



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115196.9

[51] Int.Cl⁵

C09D 5/02

[43] 公开日 1993年7月7日

[22] 申请日 92.12.3

[30] 优先权

[32] 91.12.3 [33] US [31] 801,976

[71] 申请人 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

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

代理部

代理人 侯天军

说明书页数: 25

附图页数:

[54] 发明名称 制备包含聚合物胶乳和二氧化钛颜料的水分散体的方法

[57] 摘要

将二氧化钛颜料颗粒分散在含水介质中,加入一种精选的、相当硬的聚合物胶乳和一种成膜粘合剂而得到一种按方配制的涂料组合物。精选的聚合物胶乳可以包含被聚合的磷酸二氢酯官能基的残余物、或具有高含量的酸官能基或高于1%的衣康酸。精选的胶乳颗粒提高涂膜的不透明性。另一方面,既可以使用单一的、精选的聚合物胶乳以提高不透明性和作为粘合剂,也可以使用精选的具有低有效玻璃化转变温度的聚合物胶乳和常规粘合剂的混合物。

权 利 要 求 书

1. 一种制备包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜粒颗粒的水分散体的方法，该方法包括：

a) 在含水介质中分散二氧化钛颜粒颗粒；

b) 制备由精选的聚合物胶乳颗粒在含水介质中的分散体或悬浮体，聚合物胶乳颗粒是通过乳液聚合法制备的，该乳液聚合法选自自由以下一些乳液聚液法组成的组：

1) 用包含至少为一种的可聚合的烯键不饱和的酸官能单体的单体混合物的乳液聚合法，至少为一种的可聚合的烯键不饱和的酸官能单体选自自由以下各单体组成的组：

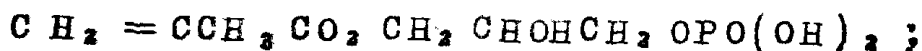
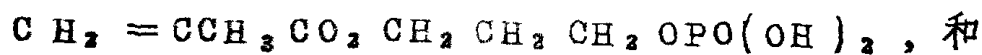
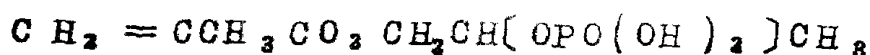
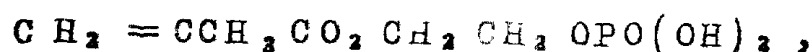
甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸二酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸二酯，

乙烯基苄基磷酸二氢酯，



2) 提供由包含高于 1% 重量的衣康酸的单体聚合成的聚合物胶乳颗粒的乳液聚合法；和

3) 使用包含至少为一种的烯键不饱和的酸官能单体的单体混合物的乳液聚合法，其中烯键不饱和的酸官能单体的总重量至少为聚合物胶乳固体重量的约 10%；和

c) 将含有二氧化钛颜料颗粒的含水介质与精选的聚合物胶乳颗粒一起混合。

2. 根据权利要求1的方法，其中通过使用一种颜料分散剂而将二氧化钛颜料颗粒分散在含水介质中，其中最好

(a) 颜料分散剂是一种聚电解质；

(b) 颜料分散剂选自聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸的聚电解质共聚物、(甲基)丙烯酸及其盐的聚电解质共聚物的盐；

(c) 颜料分散剂是一种无机聚电解质；或

(d) 颜料分散剂是一种多磷酸盐。

3. 根据权利要求2的方法，其中精选的聚合物胶乳具有的有效玻璃化转变温度高于约20℃。

4. 根据权利要求3的方法，其中精选的聚合物胶乳具有的有效玻璃化转变温度高于约50℃。

5. 根据权利要求2的方法，其中聚合物胶乳颗粒的平均尺寸为从约20nm至二氧化钛颜料的平均尺寸的约4倍。

6. 根据权利要求5的方法，其中聚合物胶乳颗粒的平均尺寸为从二氧化钛颜料颗粒平均尺寸的约一半至大致等于二氧化钛颜料颗粒的平均尺寸。

7. 根据权利要求2的方法，其中二氧化钛颜料颗粒的平均颗粒尺寸为从约100nm至10000nm，而聚合物胶乳颗粒的平均尺寸为从约20nm至5000nm。

8. 根据权利要求7的方法，其中二氧化钛颜料颗粒的平均颗粒尺寸为从约200nm至250nm，而聚合物胶乳颗粒的平均尺寸

为从约 20 nm 至 1000 nm。

9. 根据权利要求 2 的方法，其中精选的聚合物胶乳的有效玻璃化转变温度低于约 20 °C，而精选的聚合物胶乳的平均颗粒尺寸为从约 80 nm 至 600 nm，最好是精选的聚合物胶乳的平均颗粒尺寸为从约 100 nm 至 400 nm。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合物胶乳颗粒的平均颗粒尺寸为从约 30 nm 至 100 nm，优选的聚合物胶乳颗粒的平均颗粒尺寸为从约 50 nm 至 80 nm。

11. 根据权利要求 2 的方法，另外包括将一种聚合物胶乳粘合剂颗粒与包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的水分散体进行混合。

12. 一种包含聚合物胶乳和二氧化钛颜料的水分散体，聚合物胶乳包含磷酸二氢酯官能基，聚合物胶乳是由包含至少为一种的可聚合的磷酸二氢酯官能单体的单体聚合的，可聚合的磷酸二氢酯官能单体选自以下类的物质：

甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸二酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸二酯，

乙烯基苄基磷酸二氢酯，

$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OPO}(\text{OH})_2$ ，

$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}[\text{OPO}(\text{OH})_2] \text{CH}_3$ ，

$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OPO}(\text{OH})_2$ ，和

$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CHOHCH}_2 \text{OPO}(\text{OH})_2$ 。

13. 一种由包含聚合物胶乳和二氧化钛颜料的水分散体组成的涂料组合物，所说的聚合物胶乳包含磷酸二氢酯官能基，所说的聚合物胶乳是由包含至少为一种的可聚合的磷酸二氢酯官能单体的单体聚合的，可聚合的磷酸二氢酯官能单体选自以下类的物质：

