在制备含水组合物过程中需要将本发明的水分散液用作中间物，该组合物是含有一种或多种附加成分（“完全配方的”组合物）的如涂料、粘结剂或粘合组合物。由此方法制得的本发明的水分散液特别适用于改进由此制得的涂料、薄膜、粘结剂和粘合剂的操作特性和渗透性。另外，本发明方法的可行性提供了配制与传统体系的操作性能基本相等的涂料及薄膜的能力，而使用昂贵无机物的浓度较低，因此成本较低。此外，本发明方法允许低价格无机物颗粒分散到某些按常规不含这类物质的粘结剂和粘合剂

中，因为它们的存在显著地降低了重要的操作性能。类似地，本发明方法将低价无机物颗粒以比其它体系高的平均含量分散到一些体系中，以进一步降低产品原材料的成本。

本发明方法涉及调节无机物颗粒的性能，它使用选择特性的聚合胶乳用于制备稳定的水分散液。本方法针对如何实际利用聚合胶乳颗粒和无机物颗粒的问题提供了解决办法，以改进在含有高浓度无机物颗粒的水基涂料、腻子、嵌缝胶、粘结剂和用于非织材料的结合剂中的操作性能。

所选组合物的聚合胶乳颗粒、尺寸和表面电荷能有效地用于本发明方法中，以将无机物颗粒分散到浓缩的分散液中。

本发明方法涉及浓缩的、稳定的水分散液，该分散液特别适于改进由它制成的涂料、薄膜、腻子、嵌缝胶、结合剂和粘结剂的渗透性，光学和机械性能包括光泽、显色、高剪切粘度和耐洗涤性。另外，本发明方法提供配制与传统体系的操作性能基本相等的涂料、薄膜、粘合剂和结合剂的能力，但是，如果需要的话，所用无机物颗粒的浓度较低。此外，本方法允许低价无机物颗粒被分散到某些按常规不含这类物质的粘结剂和结合剂中，因为先前它们的存在显著破坏了重要的操作性能。类似地，本方法将低价无机物颗粒以比其它体系所允许的含高平均含量的平均含量加到一些组合物中，但不损害重要的操作性能，以进一步降低用于这些组合物的原料的总成本。

许多因素与制成本发明的水分散液的方法有关，并能影响它。这些因素包括聚合胶乳颗粒的特性、无机物颗粒的特性、及本发明方法所用的水介质的特性。例如，对于聚合胶乳颗粒，这些因素包括单体组成、粒径、粒径分布、表面势能或表面电荷密度、以及颗粒表面上

官能团的性质和比例；对于无机物颗粒，这些因素包括粒径、粒径分布、颗粒的表面势能或表面电荷密度、是否有吸附在表面上的物质，如聚电解质分散剂和/或聚合物空间稳定剂；对于介质， pH 值、介质中离子含量、及介电常数都是重要因素，其它存在于介质中的表面活性物质如颜料分散剂和表面活性剂的浓度和性质也可能是重要因素。

在一些情况下，市售的聚合胶乳具有合适的性能，可选来用于本发明方法。在其它情况下，可能需要将现有的聚合胶乳改性使它具有这些特性。在另外一些情况下，可制备特殊的聚合胶乳用于本发明方法。

有些市售等级的无机物可不经预处理或改性就可按本发明方法分散。然而，可能有这样一些情况，即在试图分散之前需要对无机物颗粒进行处理或改性。例如，在进行分散之前，可能需要吸附如阴离子表面活性剂等小分子物质以改变无机物质的表面电荷密度（即，使表面电荷密度更负，由此提高其绝对值）。类似地，可以吸附阳离子物质，使无机物的表面电荷密度不太负。在其它情况下如用二氧化钛时，可能需要选择做过适度无机物表面处理的市售级无机物颗粒（如在二氧化钛颗粒上的表面氧化硅或氧化铝），来得到所希望的表面电势。有些情况下，可能需要在无机物颗粒表面上吸附聚电解质分散液或聚合物空间稳定剂。一般地，可在聚合胶乳颗粒与无机物颗粒混合之前或之后完成调节无机物颗粒的表面势能。

此外，还可能需改变所用的介质，如用调节 pH 值的方法得到所希望的颗粒上的表面势能，用添加盐的方法提高介质的离子强度，或类似的方法。再者，无机物分散之前或分散之后对水介质所作的改性可用添加表面活性剂的方法来实现，如加入常用的聚电解质颜料分散

剂或阴离子表面活性剂，及其类似物，可以认为这类表面活性剂可吸附到无机物颗粒上，并改变其有效的表面电势。介质的改性也可作为所采取步骤的附带步骤完成，以改变聚合胶乳的表面特性或无机物颗粒的表面特性。

本发明提供制备无机物颗粒悬浮在水介质中的含水组合物；含有由自聚集作用和与聚合物胶乳之间的相互作用而引起的稍不稳定的无机物颗粒的混合物；及能形成稳定水分散液的颗粒的方法。优选的条件是调节到能避免生成基本重量比（如约为总固体重量的1%）的聚集物的快速反应发生，聚集物含有多种无机物颗粒。

可接受的含有多种无机物颗粒（“硬渣”）的聚集物的量，很大程度上取决于完全配方组合物所需的性能。例如，如果本发明方法的水分散液要配制成高光泽的含水涂料组合物，那么，即使导致硬渣生成的肉眼可见的聚集物含量非常低，也能严重地损害涂覆制品的外观。可直接或借助低倍数光学显微镜，很容易地用肉眼观察将高光泽含水涂料的平滑涂层涂覆（draw-down）在不透性基材上所制得的晾干的薄膜来检测这一影响。如果硬渣严重，晾干的涂层将显现非常粗糙的表面构造，外观几乎象砂纸似的。如果硬渣不太多，则表面会具有正常的平滑度，但偶尔有硬渣颗粒突出来。由于光泽不会被这样低的硬渣含量造成可测量的降低，所以多少硬渣恰好是不过分损害外观的可允许量就成为主观确定的事。较低光泽涂料显示出相似的表现，只是对观察者来说硬渣不太明显，因此可允许硬渣含量稍高。对于那些外观不是主要关注的应用来说，其它标准如粘度或机械强度将决定可接受的硬渣含量。在这种情况下，通常可允许高得多的硬渣含量，而且其它检测硬渣的方法会更实用。

另一种稳定胶体颗粒以防形成硬渣的方法是在胶粒周围形成水溶性聚合物的表面层或保护膜，其聚合物链延伸到水相中。由此在颗粒之间和这种颗粒与其它表面之间提供了空间阻挡层。许多水溶性聚合物都是合适的，如聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、及从纤维素得到的水溶性聚合物。可用多种方法将水溶性聚合物适宜地连在颗粒表面上，其中有化学接枝法，如通过不饱和可聚基团与水溶性聚合物键合，以及物理吸附法，这种连结通常由于有与水溶性聚合物相连的疏水基团的存在得到增强。疏水基团可以是简单的与聚合物水溶性部分相连的烃链或水不溶性嵌段聚合物。空间稳定已经为许多作者充分地描述过，如

D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, 1983; E.D. Goddard and B. Vincent, Polymer Adsorption and Dispersion Stability, ACS Symposium Series 240, 1984.

