

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/22 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01139370. X

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252157C

[22] 申请日 2001.11.21 [21] 申请号 01139370. X

[30] 优先权

[32] 2000.11.21 [33] US [31] 60/252,275

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 J·K·巴德曼 W·T·布朗

K·M·唐纳利 张 伟

B·H·莱瑟

审查员 相 欣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 37 页

[54] 发明名称

聚合物 - 颜料复合材料

[57] 摘要

本发明提供复合粒子和一种制备复合粒子的方法。该复合粒子含有二氧化钛粒子以及被吸附的两相聚合物粒子。两相聚合物粒子含有软聚合物相和硬聚合物相，其中软聚合物相和硬聚合物相的重量比在 10:1 至 1:5 的范围内。含有两相聚合物粒子的复合粒子具有改进的含水稳定性并提供具有改进的耐擦洗性的涂料。

1. 包括至少一种复合粒子的组合物，其中所述复合粒子包括：

a) 二氧化钛粒子；和

b) 吸附在所述二氧化钛粒子表面上的两相聚合物粒子；

其中所述复合粒子在一种含水混合物中形成，该含水混合物基本上由至少一种所述二氧化钛粒子、多个所述两相聚合物粒子以及任选地分散剂组成，且所述多个两相聚合物粒子与至少一种所述二氧化钛粒子在所述含水混合物中的重量比在 1: 20 至 1: 2 的范围内；

其中每个所述两相聚合物粒子包括：

i) 一种玻璃化转变温度低于或等于 40℃ 的软聚合物相；以及

ii) 一种玻璃化转变温度高于 40℃ 的硬聚合物相；

其中所述硬聚合物相和所述软聚合物相的玻璃化转变温度之间的差别是至少 10℃；

其中所述硬聚合物相与所述软聚合物相的平均重量比在 10: 1 至 1: 5 的范围内；和

其中

A) 每个所述两相聚合物粒子包括至少一种选自下组的组分：

至少一种含磷官能单体作为聚合的基团，

基于所述两相聚合物粒子的重量，至少 5 重量%的至少一种羧酸单体作为聚合的基团，

至少一种酸性大单体作为聚合的基团，以及

一种化学键合到所述两相聚合物粒子上的水溶性聚合物，其中在键合到所述两相聚合物粒子上之前，所述水溶性聚合物的分子量至少为 1500，并含有能吸附到所述二氧化钛粒子上的至少一个部分；或

B) 所述两相聚合物粒子和所述二氧化钛粒子具有相反的电荷。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述两相聚合物粒子包括作为

聚合单元的至少一种含磷官能单体。

3. 根据权利要求1的组合物,其中所述两相聚合物粒子包括基于所述两相聚合物粒子重量的至少5重量%至少一种羧酸单体作为聚合单元。

4. 根据权利要求1的组合物,其中所述两相聚合物粒子通过包括至少两个聚合阶段的含水乳液聚合方法来制备。

5. 根据权利要求1的组合物,其中所述两相聚合物粒子的平均直径为30-200纳米。

6. 一种制备复合粒子的稳定水分散体的方法,包括以下步骤:

a) 将二氧化钛粒子分散在第一含水介质中;

b) 制备两相聚合物粒子在第二含水介质中的分散体或悬浮液,其中所述两相聚合物粒子包括:

i) 一种玻璃化转变温度低于或等于40℃的软聚合物相; 以及

ii) 一种玻璃化转变温度高于40℃的硬聚合物相;

其中所述硬聚合物相和所述软聚合物相的玻璃化转变温度之间的差别是至少10℃;

其中所述硬聚合物相与所述软聚合物相的平均重量比在10:1至1:5的范围内; 和

其中

A) 每个所述两相聚合物粒子包括至少一种选自下组的组分:

至少一种含磷官能单体作为聚合的基团,

基于所述两相聚合物粒子的重量,至少5重量%的至少一种羧酸单体作为聚合的基团,

至少一种酸性大单体作为聚合的基团, 以及

一种化学键合到所述两相聚合物粒子上的水溶性聚合物, 其中在

键合到所述两相聚合物粒子上之前, 所述水溶性聚合物的分子量至少为 1500, 并含有能吸附到所述二氧化钛粒子上的至少一个部分; 或

- B) 所述两相聚合物粒子和所述二氧化钛粒子具有相反的电荷;
- c) 制备基本上由所述第一含水介质、所述第二含水介质以及任选地分散剂组成的混合物, 其中所述两相聚合物粒子与所述二氧化钛粒子的平均重量比在 1: 20 至 1: 2 的范围内, 和
- d) 使所述两相聚合物粒子吸附在所述二氧化钛粒子上以形成所述复合粒子的稳定水分散体。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述两相聚合物粒子包括作为聚合单元的至少一种含磷官能单体。

8. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述两相聚合物粒子包括基于所述两相聚合物粒子重量的至少 5 重量%至少一种羧酸单体作为聚合单元。

9. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述两相聚合物粒子通过包括至少两个聚合阶段的含水乳液聚合方法来制备。

10. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述两相聚合物粒子的平均直径为 30-200 纳米。

聚合物-颜料复合材料

发明领域

本发明涉及聚合物-颜料复合粒子。具体地说，本发明涉及含有颜料粒子和聚合物粒子的复合粒子，其中该聚合物粒子含有两种聚合物相。进一步，本发明涉及一种制备该复合材料的方法。

背景技术

二氧化钛是大多数涂料生产者所选择的颜料，特别是油漆生产者，以提供白度和不透明度或“遮盖”最终的干涂层。二氧化钛通常是涂料配方中最昂贵的原料。因此，油漆生产者长期以来寻求通过使用尽可能最少量的二氧化钛来达到所需的不透明度。已开发了许多技术，包括：

(1) 使用对于光散射具有最佳平均粒径和粒径分布的二氧化钛；

(2) 使用良好分散的二氧化钛。

使涂料或油漆不透明的能力或对其进行遮盖的能力与二氧化钛粒子在干涂层中的间隔有关。二氧化钛粒子的光散射特性是公知的，二氧化钛生产者已对二氧化钛的平均粒径和粒径分布进行优化。当二氧化钛颜料粒子的直径为 200-250 纳米并互相分隔开大约几个粒子直径的距离时，邻近粒子的光散射之间的干扰最小，此时出现最大光散射。

为了适当地隔开颜料粒子，二氧化钛生产者已尝试许多技术，包括用各种不同的聚合物（完全是涂料的形式，或部分是球的形式）封装二氧化钛粒子，或在二氧化钛粒子表面上吸附各种不同的材料，包括聚合物（成膜或非成膜的）。美国专利 5385960 公开了一种复合粒子的水分散液，每个复合粒子包括被吸附到二氧化钛粒子上的多个所选的聚合物胶乳粒子。所选的具有至少一个磷酸二氢酯官能团的聚合物胶乳粒子提供二氧化钛粒子在膜中的间隔，以增加二氧化钛粒子的

光散射。美国专利 5385960 还公开了复合粒子的水分散液必须包括二元磷酸酯以抑制水分散液的粘度连续增加。但是，加入二元磷酸酯可能对含有复合粒子的金属涂料的耐腐蚀性有不利影响。进一步，理想的是，含有复合粒子的涂料具有较高水平的耐擦洗性，这是涂料例如油漆的一个重要性能。

含有复合材料的涂料必须提供性能的平衡，包括光学性能例如遮盖性和光泽度，以及力学性能例如耐擦洗性。复合材料必须具有良好的水稳定性以便储存和配制复合材料，并从该复合材料制备配料。仍然需要提高由包括复合材料的涂料配料制备的涂料的耐擦洗性，同时保持含有复合材料的涂料配料的水稳定性。发明人已发现含有以具有两种聚合物相为特征的聚合物粒子的复合材料能提供具有含水稳定性的复合粒子的分散体和具有改进的耐擦洗性的涂料。

发明概述

本发明提供一种含有复合粒子的组合物，每个复合粒子包括至少一种被吸附到二氧化钛粒子上的两相聚合物粒子。两相聚合物粒子含有两种聚合物相，其中这两相的玻璃化转变温度的差别是 10℃ 或更大。这些两相聚合物粒子用于提供含有二氧化钛的复合材料，其作为水分散体是稳定的，当干燥时，提供具有改进的耐擦洗性的、包括二氧化钛复合材料的涂料。本发明还提供一种制备复合粒子的方法。

本发明的第一方面提供包括至少一种复合粒子的组合物；其中，该复合粒子包括二氧化钛粒子和吸附在二氧化钛粒子表面上的两相聚合物粒子；其中该复合粒子在一种含水混合物中形成，该含水混合物含有至少一种二氧化钛粒子、多个两相聚合物粒子以及任选地分散剂，且多个两相聚合物粒子与至少一种二氧化钛粒子在含水混合物中的重量比在 1: 20 至 1: 2 的范围内；其中每个两相聚合物粒子包括一种玻璃化转变温度低于或等于 40℃ 的软聚合物相以及一种玻璃化转变温度高于 40℃ 的硬聚合物相；其中硬聚合物相和软聚合物相的玻璃化转变温度之间的差别是至少 10℃；其中硬聚合物相与软聚合物相的平均重量比在 10: 1 至 1: 5 的范围内，其中每个两相聚合物粒子包括至少一

种选自下组的组分：至少一种含磷官能单体作为聚合的基团，基于两相聚合物粒子的重量，至少 5 重量%的至少一种羧酸单体作为聚合的基团，至少一种酸性大单体作为聚合的基团，以及化学键合到两相聚合物粒子上的水溶性聚合物，其中在键合到两相聚合物粒子上之前，该水溶性聚合物的分子量至少为 1500，并含有能吸附到二氧化钛粒子上的至少一个部分；或两相聚合物粒子和二氧化钛粒子具有相反的电荷。