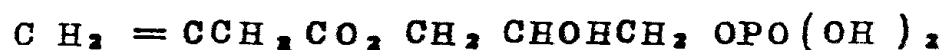
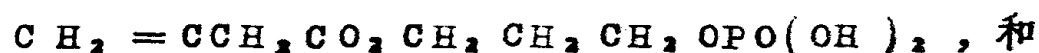
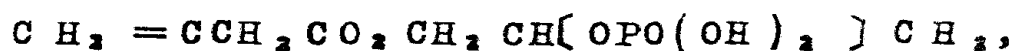
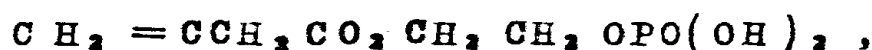
甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 2-羟乙酯的磷酸二酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸单酯，

甲基丙烯酸 3-羟丙酯的磷酸二酯，

乙烯基苄基磷酸二氢酯



14. 一种包含聚合物胶乳和二氧化钛的水分散体，聚合物胶乳是由包含高于 1% 重量的衣康酸的单体聚合而成的。

15. 一种制备包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的水分散体的方法，该方法包括：

a) 将二氧化钛颗粒分散于含水介质中；

b) 制备精选的聚合物胶乳颗粒在含水介质中的分散体或悬浮体，所说的聚合物胶乳是通过使用包含至少为一种的可聚合的烯键不饱和的酸官能单体的乳液聚合法制备的，所说的可聚合的烯键不饱和的酸官能单体选自由具有酸官能基的一元和多元单体组成的组，所说的酸

官能基包含至少为一个的质子和具有这样的以致于其负对数为约4至8的酸平衡常数 (P k a) ;

c) 将含有二氧化钛颗粒的含水介质和精选的聚合物胶乳颗粒进行混合。

制备包含聚合物胶乳和二氧化钛颜料的水分散体的方法

一般说，本发明涉及一种制备包含聚合物胶乳和二氧化钛颜料的含水组合物的方法；更具体地说，本发明涉及由这种含水组合物失水而形成的不透明产品。

聚合物胶乳的水分散体被用来制备各种商业上重要的产品，它们包括油漆、涂料、底漆和油墨。这些产品通常包含聚合物胶乳，当失水时胶乳形成连续相而将产品粘连在一起并提供重要的物理性质。除了聚合物胶乳外，大多数产品还包含一种或多种无机材料的颗粒。某些无机材料为产品提供重要的功能特性，如不透明性或颜色。

为了使塑料片或薄膜以及特别是由涂料组合物和油漆形成的涂层具有不透明性，多年来二氧化钛已成为特选的颜料。在油漆中二氧化钛一般是配方中最昂贵的组分。既要在涂层中达到理想的不透明度同时又要尽可能少地使用二氧化钛颜料现已成为涂料工业的一个持续的目标。

在乳胶漆和乳胶涂料的情况下，通常的作法是先形成一种二氧化钛颜料与其他填料或增量剂的稳定的水分散体。此水分散体也被称为“研磨料”(mill base)或“研磨浆料”(grind)，它可能还含有与水可混溶的溶剂，例如二醇类和乙二醇酯、以及较低分子量的水溶性聚合物电解质作为二氧化钛颜料的研磨助剂或分散剂。一般的作法是先形成二氧化钛颜料的稳定分散体，然后再向该分散体加入含水的胶乳聚合物粘合剂和其他配合剂，诸如增稠剂、流变性改进

剂、消泡剂、着色剂、胶乳聚合物颗粒的聚结剂或暂时性增塑剂、以及用于基材润湿和与着色剂相容性的表面活性剂。此方法已被详细论述，见 T. C. Patton, Paint Flow and Pigment Dispersion (Wiley Interscience, 2nd edition) 290~295 (1979); Treatise on Coatings, Vol. III, Part 1 (Marcel Dekker) (1975); Pigment Handbook, Vol. I (2nd edition, Wiley Interscience) (1988); Pigment Handbook, Vol. III (Wiley Interscience) (1973)。

人们继续需要改进二氧化钛在水性涂料组合物中的有效利用并因而改进涂料组合物的不透明性和其他特性。

本发明提供一种制备水分散体的方法，该分散体包含特选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒，该分散体被用来制备含水组合物，例如涂料组合物、油漆和油墨，而它们本身又产生各种涂层，这些涂层与现有技术的配方相比显示出改进的不透明性。

本发明的方法打算把二氧化钛颜料颗粒在具有一种颜料分散剂（例如聚电解质颜料分散剂）的水性介质中进行分散。本发明的方法进一步打算制备一种精选的聚合物胶乳颗粒在水性介质中的分散体或悬浮体。

精选的聚合物胶乳颗粒可用以下各方法制备，据认为这些方法可提供具有高含量的酸性官能单体的水不溶性聚合物胶乳，可提供含有高于 1% 的衣康酸的聚合物胶乳，或可提供磷酸二氢酯官能单体的共聚合。

除了精选的聚合物胶乳外，根据含水组合物的不同用途还可以加入其他组分。举例来说，诸如较软的聚合物胶乳那样的成膜粘合剂，以及被用来提供按方配制的涂料组合物的其它惯用的组分例如聚结剂、防腐剂、增稠剂和流变调节剂均可被包含。

最好，精选的聚合物胶乳颗粒是由这样的单体，即由其所提供的聚合物在含水组合物的使用温度下是硬或刚性的那种单体聚合而成的。这样的单体能提供例如在环境温度或室温（即，约20~23℃）下使用组合物情况下具有至少约为20℃、优选至少约为35℃、更优选至少约为50℃的有效玻璃化转变温度的聚合物材料。温度范围越高越适于在较高温度下应用，例如用于烘烤的涂层。

另一方面，精选的聚合物胶乳可以具有低有效玻璃化转变温度而被用作组合物的粘合剂。

由本发明提供的改进了的不透明性在制备包含聚合物胶乳和被分散的二氧化钛颜料的含水组合物中有利于提供较大的柔韧性。例如，在某些情况下，本发明的方法能提供一种减少为达到想望的遮光性而需要的二氧化钛颜料用量的手段。当将精选的聚合物胶乳用于涂料组合物时，本发明的方法可提供改进的涂层性质，例如不透明性或遮盖力、着色力、机械性能、“ICI”或“锥板”（高剪切速率）粘度、光泽、耐擦洗性。本发明的方法还提供在给定的二氧化钛颜料含量下能使涂层具有增强的不透明性的涂料组合物。

由本发明的方法精选的聚合物胶乳颗粒特别适用于改进由其形成的涂料和油漆的操作性能和透气性。另一方面，本发明的方法能在昂贵的二氧化钛颜料的较低浓度下，并因而能以较低的成本配制出基本上与常规方法相同的涂料和薄膜。本发明的方法进一步着眼于用精选

