



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104011087 B

(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201280060925.4

U·迪特里西 R·巴尔克

(22)申请日 2012.12.05

B·罗梅杰 U·特罗姆斯多夫

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104011087 A

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(43)申请公布日 2014.08.27

(30)优先权数据

11193689.4 2011.12.15 EP

(51)Int.Cl.

C08F 2/22(2006.01)

C08F 265/00(2006.01)

C08F 291/12(2006.01)

C08L 33/04(2006.01)

C08L 35/00(2006.01)

C09D 133/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/074392 2012.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/087461 DE 2013.06.20

(56)对比文件

US 20030125459 A1,2003.07.03,

US 20050107527 A1,2005.05.19,

CN 101925615 A,2010.12.22,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 黄军生

(72)发明人 S·如勒 R·德尔施

权利要求书2页 说明书20页

(54)发明名称

水性聚合物分散体用于改善对化学影响耐受性的用途

(57)摘要

本发明涉及水性聚合物分散体用于具有改善的化学耐受性的涂料组合物的用途,所述水性聚合物分散体可通过如下方法获得:使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分1通过自由基水性聚合法聚合至转化率为至少90重量%、优选至少95重量%、特别优选至少98重量%,基于待聚合的单体组分1计(聚合阶段1),随后,在聚合阶段1的产物混合物的存在下,使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分2通过自由基水性乳液聚合法聚合(聚合阶段2),条件是:a)以这样的方式提供组分1使得单独的组分1的无规共聚会得到玻璃化转变温度Tg1>0℃、优选>10℃、尤其优选>20℃的聚合物1,b)以这样的方式提供组分2使得单独的组分2的无规共聚会得到玻璃化转变温度Tg2>80

℃、优选>100℃的聚合物2,c)Tg1和Tg2之间的差量至少为50℃,d)除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并且包含至少一个烯键式不饱和基团和氮元素的粘合单体以0.1重量%至10重量%、优选0.5重量%至5重量%、特别优选1重量%至3重量%的量共聚,基于待聚合单体的总量计,e)根据d)待共聚的粘合单体的总量的20mol%至100mol%在聚合阶段1中聚合,和f)具有较低极限值Tgi的组分i的量基于组分1和2的总量计为60重量%至90重量%、优选70重量%至85重量%,g)除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并选自衣康酸、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)和丙烯腈的单体以0.2重量%至2重量%的量共聚,基于待聚合的单体总量计,优选在聚合阶段1共聚。

CN 104011087 B

1. 水性聚合物分散体用于改善护手霜耐受性的用途,所述水性聚合物分散体可通过如下方法获得:使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分1通过自由基水性乳液聚合法聚合至转化率为至少90%,基于待聚合的单体组分1计(聚合阶段1),随后,在聚合阶段1的产物混合物的存在下,使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分2通过自由基水性乳液聚合法聚合(聚合阶段2),条件是:

a) 组分1为这样的组分:单独的组分1的无规共聚会得到玻璃化转变温度 $Tg1 > 25^{\circ}C$ 的聚合物1,

b) 组分2为这样的组分:单独的组分2的无规共聚会得到玻璃化转变温度 $Tg2 > 80^{\circ}C$ 的聚合物2,

c) $Tg1$ 和 $Tg2$ 之间的差量至少为 $50^{\circ}C$,

d) 除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并且包含至少一个烯键式不饱和基团和氮元素的粘合单体以0.1重量%至10重量%的量共聚,基于待聚合单体的总量计,

e) 使d)中待共聚的粘合单体的总量的40mol%至60mol%在聚合阶段1中共聚,和

f) 具有较低极限值 Tgi 的组分i的量基于组分1和2的总量计为60重量%至90重量%,

g) 除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并选自衣康酸、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和丙烯腈的单体以0.2重量%至25重量%的量共聚,基于待聚合的单体的总量计。

2. 权利要求1的水性聚合物分散体的用途,其中含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分1通过自由基乳液聚合法聚合至转化率为至少98重量%,基于待聚合的单体组分1计(聚合阶段1)。

3. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中组分2为这样的组分:单独的组分2的无规共聚会得到玻璃化转变温度 $Tg2 > 100^{\circ}C$ 的聚合物2。

4. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并且包含至少一个烯键式不饱和基团和氮元素的粘合单体以1重量%至3重量%的量共聚,基于待聚合单体的总量计。

5. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中具有较低极限值 Tgi 的组分i的量为70重量%至85重量%,基于组分1和2的总量计。

6. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中 $Tg1$ 和 $Tg2$ 之间的差量为 $50^{\circ}C$ 至 $80^{\circ}C$ 。

7. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中聚合阶段1涉及具有较低极限值 Tgi 的单体组分。

8. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中单体组分1包含衣康酸、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯或丙烯腈。

9. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中单体组分1和2选自以下单体:丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸正羟乙酯、甲基丙烯酸正羟乙酯、丙烯酸正羟丙酯、甲基丙烯酸正羟丙酯、丙烯酰胺基丙磺酸以及乙烯基磺酸及其碱金属盐、N-(2-丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮(甲基丙烯酸2-脲基酯)、衣康酸或甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

10. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中单体组分1和2选自:丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(2-丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮(甲基丙烯酸2-脲基酯)、衣康酸或甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

11. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中具有较低T_{gi}值的单体组分i包含基于单体组分i计10重量%至50重量%的如下单体:其均聚物具有高于所述较低T_{gi}的T_g值,且具有较高T_{gi}值的单体组分i同时包含基于单体组分i计0重量%至25重量%的如下单体:其均聚物具有低于所述较高T_{gi}的T_g值。