本发明的第二方面提供一种制备复合粒子的稳定水分散体的方法，包括以下步骤：将二氧化钛粒子分散在第一含水介质中；制备在第二含水介质中的两相聚合物粒子的分散体或悬浮液，其中该两相聚合物粒子包括：一种玻璃化转变温度低于或等于 40℃ 的软聚合物相以及一种玻璃化转变温度高于 40℃ 的硬聚合物相，其中硬聚合物相和软聚合物相的玻璃化转变温度之间的差别是至少 10℃，其中硬聚合物相与软聚合物相的平均重量比在 10: 1 至 1: 5 的范围内，其中每个两相聚合物粒子包括至少一种选自下组的组分：至少一种含磷官能单体作为聚合的基团，基于两相聚合物粒子的重量，至少 5 重量%的至少一种羧酸单体作为聚合的基团，至少一种酸性大单体作为聚合的基团，以及化学键合到两相聚合物粒子上的水溶性聚合物，其中在键合到两相聚合物粒子上之前，该水溶性聚合物的分子量至少为 1500，并含有能吸附到二氧化钛粒子上的至少一个部分；或两相聚合物粒子和二氧化钛粒子具有相反的电荷；制备含有第一含水介质、第二含水介质以及任选地分散剂的混合物，其中两相聚合物粒子与二氧化钛粒子的平均重量比在 1: 20 至 1: 2 的范围内，并使两相聚合物粒子吸附在二氧化钛粒子上以形成复合粒子的稳定水分散体。

具体实施方案的描述

含有复合粒子的组合物可用于制备配制的含水组合物，例如涂料组合物、油漆和油墨，其显示良好的水分散体稳定性，例如与不包括两相聚合物粒子的复合粒子相比，在制备和储存期间具有较好的粘度稳定性或改进的抗絮凝性。这些涂料组合物可以经过干燥得到这样的涂层，其具有改进的耐擦洗性而且保持由含复合材料的涂料得到的改

进的遮盖性。另外，可以提供一种或多种在各种涂料应用性能方面的益处，包括光泽度、增稠效率、淤浆相容性、流平性、颜料容纳力、颜色发花、脱水收缩、白度、耐金属刮伤性以及抗水渍性。

此处所用术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，术语“(甲基)丙烯酸类”指的是丙烯酸类或甲基丙烯酸类。

此处所用“玻璃化转变温度”或“ T_g ”指玻璃态聚合物将经历聚合物链的链段运动时的温度或该温度以上的温度。聚合物的玻璃化转变温度可以用 Fox 公式如下估算 (Bulletin of the American Physics Society, 第 1 卷, 第 3 期, 第 123 页 (1956)):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

对于共聚物， w_1 和 w_2 表示两种共聚单体的重量分数， $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 表示两种相应的均聚物的玻璃化转变温度，以 °K 表示。对于含有三种或更多种单体的聚合物，加入额外的项 ($w_n/T_{g(n)}$)。聚合物相的 T_g 还可以通过使用均聚物的玻璃化转变温度的适当值计算，例如在由 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑的“聚合物手册” (Interscience Publishers) 中可以找到均聚物的玻璃化转变温度。此处所报告的 T_g 是根据 Fox 公式计算的。

本发明的组合物含有至少一种复合粒子，其中每个复合粒子包括二氧化钛粒子和至少一种两相聚合物粒子。两相聚合物粒子被吸附在二氧化钛粒子上，并通过防止二氧化钛粒子之间的接触而使二氧化钛粒子在含水介质中的聚集最小化。包含两相聚合物粒子的复合材料具有改进的分散体稳定性，还可以提供具有良好的光学性能例如遮盖性、不透明度或颜色以及具有改进的耐擦洗性的涂料。

本发明的一个关键方面是两相聚合物粒子。这些聚合物粒子具有至少两个聚合物相。一个聚合物相在此处称为“软聚合物相”，其玻璃化转变温度低于或等于 40°C。另一个聚合物相在此处称为“硬聚合物相”，其玻璃化转变温度高于 40°C。进一步，这两种聚合物相的玻

璃化转变温度的差异必须为至少 10℃。硬聚合物相与软聚合物相在两相聚合物粒子中的重量比在 10: 1 至 1: 5 的范围内。

该两相聚合物粒子还可以含有多于两相。但是，如果有两个或两个以上玻璃化转变温度高于 40℃ 的相，两个或两个以上的这种相将被视为硬聚合物相。同样，如果有两个或两个以上玻璃化转变温度低于或等于 40℃ 的相，两个或两个以上的这种相将被视为软聚合物相。在具有三个或更多相的两相聚合物粒子中，至少一种硬相和至少一种软相的玻璃化转变温度的差异必须为至少 10℃。

两相聚合物粒子还可以具有能促进吸附到二氧化钛粒子上的化学基团，以形成稳定的复合材料，或者，两相聚合物粒子具有与二氧化钛粒子相反的电荷。这些化学基团或者两相聚合物粒子与二氧化钛粒子的相反电荷之间的吸引使两相聚合物粒子具有与二氧化钛粒子缔合的亲合性并保持与二氧化钛粒子缔合。这种缔合可以是可逆的或不可逆的，并包括化学键合，例如共价键合和离子键合、范德华吸引力和位阻稳定。通过两相聚合物粒子与二氧化钛粒子之间的缔合所形成的复合粒子必须足够稳固，以提供在用作配料组分时不会分离成两相聚合物粒子和二氧化钛粒子的复合粒子。

对两相聚合物粒子适宜的形态学包括核-壳型聚合物，其中软聚合物相完全包封硬聚合物相。或者，两相聚合物粒子可以具有不完全包封核相的壳相，例如“浆标 (acorn)”形态，其中硬聚合物相或软聚合物相可以是壳相，其部分地包封形成核相的其它相。两相聚合物粒子还可以具有“偶极”形态，其中每个相互相分开，但是连成叶状，或一种含有硬聚合物相半球和软聚合物相半球的粒子。两相聚合物粒子可以具有这样的形态，其中硬相在软相内形成多个相畴。另一种合适的形态是这样的两相聚合物粒子，其中一相在另一聚合物相表面上形成多个相畴。两相聚合物粒子还可以是球形，或可以具有非球形，例如椭圆形或棒形。优选，两相聚合物粒子是球形。提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团优选处于或接近两相聚合物粒子的表面以提供与二氧化钛粒子的最大程度的相互作用。提供吸附的化学基团可以在硬

聚合物相中或在软聚合物相中。

用于本发明组合物的两相聚合物粒子可以从宽范围的可聚合的单体来制备，例如单乙烯基不饱和单体，包括 α ， β -单乙烯基不饱和单体，例如丙烯酸烷基酯类和甲基丙烯酸烷基酯类。合适的单体包括苯乙烯、丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、烷基羧酸乙烯酯(vinyl versatate)、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸的各种 C_1 - C_{40} 烷基酯；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-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸正辛基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸正戊基酯、(甲基)丙烯酸新戊基酯、(甲基)丙烯酸环戊基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯；其它(甲基)丙烯酸酯类，例如(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸2-溴乙基酯、(甲基)丙烯酸2-苯乙基酯和(甲基)丙烯酸1-萘基酯；(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯，例如(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯；乙烯基不饱和二羧酸和三羧酸的单-、二、三-烷基酯，例如马来酸乙酯、富马酸二甲基酯、乌头酸三甲基酯和衣康酸乙基甲基酯。乙烯基不饱和单体还可以包括至少一种对提高分子量和交联两相聚合物粒子有效的多乙烯基不饱和单体。可以使用的多乙烯基不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸烯丙基酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯和二乙烯基萘。

其它类型的可聚合的单体包括可以作为聚合单元包含在用于本发

明组合物的两相聚合物粒子中的官能单体，这取决于本发明方法制备的产物的预期用途。例如，还可以包括少量能增粘的可聚合的单体。其它类型的官能单体的实例包括：羟基官能单体，例如（甲基）丙烯酸 2-羟乙基酯；氨基官能单体，例如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；（甲基）丙烯酰胺、取代的（甲基）丙烯酰胺，例如二丙酮（甲基）丙烯酰胺，（甲基）丙烯酸乙酰乙氧基乙基酯，丙烯醛，甲基丙烯醛，（甲基）丙烯酸二环戊二烯基酯，二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯、异氰酸根合（甲基）丙烯酸乙基酯，N-乙烯基吡咯烷酮、N,N'-二甲基氨基（甲基）丙烯酸酯，和可聚合的表面活性剂，包括但不限于 Trem LF-40（Henkel Corporation）。在聚合混合物中可以包括甲基纤维素和羟乙基纤维素。

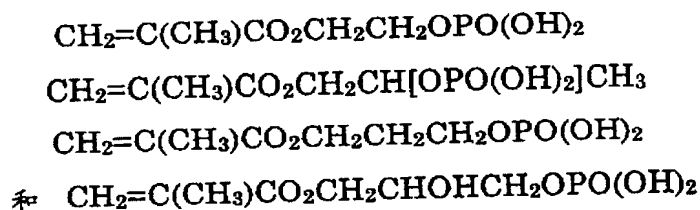
选择乙烯基不饱和单体用于硬聚合物相和软聚合物相，以提供在预期应用中所需的性能，和提供 T_g 高于 40°C 的硬聚合物相和 T_g 等于或低于 40°C 的软聚合物相，其中硬聚合物相的 T_g 与软聚合物相的 T_g 相差至少 10°C 。聚合物相的 T_g 用 Fox T_g 公式计算。

两相聚合物粒子可以通过例如共价键合、离子键合、两相聚合物粒子与二氧化钛粒子上的相反电荷之间的吸引作用、位阻力或范德华力而吸附到二氧化钛粒子上。两相聚合物粒子对二氧化钛粒子的吸附必须足够强，以形成在含水介质中胶态稳定的复合粒子，其中在其它组分的存在下和在不同条件下，特别是在生产、储存和水基涂料的应用过程中所用的组分和条件下，两相聚合物粒子不会从二氧化钛粒子上解吸。