的聚合物胶乳颗粒制备完全按配方的包括含水涂料组合物的含水组合物,随后用完全按配方制造的含水组合物形成包括涂料和涂覆产品的产品。

在本发明的一个优选的实施方案中,本发明的方法打算制备一种至少为两种类型聚合物胶乳颗粒的混合物。第一类型的精选聚合物胶乳颗粒所具有的有效玻璃化转变温度优选至少为约 20°C 、更优选至少为约 35°C 、最优选至少为约 50°C 。所提供的第二种类型的聚合物胶乳颗粒被用来形成二氧化钛颜料颗粒的粘合剂。该混合物可用于制备按方配制的组合物,例如显示出增强的不透明性的涂料组合物。

在另一优选的实施方案中,使用两种或多种类型的软聚合物颗粒作为粘合剂,其中的一种或多种的软聚合物颗粒是精选的聚合物胶乳。

本发明的方法提供用于包含二氧化钛颜料颗粒的含水组合物中的精选的聚合物胶乳,而二氧化钛颜料颗粒已用一种颜料分散剂例如聚电解质分散剂,或一种硬脂类稳定剂进行初始的分散。

本发明的方法为如何在实践中利用聚合物胶乳颗粒以改进含有高浓度的二氧化钛颜料颗粒的水基涂料的不透明性问题提出了解决办法。

精选成分和尺寸的聚合物胶乳颗粒可与二氧化钛颗粒一起以浓分散体形式而被有效地应用于本发明的方法中。

在一个现被优选的实施方案中,一种水不溶性聚合物胶乳是由包含高浓度的、例如至少为聚合物固体重量的约 10% 的羧酸官能单体的单体混合物聚合而成的。在另一个现被优选的实施方案中,聚合物胶乳是用包含高于 1% 重量的衣康酸的单体制备的。在又一个现被优选的实施方案中,所用的聚合物胶乳是由含有至少为一种的可聚合的烯键不饱和的磷酸二氢酯,例如甲基丙烯酸2-羟乙酯的磷酸二氢酯

的单体制备的。

本发明的方法特别适用于改进涂料和由其形成的薄膜的不透明性，光泽、高切变粘度、显色、渗透性和机械性能。另一方面，本发明能按配方制出与传统方法基本相同的操作性能的涂料和薄膜，但它们具有较低的二氧化钛颜料颗粒浓度，从而使生产成本较低。

尽管在本发明的实践中可以使用整个能达到的 pH 值范围，但考虑到过大颗粒的溶解性、对基材和表层二者的腐蚀以及其他原因，pH 值最好被限制在约为 2 至 12 的范围、更优选在约为 4 至 10 的范围。

经过预先表面处理的二氧化钛颗粒可被用于本发明的方法中。例如，可以使用预先经过各种形式表面处理以提供氧化铝或二氧化硅或它们二者的混合物的表面涂层的二氧化钛，如在 A. Brisson 等人在 J. Coatings Tech. 63 59~65 (1991) 中所讨论的。

为了获得最佳性能据认为本发明的方法在某种程度上取决于在高浓度的所要求的较大聚合物胶乳颗粒的情况下的精选的聚合物胶乳颗粒与二氧化钛颜料颗粒的相对浓度。最好，使用足够量的精选的聚合物胶乳以在使用本法制备的完全按配方的产品中得到最佳的操作性能。

在制备具有想望的操作特性的涂料配方时无须使精选的用于本发明方法中的聚合物胶乳还起涂料或薄膜的聚合物粘合剂作用，尽管这是可能的或者在某些情况中甚至是想望的。而另外的聚合物胶乳材料，最好它在应用条件下具有易于成膜性的玻璃化转变温度，能提供这种作用。“玻璃化转变温度”是指第二阶的相转变温度，它可用机械法如扭辫分析等方法根据经验加以确定，或用 Fox 法由单体成分计算出

来。“有效玻璃化转变温度”是指已被所存在的低分子量物质如聚结剂、溶剂、等等加以改变的第二阶相的转变温度。反之，精选的聚合物胶乳的作用是提高由聚合物粘合剂胶乳和二氧化钛颜料颗粒所形成的薄膜之不透明性。为了起这种作用，可能希望精选的聚合物胶乳颗粒是相当硬的，并且在应用条件下具有较高的有效玻璃化转变温度，例如，至少约为 20°C 、更优选至少约为 35°C 、甚至最优选至少约为 50°C 。因此，本发明的一个现被优选的实施方案提供一种供制备按方配制的含水组合物，例如涂料组合物用的精选的、提高不透明性的“硬”聚合物胶乳颗粒和非精选的、成膜的“软”聚合物胶乳颗粒的含水混合物。

就本发明方法中精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的平均粒子尺寸或直径来说，通常最好使精选的聚合物胶乳颗粒的平均直径为约 20 nm 至约 4 倍的二氧化钛颜料颗粒的平均直径、更优选为约 20 nm 至与二氧化钛颜料颗粒的平均直径相同的直径。在一现被优选的实施方案中，在精选的“硬”聚合物胶乳颗粒情况时，约 30 nm 至约 100 nm 的平均聚合物胶乳直径被优选，而约 50 nm 至约 80 nm 的平均聚合物胶乳直径尤被优选。

在第二个现被优选的实施方案中，在精选的“软”聚合物胶乳颗粒情况时，约 80 nm 至 600 nm 的平均聚合物胶乳直径被优选，而约 100 nm 至 400 nm 的平均聚合物胶乳直径尤被优选。至少在某些的涂料组合物中，当精选的聚合物胶乳颗粒直径大于二氧化钛颗粒直径时，遮盖力被增大。

在涂料配方中二氧化钛颗粒（以及可能存在于组合物中的任何其他颜料）的浓度以配方的颜料体积浓度来表示。配方的颜料体积浓度

(以下称为“PVC”)是以存在于配方中的无机颗粒(包括二氧化钛和其它颜料颗粒以及增量剂颗粒)的体积数被配方中这样的无机颗粒加上聚合物胶乳颗粒固体的总体积数来定义的。根据本发明制备的组合物之PVC值优选为约5至60,更优选为约10至50。