12. 权利要求1或2的水性聚合物分散体的用途,其中水性聚合物分散体在不加入成膜助剂的情况下具有<30°C的MFFT。

水性聚合物分散体用于改善对化学影响耐受性的用途

[0001] 本发明涉及水性聚合物分散体用于具有改善的对化学影响的耐受性、更具体地具有改善的护手霜耐受性的涂料组合物的用途,所述水性聚合物分散体可通过如下方法获得:使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分1通过自由基水性乳液聚合法聚合至转化率为至少90重量%、优选至少95重量%、更优选至少98重量%,基于待聚合的单体组分1计(聚合阶段1),随后,在聚合阶段1的产物混合物的存在下,使含有至少一个烯键式不饱和基团的化合物(单体)的组分2通过自由基水性乳液聚合法聚合(聚合阶段2),条件是:

[0002] a) 组分1为这样的组分:单独的组分1的无规共聚会得到玻璃化转变温度 $T_{g1} > 0$ °C、优选 > 10 °C、尤其优选 > 20 °C的聚合物1,

[0003] b) 组分2为这样的组分:单独的组分2的无规共聚会得到玻璃化转变温度 $T_{g2} > 80$ °C、更特别地 > 100 °C的聚合物2,

[0004] c) T_{g1} 和 T_{g2} 之间的差量至少为 50 °C,

[0005] d) 除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并且包含至少一个烯键式不饱和基团和氮元素的粘合单体(adhesion monomer)以 0.1 重量%至 10 重量%、优选 0.5 重量%至 5 重量%、特别优选 1 重量%至 3 重量%的量共聚,基于待聚合单体的总量计,

[0006] e) 使d)中待共聚的粘合单体的总量的 $20\text{mol}\%$ 至 $100\text{mol}\%$ 在聚合阶段1中共聚,和

[0007] f) 具有较低极限值 T_{gi} 的组分i的量基于组分1和2的总量计为 60 重量%至 90 重量%、优选 70 重量%至 85 重量%,

[0008] g) 除了组分1和2的单体,使至少一种不同于这些单体并选自衣康酸、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)和丙烯腈的单体以 0.2 重量%至 25 重量%的量共聚,优选在聚合阶段1共聚,基于待聚合的单体的总量计。

[0009] 本发明还涉及包含所述水性聚合物分散体、具有改善的化学品耐受性、更特别地具有改善的护手霜耐受性的涂料组合物。

[0010] 水性聚合物分散体为包含聚合物颗粒作为其分散相的流体体系,所述聚合物颗粒稳定分散分布于水性分散介质中。一般来说,所述聚合物颗粒的直径主要在 0.01 至 $5\mu\text{m}$ 范围内、通常主要在 0.01 至 $1\mu\text{m}$ 范围内。

[0011] 与溶剂蒸发时的聚合物溶液一样,当水性分散介质蒸发时水性聚合物分散体具有形成透明聚合物膜的能力,因此,水性聚合物分散体作为粘结剂而获得各种应用,例如,用于漆或皮革涂料。

[0012] 然而,与聚合物溶液不同,在水蒸发之后,水性聚合物分散体是形成连续透明膜或是形成脆性的、不透明的、可成粉状的层,这取决于分散的聚合物的性质和成膜温度。在下文中,刚刚形成透明的、无裂缝的膜的最低温度被称为所述水性聚合物分散体的最低成膜温度(MFFT)。低于MFFT时,无法形成薄膜(参见Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,卷19,第四版,Verlag Chemie,Weinheim(1980),第17页)。

[0013] 显示抗粘连性和可接受的成膜性的二阶段丙烯酸酯分散体是已知的(EP710680)。

[0014] 然而,对于这些分散体而言,未描述改善的化学品耐受性,例如改善的护手霜耐受

性。

[0015] 楼梯扶手、门、涂漆箱子或其他室内陈设可以是任何家庭的装饰元素。然而,在长期使用之后,日常使用中在扶栏或木箱盖上与手接触的那些地方和家具用品上没有被接触的那些部分之间观察到视觉上易感知的差别。经常接触的地方发亮,并且通常是“斑驳的”或脏污的;在一些情况下,清漆受到机械刮擦。通常,原因如下:经常接触的表面上的护手霜、手汗和体脂肪使清漆软化,从而该清漆显示出变脏的倾向。在此,需要比已知体系更耐脂肪和污垢侵袭的解决方案。传统的丙烯酸酯清漆在此处是不合适的,这是因为其脂肪耐受性和手汗耐受性不是最佳的。

[0016] 无可否认地,从技术角度而言,溶剂型醇酸树脂清漆(一般含有重金属干燥剂)通常为替代品,但并不是具有前瞻性的、生态友好的技术。聚氨酯体系的优势主要在于其表面力学。在个别案例中,记录了改善的脂肪耐受性,但是该类原料的高成本限制了其用途。

[0017] 具有必要的服务属性的、经济上可接受的丙烯酸酯体系能填补原料选择中的缺口。

[0018] W098/35994描述了用于漆和涂料应用的乳液聚合物,其具有抗粘连性、耐水性和耐乙醇性。所述聚合物基于单体混合物,所述单体混合物包含具有强极性基团的单体(基于全部单体的质量计至少0.5%的羧化单体和基于全部单体的质量计至少0.8%的磺化单体;参见权利要求1)、具有可水解的、含硅单元的单体,以及非官能单体。基于全部单体的质量计,如果使用的含硅单体小于1.5%,则聚合物还含有至少0.1%的具有至少两个不饱和基团的交联剂。乳液聚合物可以两个阶段制备,其中,第一阶段具有<25°C的玻璃化转变温度,且第二阶段具有>60°C的玻璃化转变温度。所述体系导致良好的初期强度和最终抗粘连性,且不降低耐水性和耐溶剂性,并使涂料具有足够至优异的耐水性和耐乙醇/水混合物的性质。