在一个实施方案中，两相聚合物粒子具有含磷基团例如磷酸酯和膦酸酯，作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。具有含磷基团的两相聚合物粒子可以通过包括含磷官能单体在内的乙烯基不饱和单体混合物的聚合反应来制备。合适的含磷官能单体包括磷酸二氢酯官能单体。磷酸二氢酯官能单体的实例包括醇的磷酸二氢酯，其中醇还含有可聚合的乙烯基或烯烃类基团，例如磷酸烯丙基酯、二（羟基-甲基）富马酸酯或衣康酸酯、（甲基）丙烯酸酯衍生物的单-或二磷酸

酯, 例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯的磷酸酯, (甲基)丙烯酸羟烷基酯包括(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙基酯等。其它合适的含磷官能单体是膦酸酯(盐)官能单体, 如 W0 99/25780A1 所公开, 包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙膦酸、 α -膦酰基苯乙烯、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丙膦酸、以及它们的碱金属盐和其它盐。进一步适宜的含磷官能单体是 1,2-乙烯基不饱和的(甲基)丙烯酸(羟基)氧膦基烷基酯单体, 如 US4733005 所公开, 和包括甲基丙烯酸(羟基)氧膦基甲基酯。

优选的含磷官能单体是磷酸二氢酯单体, 其包括:



以及相应的丙烯酸酯。

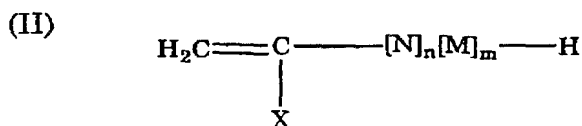
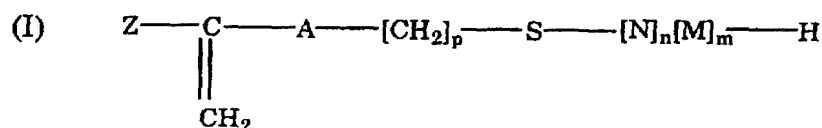
两相聚合物粒子中的含磷官能单体的含量可以在 0.1-10 重量%的范围内, 优选 0.5-5 重量%, 更优选 1-3 重量%, 以两相聚合物粒子的重量为基准, 该单体作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。

或者, 两相聚合物粒子可以通过聚合反应、然后官能化以得到含磷官能团例如磷酸二氢酯官能团来制备。例如, 含有胺官能团的两相聚合物粒子可以在碱性条件下与具有环氧基和磷酸酯官能团的化合物反应。相似地, 含有环氧官能团的两相聚合物粒子可以与具有磷酸酯和胺官能团的化合物反应。经官能化而具有含磷官能团的两相聚合物粒子可以含有与由含磷官能单体制得的两相聚合物粒子相等含量的含磷官能团。

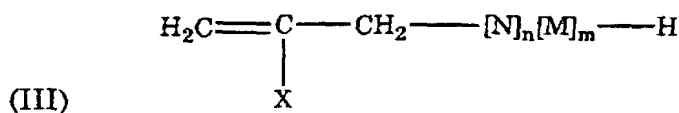
可以制得这样的两相聚合物粒子, 其中含磷官能团在软聚合物相或硬聚合物相中。优选, 含磷官能团位于或接近两相聚合物粒子的表面。

在另一个实施方案中，两相聚合物粒子包括羧酸基团作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。具有羧酸基团的两相聚合物粒子可以通过含有以两相聚合物粒子重量为基准至少 5 重量%羧酸单体在内的乙烯基不饱和单体的混合物进行聚合反应来制备。羧酸单体的实例包括（甲基）丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 α -乙烯基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、氯代肉桂酸、 β -苯乙烯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、及其盐。羧酸单体可以作为聚合单元包括在硬聚合物相或软聚合物相内，只要羧酸基团位于或接近两相聚合物粒子的表面即可。羧酸在两相聚合物粒子中的位置可以通过电子显微镜用能与羧酸配合的重金属盐来确定，如 M. Joanicot 等在 *Macromolecules* 26, 3168-3175 (1993) 和 O.L. Shaffer 等在 *Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy*, 426-427, 1990 所述。两相聚合物粒子可以含有以两相聚合物粒子重量为基准的 5-15 重量%、优选 6-10 重量%羧酸单体，作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。

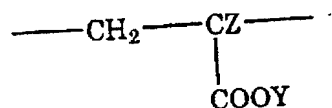
在另一个实施方案中，两相聚合物粒子可以含有酸性大单体作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。此处所用的术语“酸性大单体”指具有端基不饱和度的低聚物，并包括具有酸性基团的单体作为聚合单元。端基不饱和度和具有酸性基团的酸性大单体的链段可以直接相连，或通过连接基团连接。合适的酸性大单体是：



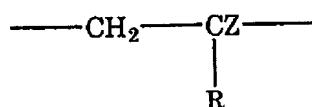
和



其中 N 是乙烯基不饱和羧酸单体的残基，并具有下式：



其中 M 是第二乙烯基不饱和单体的残基，并具有下式：



其中 N 和 M 残基无规地排列在酸性大单体中；其中 m 是 M 残基在酸性大单体中的总数，在 0-150 的范围内；其中 n 是 N 残基在酸性大单体中的总数，在 2-300 的范围内；其中 n 大于或等于 m；其中 n 和 m 的总数在 2-300 的范围内；其中 A 是连接基团，选自酯、氨基甲酸乙酯、酰胺、胺和醚键；其中 p 在 1-20 的范围内；其中 X 选自 -COOY 和 R；其中 R 选自苯基、取代的苯基、-CONH₂、-CONHR'、-CONR'R'、-CN、-CCOR'、-OCOR'、-Cl 及其混合物，其中 R' 是烷基或烷氧基烷基，独立地选自支化、未支化的或环状的具有 1-18 个碳原子的烃基；其中 Y 独立地选自 H、NH₄、碱金属和碱土金属；其中每个 Z 独立地选自 H 和 CH₃。

酸性大单体可以从至少一种乙烯基不饱和羧酸单体和任选地至少一种第二乙烯基不饱和单体聚合而成。合适的乙烯基不饱和羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、β-丙烯酰氧基丙酸、乙基丙烯酸、α-氯代丙烯酸、α-乙烯基丙烯酸、巴豆酸、α-苯基丙烯酸、肉桂酸、氯代肉桂酸和 β-苯乙基丙烯酸。优选的乙烯基不饱和羧酸单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。

第二乙烯基不饱和单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙酸乙烯酯、烷基羧酸乙烯酯 (vinyl versatate)、氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、单取代和二取代的(甲基)

丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸的各种(C_1 - C_{20})烷基酯;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-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸正辛基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸正戊基酯、(甲基)丙烯酸新戊基酯、(甲基)丙烯酸环戊基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯和(甲基)丙烯酸十八烷基酯;和其它(甲基)丙烯酸酯类,例如(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸 2-溴乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-苯乙基酯和(甲基)丙烯酸 1-萘基酯;(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯。酸性大单体含有作为聚合单元的 50-100 摩尔%乙烯基不饱和羧酸单体,优选 70-100 摩尔%,最优选 90-100 摩尔%的这些单体。

酸性大单体可以通过各种常用合成方法制备,包括如美国专利 4158736 所述的阴离子聚合,如美国专利 5324879 所述的自由基聚合,其中链转移剂例如为钴配合物,如美国专利 5362826 所述的催化链转移聚合,其中端基不饱和的酸性大单体用作链转移剂,以及如美国专利 5710227 所述的高温自由基聚合。式 I 的端基不饱和的酸性大单体可以通过传统自由基聚合来制备,其中使用羟基官能链转移剂,例如 2-巯基乙醇,然后羟基与具有活性基团的乙烯基不饱和单体反应,以连接端基不饱和度。具有活性基团的乙烯基不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、异氰酸根合(甲基)丙烯酸乙基酯、或(甲基)丙烯酸。具有活性基团的乙烯基不饱和单体可以通过各种键与羟基官能链转移剂的链段连接,这些键包括醚、氨基甲酸乙酯、酰胺、胺或酯键。式 I、II 和 III 的酸性大单体可以通过本体、溶液和乳液聚合采用间歇、半连续或连续方法制备。

另一种制备酸性大单体的方法是使乙烯基不饱和羧酸单体的酯进行聚合反应,这些酯例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、或甲基丙烯酸甲

酯，然后使酯基进行部分或完全水解，得到羧酸官能团。

具有酸性大单体的两相聚合物粒子可以通过使包括酸性大单体的乙烯基不饱和单体的混合物进行聚合反应来制备。酸性大单体可以作为聚合单元包括在硬聚合物相或软聚合物相中，只要聚合的酸性单体位于或接近两相聚合物粒子的表面即可。以两相聚合物粒子的重量为基准，两相聚合物粒子可以含有 0.1-10 重量%、优选 0.5-5 重量%、更优选 1-3 重量%的酸性大单体，作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。

在另一个实施方案中，两相聚合物粒子包括一种水溶性聚合物以提供对二氧化钛粒子的吸附，该水溶性化合物含有能吸附到二氧化钛粒子上的部分。如 US-A-5412019 所述，水溶性化合物可以在两相聚合物粒子的聚合期间与两相聚合物粒子结合，或者水溶性化合物可以在聚合之后与两相聚合物粒子结合，例如通过两相聚合物粒子与水溶性化合物之间的共反应性部分结合。

合适的水溶性化合物包括重均分子量高于 1500 的聚合物，例如含有以下聚合单元的聚合物和共聚物，这些聚合单元例如（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸羟烷基酯、（甲基）丙烯酸氨基烷基酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基和苯乙烯磺酸。其它水溶性化合物包括以下聚合物链：聚乙烯亚胺、聚乙氧基化物、聚乙烯醇、纤维素醚，例如羟烷基纤维素（包括疏水改性的化合物）、烷基羟烷基纤维素、羧基烷基纤维素和羧基烷基羟基烷基纤维素。进一步的水溶性化合物包括聚合物，例如聚酯和聚氨酯或淀粉衍生物，例如乙酸酯、羟基淀粉和酰氧基淀粉或离子性淀粉衍生物，例如磷酸盐、硫酸盐，和氨基烷基，或多糖，例如黄原胶、瓜尔胶和阿拉伯胶。