在配方中颜料颗粒、增量剂颗粒和乳液聚合物颗粒的总浓度一般用配方的固体百分体积表示。固体百分体积表示固体在某一液体漆料,例如水中的稀释程度。

在本发明实践中所用的聚合物胶乳能具有与按现有技术中已知的标准乳液聚合技术制备的聚合物胶乳粘合剂密切有关的单体成分与颗粒尺寸。

在本发明方法的一个现被优选的实施方案中,精选的聚合物胶乳颗粒本身并不为通过完全按方配制的含水组合物所形成的产品提供粘合剂,因为不需要它们流动并形成薄膜,此颗粒可以比那些用来提供粘合剂的颗粒更硬。因此,此聚合物颗粒可以比用作粘合剂的聚合物颗粒具有较高的有效玻璃化转变温度,此颗粒还可以/或者包括增硬量的交联剂。在这种情况下,此聚合物胶乳也可以通过标准的乳液聚合技术进行制备,但是它一般不适于用作成膜粘合剂。

对本发明方法有效的精选的聚合物胶乳颗粒可用几种可供选择的方法制备。在一种这类方法中,可通过控制乳液聚合过程中的可变因素来提供一种水不溶性聚合物胶乳,其中烯键不饱和的酸官能单体的总重量最好至少占聚合物胶乳固体重量的10%。在另一个这类方法中,聚合物胶乳是由含有1%重量以上的衣康酸的单体制备的。

在再一种制备精选的聚合物胶乳颗粒的方法中,其中被聚合为聚合物胶乳的单体混合物包含至少为一种的醇的磷酸二氢酯,其中的

醇含有一个可聚合的烯基，例如可聚合的乙烯基。这种磷酸二氢酯的例子包括磷酸烯丙酯、磷酸烯丙酯溶剂、甲基丙烯酸磷酸羟乙酯、双(羟乙基)富马酸或衣康酸的单或二磷酸酯、等等。由包括甲基丙烯酸2-羟乙酯的磷酸二氢酯的混合物聚合而成的聚合物胶乳颗粒尤其被优选。

本发明方法不受任何机理的具体解释的约束，但是据信，具有酸性官能度并具有处于强、弱酸之间的 $P_{k a}$ 中间值的精选的聚合物胶乳在本发明的方法中都是有效的，例如由包括可共聚合的、烯键不饱和的、具有酸性官能基和约为4—8、更优选约为6的 $P_{k a}$ 值的单体聚合而成的那些聚合物胶乳。必须指出，酸性官能基的 $P_{k a}$ 值能随其周围介质的改变而变化。例如，当带有酸性官能基的可聚合单体与更疏水的共聚用单体进行共聚合和酸性官能基的周围介质成为更疏水性时，则酸性官能基的实测 $P_{k a}$ 值会发生变化。从理论上讲，精选聚合物胶乳的酸性官能度的 $P_{k a}$ 值必须足够高，以致例如在含水聚合物胶乳基涂料组合物中常用的碱性条件下使大部分的这些酸性官能度被转化成其共轭碱形式。进一步从理论上讲，精选聚合物胶乳的酸性官能度的 $P_{a k}$ 值不能高到使其共轭碱形式为一种非常弱的碱。

于是本发明提供含水分散体、涂料组合物和包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的颜料浆。精选的聚合物胶乳颗粒包含，例如，磷酸二氢酯官能基。

这些磷酸二氢酯官能基据信是产生于聚合物胶乳颗粒，而该聚合物胶乳颗粒是由包含至少为一种的可聚合的磷酸二氢酯官能单体的单体聚合而成的。可聚合的磷酸二氢酯官能单体可选自某一醇的磷酸二氢酯，而此醇包含选自可聚合的乙烯基和可聚合的非乙烯的烯基的可

聚合基。此可聚合的磷酸二氢酯官能单体可选自甲基丙烯酸 2—羟乙酯的磷酸二氢单酯、甲基丙烯酸 2—羟乙酯的磷酸二氢单酯与甲基丙烯酸 2—羟乙酯的磷酸二酯的混合物。

同样地，本发明提供含水分散体、涂料组合物、以及包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的颜料浆。精选的聚合物胶乳颗粒包含衣康酸的聚合残余物。

本发明中所用的聚合物胶乳可用现有技术中公知的任何工艺来制备，例如用悬浮聚合法或乳液聚合法。在聚合物技术领域用乳液聚合工艺由烯键不饱和的单体制备胶乳聚合物颗粒的水分散体是为人们所熟知的，并且可以使用任何常规的乳液法，例如一浴和多浴法

(Single and multiple shot batch processes)、以及连续法。如果需要的话，可以先制备单体混合物然后将其逐步加到聚合容器中。在聚合过程中聚合容器内的单体成分可以变化，例如可以变更被加入到容器中的单体组成。既可以使用单级也可以使用多级聚合工艺。可以用现有技术中已知的用晶种聚合物乳液控制乳液聚合所产生的颗粒数的方法来制备胶乳聚合物颗粒。胶乳聚合物颗粒的颗粒尺寸可用现有技术中已知的通过调整初始的表面活性剂装料量的方法加以控制。聚合物胶乳的制备方法在 D. C. Blackley , Emulsion Polymerization (Wiley , New York , 1975) 中进行广泛的讨论。丙烯酸聚合物胶乳的制备方法在，例如， Emulsion Polymerization Of Acrylic Polymers , Bulletin , Rohm and Haas Company , Philadelphia 中进行了叙述。

聚合引发剂可用于进行聚合物胶乳颗粒的聚合。能被使用的聚合

引发剂的例子包括在聚合温度下热分解产生游离基的聚合引发剂。其例子包括水溶性和水不溶性二类。可以使用的产生游离基的引发剂的例子包括过硫酸盐，诸如铵或碱金属（钾、钠或铯）的过硫酸盐；偶氮化合物，诸如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，诸如叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物；过氧化物，诸如过氧化苯甲酰、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（叔戊基过氧）丁酸乙酯、叔戊基过氧—2—乙基己酸酯、和叔丁基过氧新戊酸酯；过酸酯，诸如过乙酸叔丁酯、过邻苯二甲酸叔丁酯、和过苯甲酸叔丁酯；以及过碳酸盐，诸如二（1—氧基—1—甲乙基）过氧化碳酸氢盐；过磷酸盐，等等。