[0019] US2005/0256257描述了可通过聚合包含非离子单体、羧基官能单体和含磷单体的单体混合物而得到的水性聚合物分散体。此外,还可使用含硅烷单体、羧基官能单体或带有对醛呈反应性的官能团的单体和OH官能单体或胺官能单体。存在的粘结剂用于金属或塑料用的涂料,更特别地用于金属基底的腐蚀防护。

[0020] W02004/003074描述了由含有乙酰乙酰氧基类官能团、玻璃化转变温度为0-100°C的分散聚合物和多官能丙烯酸酯组成的双固化乳液。所述水性组合物还包含一定量的挥发性碱(volatile base)使得乙酰乙酰氧基类官能团转化成相应的烯胺。UV固化之后,所述发明的涂料相对于基于不含乙酰乙酰氧基的分散聚合物的对比涂料而言显示出改善的护手霜耐受性。

[0021] W02005/058993描述了可回收的涂料组合物,所述涂料组合物包含聚氨酯聚合物以及两种不同定义的乙烯基聚合物。

[0022] EP1418192描述了具有高碳酸酯基团含量的非水溶解的、水可分散的聚氨酯树脂。与使用非所述发明的粘结剂相比,基于所述发明的水可稀释的、含OH基的聚氨酯树脂的清漆与聚氨酯分散体结合,具有明显更好的防晒油耐受性。

[0023] DE3630356描述了在金属涂布材料中使用的合成树脂涂布的金属颜料,其中金属颗粒用合成树脂涂布。基于至少三烯键式不饱和单体的合成树脂变体就化妆品耐受性以及指纹耐受性而言显示出优势。

[0024] 所引用的说明书没有一个教导了改善化学品耐受性、尤其是护手霜耐受性的方法。在玻璃化转变温度、壳层比 (shell ratio)、单体等与护手霜耐受性之间也没有建立起任何关联。

[0025] 因此,本发明的目的是提供相对于现有技术的水性聚合物分散体而言显示出改善的化学品耐受性、更特别地具有改善的护手霜耐受性的水性聚合物分散体。

[0026] 因此,令人惊讶地是,相对于已知的现有技术的聚合物分散体,已发现上述定义的水性聚合物分散体在涂料中、更特别地在水性缎面光泽 (satin-gloss) 清漆中使用时,显示出改善的化学品耐受性、更特别地改善的护手霜耐受性。

[0027] 使用本发明的那些水性聚合物分散体是有利的,其中具有较低极限值 T_{gi} 的单体组分 i 的量为60至90、优选70至85,基于组分1和2的总量计。 T_{g1} 和 T_{g2} 之间的差量至少为50°C。以从性能角度来说有利于的方式, T_{g1} 和 T_{g2} 之间的差量为60至120°C或40至80°C。

[0028] 此外,如果较低极限值 T_{gi} 的范围为 $>0^{\circ}\text{C}$ 至 $>20^{\circ}\text{C}$,则是有利的。

[0029] 以相应方式,如果两个极限值 T_{gi} 中较高的一个在 $>80^{\circ}\text{C}$ 、优选 $>100^{\circ}\text{C}$ 区域,则证明是有利的。

[0030] 对于单体组分 i 的给定 T_{gi} ,单体组分 i 可通过Fox方程以简单的方式汇编。根据Fox (T.G.Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956) and Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, 卷19, 第四版, 第18页), 无规共聚物的玻璃化转变温度的良好的近似值通过下式给出:

$$[0031] \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots + x^n/T_g^n,$$

[0032] 其中 x^1, x^2, \dots, x^n 为单体1、2、……、 n 的质量分数,且 $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ 为每种情况下仅由单体1、2、……、 n 中一种单体组成的聚合物的玻璃化转变温度(以凯氏度数 (degrees Kelvin) 计)。

[0033] 在实验上,依照自由基水性乳液聚合的进料过程,通过聚合对应于所述组分 i 的单体混合物,可基本上实现单体组分 i 的无规共聚;换句话说,所述单体混合物在水相中乳化并以其消耗速率向聚合容器中加料且同时加入引发剂:使得已在聚合容器中存在的单体的聚合转化率为 >99 重量%。合适的引发剂优选为过氧二硫酸钠,且聚合温度通常为 60°C 至 90°C 。取决于单体,聚合压力可达到 $>1\text{atm}$ 。可使用的分散剂为本说明书中推荐的用于制备本发明的水性聚合物分散体的物质。分子量可以如下常规方式调节:通过伴随使用调节分子量的物质(链转移剂,例如,硫醇)和/或通过所使用的引发剂的量。在不存在调节分子量的物质且使用基于单体量计0.1重量%至2重量%的聚合引发剂的情况下,可得到玻璃化转变温度对应极限 T_g 的水性聚合物分散体。

[0034] 在本发明的水性聚合物分散体中,优选聚合阶段1涉及具有较低极限值 T_{gi} 的单体组分;换句话说,根据本发明,优选的阶段顺序是软/硬。

[0035] 旨在合成单体组分1和2的单体特别包括:单烯键式不饱和可自由基聚合单体,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯;乙烯醇和含有1至18个碳原子的单羧酸的酯,如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯;含有优选3至6个碳原子的 α, β -单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸(如,更特别地,丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸和衣康酸)和通常含有1至12个、优选1至8个、更特别地1至4个碳原子的链烷醇的酯,如,更特别地,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙

烯酸叔丁酯、丙烯酸降冰片基酯、丙烯酸异冰片基酯和丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸降冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯, 顺丁烯二酸二甲酯或顺丁烯二酸正丁酯; α , β -单烯键式不饱和羧酸的腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈; 以及C4-8共轭二烯, 如1,3-丁二烯和异戊二烯。市售可得的单体 **VEOVA®** 9-11 (VEOVA X为Shell的商品名且代表乙烯基酯(羧酸的乙烯酯, 也称为**Versatic®** X酸)) 也很重要。

[0036] 单体组分1和2的主要部分通常选自上述单体, 所述单体组分1和2的主要部分在其内部结合的部分基于各单体组分计超过50重量%。通常, 在两种单体组分中仅以改性的量存在如下单体: 当其自身聚合时通常产生水溶性增加的均聚物。所述量通常小于50重量%、一般小于20重量%、优选0.1重量%至10重量%、还经常为0.1重量%至5重量%, 基于各单体组分的总量计。这些单体的实例是含有3至6个碳原子的 α , β -单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸及其酰胺, 如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺以及乙烯基磺酸、丙烯酰胺基丙磺酸, 和上述酸的水溶性盐。

[0037] 优选地, 单体组分1和单体组分2均含有基于各单体组分i计0.1重量%至5重量%的上述改性单体, 所述改性单体的均聚物水溶性增加。

[0038] 极特别优选地, 单体组分1包含衣康酸和/或甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)和/或丙烯腈。

[0039] 除了已提及的单体, 所述单体组分1和2可包括小量的、基于各单体组分i计通常为0.01重量%至5重量%的如下单体: 其在各自的分散聚合物颗粒内引起聚合物链的交联。在这方面, 特别合适的为含有两个或更多个非共轭烯键式不饱和基团的单体, 如二元醇与 α , β -单烯键式不饱和单羧酸的二酯, 其中反过来优选使用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。可提及的实例包括二丙烯酸亚烷基二醇酯和二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯, 如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯和二丙烯酸丙二醇酯。还合适的有二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、顺丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酸环戊二烯基酯或氰脲酸三烯丙酯。当然, 单体组分1和单体组分2可同时包含这些预交联的单体。然而, 有时, 当两种单体组分中仅一种含有这些预交联剂时, 也是有利的。通常, 其仅为第一或第二聚合阶段的一部分。特别有利的是, 其仅在硬聚合阶段中使用。然而, 其也可仅在软聚合阶段的位置处使用。

[0040] 通常, 如果两种单体组分1和2中的至少一种或者两种包含少量的(基于各单体组分i计, 通常为0.5重量%至5重量%)、直至成膜过程中才引起交联的单体, 则是有利的。

[0041] 实例包括含有羰基的单体, 如丙烯醛、甲基丙烯醛、二丙酮丙烯酰胺和二丙酮甲基丙烯酰胺以及乙酰乙酸乙烯酯。上述单体产生后交联, 例如, 当所述水性聚合物分散体同时包含相应量的所加入的多胺化合物时。这些化合物中合适的特别为含有2至10个碳原子的脂族二羧酸的二酰肼。这些脂族二羧酸的二酰肼的实例是草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、丁二酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼或癸二酸二酰肼。

[0042] 引起后交联的另一单体为例如甲基丙烯酸2-乙酰乙酰氧基乙酯(单独的或与多胺或聚醛如乙二醛结合)。

[0043] 还适于后交联的为那些具有可水解的Si-有机键的聚合物结构单元(building blocks)。实例包括可共聚的单体甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅

烷。相应种类的其他合适的聚合物结构单元见于DE-A4341260中。在所述分散聚合物颗粒具有羧基的情况下,还可通过加入含有多价阳离子的金属盐(例如Mg、Ca、Zn或Zr盐)引起后交联。

[0044] 也适用于后交联目的是含有环氧、羟基和/或N-羟烷基的单体,如丙烯酸环氧丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺和N-甲基丙烯酰胺,以及二元醇与含有3至6个碳原子的 α,β -单烯键式不饱和羧酸的单酯,如丙烯酸正羟乙酯、丙烯酸正羟丙酯或丙烯酸正羟丁酯,和甲基丙烯酸正羟乙酯、甲基丙烯酸正羟丙酯或甲基丙烯酸正羟丁酯。

[0045] 虽然本发明的水性聚合物分散体包含引起预交联和/或后交联的体系,但符合单体组分1和2的限定的玻璃化转变温度 T_{g1} 和 T_{g2} 为可通过排除这些仅以少量存在的交联组分而测定的玻璃化转变温度。一般来说,预交联和/或后交联对于初始(刚好成膜之后)粘连温度和最终(若干天之后)粘连温度而言是有利的。

[0046] 在上述方法中,单体组分1和2优选地选自下列单体:

[0047] 丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸正羟乙酯、甲基丙烯酸正羟乙酯、丙烯酸正羟丙酯、甲基丙烯酸正羟丙酯、丙烯酰胺基丙磺酸以及乙烯基磺酸及其碱金属盐、N-(2-丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮(甲基丙烯酸2-脲基酯,UMA)、衣康酸和甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)。

[0048] 在上述方法中,单体组分1和2特别优选地选自下列单体:

[0049] 丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(2-丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑烷-2-酮(甲基丙烯酸2-脲基酯,UMA)、衣康酸和甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)。

[0050] 总的来说,如果,一方面,具有较低 T_{gi} 值的单体组分i包含基于单体组分i计10重量%至50重量%的如下单体:其均聚物具有大于所述较低 T_{gi} 的 T_g 值,而另一方面,具有较高 T_{gi} 值的单体组分i同时包含基于单体组分i计0重量%至25重量%的如下单体:其均聚物具有低于所述较高 T_{gi} 的 T_g 值,则证明是有利的。总的来说,本发明的水性聚合物分散体是有利的,其在不加入成膜助剂的情况下 $MFFT < 30^\circ\text{C}$ 、优选 $< 10^\circ\text{C}$ 。