水溶性化合物可以在硬聚合物相或软聚合物相中聚合而成，只要水溶性化合物处于或接近两相聚合物粒子的表面即可。

在另一个实施方案中，两相聚合物粒子对二氧化钛粒子的吸附是通过具有一种极性的表面电荷的两相聚合物粒子与具有相反极性的表

面电荷的二氧化钛粒子之间的吸引作用。如 US-A-5509960 所公开，复合材料如下形成：制备具有正或负表面电荷的两相聚合物粒子分散体和具有相反表面电荷的二氧化钛粒子分散体，将两种分散体在这样的条件下混合，使得混合不会导致其中一种粒子上的表面电荷性质反转。可以对含有两相聚合物粒子和二氧化钛粒子的分散体的 pH 值进行选择，以获得具有所需性质的表面电荷。优选，两相聚合物粒子分散体和二氧化钛粒子分散体的 pH 值是相似的，以使两种分散体的混合步骤简化。或者，如果两种分散体具有不同的 pH 值，在混合步骤期间可以加入酸或碱来调节 pH 值并防止粒子表面电荷的改变。

用于本发明复合材料的两相聚合物粒子可以通过任何这样的方法来制备，其中使乙烯基不饱和单体进行共聚以制备两个聚合物相，例如两阶段乳液聚合。合适的方法包括悬浮或乳液聚合，包括例如 US-A-5356968 和 US-A-5264530 所述的方法。用于本发明复合材料的两相聚合物粒子可以具有与通过本领域公知的标准乳液聚合方法制得的聚合物胶乳粘合剂接近的单体组成、粒径和粒径分布。另外，用于本发明复合材料的聚合物粒子可以具有单峰或多峰、包括双峰的粒径分布。

在从乙烯基不饱和单体制备两相聚合物粒子中所用的水分散体的乳液聚合方法是聚合物领域公知的，可以使用任何用于制备两相聚合物粒子的传统乳液技术，例如多阶段聚合方法，包括两阶段聚合方法。在两阶段聚合方法中，制备含有乙烯基不饱和单体的第一单体混合物，并加入聚合容器中。在完成添加和第一单体混合物聚合制备第一聚合物相粒子之后，第二聚合物相如下制备：制备含有乙烯基不饱和单体的第二单体混合物，将第二单体混合物加入装有第一聚合物相粒子的聚合容器中，聚合制备含有软聚合物相和硬聚合物相的聚合物粒子。在两阶段聚合过程中，第一聚合物相可以是软聚合物相，第二聚合物相可以是硬聚合物相。或者，第一聚合物相可以是硬聚合物相，第二聚合物相可以是软聚合物相。两阶段聚合方法还可以作为两个独立的聚合方法来进行，其中第一聚合物相在第一聚合过程中制备，然后，

在第一聚合物相存在下，第二聚合物相在第二聚合过程中制备。或者，第一和第二聚合过程可以是在不同反应容器中的顺序步骤。聚合物粒子可以用种子聚合物乳液制备，以控制由第一聚合物相的乳液聚合制得的粒子的数目，如本领域所公知的那样。聚合物粒子的粒径可以通过调节初始表面活性剂的电荷来控制，如本领域公知的那样。聚合物胶乳例如两相聚合物粒子的制备一般如 D.C.Blackley 在乳液聚合 (Wiley, New York, 1975) 所述。丙烯酸类胶乳聚合物的制备描述于例如丙烯酸类聚合物的乳液聚合 (Bulletin, Rohm and Hass Company, Philadelphia) 中。优选，两相聚合物粒子通过在含水介质中的聚合方法来制备。优选，两相聚合物粒子的含水聚合在 pH 低于 5、更优选 pH 低于 4、最优选 pH 为 2-4 下进行，该粒子含有作为聚合单元的乙烯基不饱和单体，包括含磷官能单体、羧酸单体或酸性大单体。

聚合引发剂可以在两相聚合物粒子的聚合过程中使用。可用的聚合引发剂的实例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引发剂。能产生自由基的引发剂的实例包括过硫酸盐，例如过硫酸铵或碱金属盐（钾、钠、或锂）；偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊腈）、和 1-叔丁基偶氮氧基环己烷；氢过氧化物，例如过氧化氢叔丁基、和过氧化氢枯烯；过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、过氧化二叔丁基、3,3'-二（叔丁基过氧基）丁酸乙酯、3,3'-二（叔戊基过氧基）丁酸乙酯、叔戊基过氧基-2-乙基己酸酯、和叔丁基过氧基 pivalate；过酯类，例如过乙酸叔丁基酯、过邻苯二甲酸叔丁基酯、和过苯甲酸叔丁基酯；以及过碳酸酯类，例如二（1-氧基-1-甲基乙基）过氧基二碳酸酯；和过磷酸酯类。

聚合引发剂可以单独使用，或作为氧化还原体系的氧化组分使用，氧化还原体系还包括还原组分，例如抗坏血酸、苹果酸、乙醇酸、草酸、乳酸、硫代乙醇酸，或亚硫酸碱金属盐，更特别是亚硫酸氢盐、次亚硫酸盐或偏亚硫酸氢盐，例如亚硫酸氢钠、次亚硫酸钾、和偏亚硫酸氢钾，或甲醛合次硫酸氢钠。

基于要聚合的单体混合物中乙烯基不饱和单体的重量，引发剂和任选的还原组分可以各 0.001-5%的比例使用。促进剂例如氯化物和钴、铁、镍或铜的硫酸盐可以少量使用。氧化还原催化剂体系的实例包括过氧化氢叔丁基/甲醛合次硫酸氢钠/Fe(II)，和过硫酸铵/亚硫酸钠/甲醛合次硫酸氢钠/Fe(II)。聚合温度可以从室温到约 90℃，并可以按照常规的那样对所用的催化剂体系进行优化。

需要时，链转移剂可以用于控制聚合物相的聚合物分子量。链转移剂的实例包括硫醇、聚硫醇和多卤代化合物。可以使用的链转移剂的实例包括烷基硫醇，例如乙基硫醇、正丙基硫醇、正丁基硫醇、异丁基硫醇、叔戊基硫醇、正己基硫醇、环己基硫醇、正辛基硫醇、正癸基硫醇、正十二烷基硫醇；醇类，例如异丙醇、异丁醇、月桂基醇和叔辛基醇；卤代化合物，例如四氯化碳、四氯乙烯、和三氯甲烷。一般来说，以要用于制备聚合物相的单体混合物中乙烯基不饱和单体的重量为基准，其用量为 0-10 重量%。聚合物分子量可以通过本领域公知的其它技术控制，例如选择引发剂与乙烯基不饱和单体的比例。在本发明的两相聚合物粒子中，每个聚合物相可以具有相似的分子量或可以具有不同的分子量。

催化剂和/或链转移剂可以溶解或分散在不同或相同的流体介质中，并逐步加入聚合容器中。纯的或溶解或分散在流体介质中的乙烯基不饱和单体可以与催化剂和/或链转移剂同时添加。引发剂或催化剂的量可以加入聚合混合物中在第一聚合物相或第二聚合物相已基本上完成聚合之后用于“捕捉”(chase)残余的单体，以使残余单体聚合，这是本领域公知的。

两相聚合物粒子的聚集问题通常通过在聚合容器内的聚合混合物中加入起稳定作用的表面活性剂来解决。一般来说，正在增长的聚合物粒子在乳液聚合期间通过一种或多种表面活性剂来稳定，例如阴离子或阳离子表面活性剂，或其混合物，这是聚合领域公知的。许多适用于乳液聚合的表面活性剂的实例在每年出版的 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co., Glen Rock, NJ)

中给出。还可以使用其它类型的稳定剂，例如保护胶体。但是，优选对聚合反应期间所用的稳定性表面活性剂或其它类型稳定剂的用量和种类进行选择，使得在聚合反应的含水产品中残留的稳定剂不会显著影响含有本发明包括两相聚合物粒子的复合材料的涂料的性能。进一步，已经知道，带电荷的引发剂链段和具有带电荷的官能团的共聚单体（例如共聚酸官能单体）对所得两相聚合物粒子的稳定性有贡献。值得注意的是，稳定性表面活性剂、共聚的强酸性单体、残余的引发剂链段等还可以影响本发明复合材料的水稳定性。所以，在提供用于本发明方法的两相聚合物粒子的过程中，很重要的是调节聚合条件以提供所需水平的残余引发剂链段和表面酸。

用于本发明复合粒子的两相聚合物粒子具有重均分子量 M_w 为至少 50000，优选至少 250000，最优选至少 75000，通过凝胶渗透色谱检测。

两相聚合物粒子可以作为含水分散体或悬浮液来制备，其固含量为 70 重量%。由含水乳液聚合制得的两相聚合物粒子的固含量通常在 20-70 重量%的范围内，优选 35-60 重量%。一般来说，两相聚合物粒子以尽可能高的固含量制备，以使反应器产量最大化，且在聚合期间和聚合之后不会形成不期望的凝胶，且只要水分散体或悬浮液的粘度足够低，以使水分散体或悬浮液能进行泵抽和混合。

复合粒子可以制成含有平均直径在 20-1000 纳米范围内的两相聚合物粒子。但是，对于含有二氧化钛颜料或其它相似尺寸的颜料的复合粒子，最大的遮盖能力通常用平均直径在 40-150 纳米范围内的两相聚合物粒子获得，优选 50-125 纳米，更优选 60-100 纳米。两相聚合物粒子的直径通过准弹性光散射技术来检测，例如采用 Brookhaven Instruments Corp. 提供的 Model BI-90 Particle Sizer。