聚合引发剂可以单独使用或者作为氧化还原体系的氧化组分使用，氧化还原体系还包括一种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，或一种碱金属的亚硫酸酸盐，特别是亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐或间二亚硫酸盐，例如亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钾和间二亚硫酸钾、或甲醛合次硫酸氢钠。还原组分常常被称为加速剂。

引发剂和加速剂，通常被称为催化剂、催化剂体系或氧化还原体系，它们的每一种可按被共聚合的单体重量的约0.001%至5%的比例使用。象钴、铁、镍或铜的氯化物和硫酸盐那样的加速剂的用量可以少些。氧化还原催化剂体系的例子包括叔丁基氢过氧化物/甲醛合次硫酸氢钠/Fe(II)，和过硫酸铵/亚硫酸氢钠/连二亚硫酸钠/Fe(II)。聚合温度可以从室温至约90℃，并且聚合温度按常规可根据催化剂体系进行优选。

如果需要的话，可以使用链转移剂以控制聚合物分子量。链转移剂的例子包括硫醇、多硫醇和多卤化合物。可使用的链转移剂的例子包括烷基硫醇诸如乙硫醇、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、环己基硫醇、正辛基硫醇、正癸基硫醇、正十二烷基硫醇；醇类诸如异丙醇、异丁醇、月桂醇和叔辛醇；卤代化合物诸如四氯化碳、四氯乙烯、三氯溴乙烷。一般说来，其用量可为单体混合物重量的0至10%。聚合物分子量也可以用现有技术中已知的其他方法控制，例如，选择引发剂与单体的比率。

催化剂和/或链转移剂可被溶解或分散在分开的或同一的流体介质中，并被逐步地加到聚合容器中。单体，无论是纯单体还是溶解或分散在流体介质中的单体都可与催化剂和/或链转移剂一起同时加入。如聚合工艺中所熟知的那样，在聚合基本完成之后可将一定量的引发剂或催化剂加到聚合混合物中以“追捕”残留单体。

一般通过在聚合混合物中包含稳定表面活性剂来阻止聚合物胶乳颗粒的聚集。一般说来，如在聚合工艺中所熟知的那样，在乳液聚合过程中通过一种或多种的表面活性剂诸如阴离子或非离子表面活性剂、或它们的混合物来稳定正在生长的胶乳颗粒。适用于乳液聚合的表面活性剂的种种例子被列在按年出版的 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (M C Publishing Co., Glen Rock, N J) 中。也可以使用其他类型的稳定剂，例如保护胶体。然而，最好是这样来选择在聚合反应过程中所用的稳定表面活性剂或其他类型的稳定剂的类型和数量的，以致使聚合反应的含水产品中残留的稳定剂不会明显地影响本发明方法的随后的

不透明度的改进。此外，还知道加入的引发剂碎屑和承载加入的官能基的共聚单体，例如共聚的酸官能单体，有助于所得的聚合物胶乳颗粒的稳定。重要的是要注意稳定表面活性剂、共聚的酸性单体、残余的引发剂碎屑等等也可能影响本发明方法下一步的不透明度的改进。因而，调整聚合条件以提供想望的残留引发剂碎屑含量和表面酸性对提供用于本发明方法中的聚合物胶乳颗粒也许是很重要的。

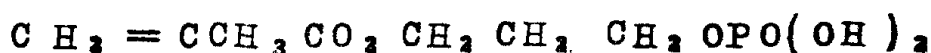
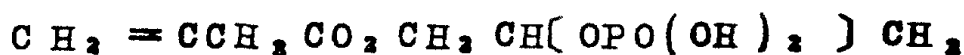
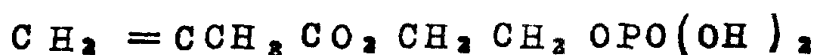
在本发明方法中有用的聚合物胶乳可由各种各样的可聚合单体，例如，包括 α 、 β —单烯键不饱和单体的单烯键不饱和单体诸如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯来制备。“丙烯酸聚合物胶乳”意指由包含丙烯酰基 ($-\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{CO}-$) 或甲基丙烯酰基 ($-\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{CO}-\text{C}(\text{H}_3)-$) 的单体，特别是含有占单体总重量 80% 左右的 (甲基) 丙烯酸单体的基本上可聚合单体聚合而成的聚合物胶乳。还可以使用聚合物胶乳的混合物。

能用于本发明方法的聚合物胶乳的例子包括由例如 α 、 β —烯键不饱和单体的烯键不饱和单体聚合而成的聚合物胶乳。这类单体包括苯乙烯，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，支链烷烃羧酸乙烯酯，氯乙烯，1,1—二氯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，(甲基)丙烯酰胺，各种 (甲基) 丙烯酸的 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) 丙烯酸十四烷酯、(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) 丙烯酸油酰酯、(甲

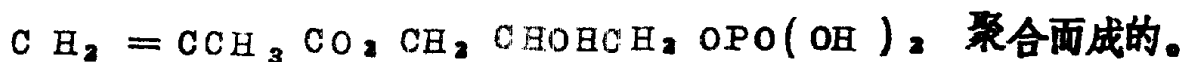
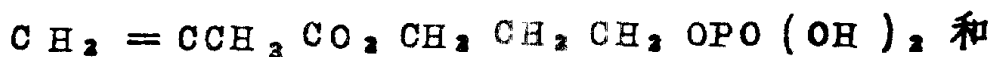
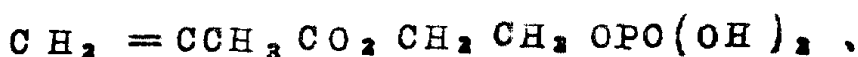
基)丙烯酸棕榈酯和(甲基)丙烯酸硬脂酰酯,其他的(甲基)丙烯酸酯诸如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2—溴乙酯、(甲基)丙烯酸2—苯乙酯、和(甲基)丙烯酸1—萘酯,(甲基)丙烯酸烷氧烷基酯诸如(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯,烯键不饱和的二和三羧酸的单、二和三烷基酯和酸酐诸如马来酸乙酯、富马酸二甲酯、乌头酸三甲酯、以及衣康酸乙基甲基酯。用于本说明书权利要求书中的“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”,而“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”。烯键不饱和单体还可包括至少为一种的对提高聚合物的分子量和交联度有效的多烯键不饱和单体。可被使用的多烯键不饱和单体的例子包括(甲基)丙烯酸丙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2—己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6—己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3—丁二醇(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、以及二乙烯基萘。