用降低介质对所附聚合物链的溶解本领可以完成空间稳定颗粒易发生的完全聚集，例如用如 Napper, 1983, 第5章所述的改变液体介质的温度、压力或组成的方法。例如，用聚环氧乙烷链使空间稳定的分散液可由于添加盐或与水混溶的聚合物的非溶剂使稳定性破坏。

本发明还涉及制备复合颗粒的水分散液的方法，该方法包括将无机物颗粒悬浮在水介质中。在这一形态中，本方法还包括将聚合胶乳颗粒悬浮于水介质中，聚合颗粒用聚合空间稳定法稳定以防同粒凝

结，水介质中的聚合胶乳颗粒或者无机物颗粒之一的表面势能的绝对值高于其它聚合胶乳颗粒和无机物颗粒的表面势能。该方法还包括将含有无机物颗粒的水介质与聚合胶乳颗粒相混合，使聚合胶乳颗粒吸附到无机物颗粒上，得到复合颗粒。

在用表面电荷法稳定颗粒的情况下，对水介质中颗粒的表面势能的近似度量（且常常是有用的指标）是颗粒的 ζ 电势。但是，应指出的是，当分散剂、表面活性剂或其它物质如纤维素类增稠剂或保护胶体吸附在无机物颗粒的表面上时，测得的 ζ 电势与在实际无机物颗粒表面上的势能可能有明显的差异。

ζ 电势的测定方法在R. J. Hunter的Zeta Potential of Colloid Science (Academic Press 1981)中作了详细叙述。尽管各种技术已经用于测定 ζ 电势，但是最常用的测定聚合胶乳颗粒或分散的无机物颜料颗粒的胶体悬浮液 ζ 电势的方法是电泳法，其中可直接地或间接地用光显微镜观察在外部电场影响下单个颗粒的运动。将测得的颗粒速度或迁移率用来计算 ζ 电势。由于测定必须在低浓度（例如，0.1% w/w或更低）下进行，所以常常必须用适宜的稀释剂如标准参比溶液或用经过滤、离心或其它方法得到的试样本身连续相的等分试样来大大稀释试样。

近来，用如测定胶体的超声振动势能等分析技术来测量浓缩胶体悬浮液的 ζ 势能已经成为可能。该方法在B. J. Marklow等人的Langmuir, 4, 第611-26页(1988)和美国专利第4,907,453号中有述，可用Pen Kem Inc.出售的仪器完成。类似地，现在可用美国Matec Instruments (75, South Street, Hopkinton, MA 01748)出售的仪

器测定电动超声振幅来测量浓缩胶体悬浮液的 ζ 电势。本申请说明书和权利要求书中提到的 ζ 电势优选用浓缩悬浮液测量技术来测定，因为实际应用中大多数是浓缩的体系。

在第一个本发明优选实施方案中，水介质中聚合胶乳颗粒的 ζ 电势的绝对值（即更负）优选高于水介质中无机物颗粒的 ζ 电势，聚合胶乳颗粒 ζ 电势的绝对值优选至少为约20 mV，至少约为40 mV更好，而无机物颗粒 ζ 电势的绝对值优选为至少约5 mV，至少约20 mV更好。

聚合胶乳的表面电势优选比约-20 mV（测得的 ζ 电势）更负，否则，聚合胶乳颗粒自身会缺少适度的稳定性。在这方面，表面电势更好是比约-40 mV更负。另一方面，聚合胶乳的表面电势优选不比约-150 mV更负。通常，在给定实际环境中的聚合胶乳颗粒的电势应在用合理的经验的实验方法确定的这些通常范围内。

无机物颗粒的表面电势优选比约-5 mV更负，比约-20 mV更负更好。在任何情况下，不应比约-70 mV更负，否则，无机物颗粒与乳液聚合物颗粒之间的排斥力会大得妨碍实际用途中的吸附。还有，对于所希望的无机物颗粒与聚合胶乳颗粒的组合来说，最好用经验的方法得到最佳表面势能。

悬浮于水介质中的颗粒的 ζ 电势和表面电势常可用改变水介质特性的方法来调节。例如，许多无机物颗粒在其表面有酸性和/或碱性官能团，或可经处理而在颗粒表面带上这类基团，如用阴离子颜料分散剂和/或阴离子表面活性剂吸附，这类颗粒的表面电势可用改变水介质的pH值来调节。类似地，聚合胶乳颗粒可合成为使其表面带有酸性和/或碱性官能团，这类颗粒的表面电荷密度也可用改变水介质pH

值来调节。在合成聚合胶乳颗粒的情况下，表面电荷密度的绝对值也可通过选择聚合物组成和不同聚合工艺以调节表面上酸性和/或碱性基团密度的方法来控制。能使颗粒上酸官能团具有择优分布如近似于颗粒表面的乳液聚合方法，可用于制备聚合胶乳颗粒。

市售级某些类型无机物的 ζ 电势与 pH 值变化相反，如 pH 值为约3.5—约11，而 ζ 电势为约50 mV—约-30 mV（二氧化钛）。许多类型无机物颗粒的 ζ 电势在碱水介质中是负的。用于本发明方法的无机物的 ζ 电势优选为负的，其值为约-5—-70 mV较好，为约-10—-65 mV更好，为约-20—-60特别好。

在本发明方法目前第一优选的实施方案中，所用聚合胶乳颗粒的 ζ 电势比无机物颗粒的 ζ 电势更负，优选为约-20—-120 mV，更优选为约-40—-110 mV。

两种 ζ 电势的乘积直接取决于聚合胶乳颗粒（和无机物颗粒）的 ζ 电势，其值可用改变 pH 值、聚合物组成、不同聚合方法来调节。

在本发明第一实施方案中，两种 ζ 电势的乘积优选为约100—8,400 mV²。

清液 pH 对胶体颗粒的表面电势有很大影响，因此可被用于调节目的，只要对 pH 的要求不被涂料或其它含水配方的其它操作要求限定即可。例如，如果涂料配方的 pH 值太低例如低于7—8，就会发生金属容器腐蚀和铁基材生锈，这样，人们不能用低 pH 值制备本发明的胶体微型复合物，当然，尽管常常在这些复合物于低 pH 值下制备后再往上调节 pH 。众所周知低 pH 值将使颗粒表面电势更高，反之亦然。虽然由于过度的颗粒溶解性、对基材、皮肤等的腐蚀性而优选 pH 值从约2到12，且更好从约4到约10，但所有可达到的 pH 范围都可用于实施

本发明。PH值影响无机和有机颗粒的 ζ 电势的大量例子可在有关胶体化学教科书中找到，例如在R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Academic press, 1981中。

乳清液的离子含量能影响本发明的方法，对于给定的有机或无机胶体颗粒，对某些离子可发生特定的吸收，且颗粒的表面电势将根据离子的电荷符号升高或降低。然而通常希望将含水聚合胶乳配方的电解质含量降至最低，因为它们对于膜或涂料中的防水性有有害影响，且更好是用更有选择性的添加剂如分散剂像聚电解质类型的表面分散剂和前面提到的表面活化剂来调节乳液和无机颗粒的表面电势。然而，在离子可特定地、有效地吸附在颗粒上的情况下，使用这些离子也是有利的。例如多价阳离子像 Al^{3+} 可以较低的量如基于无机颗粒重量为小于约1%来使用，以降低无机材料颗粒表面电荷，而无须求助于单单降低PH值。离子含量对表面电势的影响的其它实例描述在正规的教科书如Hunter的Zeta Potential in Colloid Science中。

在本发明的方法中，所用的聚合胶乳颗粒是在没有无机颗粒存在下聚合的，且本发明不包括就地聚合方法。

在本发明一组优选实施方案中，制备两个独立的悬浮液——一个是聚合胶乳颗粒，第二个是无机材料颗粒，然后混合。调节无机材料颗粒的表面电势，使得混合物中无机材料颗粒和聚合胶乳颗粒之间的 ζ —电势差至少为约30毫伏，两种类型颗粒都有表面负电荷，聚合胶乳颗粒的表面电荷比无机材料颗粒的表面电荷更负。这些是本发明的关键特征。无机材料颗粒 ζ 电势的调节（如下面的步骤c）可在两个水悬浮液混合（如下面的步骤d）之前进行，或在混合后进行，或甚

