



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103764726 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280041811. 5

(22) 申请日 2012. 08. 29

(30) 优先权数据

61/529, 011 2011. 08. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/052823 2012. 08. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/033181 EN 2013. 03. 07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·B·雅韦里

(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 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C08J 3/03(2006. 01)

C08J 3/16(2006. 01)

C08F 20/10(2006. 01)

C09D 4/02(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102485755 A, 2012. 06. 06,

CN 1916047 A, 2007. 02. 21,

审查员 李凌

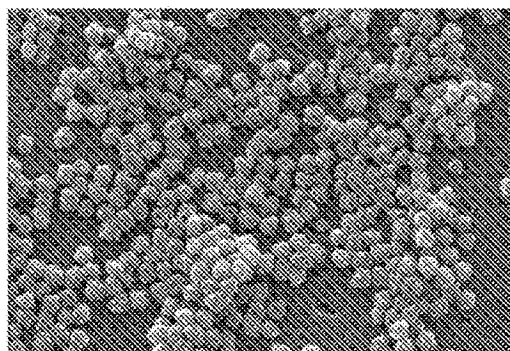
权利要求书3页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

用于不透明膜和涂层应用的水基聚合物乳液

(57) 摘要

本发明提供了一种制备水基乳液的方法, 其包括在第一引发剂和水的存在下将第一单体进料添加至反应容器, 以形成酸官能聚合物; 中和所述酸官能聚合物, 以形成颗粒聚合物; 以及在第二引发剂的存在下将第二单体进料添加至反应容器, 以形成附聚的聚合物; 其中所述方法为一锅法。所述第一单体进料包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体; 所述第二单体进料包括疏水性单体; 所述水基乳液包含附聚的聚合物; 所述附聚的聚合物包括颗粒聚合物; 且所述附聚的聚合物具有聚集的小核果形态。所述附聚的聚合物可用于高不透明性的乳液中。



1 μ m

1. 一种制备具有附聚的聚合物的水基乳液的方法,其包括:
在第一引发剂和水的存在下将第一单体进料添加至反应容器,以形成酸官能聚合物;
中和所述酸官能聚合物,以形成颗粒聚合物;以及
在第二引发剂的存在下将第二单体进料添加至反应容器,以形成所述附聚的聚合物;
其中:
所述方法为一锅法;
所述第一单体进料包含(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体;
所述第二单体进料包含疏水性单体;
所述附聚的聚合物包含颗粒聚合物;且
所述附聚的聚合物具有小核果形态。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述颗粒聚合物具有1nm至1000nm的平均粒度。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述附聚的聚合物具有200nm至3000nm的平均粒度。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-硝基-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯,或(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述疏水性单体包括苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一和第二引发剂独立地包括过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、叔丁基过氧化氢和过氧化二枯基。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述中和包括将碱添加至所述颗粒聚合物。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述碱包括氨、氢氧化钠、氢氧化钾、甲胺、三乙胺、乙醇胺或二甲基乙醇胺。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一单体进料在不存在表面活性剂的情况下添加。
11. 根据权利要求1所述的方法,其还包括将表面活性剂、杀生物剂、分散剂、颜料、填料、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂或颜料稳定剂中的一种或多种添加至所述附聚的聚合物。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一单体进料的添加在30℃至100℃的温度

下进行。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一单体进料的添加在 60℃至 90℃的温度下进行。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述第二单体进料的添加在与所述第一单体进料的添加基本上相同的温度下进行。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述颗粒聚合物至少具有大于 30℃的第一玻璃化转变温度。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述附聚的聚合物至少具有大于 30℃的第一玻璃化转变温度和大于 75℃的第二玻璃化转变温度。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述附聚的聚合物至少具有 30℃至 80℃的第一玻璃化转变温度和 80℃至 150℃的第二玻璃化转变温度。

18. 通过权利要求 1-17 中任一项所述的方法制得的附聚的聚合物粒子。

19. 一种附聚的聚合物粒子,其包括两种或更多种一级聚合物粒子,其中所述一级聚合物粒子包括经中和的(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物;并且所述附聚的聚合物具有聚集的小核果形态。

20. 根据权利要求 19 所述的附聚的聚合物粒子,其中所述两种或更多种一级聚合物粒子被疏水性聚合物整合于所述附聚的聚合物粒子中。

21. 根据权利要求 20 所述的附聚的聚合物粒子,其中所述疏水性聚合物为苯乙烯类聚合物。

22. 根据权利要求 19 所述的附聚的聚合物粒子,其具有 200nm 至 3000nm 的平均粒度。

23. 根据权利要求 19 所述的附聚的聚合物粒子,其具有 200nm 至 700nm 的平均粒度。

24. 根据权利要求 19 所述的附聚的聚合物粒子,其中所述一级聚合物粒子具有 1nm 至 100nm 的平均粒度。

25. 一种涂层,其包括根据权利要求 1 的方法制备的附聚的聚合物粒子,所述涂层包括两种或更多种一级聚合物粒子,其中所述附聚的聚合物具有聚集的小核果形态。

26. 根据权利要求 25 所述的涂层,其还包含表面活性剂、杀生物剂、干燥剂、分散剂、颜料、填料、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂或颜料稳定剂。

27. 根据权利要求 25 所述的涂层,其中所述附聚的聚合物粒子通过权利要求 1 所述的方法制得。

28. 一种包含附聚的聚合物粒子的乳液,其中:

具有小核果状形态的所述附聚的聚合物粒子包含:

一级粒子相,所述一级粒子相包含(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体的无表面活性剂聚合产物;和

二级粒子相,所述二级粒子相具有苯乙烯类单体和任选的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合产物。

29. 根据权利要求 28 所述的乳液,其中所述一级粒子相具有 1nm 至 1000nm 的平均粒度。

30. 根据权利要求 28 所述的乳液,其中所述附聚的聚合物粒子具有 200nm 至 3000nm 的平均粒度。

31. 根据权利要求 28 所述的乳液, 其中所述一级粒子相至少具有大于 -20°C 的第一玻璃化转变温度。

32. 根据权利要求 28 所述的乳液, 其中所述附聚的聚合物粒子至少具有大于 -20°C 的第一玻璃化转变温度和大于 80°C 的第二玻璃化转变温度。

用于不透明膜和涂层应用的水基聚合物乳液

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 8 月 30 日提交的美国临时专利申请 No. 61/529,011 的权益, 所述专利以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本技术通常涉及具有高不透明性的聚合物基涂层。

背景技术

[0004] 产生高不透明性的膜和涂层的水基乳液对于其中需要遮蔽或不透明性的许多领域(如油漆、油墨、汽车涂层、填料等)中的应用是有利的。为了改进聚合物乳液的不透明性, 已提出多种方法, 如将无机材料(二氧化钛、二氧化硅等)引入聚合物内, 或将空气域(中空球)引入聚合物粒子内以在涂层材料内引入折射率的差别。

发明内容

[0005] 在一方面, 一种制备具有附聚的聚合物的水基乳液的方法包括在第一引发剂和水的存在下将第一单体进料添加至反应容器, 以形成酸官能聚合物; 中和所述酸官能聚合物以形成颗粒聚合物; 以及在第二引发剂的存在下将第二单体进料添加至反应容器, 以形成附聚的聚合物; 其中所述方法为一锅法; 所述第一单体进料包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体; 所述第二单体进料包括疏水性单体和任选的(甲基)丙烯酸酯单体; 所述附聚的聚合物包括颗粒聚合物; 且所述附聚的聚合物具有小核果(drupelet)形态。在一个实施例中, 所述颗粒聚合物具有约 1nm 至约 1000nm 的平均粒度。在如上实施例中的任意者中, 所述附聚的聚合物可具有约 200nm 至约 3000nm 的平均粒度。在如上实施例中的任意者中, 所述(甲基)丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-硝基-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯, 或(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯。在如上实施例中的任意者中, (甲基)丙烯酸单体可包括丙烯酸或甲基丙烯酸。在如上实施例中的任意者中, 所述疏水性单体包括苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。在如上实施例中的任意者中, 所述第一和第二引发剂独立地包括过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、叔丁基过氧化