除了那些在包含一个或多个可聚合的烯键不饱和基意义方面为“官能性”的单体外,可以使用还包含一个或多个另外的官能基的单体来制备用于本发明方法中的聚合物胶乳。这些官能单体中的一类重要单体是具有酸性官能基的那些可聚合的烯键不饱和单体,这些单体的例子包括丙烯酸,甲基丙烯酸, β —丙烯酰氧丙酸,某些酸诸如丙烯酸、乙基丙烯酸、 α —氯乙酸、 α —乙烯基丙烯酸、巴豆酸、 α —苯基丙烯酸、肉桂酸、氯肉桂酸、 β —苯乙烯基丙烯酸、衣康酸、马来酸的高级—酸低聚物,一种还含有可聚合的乙烯基或烯基的醇的磷

酸二氢酯、例如磷酸烯丙酯、磷酸烯丙酯溶纤剂，二(羟甲基)富马酸或衣康酸的单或二磷酸酯，(甲基)丙烯酸酯的衍生物，例如，包括(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的磷酸酯，例如 Kayamer[®] (Nihon Kayaku Co., Ltd. 的商标) PM-1、PM-2、PA-1、以及 PA-2 单体，(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯，等等。可被使用的磷酸二氢酯衍生物的例子包括磷酸乙烯基苄基酯，以及：



因而本发明还提供包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料的水分散体、涂料组合物、以及颜料浆。其中精选的聚合物胶乳颗粒是由包含至少为一种的选自磷酸二氢乙烯基苄基酯和



在制备聚合物胶乳时，一般在其中包含少量酸官能可共聚合单体，诸如甲基丙烯酸和/或丙烯酸，以赋予其胶体稳定性。如上所述，在本发明的一个实施方案中，聚合物胶乳颗粒最好是由包含大于 1% 重量的衣康酸的单体混合物制备的。在另一优选的实施方案中，单体混

合物中包含相当大量的酸官能可共聚单体，例如甲基丙烯酸，其用量例如至少为聚合物固体总重量的约5%，优选至少为聚合物固体总重量的约10%，并且采用能提供水不溶性聚合物胶乳颗粒的方法。在本发明的再一个优选的实施方案中，如上所述，所用的聚合物胶乳是包含至少为一种的(甲基)丙烯酸酯的磷酸部分的衍生物、而优选为包含磷酸二氢酯单酯的单体混合物聚合而成的。根据本发明方法生产的产品预定的最终用途，单体混合物还可以包含其他类型的可共聚的官能单体。例如，还可包含少量促进粘合的可共聚单体。其他类型官能单体的例子包括羟基官能单体如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、氨基官能单体如(甲基)丙烯酸二甲基氨乙酯、环氧官能单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯等等。可以使用的合成聚合物胶乳的例子包括丙烯酸共聚物胶乳，例如丙烯酸丁酯/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；乙酸乙烯酯的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；等等。

通过选择具有已知的玻璃化转变温度和酸官能度的单体的类型和浓度，可以制备出具有适用于本发明方法性质的聚合物胶乳。

通过选择具体的聚合方法从而可以精选出聚合物胶乳的颗粒尺寸、颗粒尺寸分布以及分子量，例如使用特定的引发剂和链转移剂体系，这些都是聚合工艺中被熟知的。当聚合物胶乳在完全按配方制造的水组合物中被用作粘合剂时，聚合物胶乳的平均颗粒尺寸和分子量对于不透明度的改进以及对于聚合物胶乳的性质都是重要的。

最好，精选的被用于本发明方法中的聚合物胶乳具有的平均粒径范围为从约四倍的二氧化钛颜料的平均粒径到低至约20 nm。例如，

如果所用的二氧化钛颗粒具有的平均颗粒尺寸为约 200 毫微米时，则聚合物胶乳颗粒应具有的平均颗粒尺寸范围从约 20 至小于约 800 毫微米。“平均颗粒尺寸”或“平均粒径”是指用准弹性的光散射技术，例如用由 Brookhaven Instrument Corp. 提供的 BI—90 型粒径仪实验测定的平均值。

二氧化钛颗粒可被预处理而在其上提供无机物的表面涂层，例如硅石、氧化铝、或硅石和氧化铝的混合物涂层。另外，小分子物质，例如硅烷或钛酸盐可被吸附在二氧化钛颗粒表面并与表面相反应，所得的表面部分随后被化学改性。这种小分子物质的例子包括 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。另一方面，其他物质可以被简单地吸附在二氧化钛颜料颗粒的表面。这类物质的最重要的例子是低分子量聚电解质，例如常规的颜料分散剂。

适用于本发明方法的阴离子聚电解质颜料分散剂的例子包括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、包括共聚合的马来酸的共聚合酸、多磷酸盐例如三聚磷酸钾、等等。

当聚合物胶乳还起粘合剂作用时，尽管为了获得涂料或薄膜的综合性能，聚合物胶乳粘合剂的化学组成是重要的，但是聚合物胶乳的玻璃化转变温度和酸官能度的数目，对本发明的目的来说可能也是重要的。在本发明的一实施方案中，硬聚合物胶乳颗粒的优选平均粒径为约 50 nm 至 80 nm。在另一实施方案中，优选的软聚合物胶乳颗粒的粒径最好为约 100 nm 至约 400 nm。

常规聚电解质分散剂的存在对本发明的不透明性的改进具有显著影响。当常规的水溶性聚电解质分散剂的浓度低时，其数值相当于约

0.2%或更低时，对不透明性的改进几乎没有什么不利影响。当用较高含量的常规水溶性聚电解质分散剂时，则会对不透明性有明显的
不利影响，除非精心地选择聚合物胶乳。

在某些情况下，可以不用颜料分散剂来分散二氧化钛颜料颗粒就可能实践本发明的方法，尽管一般最好是使用颜料分散剂。

在本发明的一个现被优选的实施方案中，使用乳液聚合法从包括一种或多种的烯键可聚合的磷酸衍生物，例如一种或多种的磷酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的部分酯的单体混合物来制备聚合物胶乳。这种部分酯的例子已在上面列出，它们包括磷酸与甲基丙烯酸羟乙酯的单酯、磷酸与甲基丙烯酸羟乙酯的二酯、以及它们的混合物。所生成的磷酸酯官能聚合物胶乳颗粒与不包含磷酸酯官能单体的单体混合物制备的聚合物相比，具有改进了的不透明性。