至与混合同时进行。进一步讲，如果调节是在混合前进行，步骤(b)和(c)可同时进行，将无机材料颗粒悬浮液的制备过程设计成提供所希望的 ζ -电势差。

在现有的第一组优选实施方案中，本发明提供一种制备稳定的水分散液或含有这种稳定的水分散液组合物的方法，该方法包括：

a) 在第一个含水介质中提供一聚合胶乳颗粒的悬浮液，该聚合胶乳颗粒用在没有无机材料颗粒存在下的聚合工艺来制备，该聚合胶乳颗粒在该含水介质中带负表面电荷；

b) 在第二个含水介质中悬浮无机材料颗粒；

c) 调节无机材料颗粒的 ζ -电势使得无机材料颗粒和聚合胶乳颗粒之间的 ζ -电势差至少为约30 mV以提供稳定的分散液，无机材料颗粒带有负表面电荷，聚合胶乳颗粒的表面电荷比无机材料颗粒的表面电荷电负性更高；和

d) 将第一个含水介质与第二个含水介质混合。

在现有的第二组优选实施方案中，使用单一含水介质：在含水介质中制备聚合胶乳悬浮液，然后将无机材料颗粒悬浮在相同的含水介质中。

在现有的第二组优选实施方案中，本发明提供一种制备稳定的水分散液，或含有该稳定分散液的含水组合物的方法，该方法包括：

a) 提供一聚合胶乳颗粒在水介质中的悬浮液，该聚合胶乳颗粒用在没有无机材料颗粒存在下的聚合方法而制得，聚合胶乳颗粒在含水介质中带负表面电荷；

b) 将无机材料颗粒悬浮在含水介质中；和

c) 调节无机材料颗粒的 ζ -电势使得无机材料颗粒和胶乳颗粒

之间的 ζ -电势差至少约为30 mV 以提供稳定的分散液，无机材料颗粒带负表面电荷，聚合胶乳颗粒表面电荷比无机材料颗粒表面电荷的电负性更高。

本方法与先有技术方法的区别在于：在先有技术中制备的是按常规混合的分散液，其中各个组分被分别分散且不形成复合颗粒。在这样的方法中，常规的胶凝技术可用于使混合物快速胶凝。相反，在本方法中，聚合物颗粒和无机材料颗粒据信有相互作用，但该相互作用没有大到引起胶凝，因此所得的分散液是稳定的。与按常规混合的分散液制备的产品相比，这一有限度的相互作用提供了改进的涂敷操作性能。为取得有限度的相互作用，优选的聚合物颗粒和无机材料颗粒之间的 ζ -电势差至少为约30 mV。当 ζ -电势差低于约30 mV 时，例如为约5—20 mV 时，认为存在一个分离的非复合颗粒的稳定的混合分散液。

关于用于本发明中聚合胶乳颗粒和无机材料颗粒的平均粒径，通常优选聚合胶乳颗粒平均粒径为从约20 nm 到约无机材料颗粒粒径的4倍。但最佳的相对粒径主要取决于聚合胶乳颗粒的刚性（例如通过它们的玻璃转化温度来测量）和涂料或产品（由含复合颗粒的组合物制备的）的颜料体积浓度。当无机颗粒的平均粒径从约100 nm 到10,000 nm 时，聚合胶乳颗粒的平均粒径可从约20 nm 到20,000 nm。

在涂料配方中无机材料颗粒（和任何其它可存在于组合物中的颜料）的浓度用配方的颜料体积浓度表示。配方的颜料体积浓度（以下称为PVC）定义为配方中存在的无机颗粒（包括无机材料和其它颜料颗粒以及增量剂颗粒）的总体积量除以配方中这些无机颗粒与聚合

胶乳颗粒之和。配方中颜料颗粒、增量剂颗粒和乳液聚合物颗粒的总浓度通常表示为配方的固体体积百分数。固体体积百分数表示固体在液体介质如水中的稀释程度。

所选择的条件希望基本避免硬渣的形成。所形成的硬渣量通过倾倒 (draw-down) 充分配制的含复合颗粒的组合物, 并观察颗粒或不规则组织的外观凭经验来评估。这样, 硬渣的形成在例如光泽或半光泽涂料组合物中比在无光泽的油漆中更易现出, 所以就更不希望有。影响均质颗粒相互作用和异质颗粒相互作用的相对量级的变量包括颗粒表面电荷、有无吸附在无机材料颗粒上分散剂或表面活性剂及它们的性能, 含水介质的 pH 值和离子强度及吸附反应条件像颗粒浓度、温度和搅拌。

用于本发明的聚合胶乳可用本领域已知的技术如悬浮聚合、界面聚合或乳液聚合来制备。由烯属不饱和单体制备胶乳聚合物颗粒的水分散液的乳液聚合技术是聚合物领域熟知的, 且任何常规的乳液聚合技术都可使用, 如单点或多点间歇法及连续法。如果需要, 也可制备单体混合物并逐渐加到聚合容器中。单级和多步聚合技术都可使用。胶乳聚合物颗粒可用本领域已知的方法使用晶种聚合物乳液来制备以控制乳液聚合法制备的颗粒数量。胶乳聚合物颗粒的粒径可按本领域已知的方法通过调节最初表面活性剂的量来控制, 聚合胶乳的制备在 D. C. Blachly, *Emulsion Polymerization* (Wiley, New York, 1975) 中有泛泛讨论。丙烯酸类聚合胶乳的制备描述在, 例如, *Emulsion Polymerization of Acrylic Polymers*, Bulletin, Rohm and Hass Company, Philadelphia 中。

聚合引发剂可用于进行聚合胶乳颗粒的聚合。可用的聚合引发剂的例子包括在聚合温度下热分解产生自由基的聚合引发剂。实例包括水溶性和水不溶性两种。可用的产生自由基引发剂的实例包括过硫酸盐如铵或碱金属（钾、钠或锂）的过硫酸盐；偶氮化合物如 2, 2'-偶氮-双（异丁腈），2, 2'-偶氮-双（2, 4-二甲基戊腈）和 1-叔丁基-偶氮氧基环己烷；氢过氧化物如叔丁基氢过氧化物和氢过氧化枯烯；过氧化物如过氧化苯甲酰，过氧化辛酰，二叔丁基过氧化物，3, 3'-二（叔丁基过氧）丁酸乙酯，3, 3'-二（戊基过氧）丁酸乙酯，叔戊基过氧-2-乙基乙酸酯和叔丁基过氧新戊酸酯；过酸酯如过乙酸叔丁酯，过邻苯二甲酸叔丁酯和过苯甲酸叔丁酯，以及过碳酸酯如二（1-氧基-1-甲乙基）过氧二碳酸酯，过磷酸酯等。

聚合引发剂可以单独使用或作为氧化还原系统的氧化组分来使用，该氧化还原系统也包括还原组分如抗坏血酸、马来酸、乙醇酸、草酸、乳酸、硫代乙醇酸或碱金属亚硫酸盐、特别是亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐或偏亚硫酸氢盐如亚硫酸氢钾、连二亚硫酸钠和偏亚硫酸氢钾或甲醛化次硫酸钠。还原组分常称为促进剂或催化活化剂。

通常称为催化剂、催化剂系统或氧化还原系统的引发剂和促进剂的用量比分别为共聚单体重量的 0.001% 到 5%。促进剂如钴、铁、镍或铜的氯化物和硫酸盐可以少量使用、氧化还原催化剂系统的实例包括叔丁基氢过氧化物/甲醛化次硫酸钠/ $Fe(II)$ 和过硫酸铵/亚硫酸氢钠/连二亚硫酸钠/ $Fe(II)$ 。聚合温度可从室温到约 90°C，且对于所用催化剂系统该温度可按常规方法优化。

如果需要，链转移剂可用来控制聚合物分子量。链转移剂的实例

包括硫醇，聚硫醇和多卤代化合物。可用的链转移剂的例子包括烷基硫醇如乙基硫醇、正丙基硫醇、正丁基硫醇、异丁基硫醇、叔丁基硫醇、正戊基硫醇、异戊基硫醇、叔戊基硫醇、正己基硫醇、环己烷硫醇、正辛基硫醇、正癸基硫醇、正十二烷基硫醇；巯基羧酸及其酯如甲基巯基丙酸酯和 3-巯基丙酸；醇如异丙醇、异丁醇、月桂醇和叔辛基醇；卤代化合物四氯化碳，四氯乙烯和三氯溴乙烷。其用量通常为单体混合物重量的 0—10% (重量)。聚合物分子量可用本领域已知的其它技术如选择引发剂与单体的比来控制。

催化剂和/或链转移剂可以溶解或分散在不同或相同流体介质中并逐渐加到聚合容器中。无论是纯的单体或者溶解或分散在流体介质中的单体都可与催化剂和/或链转移剂同时加入。一定量引发剂或催化剂可加到聚合混合物中，以“追寻”聚合基本完全后的残留单体使之聚合，这是聚合领域熟知的。

聚胶乳颗粒的聚集通常通过在聚合混合物中掺入稳定的表面活性剂而阻止。通常在乳液聚合期间生长的胶乳颗粒可通过聚合领域已知的一种或多种表面活性剂如阴离子或非离子表面活性剂或其混合物加以稳定。适于乳液聚合的表面活性剂的众多例子给出在年刊 *McCutchon's Detergents and Emulsifiers* (Mc Publishing Co., Glen Rock, N J) 中。其它类型的稳定剂如保护性胶体也可使用。