氢和过氧化二枯基。

[0006] 在如上实施例中的任意者中,所述中和包括将碱添加至所述颗粒聚合物。在这种实施例中,所述碱可包括氨、氢氧化钠、氢氧化钾、甲胺、三乙胺、乙醇胺或二甲基乙醇胺。

[0007] 在如上实施例中的任意者中,所述第一单体进料可在不存在表面活性剂的情况下添加。

[0008] 在如上实施例中的任意者中,所述方法还包括将表面活性剂、杀生物剂、分散剂、颜料、填料、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂或颜料稳定剂中的一种或多种添加至所述附聚的聚合物。在如上实施例中的任意者中,所述第一单体进料的添加在约 30℃ 至约 100℃ 的温度下进行。

[0009] 在如上实施例中的任意者中,所述颗粒聚合物至少具有大于 30℃ 的第一玻璃化转变温度。在一些实施例中,所述附聚的聚合物至少具有大于 30℃ 的第一玻璃化转变温度和大于 75℃ 的第二玻璃化转变温度。在一些实施例中,所述附聚的聚合物至少具有约 30℃ 至约 90℃ 的第一玻璃化转变温度和约 50℃ 至约 150℃ 的第二玻璃化转变温度。所述附聚的聚合物可至少具有约 50℃ 至约 80℃ 的第一 T_g 和约 80℃ 至约 120℃ 的第二玻璃化转变温度。

[0010] 在另一方面,提供了通过如上方法中的任意者制得的附聚的聚合物粒子。

[0011] 在另一方面,提供了一种附聚的聚合物粒子,其包括两种或更多种一级聚合物粒子,其中所述附聚的聚合物具有聚集的小核果形态。在一些实施例中,所述一级聚合物粒子包括经中和的(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物。在一些实施例中,所述两种或更多种一级聚合物粒子被疏水性聚合物整合于所述附聚的聚合物粒子中。在一些实施例中,所述疏水性聚合物为苯乙烯类聚合物。在一些实施例中,所述粒子具有约 200nm 至约 3000nm 的平均粒度。在一些实施例中,所述粒子具有约 200nm 至约 700nm 的平均粒度。在一些实施例中,所述一级聚合物粒子具有约 1nm 至约 100nm 的平均粒度。

[0012] 在另一方面,提供了一种包含附聚的聚合物粒子的涂层,所述涂层包括两种或更多种一级聚合物粒子,其中所述附聚的聚合物具有聚集的小核果形态。在一些实施例中,所述涂层还可包含表面活性剂、杀生物剂、干燥剂、分散剂、颜料、填料、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂或颜料稳定剂。在一些实施例中,所述附聚的聚合物粒子通过如上方法中的任意者制得。

[0013] 在另一方面,提供了一种乳液,所述乳液包含附聚的聚合物粒子,所述附聚的聚合物粒子具有小核果状形态,并包括一级粒子相和二级粒子相,所述一级粒子相具有(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体的无表面活性剂聚合产物,所述二级粒子相具有苯乙烯类单体和任选的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合产物,其中所述一级粒子相具有比所述二级粒子相更小的尺寸。在乳液实施例中的任意者中,所述一级粒子相可具有约 1nm 至约 1000nm 的平均粒度。这可包括约 200nm 至约 3000nm 的平均粒度。在乳液实施例中的任意者中,所述一级粒子相可至少具有大于 -20℃ 的第一玻璃化转变温度。这可包括至少具有大于 -20℃ 的第一玻璃化转变温度和大于 80℃ 的第二玻璃化转变温度的附聚的聚合物粒子。

附图说明

[0014] 图 1A 和 1B 为根据实例的经干燥的不透明粒子乳液的 SEM 图像。

[0015] 图 2A 和 2B 为根据实例的经干燥的不透明粒子乳液的 AFM 图像。图 2A 为高度图像,图 2B 为相位图像。

[0016] 图 3A 为根据各个实施例,在粒子内产生相分离的含疏水和亲水的单体的无表面活性剂乳液共聚的说明。

[0017] 图 3B 为根据各个实施例,根据图 3A 制得的产物的中和的说明,其中更小尺寸的亲水性聚合物相(更小粒子)从粒子的内部迁移至聚合物表面(至水-聚合物界面)。

[0018] 图 3C 为根据各个实施例,来自图 3A 和 3B 的聚合的最终阶段的说明,其中使用另外的疏水性单体的聚合产生粒度的进一步增长,从而产生大尺寸的覆盆子结构的粒子附聚物。

[0019] 图 4 为根据各个实施例,使用附聚的聚合物粒子制得的涂层的说明,与光相互作用以显示散射能力。

[0020] 图 5 为实例 2-1 的 DSC 迹线。

具体实施方式

[0021] 在如下具体实施方式中,参照形成所述具体实施方式的一部分的附图。在具体实施方式中描述的说明性的实施例、附图和权利要求不意在为限定的。在不背离本文呈现的主题的精神或范围的情况下,可使用其他实施例,并可进行其他改变。本发明的技术也通过本文的实例进行说明,所述实例不应被解释为以任何方式限定。

[0022] 在一方面,提供了一种方法,其用于合成用于高不透明性的膜和涂层中的水基乳液。所述方法包括在至少两个阶段中的一锅合成。第一阶段包括在不存在表面活性剂的情况下的酸官能(即亲水性)单体的水基聚合和疏水性单体的聚合。使用碱中和酸官能聚合物,随后为使用一种或多种另外的疏水性单体聚合的第二阶段。所述第二阶段包括添加引发剂和疏水性单体,由此开始产生包含颗粒聚合物的第二聚合物的第二聚合过程。在进料 2 过程中或在进料 2 结束时的非离子表面活性剂的添加有助于稳定乳液。该第二聚合物称为附聚的聚合物。

[0023] 一锅法产生聚合物粒子,所述聚合物粒子附聚成具有聚集的小核果形态的复合材料粒子。如本文所用,一锅法定义为多步反应,其中所有的反应步骤在同一反应容器中进行。在如上一锅法中,第一和第二阶段均在同一反应容器中发生。这种一锅法就所需的设备、成本和方法的一致性和最终产物而言更为有效。

[0024] 如本文所用,附聚的小核果形态定义为类似于覆盆子或黑莓的表面。如图 1A、1B、2A 和 2B 所示,聚集的聚合物的表面与覆盆子或黑莓的表面的类似在于存在结合成单个更大粒子的单独的隆起块或粒子,且所述单独成员中的至少一些在所述更大粒子的表面上易于辨识。图 1A、1B、2A 和 2B 所示的结构在如下更完全地描述。

[0025] 相比于未使用附聚的小核果粒子制得的涂层,使用附聚的小核果粒子的乳液制得的涂层显示出增加的不透明性。不希望受限于理论,据信由于附聚的小核果粒子的粒度、涂层中气穴的存在或增加的颜料分散性中的一种或多种,附聚的小核果粒子提供了增加的不透明性。例如,附聚的小核果粒子的更大的粒度在涂层中产生大量的光散射。另外,粒子的非球形性质防止粒子在涂层中的紧密堆积,由此在涂层中产生气穴。由于聚合物与空气之间相比于聚合物与聚合物之间更高的折射率差异,涂层中气穴的存在产生更大的光散

射。最后,胶乳粒子的形态可有助于颜料粒子的分散性,从而在涂层内产生颜料的更均匀的分布。据信,在更大的附聚粒子的表面上具有小的亲水性域的粒子的附聚形态充当有效的颜料分散剂,从而产生颜料粒子的更好的分散性。颜料粒子在涂层内更好的分散性在每单位体积涂层中产生更分散的散射中心(颜料粒子),从而产生更高的光散射和改进的不透明性。