与通过使用常规的聚合物胶乳制备的漆配方的散射系数相比，本发明方法能显著地提高含二氧化钛的、相同的PVC乳化漆配方的遮盖力(通过测定漆的散射系数来确定)。另一种表示这种改进的方式是，本发明的方法允许将20%PVC二氧化钛漆配方中的PVC减少20%而达到与用常规的聚合物胶乳获得的相同的散射系数或遮盖力。

而且，由本发明方法制备的油漆配方，甚至在许多大颗粒尺寸的增量剂例如通常被用于这种配方的碳酸钙和硅铝酸盐存在下，也能获得改进的操作性能。

另外，当用常规的缔合型和非缔合型的增稠剂制备涂料组合物时，用本发明方法也能达到改进的遮盖力，而此项改进并不取决于所选用的增塑剂。此结果是令人惊奇的并且与用常规聚合物胶乳配制油漆

时通常遇到的结果相反。在这样的常规体系中，所配制的油漆的遮盖力是随所用增稠剂功能不同而可能有很大的变化。因此，本发明的方法在选择成品油漆配方的增稠剂时使油漆配方具有很大的选择性，而与对油漆成品的遮盖力有不利影响的增稠剂之选择没有关系。

此外，除了改进油漆配方的遮盖性外，还发现本发明的方法与用常规聚合物胶乳制备的油漆配方相比，有利于改进油漆配方的抗早期起泡性、耐金属标记性、光泽、高剪切粘度、和耐洗性，并且还改进了油漆配方的耐腐蚀性。

在本发明的方法中，除了二氧化钛颗粒（其颗粒尺寸相当小，约为 $200\sim 250\text{ nm}$ ）外，还可以使用其他颜料颗粒，例如一般被包含于许多类型的涂料配方中以减少新材料成本的大颗粒尺寸的体积颜料颗粒。可被使用的大颗粒尺寸的体积颜料颗粒的例子包括碳酸钙、硅铝酸盐、非晶体硅、等等。

同样地，在其中二氧化钛颗粒与聚合物胶乳分散剂一起进行研磨的含水介质还包括水混溶的溶剂，例如二元醇及乙二醇醚，它们都是涂料工艺中的惯用的。可被使用的水混溶的溶剂的例子包括丙二醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、等等。

含水涂料组合物常常在碱性 pH 条件下配制以使带阴离子的胶乳粘合剂稳定而不附聚以及其他原因。例如，在 Formulation of Organic Coatings (N. I. Gaynes ed. D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton, NJ 1967) 第189~230页中，对配制含水涂料组合物的原理进行综述。

本发明提供的包含精选的聚合物胶乳颗粒和二氧化钛颜料颗粒的

含水分散体能被用于各种应用场合。在某些情况下，可在分散体中加入“软”（即，低有效玻璃化温度，例如约为 0°C 至 10°C ）的聚合物胶乳，它一般是与其他组分一起另外加入的，软聚合物胶乳起组合物的粘合剂作用。形成粘合剂的胶乳聚合物颗粒常常含有羧基官能基。在合适的条件下，羧基可被离子化并在胶乳颗粒表面产生电荷而使胶乳静电稳定阻止过早附聚。常用挥发性碱，一般是氨来调整涂料组合物的 pH 值。当涂料组合物被施于要进行涂敷的基材时，失去挥发性碱并因而使涂料组合物的 pH 值下落，粘合剂胶乳颗粒失去稳定，于是促使附聚而形成一连续的粘合剂薄膜。

除了形成粘合剂的聚合物胶乳颗粒、精选的聚合物胶乳颗粒、以及二氧化钛颜料颗粒之外，按照本发明方法制备的含水涂料组合物还可包含惯用的涂料配合剂。例如，它们可包含上述的体积颜料，诸如碳酸钙、非晶形硅石等等；消泡剂；生物杀伤剂如氧化锌、2-N-辛基-4-异噻唑-3-酮、以及乙酸苯汞；聚结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基酯，包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、等等；冻熔稳定剂如乙二醇、丙二醇和二乙二醇；非离子湿润剂如脂肪酸、链烷醇、烷基酚和二元醇的聚乙氧基化物（polyethylenoxylate）；聚电解质颜料分散剂；增稠剂如聚电解质和纤维素增稠剂；流变控制剂如缔合增稠剂等等；着色剂如着色颜料和染料；香料；共溶剂等等。

以下的说明性实施例以精选的乳液聚合物各参数的功能方式对本发明的方法加以说明。这些实施例将有助于本行业的熟练人员理解本发明；然而，本发明并不限于这些实施例。在以下的各实施例中，除非另有说明，百分比组成均按重量计。

实施例 1~2

按下列配方制备标准的常规的 20% PVC 有光涂料 (比较例 1)。

颜料研磨:

组 分	重量 (克)
水	30
丙二醇	20
Colloid 643 消泡剂	1
Tamol [®] 731 分散剂 (25% 固体)	8.19
Ti-pure [®] R-900 二氧化钛	204.72

Tamol 730 为一种聚羧酸盐分散剂 (Tamol 是 Rohm 和 Hass 公司的商标)。Tamol 731 为一种聚合羧酸的钠盐。

Ti-pure 为 Du Pont de Nemours 公司的商标。

Ti-pure R-900 为一种涂料级的金红石二氧化钛。将这些组分在高速圆盘分散器中磨成颜料研磨浆, 然后在低速下与下列组分混合:

组 分	重量 (克)
Rhoplex [®] AC-61 聚合物胶乳	493.75
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 [®] 250	165.07
MR 纤维素增稠剂	

RhoPlex是 Rohm 和 Haas 公司的商标。Texanol 是 Eastman Kodak 公司的商标。Triton 是 Rohm 和 Haas 公司的商标。Nuoset 是 Nuodex, Inc. 的商标。混合物通过加入纤维素增稠剂的水溶液而被增稠至 80 KU 的斯氏粘度, 通过加入氨将混合物的 pH 调整至 9。

为了提供实施例 1, 重复比较例 1 的油漆配制方法, 其中用 419.66 克的 RhoPlex AC-61 (46.5% 固体) 和 92.04 克的玻璃化转变温度为 65℃、粒径为 71 nm 并含有 6% 的甲基丙烯酸磷酸乙酯的聚合物胶乳 (胶乳 A, 37.4% 固体) 的混合物取代 493.75 克的 RhoPlex AC-61。将水的总重量调整至保持成品油漆中的总固体量相同水平。