用于本发明方法中的聚合胶乳可由一系列可聚的单体如单烯属不饱和单体包括 α -， β -单烯属不饱和单体如丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯来制备。“丙烯酸类聚合胶乳”是指由基本上由可聚合单体组成的单体聚合的聚合胶乳，可聚单体包括丙烯酰基 ($-\text{COCH}=\text{CH}_2$)

或甲基丙烯酰基($-\text{COO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 且特别是甲基丙烯酰单体大于 单体总重量的约 80%。聚合胶乳的混合物也可用。

可用于本发明方法中聚胶乳的例子包括由下列单体聚合的聚合胶乳: 烯属不饱和单体如 α -, β -烯属不饱和单体包括苯乙烯, 丁二烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 乙烯基萘, 乙烯, 乙酸乙烯酯, Vinylversatate, 氯乙烯, 1, 1-二氯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, (甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸的各种 ($\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$) 烷酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, (甲基)丙烯酸正丁酯, (甲基)丙烯酸异丁酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸环己酯, (甲基)丙烯酸正辛酯, (甲基)丙烯酸正癸酯, 甲基丙烯酸正十二烷酯, 甲基丙烯酸四癸酯, (甲基)丙烯酸正戊酯, (甲基)丙烯酸新戊酯, (甲基)丙烯酸环戊酯, (甲基)丙烯酸月桂酯, (甲基)丙烯酸油酯, (甲基)丙烯酸棕榈酯和(甲基)丙烯酸十八酯; 其它(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸异冰片酯, (甲基)丙烯酸苜酯, (甲基)丙烯酸苯酯, (甲基)丙烯酸-2-溴乙酯, (甲基)丙烯酸-2-苯乙酯, 和(甲基)丙烯酸-1-萘酯; (甲基)丙烯酸烷氧基烷酯如(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯; 烯属不饱和二元和三元羧酸的单一、双、和三烷基酯和酸酐, 如马来酸乙酯, 富马酸二甲酯, 乌头酸三甲酯和衣康酸乙基甲酯。用于本说明书和权利要求书中的“(甲基)丙烯酸酯”即表示“丙烯酸酯”也表示“甲基丙烯酸酯”,“(甲基)丙烯酰”表示“甲基丙烯酰”和“丙烯酰”。

烯属不饱和单体也可包括至少一个或多个烯键的不饱和单体, 以有效地提高分子量并交联聚合物。可用的多个烯键的不饱和单体的例

子包括(甲基)丙烯酸烯丙酯,二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯,二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯,二(甲基)丙烯酸乙二醇酯,二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯,(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯,二(甲基)丙烯酸多烷二醇酯,邻苯二甲酸二烯丙酯,三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯,二乙烯基苯,二乙烯基甲苯,三乙烯基苯和二乙烯基萘。

除了那些其“官能基”的意思是指含有一种或多种可聚合的烯属不饱和基团的单体外,还包括一种或多种附加官能基的单体也可用于本发明方法中,用以制备聚合胶乳。这些官能单体的重要一类是由有酸官能基的可聚合烯属不饱和单体组成的单体。其例子包括丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸, β -丙烯酸基丙酸和下列高级游离酸的低聚物:丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯代乙酸、 α -乙烯基丙烯酸、巴豆酸、 α -苯基丙烯酸、肉桂酸、氯代肉桂酸、 β -苯乙烯基丙烯酸、衣康酸、马来酸;醇的磷酸二氢酯,其中所述的醇也含有可聚合的乙烯基或烯属基团,如磷酸烯丙酯,磷酸烯丙酯 CellusolveTM,双(羟基-乙基)富马酸酯或衣康酸酯的单或二磷酸酯,(甲基)丙烯酸酯的衍生物如羟烷基(甲基)丙烯酸酯(包括2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯)的磷酸酯。

少量的酸官能可共聚单体如甲基丙烯酸、丙烯酸和/或衣康酸通常用于制备聚合胶乳以赋予胶体稳定性。

依据本发明方法制备的产品的最终用途,也可使用其它类型的可共聚官能单体。例如,也可用少量的促进粘合的可共聚单体。其它类型的官能单体的例子包括羟基官能单体如2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯,氨基官能单体如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯,环氧官能单体如

甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

可用的合成聚合胶乳的例子包括丙烯酸共聚物胶乳如丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/酸和丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/酸的共聚物胶乳；乙酸乙烯酯均聚物和共聚物胶乳包括乙烯/乙酸乙烯酯共聚物胶乳，苯乙烯/丁二烯共聚物胶乳等。

通过选择已知玻璃转化温度和酸官能度的单体的种类和浓度，可制备具有可用于本发明方法的性能以及特别适合作为特殊涂料或薄膜配方施涂的粘接剂的聚合胶乳。

聚合胶乳的粒径和分子量可通过选择具体的聚合方法来选择，例如按聚合领域熟知的方法通过使用特定的引发剂和链转移剂系统。当聚合胶乳在完全配制的含水组合物中用作粘接剂时，聚合胶乳的平均粒径和分子量对聚合胶乳的性能很重要。

最好，用于本发明方法的聚合胶乳的平均粒径从近似于无机材料颗粒的平均粒径的4倍到低至约20 nm。例如，如果被分散的无机材料颗粒平均粒径约为200 nm，则聚合胶乳颗粒的平均粒径应为从约20到小于约800 nm。“平均颗粒尺寸”或“平均粒径”意思是由准弹性光散射技术实验测定的平均值，例如由Model BI-90 Particle Sizer of Brookhaven Instruments Corp. 来测定。

在用于进行吸附过程的介质中，聚合胶乳颗粒和无机材料颗粒的相对表面电荷的选择是一个重要变量，它既影响最终分散的复合颗粒的吸附量也影响其稳定性。聚合胶乳表面电荷优选与聚合胶乳吸附其上的无机材料颗粒的表面电荷相同。更具体地说，在含水配方中，优选聚合胶乳和聚合胶乳吸附其上的无机材料颗粒均带有表面负电荷。

此外，优选聚合胶乳上的表面电荷比无机材料颗粒表面电荷的电负性更高。特别优选聚合胶乳表面电荷比无机材料颗粒上表面电荷至少更负约 30 mV。

例如，在本发明的方法中，其中在含水介质中的无机材料颗粒的 ζ -电势是约 -50 mV，据信当聚合胶乳的 ζ -电势更负于约 -50 mV，优选从约 -50 mV 到约 -100 mV 时形成最少的硬渣。为吸附到无机材料颗粒上并与之形成稳定的悬浮液，聚合胶乳颗粒最好有从约 -30 mV 到约 -100 mV 的表面电荷，在这些情况中无机材料颗粒的 ζ -电势从约 0 到 -50 mV。

对于含有带电颗粒的其它水溶液系统，有效的电斥力的量级取决于介质的介电强度和离子强度。对于实用的物质，介电强度将由水的介电常数来确定，因为尽管许多含水涂料组合物含有少量的用于各种目的有机助溶剂如通过用作粘接剂的聚合胶乳颗粒促进聚集和成膜，但这些物质不会引起介质的介电常数的显著变化。

另一方面，涂料组合物中介质的离子强度可在相当宽的范围内变化，这包括来自各种简单离子和聚合物品种的影响。例如涂料组合物通常在 pH 从约 6 到 11 或更高时，羟离子浓度的范围为 5 个数量级。虽然聚合胶乳颗粒和无机材料颗粒之间的排斥力强度能通过调节含水介质离子强度（通过改变 pH 值实现）和添加带电物质而在一定范围内变化，但通常更好是改变由聚合胶乳颗粒的 ζ -电势来反映表面电荷密度的变化。

改变 pH 值当然很可能直接改变无机材料颗粒和聚合胶乳颗粒的 ζ -电势。但为调节离子强度而加入的带电物质也将存在于配成的涂料组合物中和由涂料组合物形成的产品中，因此必须认真考虑带电物质

的存在对所配成的涂料组合物和最终产品的影响。最好在大多数情况下，仅为调节介质离子强度时，不加离子物质，任何对所希望的电斥力量级的调节用另一种方法进行。

无机材料颗粒的表面电势可用许多不同的方法调节。如上所述，这些颗粒可以预处理以在二氧化钛颗粒上形成一个无机表面涂层如二氧化硅、氧化铝或二氧化硅和氧化铝混合物的涂层。此外，小分子物质如硅烷和钛酸盐可以吸附在无机物质颗粒表面并与之反应，得到的表面点可随后进行化学改性以形成表面电荷。这些物质例子包括 N-2-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷，3-甲基丙烯酸基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。另外，带有所需电荷或随后能改性成带有所需电荷的物质也可直接吸附在无机材料颗粒表面上。