[0026] 第一阶段包括通过添加水溶性引发剂以产生在水中稳定的更小的粒子分散体而得到的丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯(亲水性单体)和苯乙烯(疏水性单体)的自由基聚合的产物。在第一进料结束之后,通过碱来中和酸官能分散体。之后为中和步骤的第一阶段的聚合产生小核果状粒子的形成,所述小核果状粒子充当第二阶段聚合的种子。在中和过程中,富含酸的相由于盐形成而变得更水溶性(亲水的),从而使得经中和的富含酸的域迁移至多相粒子的表面上。第二阶段包括添加另外的引发剂和单体以开始第二聚合,这导致形成更大的小核果状粒子。该技术产生具有更大尺寸的粒子(例如 >400nm)的乳液,所述更大尺寸的粒子具有覆盆子型结构的形态。

[0027] 通用过程在图 3 中所示的说明中显示。在图 3 中,根据反应的第一阶段,反应容器 10 显示为含有水 20 和搅动或搅拌装置 30,以形成聚合物粒子 40。反应的第一阶段作为亲水性单体和疏水性单体的无表面活性剂乳液聚合而进行。亲水性和疏水性单体聚合而形成聚合物域,所述聚合物域为亲水性(富酸)60 和疏水性(贫酸)粒子 50。反应的化学计量学为使得疏水性域 50 在第一阶段过程中围绕亲水性域 60。

[0028] 在无表面活性剂的条件下形成聚合物粒子之后,在第二阶段中通过添加碱而中和乳液聚合。图 3B 示出了中和阶段,其中聚合物粒子 40 发生疏水性 50 和亲水性 60 域的内部变化。在中和过程中,亲水相 60 与所添加的碱反应而形成中性相 70。在中和之后,经中和的粒子 70 能够迁移至亲水性粒子 50 的表面,由此形成小核果状形态。另外的疏水性单体的添加产生聚合物粒子的进一步生长(图 3C)。

[0029] 当第一阶段在疏水相中产生低分子量聚合物时,亲水性粒子能够迁移至水相中。这种聚合产生双峰尺寸的粒子。即,在产物中存在单独的疏水性和亲水性粒子。然而,当疏水相的分子量高时,疏水相提供了亲水性粒子吸附至疏水相的表面,并吸附至具有总体相当均匀的粒度的附聚粒子中。疏水相的分子量的增加防止经中和的亲水相(更小的粒子)完全从粒子分离,从而导致形成具有小核果状表面形态的聚集体。所述形态不仅在形状上,还在表面定义上类似于黑莓或覆盆子,更小的聚合物粒子中的至少一些的表面至少一部分从表面突出,以提供表面特有的“凸凹的”、“覆盆子状”或“黑莓状”外观。

[0030] 如明显地,在第一阶段中形成的亲水性聚合物粒子必须小于附聚的聚合物粒子。根据一个实施例,在第一阶段中制得的亲水性颗粒聚合物具有约 1nm 至约 700nm 的平均粒度。在一些实施例中,亲水性聚合物粒子具有约 50nm 至约 700nm 的平均尺寸。在一些实施例中,亲水性聚合物粒子具有约 50nm 至约 250nm 的平均尺寸。在一些实施例中,亲水性聚合物粒子具有约 50nm 至约 100nm 的平均尺寸。附聚的聚合物粒子可具有约 100nm 至约 3 μm 的平均粒度。例如,在一个实施例中,附聚的聚合物粒子具有约 200nm 至约 1 μm 的平均粒度。在其他实施例中,附聚的聚合物粒子具有约 300nm 至约 700nm 的平均粒度。在一些实施例中,附聚的聚合物粒子含有第一阶段的聚合物粒子中的至少两种。

[0031] 不希望受限于理论,据信当本发明的材料用于涂层能力(coating capacity)中

时,正是附聚的小核果形态产生本发明的材料的所需不透明性。膜中的不透明性受控于膜内的粒子所散射的光的量和膜内的不同介质的折射率差异。小核果状形态有助于产生大量的散射,并因此提供更高的不透明性。如图4所示,当入射光束5、6在不同点处与涂层中的粒子的表面相互作用时,光被反射,并发生散射。散射产生光透明度的损失和涂层的不透明外观。涂层和附聚的聚合物粒子的其他物理特征也与不透明度有关。例如,在涂层的操作温度下保持为分立的聚合物粒子的聚合物粒子提供更大的不透明性。

[0032] 当使用差示扫描量热仪(DSC)测量时,亲水性聚合物粒子和疏水性聚合物粒子具有不同的玻璃化转变温度(T_g)。两相不同的 T_g 表示粒子内的相分离。在一些实施例中,附聚的聚合物粒子的疏水性聚合物和颗粒聚合物具有大于涂层将暴露的最高温度的 T_g (玻璃化转变温度)值。其可为大于室温,或大于 50°C ,或甚至大于 100°C 的 T_g 。在一些实施例中,附聚的聚合物粒子的疏水性聚合物具有约 30°C 至约 150°C 的 T_g 。在一些这种实施例中,附聚的聚合物粒子的疏水性聚合物具有约 50°C 至约 150°C 的 T_g 。在一些这种实施例中,附聚的聚合物粒子的疏水性聚合物具有约 75°C 至约 120°C 的 T_g 。一级粒子(即亲水性颗粒聚合物)可具有与附聚的聚合物粒子的疏水性聚合物相同的 T_g ,或者一级粒子的 T_g 可不同,从而提供附聚的聚合物粒子的两相转变。因此,在一些实施例中,一级聚合物粒子具有约 30°C 至约 100°C 的 T_g 。在一些这种实施例中,一级聚合物粒子具有约 50°C 至约 80°C 的 T_g 。在一些这种实施例中,一级聚合物粒子具有约 75°C 至约 120°C 的 T_g 。当该 T_g 低于涂层的操作温度(如低于环境温度或室温)时,颗粒聚合物和附聚的聚合物开始损失它们的形状和聚结,由此允许光经过而不散射。在这种情况下,可能形成低不透明性甚至透明的涂层。

[0033] 如所述,附聚的粒子可具有至少两个 T_g 值,一个 T_g 值用于亲水性一级粒子,一个 T_g 值用于疏水相。因此,在一些实施例中,所述附聚的聚合物至少具有大于 30°C 的第一玻璃化转变温度和大于 75°C 的第二玻璃化转变温度。在一些实施例中,所述附聚的聚合物至少具有约 30°C 至约 90°C 的第一玻璃化转变温度和约 50°C 至约 150°C 的第二玻璃化转变温度。所述附聚的聚合物可至少具有约 50°C 至约 80°C 的第一 T_g 和约 80°C 至约 120°C 的第二玻璃化转变温度。

[0034] 与不透明度有关的涂层和附聚的聚合物粒子的另一物理特征为粒子之间的空隙区域的数量和尺寸。粒子之间的空隙区域为由于粒子形状而未被粒子填充的那些区域。示例性的空隙区域在图4中由附图标记15描述。就光能够经过足够的涂层和粒子而遇到空隙区域而言,空隙区域提供了另外的表面,光可在所述另外的表面上反射和散射。当反射光试图离开涂层或折射通过涂层时,反射光则可发生进一步的散射。当粒子在涂层中施用至基材表面时以及当涂层在表面上固化时,由于粒子的不规则堆积而产生空隙区域。附聚的聚合物粒子的不规则形状产生不规则堆积和更随机的表面,以提高光散射。更多的空隙区域产生更大的不透明性。

[0035] 使用附聚的聚合物粒子的涂层的高不透明性和遮蔽能力归因于所述的聚合物和形态。不需要常规用于增加涂层的不透明性和遮蔽能力的添加剂和颜料,尽管可使用所述添加剂和颜料。然而,排除这种添加剂可提供更低成本的涂层。

[0036] 如本文所用,不透明性定义为涂层防止光传输的能力。为了定量和比较各个乳液和它们的一个或多个涂层的不透明性或遮蔽能力,在Leneta卡上测量一个或多个经干燥的涂层的对比度(在白色和黑色背景之间的涂层的对比)。然后以0-5的标度目测评级不透

明性,5 为不透明性最佳,0 为不透明性最差。使用附聚粒子的乳液的涂层在 Leneta 卡上通常显示出大于 30% 的对比度(10% 与 80% 之间的对比度),并显示出大于或等于 4 的目测评级。