可以制成这样的复合粒子，其含有吸附在颜料粒子上的两相聚合物粒子，颜料粒子例如氧化锌颜料、氧化铈颜料、钡颜料、钙颜料、锆颜料、铬颜料、铁颜料、镁颜料、铅颜料、硫化锌、锌钡白、和酞菁蓝。在一个实施方案中，复合粒子由粘土粒子以及吸附到粘土粒子

上的两相聚合物粒子来制备，粘土粒子例如高岭土或脱层的粘土粒子。在另一个实施方案中，复合粒子从碳酸钙粒子和吸附到碳酸钙粒子上的两相聚合物粒子来制备。优选，颜料粒子是二氧化钛，更优选颜料粒子是金红石型二氧化钛。颜料粒子可以是未涂覆的或被常用的颜料涂料涂覆。

二氧化钛粒子可以以含水淤浆的形式和作为干颜料购得，以及经过各种表面处理，这取决于预期用途。市售淤浆的一些组分，例如钠或铵聚电解质分散剂，可以抑制聚合物粒子在二氧化钛粒子上的吸附，特定的表面处理也是如此。结果，吸附的程度和强度取决于二氧化钛的级别和物理形式以及所用的两相聚合物粒子的性质。

包括本发明复合粒子的水分散体可以如下制备：先将含有二氧化钛粒子分散体的第一含水介质、含有两相聚合物粒子的第二含水介质以及任选地分散剂混合。接着，两相聚合物粒子经过足够的时间以吸附到二氧化钛粒子上，形成本发明的复合粒子。认为两相聚合物粒子对二氧化钛粒子的吸附是自发的，并将继续直至两相聚合物粒子完全吸附到二氧化钛粒子表面上，二氧化钛粒子的表面完全被两相聚合物粒子覆盖，或直至在已吸附的两相聚合物粒子和保持分散在含水介质中的两相聚合物粒子之间达到平衡。完成吸附所需的时间取决于二氧化钛的类型、二氧化钛粒子的表面处理、分散剂的类型和浓度、二氧化钛粒子以及两相聚合物粒子的浓度，和温度。吸附可以在混合第一含水介质和第二含水介质时完成，或可以需要更多的时间。对于含有作为颜料粒子的二氧化钛粒子的复合材料，两相聚合物粒子的吸附通常需要 12 小时来完全吸附。将含有二氧化钛粒子和两相聚合物粒子的含水介质进行混合，可以缩短完成吸附所需的时间。低含量的其它组分可以在复合粒子形成期间存在于含水介质中，只要这些组分不会显著抑制或显著干扰两相聚合物粒子对二氧化钛粒子的吸附。其它组分的实例包括助溶剂例如水混溶性溶剂；润湿剂；消泡剂；表面活性剂；抗微生物剂；其它共聚物；和其它颜料。优选，本发明的复合粒子在不存在其它共聚物和其它颜料的情况下在含水介质中形成。

在本发明的复合粒子的制备中，第一含水介质、第二含水介质和任选地分散剂可以通过将第一含水介质加入第二含水介质中，或将第二含水介质加入第一含水介质中来混合。可以任选地将分散剂加入第一含水介质、第二含水介质中，或加入第一含水介质和第二含水介质的混合物中。可以提供混合，以确保二氧化钛粒子和两相聚合物粒子均匀地分布在组合的含水介质中。优选，将含有二氧化钛粒子分散体或淤浆的第一含水介质加入含有两相聚合物粒子的第二含水介质中，而不是相反，从而避免这样的情况，其中存在相对于两相聚合物粒子暂时“过量”的二氧化钛粒子，以及可能由于两相聚合物粒子与过量的二氧化钛粒子通过结合絮凝而形成粗砂。

包括本发明复合粒子的含水介质还可以如下制备：先制备两相聚合物粒子在含水介质中的分散体。接着，使二氧化钛粒子分散在含有两相聚合物粒子和任选地分散剂的含水介质中，使两相聚合物粒子吸附在二氧化钛粒子上，形成复合粒子。

本发明复合粒子的制备包括一种任选的分散剂。分散剂可以以不会抑制或防止两相聚合物粒子对二氧化钛粒子吸附的用量加入。复合粒子可以含有 0-2 重量%的分散剂，优选 0-1 重量%，更优选 0-0.5 重量%，以二氧化钛颜料的重量为基准。在一个实施方案中，第一含水介质含有分散剂以帮助二氧化钛粒子的分散和稳定。在另一个实施方案中，含有本发明复合粒子的组合物不含分散剂。合适的分散剂包括阴离子聚电解质分散剂，例如共聚的马来酸，包括共聚丙烯酸的共聚物，包括共聚甲基丙烯酸的共聚物，等；或含有羧酸的分子，例如酒石酸、琥珀酸或柠檬酸。

本发明方法的实施可以取决于所用二氧化钛的具体级别。本发明方法可以用于得到改进的涂料性能，其中二氧化钛的具体级别可以按照经验确定。电子显微镜可以用于观察本发明的通过混合第一含水介质、第二含水介质和任选地分散剂得到的复合粒子。复合粒子的形成还可以通过重量表征，如 US6080802 所述。

除了复合粒子以外，其它组分可以加入本发明组合物中，这取决

于组合物的用途。例如，第二聚合物可以作为粘合剂包括在适用于涂覆基底涂料配料组合物中。在此处，第二聚合物指在涂覆条件下成膜的聚合物。合适的第二聚合物包括在涂覆温度以下具有最低成膜温度的聚合物粒子。其它合适的第二聚合物包括在涂覆温度以上具有最低成膜温度的聚合物粒子，还可以包括聚结剂或增塑剂，以提供在涂覆温度以下具有有效最低成膜温度的聚合物粒子。其它合适的第二聚合物包括水溶性聚合物，例如丙烯酸类共聚物。包括本发明复合粒子且适用作涂料组合物的组合物可以含有 0-30 重量%的第二聚合物，以组合物固体的重量为基准。

另外，含有本发明复合粒子的组合物还可以包括其它任选的组分，包括但不限于，其它聚合物、表面活性剂、增量剂、颜料和染料、珠光剂、增粘剂、交联剂、分散剂、消泡剂、流平剂、光亮剂、UV 稳定剂、聚结剂、流变学改性剂、防腐剂、抗微生物剂和抗氧化剂。进一步，含有复合粒子的组合物还可以包括其它颜料，包括塑性颜料，例如实心珠粒颜料和含有空隙或小囊的微球颜料，和无机颜料。实心珠粒颜料的实例包括聚苯乙烯和聚氯乙烯珠粒。微球颜料的实例，其包括含有一个或多个空隙的聚合物粒子和包囊的聚合物粒子，如 US 4427835、US 4920160、US 4594363、US 4469825、US 4468498、US 4880842、US 4985064、US 5157084、US 5041464、US 5036109、US 5409776 和 US 5510422 中所述。复合粒子和塑性颜料在组合物中的含量可以变化，以使干涂层中的特定性能最优化，例如遮盖性、白度、光泽度、或任何性能的组合。

含有本发明复合粒子的组合物的 pH 值可以在 3-10 的范围内。具有含两相聚合物粒子的复合材料的组合物的 pH 值优选在 7-10 的范围内，其中该两相聚合物粒子具有含磷基团、羧酸基团、或酸性大单体作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团。

含有复合粒子的组合物的改进的含水稳定性和由该组合物制备的涂料的耐擦洗性提供了在制备含有本发明复合粒子的含水组合物过程中更大的灵活性。例如，在一些情况下，本发明方法的应用提供了一

种减少提供目标不透明度所需的二氧化钛颜料用量的手段。当在涂料配料中使用复合粒子时，本方法可以提供相对于不含本发明复合粒子的体系有改进的涂料性能，例如不透明度或遮盖性、遮盖的耐热老化性、白度、着色力、力学强度和光泽度。本方法还提供在给定的二氧化钛颜料用量下具有改进的不透明度的涂料配料。

本发明的复合粒子特别用于改进由其形成的涂料和油漆的性能。或者，本发明能提供配制具有与传统体系基本上同等性能但具有较低浓度的昂贵二氧化钛颜料的涂料和膜，因此具有较低的成本。本发明进一步考虑制备完全配制的含水组合物，包括含水涂料组合物，使用复合粒子，然后使用完全配制的含水涂料配料形成产品，包括涂料和浮覆的粒子。

对于含有两相聚合物粒子的复合粒子的制备，其中该两相聚合物粒子具有含磷基团、羧酸基团、或酸性大单体作为能提供对二氧化钛粒子吸附的化学基团，优选的是制备低含量的二氧化钛淤浆，更优选，不使用含磷酸盐的分散剂和表面活性剂，因为这些分散剂和表面活性剂难以从二氧化钛的表面除去以允许两相聚合物粒子的吸附。

优选对本发明的两相聚合物粒子进行选择以提供对二氧化钛粒子的强吸附。

认为本发明方法在一定程度上取决于两相聚合物粒子和二氧化钛粒子的相对浓度和粒径，其中为了达到最佳的性能，在较高的二氧化钛浓度下需要更多的两相聚合物粒子。优选，使用足量的两相聚合物粒子以在为特殊用途而制备的配料中得到最佳性能。

在涂料配料中可以存在增量剂，包含这种增量剂的颜料粒子的浓度由配料的颜料体积浓度表示。配料的颜料体积浓度（下文中称作“PVC”）定义为存在于配料中的无机粒子的体积量占这种无机粒子与配料中聚合物粒子固体的总量的百分数，无机粒子包括二氧化钛和其它颜料粒子，以及增量剂粒子。复合粒子可以在任何 PVC 范围内改进涂料配料的不透明度或遮盖性。优选，包含本发明复合粒子的涂料配料的 PVC 为 5-85%，更优选 10-60%。

含有本发明复合粒子的组合物优选用于或用作建筑涂料，例如室内和室外油漆，包括圬工漆、木器漆和处理；地板蜡；保护涂料，例如金属涂料；纸张涂料；和交通用漆，例如用于标记道路、人行道和车道的油漆。