为调节无机材料颗粒表面电荷而选择添加剂，取决于颗粒表面电荷需要升高或降低。可用于使表面电荷更负的添加剂包括通常商购的阴离子表面活性剂和聚皂，如果需要不太负的表面电荷，可使用各种单聚和多聚氨基化合物或它们四元衍生化合物。

适宜的阴离子表面活性剂的实例包括阴离子聚电解质颜料分散剂如聚丙烯酸。聚甲基丙烯酸，共聚酸包括可共聚的马来酸，聚磷酸盐如三聚磷酸钾和下列化合物的铵、碱金属、碱土金属、低级烷基季铵盐：磺基琥珀酸酯如二(C₇ - C₂₅)烷基磺基琥珀酸酯和高级烷基磺基琥珀酸酯如磺基琥珀酸辛酯；硫酸酯如硫酸高级脂肪醇酯。例如硫酸月桂酯；磺酸酯包括磺酸芳酯，磺酸烷酯和磺酸烷芳酯，例如磺酸异丙苯酯，磺酸异丙萘酯和 N-甲基-N-棕榈酰牛磺酸酯 (taurate)，硫代硫酸酯如油酰基硫代硫酸酯等等。附加的例子包

括烷芳基聚(乙烯氧基)乙烯硫酸酯, 磺酸酯和磷酸酯如叔辛基-苯氧基聚(乙烯氧基)乙烯硫酸酯和壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙烯磷酸酯, 各自可有1到7个氧乙烯单元。

适宜的用于与无机材料颗粒表面的过量负表面电荷反应的单或多氨基化合物包括烷基苄基卤化铵如二异丁基叔氨基乙氧基乙基二甲苄基氯化铵, 通过对伯胺如动物脂伯胺乙氧基化形成的叔胺, 咪唑啉和哌嗪衍生物, 2-甲基-2-氨基甲基丙醇等。

对于本发明的方法, 聚合胶乳的两个重要性质是聚合胶乳的玻璃化转变温度和聚合胶乳中酸官能度的量。虽然当聚合胶乳也起粘合剂作用时聚合胶乳粘接剂的化学组成对于取得涂层或涂膜最终性能是重要的, 但是, 在聚合胶乳中玻璃化转变温度和酸官能度的量在吸附过程中也很重要。在聚合胶乳颗粒表面中酸官能度的量据信特别重要, 因为它被认为与聚合胶乳颗粒的表面电荷密度和 ζ -电势有直接关系。在本发明方法目前的优选实施方案中, 聚合胶乳按优选在聚合胶乳颗粒表面提供酸官能度的方法使用。优先提供表面酸的聚合方法的例子描述在K. L. Hoy, J. Coat. Tech., 51, 27-41(1979)中。

即使在大量的大粒径增量剂的存在下, 由本方法制备的涂料配方的性能也得到了改进, 如大粒径的碳酸钙和硅酸铝, 有时也用于这样的配方中。借助掺入大粒径的无机或有机颗粒如增量剂颗粒并未损失对性能的改进。

此外, 借助使用本发明方法获得的改进性能, 当该配方与常规的缔合和非缔合型增稠剂配制时, 仍能实现改进; 这一改进与所选的增稠剂无关。

本发明的方法可以许多其它方法实施。

在一优选的实施方案中，调节无机材料颗粒的表面电荷，然后将调节表面电荷后的无机材料颗粒直接与聚合胶乳研磨。在另一个实施方案中，在没有聚合胶乳存在下，将其表面电荷尚未被调节的无机材料颗粒预分散。此后既可与聚合胶乳共混，然后用调节表面电荷添加剂调节介质，也可与含有调节表面电荷添加剂的聚合胶乳共混。

本方法可将干无机材料颗粒在水中与聚合胶乳直接研磨。与常规的颜料分散方法相反，用于本发明中的颜料分散方法可用来制备浓缩的颜料分散液，其中在涂料组合物中的最终颜料浓缩物可直接一步获得而无硬渣形成。

在实施本发明的方法时，希望调节用于实施本方法的水溶液的 pH 从约6到约10。

许多不同尺寸的无机材料颗粒可用于本发明方法中，范围从相对小的颗粒尺寸如100 nm的量级直到大颗粒尺寸的增量剂颜料，1000 nm的量级，增量剂通常包含在许多类型的配方中以降低原料成本。有较大粒径且可用于本方法中的无机材料的例子包括碳酸钙，硅铝酸盐，无定形二氧化硅等。化学性能、粒径或两者皆不同的颗粒的混合物也可使用。

类似地，无机材料颗粒与聚合胶乳分散剂在其中研磨的含水介质，也可包括水可混溶的溶剂如在涂料领域常规的二元醇和二醇醚。使用的水可混溶的溶剂包括丙二醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等。

为防止结块和其它理由，含水涂料组合物常常在碱性 pH 值下配制以稳定阴离子带电胶乳粘接剂。配制含水涂料组合物的原理综述在如 *Formulation of Organic Coatings* (N.I. Gaynes ed.

189-230页中。

本发明提供复合颗粒含水分散液，它可用于各种场合。在某些情况下，使用“软的”（即低玻璃化转变温度）聚合胶乳。终成的含水分散液可原样使用或加入其它组分一起使用，软的吸附聚合胶乳对组合物起作粘接剂作用。在其它情况下，附加的聚合胶乳将加到配制的用于各种用途的含水组合物中，且附加聚合胶乳还将用作产品粘接剂或用来代替形成含水分散液的吸附的聚合胶乳。

形成粘接剂的胶乳聚合物颗粒常含羧基官能基。在适宜的条件下，羧基被离子化，在胶乳颗粒表面所形成的电荷使胶乳静电稳定以防止过早凝结。挥发性碱，典型的是氨水常用于调节涂料组合物的 pH 值。当涂料组合物施涂到欲涂的基材上时，挥发性碱挥发，涂料组合物的 pH 值下降，粘接剂胶乳颗粒失稳，由此促进凝结以形成连续的粘接剂涂膜。

除了聚合胶乳颗粒和无机材料颗粒外，按本发明方法制备的含水涂料组合物可包括通常的涂料组分。例如它们可包括如上所述的增量剂颜料如碳酸钙，无定形二氧化硅等；消泡剂；生物杀伤剂如氧化锌，2-N-辛基-4-异噻唑-3-酮和苯基乙酸汞；絮凝剂如二乙二醇单乙醚乙酸酯和乙二醇单丁醚乙酸酯；增塑剂如邻苯二甲酸二烷酯包括邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二辛酯等；冰冻-融化稳定剂如乙二醇，丙二醇和二乙二醇；非离子润湿剂如脂肪酸聚乙氧基化物（Polyethyleneoxylates），烷醇，烷基苯酚和二元醇；少量的聚电解质颜料分散剂；增稠剂如聚电解质和纤维素增稠剂；流变学控制剂如缔合的增稠剂等；着色剂如有色颜料和染料；香料；助

溶剂等等。

能够用本发明方法实现的对操作性能的改进不限于涂料配方。本方法可用于利用其它类型无机颗粒的其它配方。例如在常规的乳液聚合物基压敏粘结剂配方的情况下，从成本考虑，希望利用增量剂而不损害性能，但是，在这类配方中通常不能采用增量剂，因为这将严重降低诸如防剥离性和粘性之类的性能。因为本发明方法对压敏膜中分散增量剂颗粒具有有效的吸附能力，我们发现可以在压敏粘结剂配方中使用例如氧化硅等某些无机颗粒增量剂，特别是以比采用传统分散剂于增量颜料的同样配方更高的填料量使用，以提高剥离、剪切及粘性等性能。本发明方法的另一个重要结果是具有在降低压敏粘结剂配方成本的同时，得到改进的操作性能的能力。这一结果不限于使用氧化硅作压敏粘结剂配方的增量剂。我们还发现可使用碳酸钙作为利用本发明吸附法制得的屋顶腻子配方的填料。关于这一点，我们已经发现用本方法制得的含碳酸钙填料的屋顶腻子显示出低模量及改进的应力、伸长和韧性，特别是在高填料量时更是如此。相反，采用本发明吸附法可使用无机颗粒填料的高浓缩物，而不损害屋顶腻子的机械性能。