[0051] 作为含氮粘合单体的单体特别包括含有至少一个氨基、脲基或N-杂环基团的可自由基聚合的单体。

[0052] 大量的这些合适的粘合单体见于EP-B421185、EP-B379892的第3页、EP-A609756的第2页、DE-A4334178、DE-A3902067的第3/4页和这些说明书所引用的参考中。

[0053] 实例包括丙烯酸氨基乙酯和甲基丙烯酸氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙-1-基丙烯酸酯和3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙-1-基甲基丙烯酸酯、2-N-吗啉基乙基丙烯酸酯和2-N-吗啉基乙基甲基丙烯酸酯、2-N-哌啶基乙基丙烯酸酯和2-N-哌啶基乙基甲基丙烯酸酯、N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺和N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺、N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺和N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N-二乙基氨基乙基丙烯酰胺和N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N-(4-吗啉基甲基)丙烯酰胺和N-(4-吗啉基甲基)甲基丙烯酰胺、乙烯基咪

唑以及亚乙基脲的单烯键式不饱和衍生物,如N-(2-丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲、N-(b-丙烯酰胺基乙基)亚乙基脲、N-2-(烯丙基氨基甲酸酯基)氨基乙基咪唑烷酮(购于Air Products and Chemicals的WAM IV)、N-(3-烯丙氧基-2-羟丙基)氨基乙基亚乙基脲(购于Alcolac的Sipomer®WAM)、N-乙烯基亚乙基脲、N-乙烯基氧基乙基亚乙基脲、N-甲基丙烯酰氧基乙基亚乙基脲、N-(丙烯酰胺基亚甲基)亚乙基脲、N-(甲基丙烯酰胺基亚甲基)亚乙基脲,以及特别优选的N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲、[1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑啉-2-酮、甲基丙烯酸脲基乙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲-乙基酯(购于Röhm GmbH的Plex® 6844-0)和N-(甲基丙烯酰胺基乙基)亚乙基脲、N-(b-甲基丙烯酰胺基乙基)亚乙基脲(购于Rhône-Poulenc的Sipomer WAM II)。其他特别合适的脲基单体由R.W.Kreis、A.M.Sherman在综述文章Developments in“Ureido Functional Monomer for Promoting Wet Adhesion in Latex Paints,Water-Borne and Higher Solids Coating Symposium from 03.to 05.02.1988,New Orleans,Louisiana”中给出。

[0054] 30mol%至100mol%、或40mol%至100mol%、或50mol%至100mol%的包含氮元素的并明确地旨在用于共聚的粘合单体优选在聚合阶段1共聚。就全部所需性能之间的最佳平衡而言,当待共聚的粘合单体的40mol%至60mol%在聚合阶段1中共聚时,得到本发明的特别有利的水性聚合物分散体。

[0055] 本发明的水性聚合物分散体优选制备成具有固体含量>40重量%、有利地>50重量%,基于全部水性聚合物分散体计。以有利于应用的角度出发的方式,固体含量通常为40重量%至70重量%。

[0056] 就所需性能而言,如果所述分散聚合物颗粒的重均直径(weight-average diameter)在40nm至300nm范围,则是有利的。特别有利的重均聚合物颗粒直径为50nm至200nm和50nm至150nm。在本发明的水性聚合物分散体的动态粘度对决定不起重要作用的情况下,优选所述聚合物颗粒直径的分布较窄。所述聚合物颗粒直径分布的多分散性应小于5、优选小于2。多分散性作为聚合物颗粒的重均直径与数均直径之比而给出。

[0057] 本发明的水性聚合物分散体依照上述的、本发明的主题中的“以方法限定产物(product by process)”的定义来制备,换句话说,在分散剂和自由基聚合引发剂的存在下,通过自由基水性乳液聚合的方法制备。

[0058] 根据待制备的水性聚合物分散体的所需固体含量选择水相与在两个阶段使用的单体的总量之比。

[0059] 单体组分1可作为与其相对应的单体混合物以水性单体乳液的形式、以其全部作为初始投料引入到聚合容器中,或可在聚合阶段1的过程中以无水形式或在水性介质中的乳化形式部分地或全部地计量加入到该容器中。单体组分1理当还可仅通过对整个聚合阶段1的整体考虑而实现。在这种情况下,将组成随时间变化的单体混合物加入到聚合容器中,该单体混合物的组成仅在整体考虑时与单体组分1对应。后一种方式是次优选的。在聚合阶段1结束之后,相应地,可在聚合阶段2的过程中将单体组分2以无水形式或作为水性介质中的乳液一次性全部地或部分地或全部地计量加入到聚合容器中。根据本发明,待共聚的粘合单体优选在已混合其他单体或其乳液之后加入到聚合容器中。因此,在两个聚合阶段中,优选向聚合容器供应在各聚合阶段的组成随时间恒定的单体混合物。该供应有利地