含有本发明复合粒子的组合物还可以用于改进涂料的遮盖性。

下面的实施例说明本发明的组合物和方法。这些实施例将帮助本领域熟练技术人员理解本发明；但是，本发明不受其限制。

以下检测方法用于评价实施例的组合物：

复合材料的稳定性：复合材料的稳定性如下评价：制备复合材料的水分散体，使该水分散体静置 24 小时。24 小时之后，稳定的含水复合材料分散体是保持流动的和可倾倒的，并保持为单相。不稳定的复合材料水分散体变成高粘性的，或形成非流体的糊状物。

三角着色力 (Delta Tint Strength)：着色力是测量涂料内光散射的手段，特别是测量涂料内二氧化钛粒子的光散射。对于包括二氧化钛粒子且二氧化钛粒子相互分开的复合粒子的涂料，观察到光散射增加。与不含复合粒子的涂料相比，含有复合粒子的涂料具有增加的着色力，通过三角着色力表征。三角着色力如下检测：先制备样品，将涂料配料的 0.08 毫米 (3 密耳) 厚的湿膜涂到不透明度记录纸上 (Chart 5C, The Leneta Company)。使涂覆的样品在 21℃ 和 20% 的相对湿度下干燥 24 小时。涂覆的样品的 Y 反射度在 45°/0° 反射台上用 Pacific Scientific Colorguard (Pacific Scientific) 检测。三角着色力如下计算：

$$\text{三角着色力} = Y_1 - Y_0$$

其中 Y_1 是包含复合粒子的涂覆样品的 Y 反射度， Y_0 是不包含复合粒子的对比涂覆样品的 Y 反射度。三角着色力值大于 0 表示与不含复合粒子的对比涂料相比具有增加的光散射。差别为 0.1 单位或更大就被认为是显著的。

耐擦洗性实验：用牵引棒将 0.18 毫米 (7 密耳) 的涂料配料膜涂在擦洗实验板 (#P121-10N, The Leneta Company) 上来制备涂覆的

擦洗实验板。涂覆的对比样品擦洗实验板用不含复合粒子的对比涂料配料准备。涂覆的擦洗实验板在 21℃ 和 50% 的相对湿度下干燥 7 天。耐擦洗性实验用 Abrasion Tester (Gardner Laboratory) 按照以下步骤进行：将涂覆的擦洗实验板置于擦洗板上，其中 6.35 厘米的两个黄铜垫片相隔 11.4 厘米放置。将擦洗刷置于 10 毫升标准化的擦洗介质中 (The Leneta Company, 编号 #SC-2)。擦洗刷然后置于涂覆的擦洗实验板上，沿着擦洗刷在擦洗实验过程中将经过的路线，在涂层上加 5 毫升水。通过检测使涂层破裂所需的擦洗次数 (FB) 和在每个垫片上完全擦掉路线所需的擦洗次数 (CL) 来评价耐擦洗性。对于每种涂料配料，检测两个涂覆的擦洗实验板。擦洗比率 (SR) 如下计算：

$$SR = (FB_{1r}/FB_{01r} + FB_{2r}/FB_{02r} + FB_{1l}/FB_{01l} + FB_{2l}/FB_{02l} + CL_{1r}/CL_{01r} + CL_{2r}/CL_{02r} + CL_{1l}/CL_{01l} + CL_{2l}/CL_{02l})/8$$

其中，下标 “r” 和 “l” 分别表示右垫片和左垫片，下标 “1” 和 “2” 表示具有每种涂料的两个涂覆的擦洗实验板，下标 “0” 表示涂覆的对比擦洗实验板，其不含复合粒子。擦洗比率大于 1 表示该涂层与不含复合粒子的对比涂层相比，具有提高的耐擦洗性。差别 0.05 个单位或更大被认为是显著的。

以下简写用于实施例中：

AA	丙烯酸
D. I. 水	去离子水
SLS	十二烷基硫酸钠 (28% 活性)
BA	丙烯酸丁酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MAA	甲基丙烯酸
PEM	甲基丙烯酸二氧磷乙基酯 (85% 活性)
ST	苯乙烯
ALMA	甲基丙烯酸烯丙酯
表面活性剂	乙氧基化的 C ₆ -C ₁₈ 烷基乙基硫酸盐，每分子具有 1-40 个环氧乙烷基团 (30% 活性在水中)

在以下实施例中，本发明的两相聚合物粒子和对比聚合物粒子通过在 5 升的四颈圆底烧瓶中聚合制备，该烧瓶配备有桨式搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器。

实施例 1- 通过两阶段聚合制备两相聚合物粒子

本发明的具有软聚合物相和硬聚合物相的两相聚合物粒子按照以下步骤通过两阶段聚合制备：将初始量的去离子水加入烧瓶中，并在氮气气氛下加热到 80℃。接着，将含有 10.0 克表面活性剂的 10.0 克去离子水溶液加入烧瓶中，然后加入在 50.0 克去离子水中含有 4.8 克过硫酸钠的引发剂溶液。在加入引发剂溶液后，立即将第一单体乳液 ME I 以大约 12.0 克/分钟的速率加入烧瓶中，同时保持反应混合物的温度为 80℃。在完成添加第一单体乳液之后，烧瓶的内容物在 80℃ 下保持 10 分钟。接着，以大约 14.0 克/分钟的速率将第二单体乳液 ME II 加入烧瓶中。在完成添加第二单体乳液之后，所得的分散体在 80℃ 下保持 15 分钟，然后使其冷却到 15℃。接着，加入氨水（28%），以将 pH 提高到 8.0-10.0。过滤烧瓶的内容物以除去任何凝固物。

表 1.1 两相聚合物粒子的两阶段聚合

实施例	初始 水 (g)	单体乳液(I)	单体乳液(II)	(II)
1.1	1000	100.0 g D.I. 水, 14.4 g 表面活性剂, 398.0 g ST, 和 2.0 g MAA.	110 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 186.2 g MMA, 和 14.1 g PEM.	
1.2	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	110 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 185.9 g MMA, 和 14.1 g PEM.	
1.3	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.	
1.4	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	95.5 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 192.0 g MMA, 2.0 g AA, 和含有丙烯酸酯大单体 (o-AA, MW $\approx$ 1100) 的 20.5g 水溶液, 其固含量为 29.3 重量%.	
1.5	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 180.0 g BA, 191.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.	
1.6	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 164.0 g BA, 207.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.	
1.7	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 796.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 148.0 g BA, 223.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.	
1.8	1600	225.0 g D.I. 水, 28.2 g 表面活性剂, 895.5 g ST, 和 4.5 g MAA.	75.0 g D.I. 水, 7.5 g 表面活性剂, 150.0 g BA, 128.8 g MMA, 和 21.2 g PEM.	
1.9	1600	240.0 g D.I. 水, 30.0 g 表面活性剂, 955.2 g ST, 和 4.8 g MAA.	60 g D.I. 水, 6.0 g 表面活性剂, 120.0 g BA, 103.1 g MMA, 和 16.9 g PEM.	
1.10	1600	240.0 g D.I. 水, 30.0 g 表面活性剂, 955.2 g ST, 和 4.8 g MAA.	60 g D.I. 水, 6.0 g 表面活性剂, 120.0 g BA, 91.8 g MMA,	

		MAA.	和 28.2 g PEM.
1.11	1600	250.0 g D.I. 水, 31.25 g 表面活性剂, 995.0 g ST, 和 5.0 g MAA.	50 g D.I. 水, 5.0 g 表面活性剂, 100.0 g BA, 85.9 g MMA, 和 14.1 g PEM.
1.12	1600	275.0 g D.I. 水, 32.8 g 表面活性剂, 1045.75 g ST, 和 5.25 g MAA.	38.0 g D.I. 水, 4.0 g 表面活性剂, 76.0 g BA, 64.4 g MMA, 和 10.6 g PEM.
1.13	1600	270 g D.I. 水, 34.0 g 表面活性剂, 1084.5 g ST, 和 5.45 g MAA.	27.5 g D.I. 水, 2.75 g 表面活性剂, 55.0 g BA, 47.25 g MMA, 和 7.75 g PEM.
1.14	1600	100.0 g D.I. 水, 14.4 g 表面活性剂, 88.0 g BA, 271.8 g MMA, 8.0 g ALMA, 4.0 g AA 和 28.2 g PEM.	220 g D.I. 水, 20 g 表面活性剂, 400.0 g BA, 392.0 g MMA, 和 8.0 g MAA.
1.15	1600	75.0 g D.I. 水, 10.8 g 表面活性剂, 66.0 g BA, 203.8 g MMA, 6.0 g ALMA, 3.0 g AA 和 21.2 g PEM.	250 g D.I. 水, 22.5 g 表面活性剂, 450.0 g BA, 441.0 g MMA, 和 9.0 g MAA.
1.16	1600	60.0 g D.I. 水, 8.6 g 表面活性剂, 52.8 g BA, 163.0 g MMA, 4.8 g ALMA, 2.4 g AA 和 16.9 g PEM.	265 g D.I. water, 24.0 g 表面活性剂, 480.0 g BA, 470.4 g MMA, 和 9.6 g MAA.
1.17	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 80.0 g BA, 716.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.
1.18	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 144.0 g BA, 652.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.
1.19	1600	200.0 g D.I. 水, 25.0 g 表面活性剂, 208.0 g BA, 588.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	100 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.