类似地，业已发现本发明方法可用于制备用于纺织品和非织织物的由无机颗粒填充的粘合剂，包括用于填充用纤维的粘合剂。在这种情况下，可能要求在用于基材之前经起泡使粘合剂中夹带空气。

本发明方法还用于制备纸张用涂料。粘土可用作纸涂料的填料，但是，粘土颗粒易于它们自己排列在一起，结果在涂覆的纸张中形成不希望有的高度光泽。我们发现，本发明的吸附法可用于分散粘土颗粒，降低涂覆纸张和纸板基材的光泽。此外，我们还发现本发明涂覆

的基材比用传统工艺制得的传统纸涂料涂覆的基材更平滑且强度更大。

如同在粘结剂的情况中，在絮填粘合剂中通常不使用大量的填料。我们发现本发明的吸附方法可在这类反应中用来分散粘土和碳酸钙。此外，本发明的吸附方法可不用传统的聚电解质分散剂，并已被证实与传统的含填料的分散的絮填材料相比具有改进的干洗性或湿洗性，及改进的填充用纤维的干拉伸强度和湿拉伸强度。

其它涂料体系如用无机颗粒作为颜料、填料和增量剂的屋顶腻子涂料配方，可用本发明方法加以改进。

在实施例中，使用下列缩写：

M A A 甲基丙烯酸

P S A 压敏粘结剂

D I 去离子的

下面的说明性实施例将有助于本领域技术熟练人员理解本发明，但是它们决不对本发明构成限制。在下列实施例中，除非另有说明，组分的百分比均为重量百分比。

实施例 1-3

以聚合胶乳为基剂的压敏粘合剂（“P S A”）一般不含无机增量剂颜料。尽管含有低成本的增量剂颜料会使制造压敏粘合剂所用原料的费用减少，但使用常规方法将增量剂颜料分散于聚合胶乳P S A中可导致P S A性能，尤其是抗剥离性和粘着性的大幅度下降。

为了按照本发明用P S A聚合胶乳（98 B A / 2 M A A，0.5微米粒径，53%（重量）的固体）分散硅石，其中聚合胶乳颗粒的

表面带有负电荷，尽管硅石的 ζ 电势低于 Imsil A-10 天然磨碎的硅石（在 $PH=9$ 时 ζ 电势为大约 -80 mV ），但是用 Dow Corning Z-6020 氨基硅烷（氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷）处理硅石以降低硅石表面的负电荷密度。通过进行浓度梯度实验确定 Z-6020 硅烷的用量以产生良好的聚合胶乳吸附而不发生聚合胶乳与硅石的严重聚集，从而为实施例 4-6 作准备。对比实施例 4-5 除了用 Tamol[®]（Rohm and Haas 公司的商标）731 聚电解质作为硅石的分散剂之外具有相同的组成。实施例 4-6 的区别在于所用的硅石与聚合胶乳之比不同。

硅石和聚合胶乳的分散液按照本发明制备如下：用 Cowles 溶解器以 $3,000\text{ rpm}$ 的速度将下列成分研磨 15 分钟，制成负表面电势较低的处理后的硅石悬浮液：

组 分	重量份数
Imsil A-10 硅石	3 2 4
去离子水	2 1 5 . 8
NH_4OH (28%)	(至 $PH=9$)
(3 份 Dow Corning Z-6020, 1.25 份乙酸, 和 18 份水) 的混合物	2 . 4

在机械搅拌下，将不同比例的处理后的硅石悬浮液加入到聚合胶乳（ PH 预先调至 9）中，同时加入额外的水（以调节固体含量）和如下消泡剂，得到用聚合胶乳分散的压敏粘合剂（实施例 1-3）：

实施例	1	2	3
硅石悬浮液	45	90	135
去离子水	16.4	8.2	0
聚合物胶乳	186.8	166.0	145.3
Bubble Breaker			
3056A 消泡剂	0.19	0.17	0.15

其中用常规聚电解质分散剂分散硅石的一系列对比实施例制备如下：用 Cowles 溶解器，以 3000 r p m 的速度将下列成分研磨 15 分钟，制成常规的硅石分散液：

	重量份数
Imsil A-10 硅石	324
去离子水	115
NH ₄ OH (28%)	(至 PH=9)
Tamol 731(25%) 分散剂	12.96

然后，在机械搅拌下，按不同的比例将常规分散的硅石加入到聚合胶乳中，制备压敏粘合剂如下：

对比实施例	1	2
硅石分散液	45	135
去离子水	37.4	34.2
聚合胶乳	223.1	173.7
Bubble Breaker	0.19	0.15
3056A 消泡剂		

将硅石填充的压敏粘合剂样品涂覆到 $30.5\mu\text{m}$ (微米) 聚丙烯薄膜的处理后的面上, 并于 70°C 干燥 5 分钟以使粘合剂的最终厚度达到 $25.4\mu\text{m}$ 。那些粘合剂在不锈钢表面上的性能记载于表 I 中。这些结果表明胶乳分散的硅石粘合剂显示出较好的剥离性、剪切性和粘着性, 特别是在较高的填充量下。

粘合剂	PVC I	表 I			
		剥离性 ² (牛顿/米)	剪切性 ³ (小时)	Polyken ⁴ 粘着性	Finger ⁵ 粘着性
实施例 1	1 0	262.5	2. 3	5 4 0	极好
对比例 1	1 0	196.9	2. 8	5 2 0	极好
对比例 2	2 0	218.8	4. 3	4 8 0	良好
对比例 3	3 0	120.3	8. 8	2 5 0	中等
对比例 2	3 0	32.8	4. 2	9 0	差

1. 计算的在于粘合剂中硅石体积含量
2. 用配备有 Microcon I 的 Model 1122 (Instron Universal Testing Instrument 公司的产品), 并采用 1 分钟的停留时间和 0.51 厘米/秒 的十字头速度测得剥离粘合力。
3. 通过将有 $3.81\text{cm} \times 2.54\text{cm}$ 矩形粘合剂的测试带粘到钢板上, 并悬挂 1Kg 重量重物记录从钢板基材上脱落下来所需的时间测定剪切粘合力。
4. 用 Polyken 探测粘着性试验仪系列 400 试验仪 (Testing

Machines Inc 出品), 采用 1 秒钟的停留时间, 1 厘米/秒的速度、和 9.8KPa 的外加压力测定 Polyken 粘着性。

5. 定性评定 Finger 粘着性。

实施例 4-6

在下列实施例中, 使用少量 (0.05% (重量)), 以碳酸钙固体重量为基的阴离子聚电解质分散剂, Tamol 850 分散剂以在碳酸钙颗粒的表面提供负电荷。在此阴离子分散剂量下, 可用聚合胶乳 (0.35 微米粒径, ζ 电势 = -80 mV) 分散碳酸钙颗粒, 得到稳定的吸附胶乳的碳酸钙颗粒分散液 (实施例 4-6)。

胶乳/碳酸钙分散液如下制备: 用 Cowles 溶解器, 以 3,000 rpm 的速度将下列成分研磨 15 分钟 (所有成分均以重量份数计):

实施例	4	5	6
Atomite 碳酸钙	50.1	94.5	121.5
去离子水	18.5	41.5	50.5
NH ₄ OH (28%)	(至 PH=9)	(至 PH=9)	(至 PH=9)
Tamol 850 (30%) 分散剂	0.084	0.158	0.203
NOPCO NXZ 消泡剂	0.3	0.3	0.3

在搅拌下, 将所得分散液加到下列成分中:

聚合胶乳 (55% 固体)	144.6	130	110
NH ₄ OH (28%)	(至 PH=9)	(至 PH=9)	(至 PH=9)
Nopco NXZ 消泡剂	0.3	0.3	0.3
Natrosol 250 MXR	6.0	7.5	8.0
增稠剂 (在丙二醇中为 10%)			