以如下方式进行：在聚合反应开始之后的任一时间点，已向聚合容器供应的单体的聚合转化率为>90重量%、优选>95重量%且更优选>98重量%。

[0060] 在两个阶段中，聚合通过常规自由基引发剂引发。旨在作为所述引发剂的为能够引发自由基水性乳液聚合的全部那些引发剂。其可以是过氧化物，例如，碱金属过氧二硫酸盐或过氧二硫酸铵，或偶氮化合物，偶氮二异丁腈或4,4'-偶氮双氰基戊酸。使用由至少一种有机还原剂和至少一种过氧化物和/或氢过氧化物组成的组合体系也是有利的，实例有叔丁基过氧化氢和羟基甲烷亚磺酸的钠金属盐，或过氧化氢和抗坏血酸，且非常优选还包含小量的金属化合物的组合体系，所述金属化合物可在聚合介质中溶解并且其金属组分能以多种价态存在，所述组合体系的实例有抗坏血酸/硫酸铁(II)/过氧化氢，其中通常用羟基甲烷亚磺酸钠金属盐、亚硫酸钠或亚硫酸氢钠代替抗坏血酸，且通常使用碱金属过氧二硫酸盐和/或过氧二硫酸铵代替过氧化氢。通常还使用钒盐或水溶性Fe/V盐的组合代替水溶性铁(II)盐。基于待聚合的单体的总量计，所使用的自由基引发剂体系的量优选为0.1重量%至2重量%。以本领域技术人员本身已知的方式，根据其性质，聚合引发剂可一次性全部引入到聚合容器中或可以其消耗速率连续加入到聚合容器中，换句话说，根据聚合的进程。

[0061] 聚合压力和聚合温度的重要性相对较小。总的来说，两个聚合阶段在室温和100°C之间、优选地50°C至95°C、更优选地60°C至90°C的温度下进行。可采用减压或高压，所以聚合温度也可超过100°C且可达到最高达130°C以上。挥发性单体如乙烯或丁二烯优选在加压下聚合。为了调节聚合介质的pH，优选在本发明的自由基水性乳液聚合过程中加入pH缓冲液如NaHCO₃、Na₂CO₃、乙酸钠或Na₂P₂O₅。有利地，将所述pH缓冲液掺入待供应的水性单体乳液中。优选缓冲至pH为3至6。该措施使本发明的水性聚合物分散体摆脱凝结物和凝胶小颗粒(微凝结物)的水平增加。作为使用缓冲液的另一种代替方案，待供应的水性单体乳液也可以通过强碱(例如NaOH)而部分中和至pH为3至6的形式供应。通过加入碱，本发明的水性聚合物分散体的最终的、即用的pH通常增至大于7、优选最高达9的水平，所述碱是例如氨、碱金属氢氧化物(NaOH、KOH)、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物(Ca(OH)₂)、ZnO、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐或胺(如2-氨基-2-甲基-1-丙醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、吗啉、N,N-二甲基乙醇胺或2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇)。

[0062] 为了改善可重复性和设定所定义的颗粒直径，聚合物颗粒形成阶段和聚合物颗粒生长阶段以本领域技术人员本身已知的方法有利地彼此分离，所述方法通过向聚合容器中引入定量的预成型的水性聚合物分散体(种子胶乳)或在所述容器中原位预成型这种种子胶乳实现。在这种情况下，在自由基水性乳液聚合的进一步的过程中加入的分散剂的量通常使得不再超过临界胶束浓度，因此避免形成新的聚合物颗粒。当目的是为了宽粒径分布以制备本发明的高浓度水性聚合物分散体时，通常在自由基水性乳液聚合的过程中以本身已知的方式向聚合容器中额外加入种子胶乳。在本发明的自由基水性乳液聚合的情况下，当然还可使用调节分子量的试剂，例如硫醇。这通常促进成膜(较低MFFT)并因此提升光泽度。然而，聚合反应通常在其不存在的情况下进行。至于通常的自由基聚合方法，本发明的方法可以本领域技术人员已知的方式使用，所述方法既可在惰性气氛(例如N₂、Ar)下进行又可在含氧的气氛(例如空气)下进行。

[0063] 尤其确保本发明的水性聚合物分散体稳定性的所需分散剂不仅包括乳化剂而且

包括通常用于实施自由基水性乳液聚合的保护性胶体。

[0064] 合适的保护性胶体有例如聚乙烯醇、纤维素衍生物或含有乙烯基吡咯烷酮的共聚物。其他合适的保护性胶体的综合描述见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第411至420页。当然还可使用乳化剂和/或保护性胶体的混合物。作为分散剂, 优选仅使用乳化剂, 与保护性胶体相比, 乳化剂的相对分子量通常小于2000、优选小于1000。乳化剂本质上可以是阴离子的、阳离子的或非离子的。当使用表面活性物质的混合物时, 各个组分当然必须彼此相容, 存在疑问的地方可通过一些初步实验检查。总的来说, 阴离子乳化剂彼此相容并与非离子乳化剂相容。阳离子乳化剂也是一样, 但阴离子乳化剂和阳离子乳化剂通常彼此不相容。常见的乳化剂有, 例如, 乙氧基化的单烷基酚、乙氧基化的二烷基酚和乙氧基化的三烷基酚 (EO度: 3至100, 烷基: C4至C12)、乙氧基化的脂肪醇 (EO度: 3至100, 优选6至50, 烷基: C6至C20), 以及烷基硫酸的碱金属盐和铵盐 (烷基: C8至C18)、乙氧基化的链烷醇的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐 (EO度: 1至70、更特别地2至10, 烷基: C10至C18) 和乙氧基化的烷基酚的碱金属盐和铵盐 (EO度: 3至100、优选6至50, 烷基: C4至C18)、烷基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基: C10至C18) 和烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基: C9至C18)。其他合适的乳化剂如磺基琥珀酸酯见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 卷XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第192至208页。

[0065] 同样适用作阴离子乳化剂的是在一个或两个芳环上带有C₄-C₂₄烷基的双(苯基磺酸)醚类及其碱金属盐或铵盐。这些化合物例如从US-A-4, 269, 749中已知, 并且例如作为 **Dowfax®** 2A1 (Dow Chemical Company) 市售可得。

[0066] 通常, 所使用的分散剂的量为0.5重量%至6重量%、优选1重量%至5重量%、更优选2重量%至4重量%, 基于自由基聚合的单体计。

[0067] 改善的化学品耐受性应理解为例如改善的对护手霜、内源脂肪 (endogenous fats)、家用清洁产品、醇和其他家用化学品的耐受性, 但更特别地针对护手霜。