[0037] 在两阶段过程的第一阶段中,在自由基引发剂的存在下在水性介质中将丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸或甲基丙烯酸(即亲水性单体)和苯乙烯类单体(即疏水性单体)添加至反应容器(即锅)。第二阶段也包括苯乙烯类单体的添加。用于第一阶段的单体添加的合适的丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯单体包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-硝基-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯,和(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯。如本文所用,在丙烯酸或丙烯酸酯之前的括号中的“甲基”用于表示甲基丙烯酸或丙烯酸,或者甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯化合物。用于第一或第二阶段的单体添加中的合适的苯乙烯类单体包括但不限于苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。在第二阶段过程中可任选添加的合适的(甲基)丙烯酸酯包括上述非支化的和支化的(甲基)丙烯酸酯。可任选地用于第二阶段中的一种(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸乙基己酯。

[0038] 如上所述,在第一阶段完成之后,添加碱。碱的添加旨在中和在第一阶段中产生的酸官能聚合物。合适的碱包括但不限于氨、氢氧化钠、氢氧化钾、甲胺、三乙胺、乙醇胺和二甲基乙醇胺。碱可以以小于化学计量的量,或以化学计量的量,或以略微化学计量过量的量添加。含有酸的第一阶段聚合物的部分或完全中和获得在第一阶段聚合物中产生的聚合物粒子中的一些或全部,以增加它们的亲水特性。在第一阶段聚合物的碱中和之后的疏水性聚合物的聚合的第二阶段产生两种不同的聚合物粒子物种,所述两种不同的聚合物粒子物种整合在一起,从而形成附聚粒子。

[0039] 在第一阶段或第二阶段中使用的引发剂可为常用于自由基聚合物,并且水溶性的那些。合适的引发剂包括但不限于过硫酸铵(APS)、过硫酸钾(PPS)、过硫酸钠、叔丁基过氧化氢(TBHP)、过氧化二枯基、过氧化氢等。

[0040] 随后可添加至乳液的其他添加剂包括例如但不限于如下的添加剂:表面活性剂、杀生物剂、干燥剂、分散剂、颜料、填料(如粘土、碳酸钙等)、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂和颜料稳定剂。如本文所用,杀生物剂为防止或抑制细菌、病毒、真菌或其他生物污染剂在乳液中或在使用或自这种乳液制得的产品中生长的材料。如本文所用,干燥剂为添加至涂层或乳液以提高涂层的干燥速度的材料。如本文所用,分散剂为添加至涂层或乳液以防止或最小化乳液或涂层在形成之后的沉降的材料。如本文所用,光稳定剂防止或最小化聚合物暴露于各种光源(包括紫外光)而导致的降解。如本文所用,表面活性试

剂为添加至乳液以稳定乳液的材料。如本文所用,增稠剂为添加至乳液以增加乳液的粘度的材料。如本文所用,颜料稳定剂为添加以使颜料稳定而免于褪色或降解的材料。

[0041] 根据一个实施例,过程的第一阶段在高温下进行。例如,温度可为约 30℃至约 100℃。在一些实施例中,第一阶段进行的温度为约 60℃至约 90℃。第二阶段可在类似的温度范围内进行。在一些实施例中,第二阶段在与第一阶段基本上相同的温度下进行。这表示为“基本上”,因为如本领域技术人员所了解,在添加单体、另外的水或其他添加剂的过程中,反应容器的温度可随时间或者由于恒温加热装置或浴的变化而略微波动。

[0042] 在过程的第一阶段中制得的聚合物粒子的重均分子量(M_w)为约 5,000g/mol 至约 1,000,000g/mol。在一些这种实施例中,在过程的第一阶段中制得的聚合物粒子的 M_w 为约 200,000g/mol 至约 300,000g/mol。在过程的第二阶段中制得的附聚的聚合物粒子中的疏水性聚合物的 M_w 为约 5,000g/mol 至约 1,000,000g/mol。在一些这种实施例中,在过程的第二阶段中制得的附聚的聚合物粒子中的疏水性聚合物的 M_w 为约 200,000g/mol 至约 300,000g/mol。

[0043] 如由实例所观察到,过程可包括一个或多个保持或平衡周期。这种周期可为一分钟或两分钟至数分钟或数小时。保持或平衡周期(术语可相互交换使用)用于使反应完全和/或用于使反应混合物均匀分散。

[0044] 鉴于第一阶段中的酸官能聚合物粒子的中和,以及第二阶段中的非酸官能疏水性单体的聚合,过程中制得的乳液的最终 pH 接近中性。在一些实施例中,制得的水基乳液的 pH 为约 6 至约 8。在一些这种实施例中, pH 为约 7 至约 7.5。

[0045] 在反应完全且反应混合物冷却至室温之后,过滤乳液。

[0046] 由于水基乳液待用于涂层中,因此根据一个实施例,水基乳液的粘度为可监测或调节的一个参数,以提供不同的流速、应用条件等。可通过增加水基乳液的固体含量而增加粘度,或者可将增稠剂添加至乳液以提供粘度增加。在任一情况中,粘度目标为约 50cps 至约 2,000cps 的值。

[0047] 在另一方面,提供了上述附聚的聚合物。如上所述,附聚的聚合物粒子具有一级结构和二级结构。一级结构为在第一阶段过程中形成的颗粒聚合物,并包括具有小粒度的经中和的(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物。在第二阶段过程中,二级结构形成,并包括一级粒子向聚集的小核果形态的附聚。图 1A 和 1B 包括附聚粒子的扫描电子显微镜(SEM)图像,图 1B 为图 1A 的放大。粒子的表面细节示于图 2A 和 2B 的原子力显微镜(AFM)图像中。如上所述,不希望受限于理论,据信这种表面提供了这种聚合物在用作涂层时的不透明性的基础,而无需存在另外的遮蔽或白化颜料或其他添加剂。

[0048] 因此,在一个实施例中,提供了一种附聚的聚合物粒子,其包括主体、包括至少两种更小的聚合物粒子的疏水性聚合物,所述附聚的聚合物粒子具有聚集的小核果形态。

[0049] 也提供了如上制得的附聚的聚合物粒子中的任意者的乳液。乳液可包括具有小核果状形态的附聚的聚合物粒子。附聚的聚合物粒子包括一级粒子相和二级粒子相,所述一级粒子相为(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和苯乙烯类单体的无表面活性剂聚合产物,所述二级粒子相为苯乙烯类单体和任选的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合产物。这些附聚的聚合物粒子为具有上述尺寸、分子量和玻璃化转变温度的如上所述的那些。

[0050] 在另一方面,提供了一种涂层,其包括上述附聚的聚合物粒子。所述涂层可为油

漆、油墨、底漆、施胶剂、罩印清漆或其他类似的涂层。涂层提供了高不透明性而无需添加其他不透明性增强添加剂(如颜料)。然而,这种不透明性增强添加剂可包含于涂层配方中,以进一步增强涂层的不透明性、白化或遮蔽效果。这种涂层可包括具有疏水性聚合物的附聚的聚合物粒子,所述附聚的聚合物粒子包括至少两种更小的聚合物粒子,并具有聚集的小核果形态。涂层也可包括分散剂、颜料或其他添加剂。

[0051] 涂层可包括多种添加剂,所述添加剂例如但不限于表面活性剂、杀生物剂、干燥剂、分散剂、颜料、填料(如粘土、碳酸钙等)、消泡剂、润湿剂、光稳定剂、表面活性试剂、增稠剂和颜料稳定剂,如上所述。可使用所有颜色和类型的颜料,只要它们与水基乳液涂层可相容。

[0052] 当涂层包括颜料时,使用附聚的聚合物粒子形成的不透明涂层显示出遮蔽的改进。例如,当使用常规水基乳液时,有色基材往往透过材料的单个涂层显示,而当使用不透明涂层时,基材的显现最小化或不存在。

[0053] 当然,可将这种涂层施用至基材。示例性的基材包括但不限于纸张、塑料、木材、混凝土、陶瓷和玻璃。例如,基材可包括但不限于牛皮纸、新闻纸、柔性塑料包装、纤维素纸、塑料涂布的纸、硬纸板等。