选择碳酸钙与聚合胶乳固体之比以得到下列在干膜中碳酸钙的体积含量：

实施例	4	5	6
在干膜中 CaCO_3	20	35	45
的体积含量			

此外，通过使阴离子聚电解质分散剂的量增加8倍制得一系列常规分散的组合物（对比实施例3—5）。

模制实施例4—6和对比实施例3—5的样品的薄膜并使之在25℃、50%相对湿度下干燥3周。最终的干膜厚度为大约0.5 mm。这些碳酸钙填充的聚合胶乳薄膜的机械性能在表II中给出。

表II中的结果表明按照本发明制得的胶乳分散的碳酸钙薄膜与由常规分散的碳酸钙填充的聚合组合物制成的薄膜相比显示出低得多的模量，尤其是在较高的填充量下，其应力、延伸性和韧性均得以改善。

预计本发明的方法将允许使用较高含量的廉价填料，例如碳酸钙，将其掺入聚合胶乳组合物中，薄膜的机械性能如模量和韧性损耗较少。

表 II

实施例	PVC ²	最大	延伸率	模量 ³ 韧性 ³	
		应力		(X10 ⁶ Pa) ³	(X10 ⁶ Pa)
4	20	0.965	710	0.21	4.48
Comp. 3 ¹	20	1.00	755	0.23	4.90
5	35	1.28	465	1.24	4.27
Comp. 4 ¹	35	1.03	330	2.62	2.62
6	45	1.41	250	2.48	2.48
Comp. 5 ¹	45	1.14	165	11.03	1.62

1. 对比例。

2. 碳酸钙的体积浓度。

3. 用 1122 型 (Instron Universal Testing Machine 的产品), 采用 2.54 厘米的计量长度和 5.08 厘米/分的十字头速度测定最大应力、伸长百分率、模量和韧性。

实施例 7

在纸张涂料中用粘土作为填料, 因为粘土的结构是片状体的结构, 粘土颗粒本身趋于排成一行, 从而在纸张涂料中形成不合需要的高光泽。粘土与硅石相似, 在其基面的表面上带有表面电荷。为了制备胶乳分散的粘土颗粒, Hydrafine[®] (I. M. Huber 公司的商标) 粘土颗粒 (0.7 微米粒径) 用少量氨基官能硅烷 (Dow

Corning Z-6020) 处理如下:

用 Cowles 溶解器, 以 3000 rpm 的速度将下列成分研磨 15 分钟:

	重量份数
Hydrafine 粘土	100
去离子水	44.3
NH ₄ OH (28%)	(至 PH=9)
(3 份 Dow Corning Z-6020, 1.25 份乙酸和 18 份水) 的混合物	0.82

在搅拌 5 分钟条件下, 将所得悬浮液加入到 46.05 重量份的 Rhoplex[®] (Rohm and Haas 公司的商标) B-15 聚合胶乳, 一种用于纸张涂料的市售粘合剂 (0.15 微米粒径, 预先调至 PH 9.39, 1% 固体) 中, 然后用乙酸酐使 PH 降至 7, 得到纸张涂料组合物 (实施例 7)。该组合物以粘土为 100 份计聚合胶乳固体占 18 份。

重复这一过程, 所不同的是用 0.1 重量份的 Calgon[®] (Calgon 公司的商标) RS-1 颜料分散剂 (聚电解质) 代替 0.82 重量份的 Dow Corning Z-6020 混合物 (对比例 6)。

用一个线绕棒将实施例 7 和对比例 6 的纸张涂料样品涂在纸张上和纸板上, 所涂重量相等。使涂料在 82.2°C 下干燥 1 分钟, 并评估它们的性能。评估结果记载于表 III 中。这些结果表明按照本发明的胶

乳-粘土分散液涂料在纸张和纸板基材上均提供较低的光泽，并且也可在纸张上提供一较光滑、较高强度（较低吸湿性）的涂层。

表 III

	光泽 ²	压延后的光泽 ³	光滑 ⁴	吸湿性 ⁵
在纸张上的涂层				
实施例 7	19.3	50.1	1.7	3.3
Comp. 6 ¹	24.8	53.6	2.2	3.7
在纸板上的涂层				
实施例 7	21.0	58.9	3.5	4.0
Comp. 6 ¹	30.5	63.4	2.8	3.0

1. 对比实施例。

2. 在 75' 时测定光泽。

3. 在 93.3 °C 和 4.14MPa 下，以 254 厘米/秒的速度在纸张上进行单程压延加工。在 121.1 °C 和 2.07MPa 下，以 254 厘米/秒的速度在纸板上进行单程压延加工。

4. 通过表面上方的气流测定光滑性，并以 1-4 的级别评级，1 为最好。

5. 通过用辊将 20% 异丙醇水溶液涂到带涂层的纸料上以润湿纸料，随后以 1-4 的等级定性评估抗起毛性 (wet pick) 来测定吸湿性。

实施例 8-9

在商业上用 Rhoplex TR-407 ($T_g = 30^\circ\text{C}$, 0.25 微米粒径, 45.5% 固体) 粘合纤维。在这样的应用中, 一般不使用填料颜料, 因为用于将无机填料分散于聚合胶乳粘合剂中的常规方法可导致不良的絮填性能。

用本发明的方法以聚合胶乳分散两种不同的填料, Albaglos[®] (Pfizer 公司的商标) 碳酸钙 (0.75 微米粒径) 和 Hydrafine 粘土。对于 Albaglos 碳酸钙, 不必加入甚至是少量的阴离子聚电解质就可得到稳定的胶乳吸附的 Albaglos 碳酸钙分散液。聚合胶乳分散的无机颗粒分散液如下制备:

用 Cowles 溶解器, 以 3000 rpm 的速度将下列成分研磨 15 分钟 (所有成分均以重量份数计):

实施例	8	9
Albaglos 碳酸钙	600	0
Hydrafine 粘土	0	600
去离子水	415.6	415.6
NH ₄ OH (28%) (至 pH=9)	(至 pH=9)	(至 pH=9)
(3 份 Dow Corning Z-6020, 1.25 份乙酸, 和 18 份水) 的混合物	0	4.11

在搅拌 5 分钟条件下, 向每种所得分散液中加入 1318.7 重量份的 Rhoplex TR-407 聚合胶乳 (预先调节 pH 至 9), 得到

纤维填料涂料(实施例8和9),其中以填料为100份计聚合胶乳固体占100份。

重复此分散过程,所不同的是对于两种填料使用8.01重量份的Tamol 850(30%固体)聚电解质分散剂代替无Albaglos和使用4.11重量份的Dow Corning Z-6020硅烷混合物代替Hydrafine粘土,从而得到对比实施例7和8。

在纤维/聚合胶乳固体=100/15(重量)时,将纤维填料粘合剂的样品喷到聚酯纤维上,于150°C使之干燥和固化5分钟。评估纤维填料粘合剂的性能并记载于表IV中。这些结果表明聚合胶乳分散的纤维填料粘合剂与各常规分散的粘合剂相比显示出更好的可洗性、湿和干抗拉强度。

表 IV

实施例	可洗性 ²	抗拉强度 (X10 ⁶ Pa)	
		干 ³	湿 ⁴
8	1.5	4.79	0.793
对比例 7 ¹	1.0	3.93	0.276
9	4.5	6.45	3.03
对比例 8 ¹	3.7	4.86	0.896

1. 对比例。

2. 用 Dacron[®] 371W 纤维(未经热粘合)作为聚酯纤维,并在洗涤机(全循环,50-60°C热水,1杯半 Pennico Plus 工业洗涤剂)中洗涤以测定可洗性且定性评为1-5级

(5 最好)。

3. 按照 ASTM D-1117 (10.16cm 标距, 300%/分钟)) 测得干和湿抗拉强度。为了测定抗拉强度, 将样品在含有 0.1% (重量) Triton X-100 表面活性剂的水中浸泡 30 分钟。

实施例 10-12

重复实施例 9 和对比实施例 8, 所不同的是随后分别加入 1% (以固体计) 的阴离子表面活性剂, 然后使分散液起泡沫达到 0.08 gm/cc 的密度, 用浸轧机 (1 个辊隙, 辊上无外界压力) 将分散液涂于气流法非织造毛层的一面上以得到实施例 10 和对比实施例 9。加重率为 0.86 牛顿/米², 对成品样品进行主观手感分析以确定它们的相对紧度, 结果表明实施例 10 对比实施例 9 更坚实。