表 1.2-通过两阶段聚合制得的两相聚合物粒子的性能

实施例	%固体	粒径 (nm)	pH	Tg(I) (°C)	Tg(II) (°C)	硬/软的 重量比
1.1	36.4	83	9.3	100	6	1:1
1.2	35.9	87	9.1	100	6	2:1
1.3	35.5	85	8.8	100	7	2:1
1.4	35.9	83	9.3	100	4	2:1
1.5	35.8	88	8.6	100	15	2:1
1.6	35.6	89	8.8	100	21	2:1
1.7	35.5	83	9.8	100	28	2:1
1.8	35.8	89	8.8	100	7	3:1
1.9	35.6	84	8.8	100	7	4:1
1.10	35.7	86	8.5	100	9	4:1
1.11	36.5	91	8.5	100	7	5:1
1.12	36.5	90	8.5	100	7	7:1
1.13	36.5	89	9.0	100	7	10:1
1.14	35.6	78	8.8	56	5	1:2
1.15	35.8	91	9.0	59	5	1:3
1.16	35.4	86	8.9	56	5	1:4
1.17	35.8	82	8.8	76	7	2:1
1.18	35.8	83	8.8	58	7	2:1
1.19	35.6	74	8.9	43	7	2:1

实施例 2-用于对比的单相聚合物粒子的制备

用于对比的单相聚合物粒子按照以下步骤制备：将初始量的去离子水加入烧瓶中，并在氮气气氛下加热到 80℃。接着，制备皂液，并加入烧瓶中，然后加入引发剂溶液。在加入引发剂溶液后，立即将单体乳液（ME）以大约 17.5 克/分钟的速率加入烧瓶中，同时保持反应混合物的温度为 80℃。在完成添加单体乳液之后，在烧瓶内的含有分散体的内容物在 80℃下保持 15 分钟，然后使其冷却到 15℃。接着，

加入氨水(28%), 以将 pH 提高到 8.0-10.0. 过滤烧瓶的内容物以除去任何凝固物.

2.1 用于对比的单相聚合物粒子的聚合

实施例	初始 D.I. 水 (g)	皂溶液 引发剂溶液	单体乳液
对比例 A	1800	11.8 g SLS 在 10 g D.I. 水中 6.0 g 过硫酸钠在 60.0 g D.I. 水中.	520.0 g D.I. 水, 53.6 g SLS, 330.0 g BA, 1102.1 g MMA, 15.0 g AA, 和 52.9 g PEM.
对比例 B	1600	10.0 g 表面活性剂在 10.0 D.I. 水中. 4.8 g 过硫酸钠在 50.0 g D.I. 水中.	400.0 g D.I. 水, 40.0 g 表面活性剂, 384.0 g BA, 761.7 g MMA, 12.0 g AA, 和 42.3 g PEM.
对比例 C	1600	10.0 g 表面活性剂在 10.0 D.I. 水中. 4.8 g 过硫酸钠在 50.0 g D.I. 水中.	400.0 g D.I. 水, 40.0 g 表面活性剂, 468.0 g BA, 677.7 g MMA, 12.0 g AA, 和 42.3 g PEM.
对比例 D	1600	10.0 g 表面活性剂在 10.0 D.I. 水中 4.8 g 过硫酸钠在 50.0 g D.I. 水中	400.0 g D.I. 水, 40.0 g 表面活性剂, 564.0 g BA, 581.7 g MMA, 12.0 g AA, 和 42.3 g PEM.

用于对比的两相聚合物粒子按照实施例 1 的方法制备.

表 2.2- 用于对比的两相聚合物粒子的两阶段聚合

实施例	初始 D.I. 水 (g)	单体乳液(I)	单体乳液(II)
对比例 E	1600	42.0 g D.I. 水, 5.3 g 表面活性剂, 169.1 g ST, 和 0.9 g MAA.	255 g D.I. 水, 26.0 g 表面活性剂, 515.0 g BA, 442.3 g MMA, 和 72.7 g PEM.
对比例 F	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 272.0 g BA, 524.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	110 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.
对比例 G	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 304.0 g BA, 492.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	110 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.
对比例 H	1600	200.0 g D.I. 水, 24.4 g 表面活性剂, 336.0 g BA, 460.0 g ST, 和 4.0 g MAA.	110 g D.I. 水, 10 g 表面活性剂, 200.0 g BA, 171.8 g MMA, 和 28.2 g PEM.

对比例 E 是两相聚合物粒子，其中硬聚合物相与软聚合物相的重量比是 1: 6。

对比例 F-H 是两相聚合物粒子，其中两种聚合物相的重量比是 1: 2，这两种聚合物相的 T_g 都低于 40°C 。

表 1.1-对比例聚合物的性能

对比例	$T_g (^\circ\text{C})$	粒径(nm)	pH	第一聚合物相/ 第二聚合物相的 重量比	%固体
A	55	73	8.1		37.2
B	35	82	8.2		34.8
C	23	80	8.7		34.6
D	10	79	8.8		34.9
E	100/7*	89	8.5	1:6	35.2
F	28/7*	71	9.6	1:2	36.1
G	22/7*	72	9.2	1:2	36.1
H	15/7*	72	9.2	1:2	36.0

*硬聚合物相的 T_g /软聚合物相的 T_g 。

涂料配料的制备

涂料配料按照以下步骤制备：

二氧化钛颜料淤浆通过混合以下组分来制备：

水	44.77 克
Colloid™ 643 消泡剂	3.65 克
Tamol™ 731A 分散剂 (25%固含量)	7.40 克
Ti-Pure™ R-706 二氧化钛	201.94 克
氨水 (28%)	1.82 克

Colloid 是 Phone-Poulenc Corp. 的商品名。Tamol 731 是聚羧酸的钠盐，一种聚羧酸盐分散剂。Tamol 是 Rohm and Hass Company 的商品名。Ti-Pure 是 Du Pont de Nemours Co. 的商品名。Ti-Pure R-706

是涂料级的金红石型二氧化钛。这些组分在高速盘式分散器中研磨形成二氧化钛颜料淤浆。含有复合粒子的分散体通过将二氧化钛颜料淤浆混合入含有两相聚合物粒子和稀释水的分散体中来制备。使该分散体在配制涂料之前静置 24 小时。

涂料配料通过将表 3.1 列出的组分混合入含有复合粒子的分散体中来制备。表 3.1 中的胶乳吸附剂表示含有两相聚合物粒子的分散体，或者含有用于对比涂料配料的对比吸附粒子的分散体。也制备不含复合粒子的对比涂料配料 PC-0。对比涂料配料通过将表 3.1 列出的组分与二氧化钛颜料淤浆混合来制备。使该涂料配料在应用之前静置 24 小时。含有对比两相聚合物粒子即对比例 E 的复合材料是不稳定的，这从形成固体凝胶表现出来。这妨碍涂料配料 PC-E 的配制，PC-E 即包括含对比例 E 的复合材料的涂料。

表 3.1 涂料配料

涂料配料	胶乳吸附剂	稀释水 (g)	黑色 染料(g)	水 (g)	粘合剂 (g)	聚结剂 (g)	氨水 (g)	流变学 改性剂 1 (g)	流变学 改性剂 2 (g)	水 (g)
实施例 3.1	66.65g Ex. 1.1	6.86	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.2	88.72g Ex. 1.1	9.15	2.44	45.60	471.64	22.07	1.82	17.60	1.55	95.09
实施例 3.3	110.90g Ex. 1.1	11.44	2.44	45.60	454.21	22.07	1.82	17.60	1.55	88.71
实施例 3.4	66.91g Ex. 1.2	6.49	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.5	68.23g Ex. 1.3	5.17	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.6	67.66g Ex. 1.4	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.7	67.66g Ex. 1.5	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.8	68.04g Ex. 1.6	5.36	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.9	68.23g Ex. 1.7	5.17	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.10	67.66g Ex. 1.8	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.11	68.04g Ex. 1.9	5.36	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.12	67.85g Ex. 1.10	5.55	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.13	66.36g Ex. 1.11	7.04	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.14	66.36g Ex. 1.12	7.04	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.15	66.36g Ex. 1.13	7.04	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.16	68.04g Ex. 1.14	5.36	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.17	67.66g Ex. 1.15	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.18	68.42g Ex. 1.16	4.98	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.19	67.66g Ex. 1.17	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
实施例 3.20	67.66g Ex. 1.18	5.74	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48

实施例 3.21	68.04g Ex. 1.19	5.36	2.44	45.60	489.07	220.7	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-A	65.29g 对比 A	8.11	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-B	69.60g 对比 B	3.80	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-C	70.01g 对比 C	3.39	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-D	69.40g 对比 D	4.00	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-F	67.10g 对比 F	6.30	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PC-G	67.10g 对比 G	6.30	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PG-H	67.28g 对比 H	6.12	2.44	45.60	489.07	22.07	1.82	17.60	1.55	101.48
PG-0	0		2.44	45.60	541.37	22.07	1.82	17.60	1.55	120.63

黑色染料: Supronil® HK Black Liquid (Supronil 是 Sandoz 化学公司的商品名).

粘合剂: Rhoplex® SG-20(45.5 重量% 固体); 丙烯酸类共聚物粘合剂(Rhoplex 是 Rohm and Hass Company 的商品名).

聚结剂: Texanol® (Texanol 是 Eastman 化学公司的商品名).

流变学改性剂 1: Acrysol® RM2020(Acrysol 是 Rohm and Hass Company 的商品名).