[0054] 因此,通常描述的本发明的技术将通过参照如下实例而更易于理解,所述实例以示例的方式提供,不旨在限制本发明的技术。

[0055] 实例

[0056] 实例 1. 在搅拌下在反应器中将水(341.56g)加热至 85℃。将溶解于水(9.00g)中的过硫酸铵(APS, 1.08g)添加至反应器,之后在 25 分钟的时间内将单体进料(丙烯酸乙酯(47.50g)、甲基丙烯酸(23.46g)、甲基丙烯酸甲酯(16.70g)和苯乙烯(50.20g)的混合物)添加至反应器。当完成单体进料的添加时,用水(10.00g)冲洗进料罐,使反应平衡 5 分钟。然后在 5 分钟的时间内将用水(27g)稀释的氨(28%的水溶液,18.70g)添加至反应器,并在此使反应器平衡另外 5 分钟。然后将溶解于水(14.00g)中的第二次添加的 APS(1.51g)添加至反应器。然后在 35 分钟的时间内在搅拌下缓慢添加第二单体进料(苯乙烯;200.0g)。当完成第二单体进料的添加时,随后用水(10.00g)冲洗进料罐。然后将用水(18.0g)稀释的叔丁基过氧化氢(70%的水溶液,1.73g)添加至反应器。在 10 分钟之后,在 5 分钟的时间内将用 7.78g 水稀释的异抗坏血酸钠(12%的水溶液,2.52g)添加至反应器。然后使反应平衡 10 分钟,添加水(14.42g),将反应冷却至 60℃。添加 Pluronic P-1200(聚乙二醇,6.83g,BASF)和 Acticide MBS(防腐剂,0.42g)。然后反应冷却至室温,过滤乳液。乳液具有 8.53 的 pH,890cps 的粘度和 450nm 的平均粒度。

[0057] 实例 2. 用于链转移作用的分子量阶梯研究(ladder study)的合成工序。在搅拌下在反应器中将水(339.85g)加热至 85℃。将第一单体进料的材料(参见表 1)的 15% 添加至反应器,并保持 2 分钟。然后将溶解于水(12.87g)中的 APS(1.62g)添加至反应器。在 5 分钟之后,在 45 分钟的时间内添加第一单体进料的剩余部分。当完成单体进料的添加时,用水(8.31g)冲洗进料罐,使反应平衡 3 分钟。然后在 10 分钟的时间将用水(40.18g)稀释的氨(28%的水溶液,8.25g)添加至反应器。然后将溶解于水(15.46g)中的第二次添加的 APS(2.27g)添加至反应器。然后在 60 分钟的时间内在搅拌下缓慢添加第二单体进料(苯乙烯(200.0g))。当完成第二单体进料的添加时,随后用水(4.57g)冲洗进料罐。然后

将用水(20.23g)稀释的叔丁基过氧化氢(70%的水溶液,1.73g)添加至反应器。在10分钟之后,在5分钟的时间内将用9.57g水稀释的异抗坏血酸钠(12%的水溶液,2.52g)添加至反应器。添加用水(11.25g)稀释的Pluronic P-1200(聚乙二醇,6.83g)和Acticide MBS(防腐剂,0.41g)。然后反应冷却至室温,过滤乳液。

[0058] 表1:实例2的单体进料(MF)。

[0059]

单体进料	单体	实例 2-1	实例 2-2	实例 2-3
1	丙烯酸乙酯	47.50	47.50	47.50
	甲基丙烯酸	23.46	23.46	23.46
	甲基丙烯酸甲酯	6.70	6.70	6.70
	苯乙烯	60.20	60.20	60.20
	3-巯基丙酸丁酯	—	1.0	2.0
总单体进料		137.86	138.26	139.26
2	苯乙烯	200.0	200.0	200.0
Tg/Tg (°C, DSC)		70/104		
Tg/Tg (°C, 计算)*		59.53/105	59.53/105	59.53/105

[0060] * 算得到 Tg 通过 Fox-Flory 等式确定。

[0061] 作为主观观察,测量瓦楞纸上的膜的不透明性。不具有链转移剂(CTA,即3-巯基丙酸丁酯)的实例2-1具有比2-2或2-3明显更高的不透明性,且2-2显示比实例2-3更大的不透明性。图5显示实例2-1的DSC(差示扫描量热法)迹线,其清楚显示了两个Tg值。较低的值对应于一级亲水性聚合物粒子的Tg,较高的值对应于疏水性聚合物的Tg。

[0062] 实例3. 在搅拌下在反应器中将水(340.40g)加热至82°C。在添加约15wt%的单体进料(20.59g的丙烯酸乙酯(47.30g)、甲基丙烯酸(23.36g)、甲基丙烯酸甲酯(6.67g)和苯乙烯(59.94g)的混合物)并保持1分钟之后,将溶解于水(12.82g)中的APS(1.61g)添加至反应器。在5分钟的等待时间之后,在45分钟的时间内添加剩余的单体进料。当完成单体进料的添加时,用水(8.27g)冲洗进料罐。然后在10分钟的时间内将用水(35.92g)稀释的氨(28%的水溶液,9.71g)添加至反应器,再次使反应混合物平衡另外2分钟。然后将用水(16.18g)稀释的叔丁基过氧化氢(70%的水溶液,1.72g)添加至反应器。然后将溶解于水(15.41g)中的第二次添加的APS(2.26g)添加至反应器。在65分钟的时间内从单体进料罐将单体进料2在搅拌下缓慢进料至反应器中。当完成第二单体进料的添加时,随后用水(4.55g)冲洗进料罐。反应混合物随后保持5分钟,添加水(5.34g)。在保持5分钟之后,随后用水(9.43g)稀释异抗坏血酸钠(12%的水溶液;2.51g),并在5分钟内将该溶液添加至反应器,随后混合物保持另外5分钟。然后将冷却水(5.34g)添加至反应器。然后将用水(5.34g)稀释的Pluronic P-1200(聚乙二醇,6.80g)和用水(4.45g)稀释的Acticide MBS(防腐剂,0.40g)添加至反应器。反应器冷却至室温,过滤乳液。粒度测定通过三种独立的方法:SEM、AFM和动态光散射(DLS)进行。

[0063] 在实例3中形成的乳液的性质如下:

[0064] 总批量大小=800g;

[0065] 非挥发材料 =40.13% ;

[0066] pH=7.80

[0067] 粘度 (#2 心轴, 30rpm, 30sec) =70cps ;

[0068] MW (在 THF 中的 GPC) =223,782g/mol ;

[0069] 残余单体 :EA、MMA、STY 均小于 0.0005% (低于可检测限), MAA=0.027% ;

[0070] 粒度 (PS)=480nm (DLS)、490nm (SEM)、500nm (AFM) ;且

[0071] Tg=87.4℃, 104.6℃ (两相)。

[0072] 获得实例 3 中制得的材料的凝胶渗透色谱。实例 3 的聚合物的 GPS 研究的性质提供于如下表 2 中。

[0073] 表 2 :凝胶渗透色谱结果 :

[0074]

实例	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	P. D. Mz/Mw	Mz/Mw	Mz+1/Mw
3	29509	223782	61958	993728	1870883	7.58	4.44	8.36