[0068] 本发明的水性聚合物分散体的一个典型的应用领域是水性的、更特别地不含有机溶剂的涂布和覆盖组合物领域, 其中由所述水性聚合物分散体形成的膜粘附性地连接至基底。

[0069] 具体而言, 用于建筑物内部和外部应用的漆归类为此领域。

[0070] 还应阐述的是工业涂料, 特别是在所述材料的应用过程中无法实现或难于实现高温的工业涂料。这些涂料的实例有罩面漆、粘合底漆和绝缘体系。本发明的水性聚合物分散体还适用于强化片状纤维结构。但对于水性聚合物分散体强化片状纤维结构的应用, 纯聚合分散体的膜是合适的, 对于漆和涂料领域, 其通常是着色的和/或混合有填料。在此, 可使用常见的配方, 其全部具有低MFFT、光泽提高和断裂伸长率增加的优点。特别地, 此处应阐述的有染色剂、着色清漆、缎面光泽漆、光泽漆和高光漆, 以及用于涂布皮革的组合物。特别合适的基底包括木材、皮革、金属、塑料和矿物材料。本发明的聚合物也适于用作矿物粘结剂中的添加剂, 更特别地基于水泥的那些矿物粘结剂。

[0071] 特别地, 针对室内应用, 本发明的水性聚合物分散体必需在很大程度上不含残余单体和有机溶剂。这可通过例如蒸馏移除 (更特别地通过蒸汽蒸馏) 或通过用惰性气体汽提

而以传统的方式实现。当然还可使用在例如DE-A4435423、DE-A4419518和DE-A4435422中阐述的或引为现有技术的这类自由基后聚合方法(更特别地暴露于氧化还原引发剂体系)。

[0072] 分散于本发明的水性聚合物分散体中的聚合物可通过例如精心的喷雾干燥或通过常规凝结且随后萃取洗涤而分离出。当其在水性介质中本身不能直接再分散时,其通常溶解在有机溶剂中。通过蒸馏移除有机溶剂可以将这些溶液转化为水性介质,并通过加入分散剂可以将水性介质转化成聚合物在水性介质中的稳定的、分散分布状态。

[0073] 可通过本发明的方法获得的水性聚合物分散体含有重均粒径 D_w 范围在 ≥ 10 且 ≤ 500 nm、优选 ≥ 20 且 ≤ 200 nm、更特别优选 ≥ 20 nm至 ≤ 150 nm的聚合物颗粒。重均粒径的测定为本领域技术人员已知并例如通过动态光散射法完成。本说明书中的颗粒尺寸是通过动态光散射法(根据ISO13321,在22℃下,在633nm波长处,用购于Malvern的High Performance Particle Sizer测定)测定的分散体中的聚合物颗粒的重均直径。

[0074] 可通过本发明的方法获得的、具有重均粒径 $D_w \leq 150$ nm的水性聚合物分散体显示令人惊讶的良好的抗粘连性,因此尤其适于用作基底涂布的粘结剂。

[0075] 在本文中,其通常显示如下优点:例如,使得为了设定一限定粘度所需的增稠剂减少,以及当使用有色颜料时有良好的且深入的着色。

[0076] 所述水性聚合物分散体通常具有20重量%至70重量%、优选35重量%至60重量%的固体含量。

[0077] 所得的水性聚合物分散体可原样使用或与其他聚合物(通常为成膜聚合物)混合作为水性涂料(如漆或清漆混合物)中的粘结剂组合物使用。

[0078] 可通过本发明的方法获得的本发明的水性聚合物分散体当然还可在粘合剂、密封剂、聚合底灰(polymeric render)、纸张涂布浆料(paper-coating slips)、纤维非织造布和用于有机基底的涂料的制备过程中用作组分,以及用于矿物粘结剂改性。

[0079] 本发明还提供了水性组合物形式的涂料,包含:

[0080] -至少一种如上定义的本发明的聚合物分散体,

[0081] -任选地至少一种有(无)机填料和/或至少一种有(无)机颜料,

[0082] -任选地至少一种常用的助剂,和

[0083] -水。

[0084] 本发明的粘结剂组合物优选在水性漆中使用。这些漆采取例如无颜料体系(透明清漆)或有颜料体系的形式。颜料的体积可由颜料体积浓度(PVC)描述。PVC描述了颜料(V_P)和填料(V_F)的体积与由干燥涂膜中的粘结剂(V_B)、颜料和填料的体积组成的总体积之比(以百分比计): $PVC = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ 。根据PVC,涂料可例如分类如下:

	高度填充的内用漆, 耐洗涤, 白色/无光泽	PVC = 约 85
	内用漆, 耐擦洗, 白色/无光泽	PVC = 约 80
	砌筑漆, 白色	PVC = 约 45-55
[0085]	半光漆, 丝光-无光泽	PVC = 约 35
	半光漆, 丝光-亮光	PVC = 约 25
	高光漆	PVC = 约 15-25
	透明清漆	PVC = < 5