为了提供实施例 2, 重复实施例 1 的油漆配制方法, 其中用 94.26 克的玻璃化转变温度为 90℃、粒径为 69 nm 并含有 4% 衣康酸的聚合物胶乳 (胶乳 B, 36.5% 固体) 取代 92.04 克的聚合物胶乳 A。将水的总重量调整到保持成品油漆中的总固量相同水平。

所有油漆的 Kubloka - Munk 散射系数均用改进型的 ASTM D2805-70 法测定。结果被列于表 I 中。

表 I

例 号	分 散 剂	粘 合 剂	散射系数
比较例 1	1% Tamol 731	AC-61	7.26
实施例 1	1% Tamol 731	AC-61/胶乳 A	7.77
实施例 2	1% Tamol 731	AC-61/胶乳 B	7.69

表 I 中的结果说明, 含有甲基丙烯酸磷酸乙酯 (实施例 1) 或衣

康酸(实施例2)的聚合物与惯用胶乳相混合时,与单独的惯用胶乳相比会导致不透明性的改进,正如已由 Kubleka — Munk 散射系数所反映的。

实施例3

通过使用单级、逐步加入的热法由包含 1.3% 重量的甲基丙烯酸和 1% 重量的甲基丙烯酸磷酸乙酸的单体制备,其计算玻璃化转变温度约为 14 °C、颗粒尺寸为 161 nm 和总固体含量为 45% 重量的丙烯酸酯聚合物胶乳乳液(胶乳C)。在高速下将 200 重量份的 Ti Pure R-900 二氧化钛、8 重量份的 Tamol 731 颜料分散剂、1 重量份的 Colloid 643 消泡剂、20 重量份的丙二醇和 30 重量份的水一起研磨而制备颜料研磨浆。将 495.6 重量份的胶乳C在低速下与 7.57 重量份的水和 22.64 重量份的 Texanol 进行混合。接着向胶乳C/Texanol 混合物添加 9.70 重量份的 Tritonx-405 表面活性剂、49.57 重量份的水、水重量份的 Colloid 643 消泡剂、59 重量份的丙二醇和 6 重量份的 Nuosept 95 防腐剂。向此混合物添加研磨浆。接着加入 100.4 重量份的 5% (重量) Natrosol 250 MR 氧化纤维素增稠剂溶液,从而得到一种 PVC 值为 20、计算固体体积为 32%、计算固体重量为 42.1% 的油漆(实施例3)。评估此油漆的遮盖力和光泽并与对照漆进行比较。对照漆是以下的聚合物胶乳制备的,该胶乳用类似的方法制,但略去了甲基丙烯酸磷酸乙酯(比较例2),结果被列于表II中,该结果显示用本发明方法改进了遮盖力和光泽。

表 II

例 号	遮盖力	20° 光泽	60° 光泽
比较例 2	6 9	1 4	5 4
实施例 3	7. 8	2 4	6 3

实施例 4

在 85℃ 的氮气氛下向 1300 克的搅拌的去离子水添加在 24 克去离子水中的 4 克过硫酸铵和 60 克的晶种胶乳。由 600 克去离子水、28 克 Siponate DS-4、900 克丙烯丁酯、876.6 克甲基丙烯酸甲酯和 23.4 克甲基丙烯酸制备一种单体乳液，在 200 分钟内将此单体与在 100 克去离子水中的 2 克过硫酸铵一起加入之并保持 85℃。当反应完成后，将分散体冷却并过滤。该产物（胶乳 D）具有 45.6% 固体、pH 为 3、平均粒径为 196 nm。

重复制备胶乳 D 的方法，只是用相等重量的 Kayamer PM-1 代替 18 克的甲基丙烯酸甲酯。Kayamer 是 Nihon Kayamer Co. Ltd. 的商标，PM-1 是含有约 52% 甲基丙烯酸羟乙酯与磷酸的单酯和 33% 的二酯的单体混合物。该产物（胶乳 E）含 46.1% 固体、pH 为 2.6、平均颗粒尺寸为 185 nm。

由 180 克的去离子水、7.2 克的 Tamol 731 分散剂（25% 固体）、3.0 克的 NOPCO NXZ 消泡剂、600 克的 Ti-pure R-902 和 30 克的 Colortrend 灯黑分散体制备一种着色的二氧化钛分散体。将胶乳 D 和胶乳 E 的样品用 28% 氨水调整 pH 至 9，并用来配制在干燥的漆中具有 14% 体积浓度的

Ti—pure R—902 的油漆：向 29.5 克的 R—902 分散体加入 7.8 克的水、83.9 克的 pH 为 9 的胶乳 D、2.6 克的 Texanol 聚结剂、7.2 克的丙二醇和 24.0 克的 2.5% 含水 Natrosol 250 MR 羟乙基纤维素增稠剂。用类似的方法配制胶 E 漆，但只用 82.8 克的胶乳 E 和 8.9 克的水。让两种漆平衡 7 天，然后用 $45^\circ / 0^\circ$ 反射计 (Colorguard, Gardner Instruments) 测量它们的 Y—反射系数。根据光散射理论，散射系数 S 和吸附系数 K 之比可由下式得出：

$$S / K = 2R / (1 - R)^2$$

其中 R 是干漆膜的无限厚层的反射系数。在给定的二氧化钛 PVC 的条件下，相同的着色漆膜的 Y—反射系数之差值仅是由于二氧化钛散射系数的差值而引起的。二氧化钛控制散射而着色剂控制吸附 (但吸附可被认为是恒定的)。然后由下式得出两种相同的着色漆膜所呈现的散射系数的百分差值：

$$\begin{aligned} & ((S_2 - S_1) / S_1) \times 100 \\ & = ((R_2 (1 - R_1))^2 / R_1 (1 - R_2)^2) - 1) \times 100 \end{aligned}$$

结果被列于表 III 中。

表 III		
例 号	胶 乳	Y—反射系数
比较例 3	D	0.504
实施例 4	E	0.540

这些结果显示，含有磷酸酯的粘合剂（胶乳E）与标准的粘合剂（胶乳D）相比引起Y—反射系数的提高，并相应地将干漆膜中的二氧化钛的散射系数提高2.5%。

可以对本发明的方法和组合的各实施方案的细节进行改进，只要所有的这些改进均处在本发明附属的权利要求书所确定的精神和范围内。