[0075] 实例 4A-4F. 通用工序由实例 4A 显示, 量示于此处和表 3 中。实例 4B-4F 根据表 3 中的量类似制得。在搅拌下在反应器中将水 (270.54g) 加热至 82℃。在添加约 15wt% 的第一单体进料 (16.43g 的丙烯酸乙酯 (37.74g)、甲基丙烯酸 (18.64g)、甲基丙烯酸甲酯 (5.33g) 和苯乙烯 (47.84g) 的混合物) 并保持 1 分钟之后, 将溶解于水 (11.37g) 中的 APS (1.29g) 添加至反应器。在 5 分钟的等待时间之后, 在 45 分钟的时间内添加剩余的第一单体进料。当完成单体进料的添加时, 用水 (8.00g) 冲洗进料罐。然后在 10 分钟的时间内将用水 (27.59g) 稀释的氨 (28% 的水溶液, 7.75g) 添加至反应器, 再次使反应混合物平衡另外 2 分钟。然后将用水 (8.00g) 稀释的叔丁基过氧化氢 (70% 的水溶液, 1.38g) 添加至反应器。然后将溶解于水 (13.44g) 中的第二次添加的 APS (1.81g) 添加至反应器。在 65 分钟的时间内从单体进料罐将苯乙烯 (139.07g) 的第二单体进料在搅拌下缓慢进料至反应器中。当完成第二单体进料的添加时, 随后用水 (5.34g) 冲洗进料罐。反应混合物随后保持 5 分钟, 添加水 (5.34g)。在保持 5 分钟之后, 随后用水 (5.05g) 稀释异抗坏血酸钠 (12% 的水溶液; 2.01g), 并在 5 分钟内将该溶液添加至反应器, 随后混合物保持另外 5 分钟。然后使反应开始冷却, 并在 70℃ 下添加 Pluronic P-1200 (聚乙二醇, 5.42g)、Pluronic F-127 (环氧乙烷-环氧丙烷聚合物; 97.69g 的 13% 溶液) 和 Joncryl646 (苯乙烯丙烯酸类增稠剂胶体乳液; 63.85g), 之后用水 (10.68g) 冲洗。在 50℃ 下保持 10 分钟之后, 将用水 (4.45g) 稀释的 acticide MBS (防腐剂, 0.40g) 添加至反应器。然后继续冷却至室温, 过滤乳液。

[0076]

表 3: 实例 4 的反应物量和性质。

单体	实例				
	4A	4B	4C	4D	4E
第一单体进料					
丙烯酸乙酯 (g)	37.74	37.74	37.74	40.74	37.74
甲基丙烯酸 (g)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64
甲基丙烯酸甲酯 (g)	5.33	5.33	5.33	5.33	5.33
苯乙烯 (g)	47.84	47.84	37.84	44.84	47.84
第二单体进料					
苯乙烯 (g)	139.07	106.21	139.07	139.07	129.07
丙烯酸 2-乙基己酯 (g)	-	-	-	-	10.00
Pluronic P-1200 (g)	5.42	-	5.42	5.42	5.42
Pluronic F-127 (13%溶液) (g)	97.69	-	97.69	97.69	97.69
性质					
批量大小 (g)	800				
非挥发物 (%)	36.90				
pH	7.24				
粘度 (#2 心轴, 30 rpm, 30 秒) (cps)	599				
Tg/Tg(℃, 通过 Fox-Flory 等式计算)	59.54/105	59.54/105	55.57/105	55.44/105	59.54/105
					59.54/85.46

[0077] 实例 5. 油墨制剂。实例 1 的不透明聚合物乳液(52.0g)在搅拌下与水基蓝色颜料分散体(购自太阳化学公司(Sun Chemicals) 1121/P044 的 Flexiverse BFD, 40.0g)、蜡

(Joncryl Wax4, 2.0g)、消泡剂(EFKA2580, 可得自 Efka 化学公司(Efka Chemicals); 0.5g) 和水(5.5g) 混合。总配方为 100g。其他油墨可使用如上乳液中的任意者制得。然后将不透明聚合物乳液施用至不同的纸基材, 测量不透明性。使用刮板(draw down bar) 将配方施用至基材。

[0078] 实例 5 中制得的油墨提供约 38.33% 的不透明性读数(在 Leneta 卡的黑色和白色部分上测得的对比度), 其使用 K1 仪棒刮涂的 2 μ m 厚的膜乳液测得以用于对照。对于约 2 μ m 至约 20 μ m 的膜厚度, 纯的乳液(如实例 1) 的不透明性值通常大于 30%。如本文所用, 不透明性定义为涂层防止光传输的能力, 其以基于在 Leneta 卡的黑色和白色部分上测得的对比度的 % 的单位表示。具有附聚的聚合物粒子的高不透明性油墨显示出更高的不透明性和更好的遮蔽, 且它们允许使用更低量的颜料来获得所需的不透明性水平。

[0079] 本公开不根据在本申请中描述的特定实施例受到限定。在不偏离其精神和范围的情况下, 可进行许多修改和变化, 如对于本领域技术人员显而易见的。根据前述描述, 除了本文枚举的那些之外, 在本公开范围内的功能等同的方法和组成对于本领域技术人员是显而易见的。这种修改和变化也旨在落入所附权利要求书的范围内。本公开仅由所附权利要求书的条款以及这些权利要求书有权享有的等同方式的完全范围所限定。应了解, 本公开不限于特定的方法、试剂、化合物组合物或生物体系, 特定的方法、试剂、化合物组合物或生物体系当然可以变化。也应了解, 本文所用的术语仅为了描述特定实施例的目的, 而不旨在为限制性的。

[0080] 如本文所用, “约” 将由本领域普通技术人员所理解, 并取决于使用其的上下文而一定程度地变化。如果该术语的使用对于本领域技术人员是不清楚的, 则考虑到使用其的上下文, “约” 将意指特定术语的至多正负 10%。

[0081] 在描述要素的上下文(特别是在如下权利要求书的上下文) 中, 术语“一种” 和“所述” 和类似指代的使用应解释为涵盖单数和复数, 除非本文另外指出或上下文明显矛盾。本文数值范围的列举仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个分立的值的速记方法, 除非本文另外指出, 且每个分立的值引入说明书中, 就像其在本文单独列举一样。本文所述的所有方法可以任何合适的顺序进行, 除非本文另外指出或上下文明显矛盾。除非另外声明, 否则本文提供的任何和所有实例, 或示例性语言(例如“如”) 的使用仅旨在更好地说明实施例, 而不对权利要求书的范围进行限制。说明书中的语言不应被解释为表示任何未要求的要素为必要的。

[0082] 本文示例性描述的实施例可适当地在不存在本文未具体公开的任何一个或多个要素、一个或多个限定的情况下实施。因此, 例如, 术语“包含”、“包括”、“含有” 等应开放地而无限制地理解。另外, 本文所用的术语和表述用作描述的而非限制性的术语, 且在这些术语和表述的使用中不旨在排除所示和所描述的特征或其部分的任何等同形式, 但应认识到在所要求保护的技术的范围内各种修改是可能的。另外, 术语“基本上由……组成” 应理解为包括具体描述的要素和不实质影响所要求保护的技術的基本和新颖特性的那些另外的要素。术语“由……组成” 排除未指出的任何要素。

[0083] 另外, 当以马库什组描述本公开的特征或方面时, 本领域技术人员应认识到本公开也因此以马库什组的任何单独的成员或成员的子群进行描述。

[0084] 如本领域技术人员将了解, 为了任何或所有目的, 特别是就提供书面描述而言, 本

文公开的所有范围也涵盖其任何和所有可能的子范围和子范围的组合。任何列举的范围可容易地理解为充分描述,并使相同的范围能够分解成至少相等的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作为非限制性的例子,本文所述的每个范围可易于分解成下三分之一、中间三分之一和上三分之一等。也如本领域技术人员所了解,诸如“至多”、“至少”、“大于”、“小于”等的所有语言均包括所述数字,并指代可随后分解成如上所述的子范围的范围。最后,如本领域技术人员将了解,范围包括每个单独的成员。

[0085] 本说明书中引用的所有出版物、专利申请、授权专利和其他文献均以引用方式并入本文,就如同具体且单独地指出每个单独的出版物、专利申请、授权专利或其他文献以全文引用的方式并入本文一样。就以引用方式并入的文字中包含的定义与本公开的定义矛盾的情况下,排除以引用方式并入的文字中包含的定义。