流变学改性剂 2: Acrysol® RM-8W

氨水(28%)

实施例 4-涂覆结果

对含有本发明复合粒子的涂料与含复合粒子的对比涂料进行比较。用于确定三角着色力和擦洗比率的对比涂料是不含复合粒子的涂料。

在不同的天数评价各组涂料配料，对比涂料配料 PC-0 作为三角着色力和擦洗比率检测的对比基础，在表中列出每组涂料配料的检测结果。

表 4.1 含包括两相聚合物粒子和单相聚合物粒子的复合材料的涂料之间的比较

涂料 配料	聚合物 类型	硬 Tg (℃)	软 Tg (℃)	硬: 软的 重量比	复合材料 稳定性	三角 着色力	擦洗 比率
实施例 3.1	2 相	100	6	1: 1	稳定	1.8	1.11
PC-A	1 相	55	n. a.	n. a.	稳定	1.8	0.94

表 4.1 的结果显示，与不含复合粒子的对比涂料配料 PC-0 相比，包括实施例 3.1 两相聚合物粒子和对比例 PC-A 单相聚合物粒子的复合粒子形成稳定的水分散体，并具有改进的光散射能力，如三角着色力显示。进一步，与不含复合粒子的对比涂料相比，含有本发明两相聚合物粒子的复合粒子的涂料，实施例 3.1，具有改进的耐擦洗性。相比之下，与不含复合粒子的对比涂料相比，含有单相聚合物粒子的复合粒子的涂料具有降低的耐擦洗性。

表 4.2 含包括两相聚合物粒子和单相聚合物粒子的复合材料的涂料之间的比较

涂料 配料	聚合物 类型	硬 Tg (℃)	软 Tg (℃)	硬: 软的 重量比	复合材料 稳定性	三角 着色力	擦洗 比率
实施例 3.10	2 相	100	7	3: 1	稳定	1.0	1.16
PC-D	1 相	n. a.	10	n. a.	不稳定	1.3	1.13
PC-C	1 相	n. a.	23	n. a.	不稳定	1.2	1.00
PC-B	1 相	n. a.	35	n. a.	稳定	1.2	0.94
PC-A	1 相	55	n. a.	n. a.	稳定	1.3	0.94

表 4.2 的结果显示, 包括两相聚合物粒子的本发明复合粒子的涂料, 即实施例 3.10, 能形成复合粒子的稳定水分散体, 并提供具有改进的耐擦洗性的涂料。相比之下, 与不含复合粒子的对比涂料相比, 含有单相聚合物粒子的复合粒子的涂料, 即 PC-A 和 PC-B 具有降低的耐擦洗性。进一步, 用于制备对比涂料的对比二氧化钛粒子分散体 PC-C 和 PC-D 是不稳定的。

制备含复合粒子的涂料, 其中两相聚合物粒子与二氧化钛粒子的重量比在 12-20 份两相聚合物粒子对 100 份二氧化钛粒子之间变化。

表 4.3 两相聚合物粒子与二氧化钛粒子的重量比对擦洗比率的影响

涂料配料	两相聚合物: TiO ₂ 的重量比	聚合物类型	擦洗比率
实施例 3.1	12/100	2 相	1.10
实施例 3.2	16/100	2 相	1.10
实施例 3.3	20/100	2 相	1.12

表 4.3 的结果显示, 与不含复合粒子的对比涂料相比, 其中包括 12-20 份两相聚合物粒子对 100 份二氧化钛的复合材料的涂料具有更好的擦洗比率。进一步, 在该两相聚合物粒子与二氧化钛比率的范围, 擦洗比率保持接近恒定。

对包括具有几个不同玻璃化转变温度的软聚合物相和 T_g 为 100℃ 的硬聚合物相的复合粒子的涂料配料进行评价。硬相与软相的重量比是 2: 1。

表 4.4 两相聚合物的软 T_g 对稳定性、三角着色力和擦洗比率的影响

涂料配料	软 T _g (°C)	复合材料的稳定性	三角着色力	擦洗比率
实施例 3.9	28	稳定	1.9	1.12
实施例 3.8	21	稳定	2.1	1.17
实施例 3.7	15	稳定	2.1	1.31
实施例 3.5	7	稳定	2.2	1.28

表 4.4 的结果显示,与不含复合粒子的对比涂料相比,实施例 3.5、3.7、3.8 和 3.9 的复合材料提供稳定的水分散体和提供具有更好耐擦洗性的涂料。随着软聚合物相的 T_g 从 28°C 降低到 7°C ,三角着色力和擦洗比率增加。

对包含复合粒子的涂料配料进行评价,其中该复合粒子包含具有几个不同玻璃化转变温度的硬聚合物相和 T_g 为 7°C 的软聚合物相的两相聚合物粒子。硬相与软相的重量比是 2: 1。关于用于对比的两相聚合物粒子, T_g 较高的聚合物相与 T_g 较低的聚合物相的重量比是 2: 1。

表 4.5 两相聚合物物的硬 T_g 对稳定性、三角着色力和擦洗比率的影响

涂料配料	硬 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	复合材料的稳定性	三角着色力	擦洗比率
实施例 3.5	100	稳定	1.5	1.10
实施例 3.19	76	稳定	1.5	1.13
实施例 3.20	58	稳定	1.7	1.09
实施例 3.21	43	稳定	1.4	1.09
PC-F	28	不稳定	1.4	1.21
PC-G	22	不稳定	1.3	1.13
PC-H	15	不稳定	1.4	1.25

表 4.5 的结果显示,与不含复合粒子的对比涂料相比,实施例 3.5、3.19、3.20 和 3.21 的复合材料提供稳定的水分散体和提供具有更好耐擦洗性的涂料。相比之下,其中含有两种聚合物相玻璃化转变温度都低于 40°C 的两相聚合物粒子的对比复合材料不能提供稳定的水分散体。

对包含两相聚合物粒子的复合粒子的涂料配料进行评价,其中硬聚合物相与软聚合物相重量比不同。硬聚合物相的 T_g 是 100°C ,软聚合物相的 T_g 是 7°C 。

表 4.6 硬聚合物相与软聚合物相的比率对涂料性能的影响

涂料配料	硬相: 软相 比率	复合材料的 稳定性	三角着色力	擦洗比率
实施例 3.15	10: 1	稳定	1.3	1.21
实施例 3.14	7: 1	稳定	1.4	1.21
实施例 3.13	5: 1	稳定	1.5	1.19
实施例 3.10	3: 1	稳定	2.0	1.28
实施例 3.5	2: 1	稳定	2.2	1.20
包含对比例 E 的复合材料	1: 6	不稳定	n. a.	n. a.

表 4.6 的结果显示, 与对比涂料 PC-0 相比, 实施例 3.15、3.14、3.13 和 3.10 的复合材料提供稳定的水分散体和提供具有更好耐擦洗性的涂料。含有对比例 E 两相聚合物粒子的 (其中硬聚合物相与软聚合物相比率在本发明范围之外) 对比复合粒子不能提供稳定的水分散体。

对包含两相聚合物粒子的复合粒子的涂料配料进行评价, 其中硬聚合物相与软聚合物相重量比为 2: 1 至 1: 4。软聚合物相的 T_g 是大约 6℃。

表 4.7 硬聚合物相与软聚合物相的比率对涂料性能的影响

涂料 配料	聚合物 类型	硬 T _g (℃)	软 T _g (℃)	硬: 软的 重量比	复合材料的 稳定性	三角 着色力	擦洗 比率
实施例 3.5	2 相	100	7	2: 1	稳定	1.6	1.53
实施例 3.16	2 相	56	5	1: 2	稳定	1.8	1.38
实施例 3.17	2 相	59	5	1: 3	稳定	1.8	1.42
实施例 3.16	2 相	56	5	1: 4	稳定	1.9	1.38
PC-A	1 相	55	n. a.	n. a.	稳定	1.6	1.13

在表 4.7 的结果中, 不含复合粒子的对比涂料的耐擦洗性对比比涂料的其它样品低。结果, 擦洗比率的计算值较高。表 4.7 的结果显示, 硬聚合物相与软聚合物相比率为 2: 1 至 1: 4 的复合粒子提供稳

定的水分散体。另外，与包含单相聚合物粒子的复合粒子的涂料相比，这些复合粒子提供具有改进的耐擦洗性的涂料。与对比涂料相比，含有复合粒子的涂料具有增加的光散射，这由三角着色力表现出来。

对含有两相聚合物粒子的复合粒子的涂料配料进行评价，其中该两相聚合物粒子包括不同量的含磷官能单体作为聚合的基团，以及对含有两相聚合物粒子的复合粒子的涂料配料进行评价，其中该两相聚合物粒子包括酸性大单体作为聚合的基团。

表 4.8 用于提供对二氧化钛吸附的化学基团的类型和用量的影响

涂料 配料	聚合物 类型	硬 Tg (℃)	软 Tg (℃)	硬: 软的 重量比	酸性 基团	复合材料 稳定性	三角 着色力	擦洗 比率
实 施 例 3.5	2 相	100	7	2: 1	2%PEM	稳定	1.0	1.06
实 施 例 3.4	2 相	100	6	2: 1	1%PEM	稳定	0.3	1.11
实 施 例 3.6	2 相	100	4	2: 1	1.5% o-AA	稳定	0.4	1.08
PC-A	1 相	55	n. a.	n. a.	3%PEM	稳定	0.4	0.92

表 4.8 的结果显示，包括 PEM 和 o-AA 作为聚合基团的两相聚合物粒子的复合粒子，如实施例 3.4-3.6 所示，提供稳定的水分散体，和与不含复合粒子的对比涂料相比，这些复合粒子提供的涂料具有增加的光散射，与如 PC-A 所示的含单相聚合物粒子的复合粒子的涂料相比，这些复合粒子提供的涂料具有改进的耐擦洗性。

表 4.9 含磷官能单体用量的影响

涂料 配料	聚合物 类型	硬 Tg (℃)	软 Tg (℃)	硬: 软的 重量比	酸性 基团	复合材料 稳定性	三角 着色力	擦洗 比率
实 施 例 3.4	2 相	100	6	2: 1	1%PEM	稳定	1.3	1.17
实 施 例 3.11	2 相	100	7	4: 1	1.2%PEM	稳定	1.4	1.20
实 施 例 3.12	2 相	100	9	4: 1	2%PEM	稳定	1.6	1.15
PC-A	1 相	55	n. a.	n. a.	3%PEM	稳定	1.8	0.93

表 4.9 的结果显示，包括 1-2 重量%PEM 作为聚合单元的两相聚合物粒子的复合粒子提供稳定的水分散体，和与不含复合粒子的对比涂

料相比，这些复合粒子提供的涂料具有增加的光散射，与如 PC-A 所示的含单相聚合物粒子的复合粒子的对比涂料相比，这些复合粒子提供的涂料具有改进的耐擦洗性。