再次重复实施例 10 的过程, 所不同的是不是用氨基硅烷进行处理, 而是通过加入硫酸铝来处理粘土或者通过加入冰醋酸来降低 PH (如下所示) 以分别得到实施例 11 和 12。

在良好的搅拌条件下依次加入下列成分:

	实施例 11	实施例 12
Hydrafine 粘土	50	50
去离子水	25	27.26
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16-18H ₂ O	0.61	—
去离子水	9.39	—预混 —
Rhoplex TR-407 (45.5% 固体)	109.8	109.89
冰醋酸	—	7.74

对成品样品进行主观手感分析以确定它们的相对紧度。发现实施例 1 1 和 1 2 的样品比对比实施例 9 的样品坚固。

这些结果表明用本发明的方法在粘土颗粒上可获得优良的结果。

下列数据是使用三种不同类型的聚合胶乳颗粒和三种不同类型的无机材料颗粒，并以三种不同的方式实现 ζ 电势差来说明在三个不同的体系中聚合胶乳颗粒与无机材料颗粒之间的约大于 30 m v 的 ζ 电势差的效应。

在以上关于改进的粘合剂的实施例 1 - 3 中，所用的聚合胶乳（98 丙烯酸丁酯 / 2 甲基丙烯酸，0.5 微米粒径）经测定 ζ 电势为 -80 m v。为了说明通过用 Dow Corning Z-6020 硅烷进行处理来改进 Imsil A-10 天然磨碎的硅石表面的效果，如专利申请中所公开的在 $pH = 7.3$ 时，以 420 ppm 悬浮于水中的重量浓度测定了处理后的硅石的 ζ 电势。通常是在高稀释度下测定 ζ 电势。据估计这样的测定的精度大约为 3 m v。测定的结果在下表 A 中示出。

表 A

硅烷重量百分数	ζ 电势 (m v)
0.019	-48
0.033	-48
0.06	-50
0.16	-37
0.31	-25
0.71	-7.5
0	-57

实施例 1、2 和 3 使用的是用 0.10% (重量) 的硅烷处理的 Imsil A-10, 通过计算且从表 A 的数据内推, 可得出结论: 用 0.10% 硅烷处理的 Imsil A-10 硅石的 ζ 电势约为 -45mV 。表 A 的数据表明未处理硅石的 ζ 电势为 -57mV 。因此, 可以得出结论: 对比实施例 1 和 2 的未处理的硅石颗粒与聚合胶乳颗粒之间的 ζ 电势差约为 23mV , 而处理的硅石颗粒与聚合胶乳颗粒之间的 ζ 电势差约为 35mV 。相对 ζ 电势差反映在本申请所给出的改善的粘合性能 (较好的剥离性、剪切性和粘着性) 上。

参阅实施例 8-12, 有关涉及用于纤维填料产品的改进的粘合剂, 以 pH 为函数测定了 Hydrafine 粘土的 ζ 电势, 这些测定的结果记载于下表 B 中:

表 B

p H	ζ 电势 (m v)
2.9	-38
4.2	-42
6.8	-60
9	-65

假定所用的聚合胶乳, Rhoplex TR-407 ($T_g = 30^\circ\text{C}$, 0.25 微米粒径) (Rhoplex 是 Rohm and Haas 公司的商标) 的 ζ 电势约为 -80mV 并且与 pH 相关性不大, 以 pH 为函数的 Hydrafine 粘土与聚合胶乳之间的 ζ 电势差可从表 B 的数据计算出来。该 ζ 电势差以及测定涂敷性能, 即如通过主观手感分析确定的成品非织造毛层的相对紧度的结果示于下表 C 中。如表 C 所示, 只有当

ζ 电势差大于约 30 mV 时，涂敷性能才得以改善。应注意 $pH = 2.9$ 时的样品相当于上述实施例 12。

ζ 电势差 (mV)	pH	性能改善
15	9	无
20	6.8	无
38	4.2	稍有
> 42	2.9	有

实施例 13

下列数据说明通过水溶性分散剂吸附于二氧化钛的表面，改变了商售的聚合胶乳与二氧化钛颗粒之间的 ζ 电势差，还说明了随后对聚合胶乳在二氧化钛上吸附的影响以及由此而造成用这些材料制成的涂料的不透明性的差异。

将 493.77g 粒径为 150nm，且玻璃化温度为 9°C 的市售聚合胶乳 (Rhoplex AC 61 胶乳)，和 20g 丙二醇置于不锈钢研磨斗中并通过加入氨水将胶乳的 pH 调至 11。研磨斗位于高速盘式分散混合器中并以低速开始混合，同时在冰中冷却。将 204.72g Ti-Pure (Du Pont de Nemours Corp 的商标) R-900 级金红石二氧化钛颜料缓慢地加入到研磨斗中。提高混合速度并在必要时加水以维持良好的研磨作用。根据需要加入消泡剂 (Colloid 643)，总量达 8g。完全混合之后，继续以高速研磨 15-30 分钟。研磨后立即移出样品，进行离心。经重量分析确

定未吸附的胶乳在上清液中的浓度并用于计算每克二氧化钛中被吸附胶乳的毫克数。结果在表 D 中给出。

用 Malvern Zetasizer IIc 仪器，在含有 15 mM KCl 的含水介质 (PH 9) 中测得聚合胶乳的 ζ 电势为 -95 mV。二氧化钛的 ζ 电势为 -50 mV，而用 1% Tamol 731 分散剂预分散的二氧化钛的 ζ 电势为 -72 mV。计算聚合胶乳与预分散的和非预分散的二氧化钛之间的 ζ 电势差且在表 D 中给出。

按照下列配方制备典型的常规分散的 20% P.V.C 光泽涂料。

颜料研磨物：

组 分	重量 (g)
水	20
丙二醇	20
Colloid 643 消泡剂	1
Tamol 731 分散剂	8.22
Ti-Pure R-900	204.72

二氧化钛

在高速盘式分散混合器上磨碎这些组分以形成颜料研磨物，并以较低的速度与下列组分一起排出：

组 分	重量 (g)
Rhoplex AC-61 聚合胶乳	493.77
Colloid 643 消泡剂	4
Texanol 聚结剂	22.96
Triton GR-7M 表面活性剂	2
丙二醇	59

Nuosept 95 防腐剂

6

水和 Natrosol 250MR 纤维素类

175.03

增稠剂

通过加入纤维素类增稠剂使混合物稠化至 90 KU 的斯氏粘度，并通过加入浓氨水溶液将混合物的 pH 调至 9。Nuosept 是 Nuodex 公司的商标。Natrosol 是 Hercules 公司的商标。

通过略去 Tamol 731 分散剂和研磨物中包括 Rhoplex AC-61 聚合胶乳，以 20% PVC 制备一种胶乳分散的类似物。为了制备胶乳分散的研磨物，将全部湿成分置于冰冷冷却的研磨斗中，加入 Ti-Pure R-900 二氧化钛，同时缓慢搅拌。然后提高混合速度以产生良好的涡流并继续研磨 15 分钟。利用 ASTM D 2805-70 的改进方法测定所有涂料的 Kubelka-Munk 散射系数。这些测定的结果在表 D 中给出。

这些实施例表明当按照本发明的方法用聚合胶乳分散二氧化钛时而不是当用一种常规的水溶性聚电解质分散剂分散二氧化钛时，如由 Kubelka-Munk 散射系数所反映的遮盖力明显增强。特别是，对于其中将二氧化钛进行常规分散的 20% PVC 光泽涂料所测得的散射系数为 7.45，而对于按照本发明制得的 20% PVC 光泽涂料所测得的散射系数为 8.65，同时前者的 ζ 电势差为 23，而后者的 ζ 电势差为 45。

胶乳分散的二氧化钛的散射系数增加使得涂料可以在显著较低的 PVC 量进行配制而不丧失遮盖力，同时可大大减少昂贵的二氧化钛的用量。

表 D

无机材料 / AC-61 + R-900 聚合胶乳	AC-61 + R-900/ 1% Tamol	
ζ 电势差	45	23
吸附性 (mg / g)	562	-174
散射系数	8.65	7.45

上面的实验结果表明至少约为 30 m v 的聚合胶乳颗粒与无机材料之间的 ζ 电势差可控制吸附剂并增强本发明的操作性能。

按照本发明组合物和方法的各种不同的实施方案的详情可进行各种改进，但所有改进均包括在由所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围之内。