[0086] 尽管已说明和描述了某些实施例,但应了解在不偏离如以下权利要求书所定义的更广方面的技术的情况下,本领域普通技术人员可对所述实施例进行改变和修改。

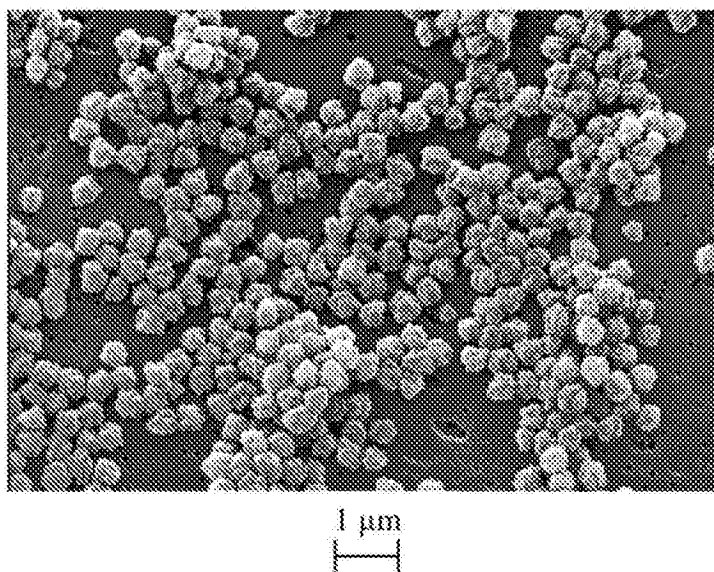


图 1A

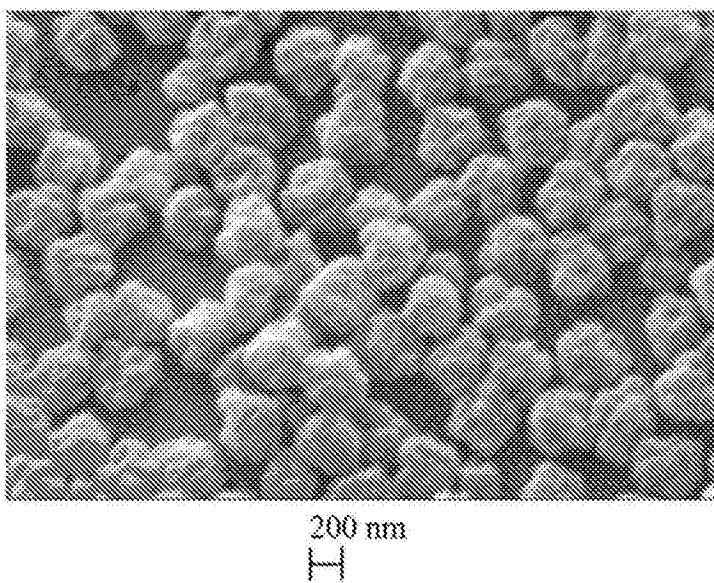


图 1B

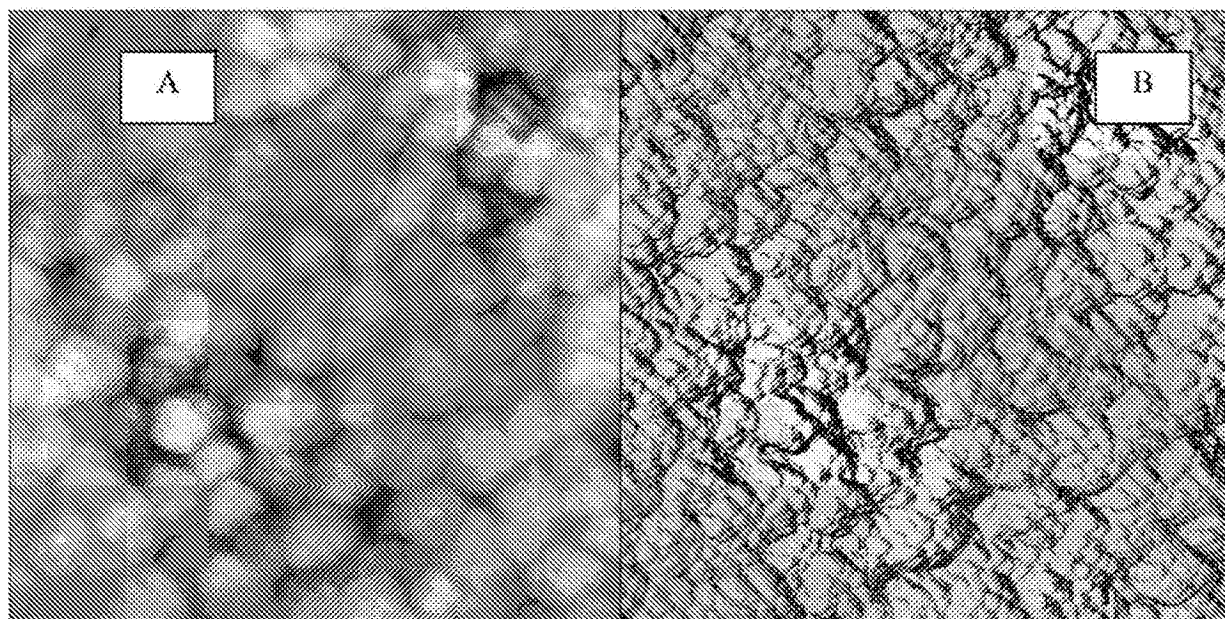


图 2

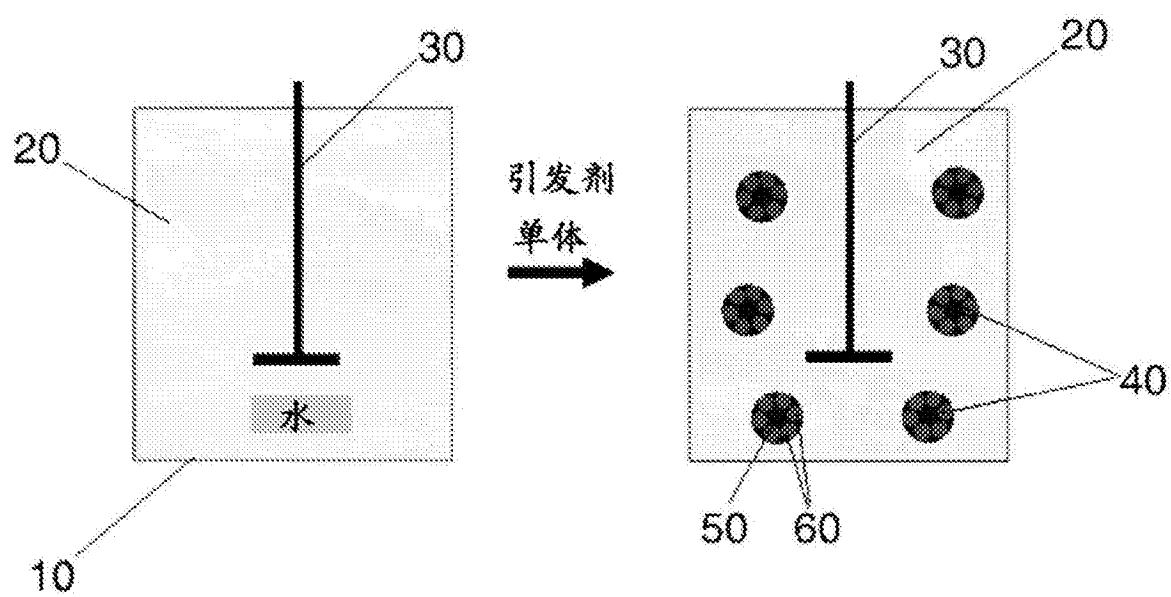


图 3A

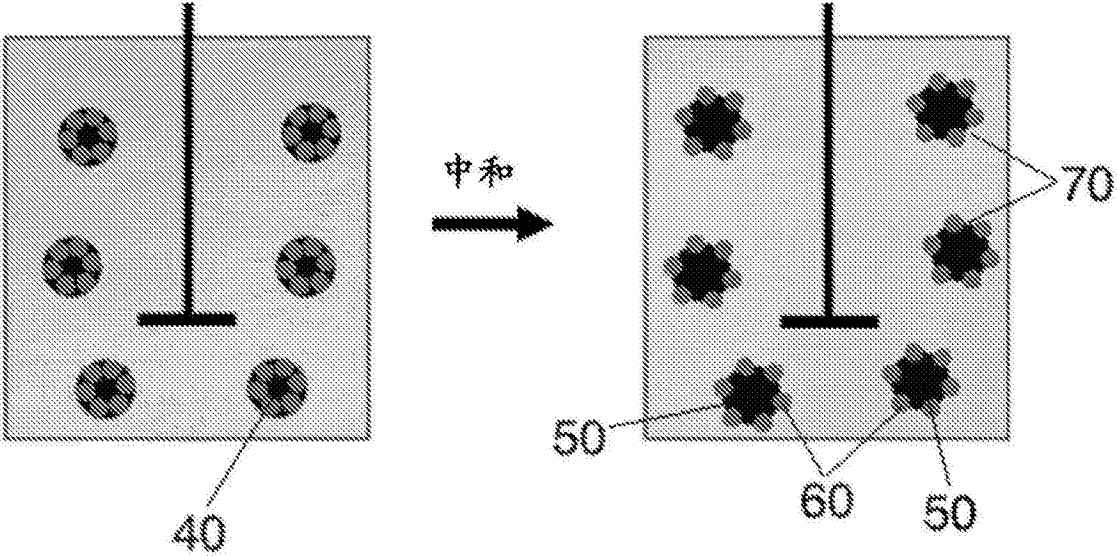


图 3B

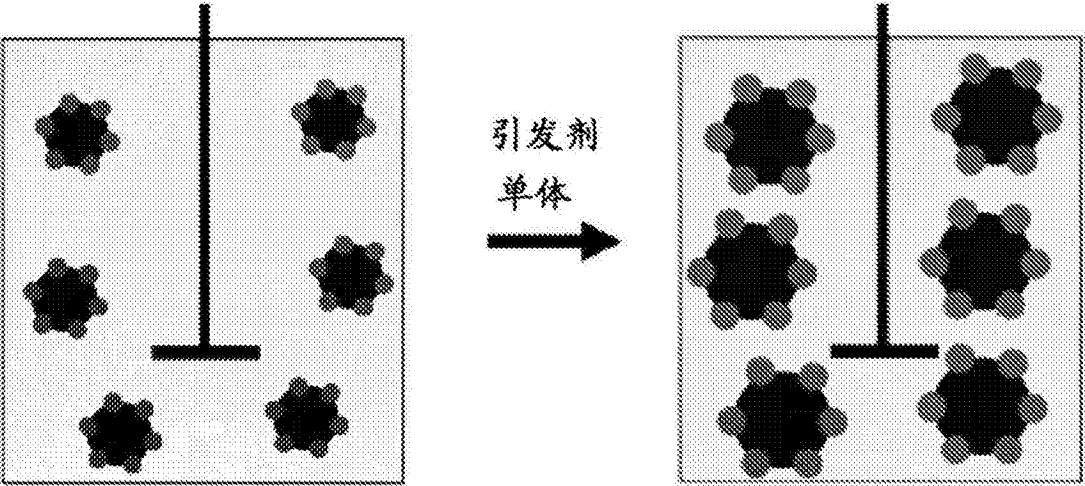


图 3C

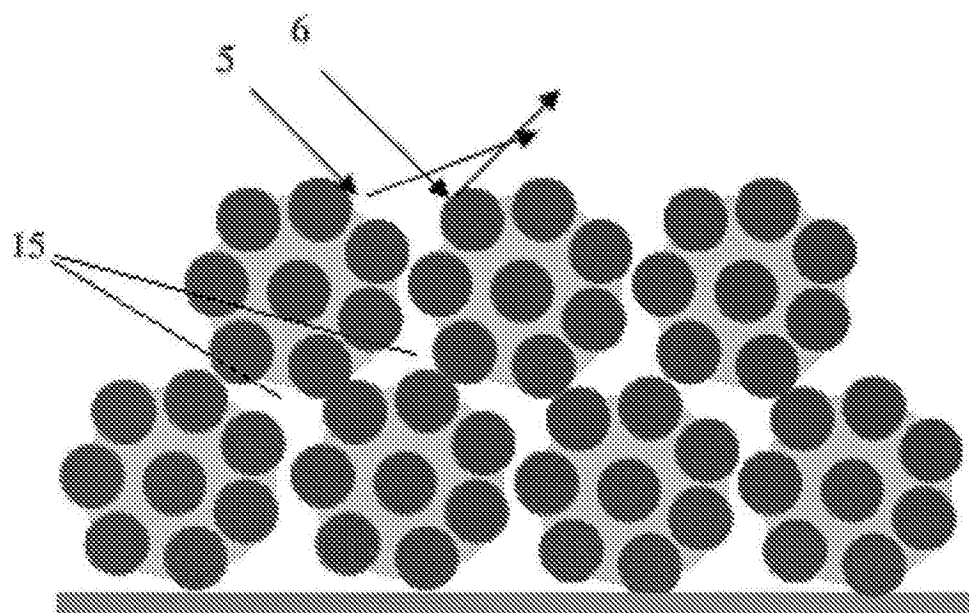


图 4

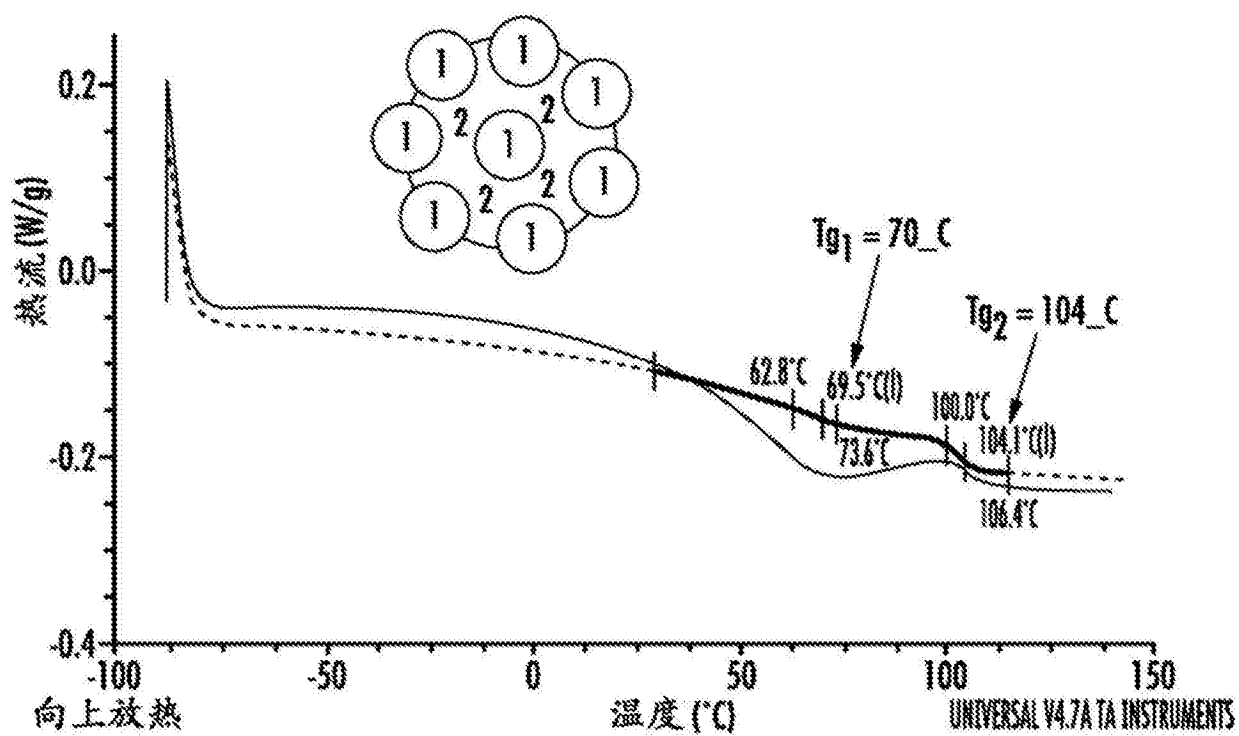


图 5