[0086] 这些分散体优选在PVC<50、更优选PVC<40的制剂中使用。

[0087] 在透明清漆体系中的合适填料是例如消光剂,其根据所需对光泽有显著负面的影响。消光剂通常是透明的且既可以是有机又可以是无机的。基于二氧化硅的无机填料是最合适的并且是广泛市售可得的。实例有购于W.R.Grace&Company的 **Syloid®** 产品,和购于Evonik GmbH的 **Acematt®** 产品。有机消光剂可例如从BYK-Chemie GmbH以商品名 **Ceraflour®**和 **Ceramatt®**获得,和从Deuteron GmbH以商品名Deuteron **MK®**获得。用于乳胶漆的其他合适的填料是硅酸铝(如长石)、硅酸盐(如高岭土、滑石、云母、菱镁矿)、碱土金属碳酸盐(例如方解石或白垩形式的碳酸钙、碳酸镁、白云石)、碱土金属硫酸盐(如硫酸钙)、二氧化硅等。在漆中,当然优选细分散的填料。填料可以单独的组分使用。然而,在实践中,已发现填料混合物是特别合适的,所述填料混合物的实例是碳酸钙/高岭土和碳酸钙/滑石。亮光漆通常仅含有少量的极细粒填料或根本不含填料。

[0088] 为了提高遮盖力和/或为了节省白色颜料的使用,还可以使用细分散的填料。为了调节遮盖力、色调和色彩深度,优选使用有色颜料和填料的共混物。

[0089] 合适的颜料的实例是无机白色颜料,如二氧化钛(优选金红石形式)、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碱式碳酸铅、三氧化铋、锌钡白(硫化锌+硫酸钡),或有色颜料,实例有氧化铁、炭黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝或巴黎绿(Schweinfurt green)。除了无机颜料,本发明的乳胶漆还可包含有机有色颜料,实例有乌贼墨、藤黄、颜料棕(Cassel brown)、甲苯胺红、对位红、汉萨黄(Hansa yellow)、靛蓝、偶氮染料、蒽醌染料和蒽类染料,以及二噁嗪、喹吖啶酮、酞菁、异吲哚啉,以及金属络合物颜料。同样合适的是混有气泡的合成白色颜料,以增加光散射,如 **Ropaque®**分散体和 **AQACell®**分散体。此外,购于BASF SE的 **Luconyl®**产品是合适的,例如 **Lyconyl®**黄、**Lyconyl®**棕和 **Lyconyl®**红,特别是透明的品种。

[0090] 本发明的涂料(水性漆)可任选地包含其他成膜聚合物、颜料和其他助剂,以及聚合物分散体。

[0091] 常规的助剂包括润湿剂或分散剂,如多磷酸钠、多磷酸钾或多磷酸铵、丙烯酸共聚物的碱金属盐和铵盐或顺丁烯二酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐、多磷酸盐(如1-羟基乙烷-1,1-二磷酸钠),以及萘磺酸的盐、特别是其钠盐。

[0092] 更重要的是成膜助剂、增稠剂和消泡剂。合适的成膜助剂是,例如,购于Eastman

Chemicals的**Texanol®**, 和例如从BASF SE市售可得的商品名为**Solvenon®**和**Lusolvan®**的乙二醇醚和酯, 以及从Dow市售可得的商品名为**Dowanol®**的乙二醇醚和酯。其含量基于总制剂计优选<10重量%、更优选<5重量%。还可完全不加溶剂配制。

[0093] 其他合适的助剂有流动控制剂、消泡剂、灭微生物剂和增稠剂。合适的增稠剂是例如缔结型增稠剂(associative thickener), 如聚氨酯增稠剂。增稠剂的量优选小于2.5重量%、更优选小于1.5重量%, 基于漆固体含量计。木材漆的其他配方信息详细记录在作者M. Schwartz和R. Baumstark的'water-based acrylates for decorative coatings', ISBN3-87870-726-6中。

[0094] 本发明的漆以已知的方式制备, 通过在常用于此目的的混合设备中共混各组分。已发现如下方式是合适的: 由颜料、水和任选地助剂制备水性浆料或分散体, 随后将聚合粘结剂(即, 一般来说, 聚合物的水性分散体)与颜料浆料或颜料分散体混合。

[0095] 本发明的漆可以常规方式施用于基底, 例如通过刷涂、喷涂、浸涂、辊涂或刮涂。

[0096] 值得注意的是, 本发明的漆便于操作并具有良好的加工性能。其污染物含量低。其具有良好的性能, 例如高耐水性、有效的湿粘附性和良好的抗粘连性、良好的重涂性以及施用良好的流动性。所使用的设备易用水清洗。

[0097] 通过下列非限制性实施例说明本发明。

实施例

[0098] a) 水性聚合物分散体的制备

[0099] 固体含量(SC)通常通过如下方法测得: 在140°C的干燥箱中, 将限定量的水性聚合物分散体(约1g)在内径约5cm的铝坩埚中干燥至恒重。进行两次独立的测量。在实施例中记录的值代表两个结果的平均值。最低成膜温度(MFFT)根据Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第四版, 卷19, Verlag Chemie, Weinheim(1980), 第17页测得。所用设备为成膜工作台(施加温度梯度的金属板)。成膜发生在厚度为1mm的湿膜上。所报导的最低成膜温度为膜开始开裂的温度。

[0100] 玻璃化转变温度可通过动态扫描量热法(DSC, 根据ASTM D3418-08; 所记录的温度为所谓的中点温度)测得。

[0101] 比较实施例1

[0102] 在20至25°C(室温)、氮气气氛下, 向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:

[0103] 200.8g的去离子水和

[0104] 35.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,

[0105] 并将该初始投料搅拌加热至87°C。当达到该温度时, 加入29.8g的进料1, 保持所述温度, 随后加入2.0g的进料3, 并聚合5分钟。此后, 在120分钟内连续计量加入进料1的剩余部分, 且与之平行地, 在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分, 以上两次操作同时开始, 并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后, 开始进料2并在45分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。

[0106] 进料1(以下组分的均匀混合物):

- [0107] 329.1g的去离子水
- [0108] 23.3g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0109] 5.7g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液
- [0110] 5.1g的丙烯酸
- [0111] 27.0g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}
- [0112] 199.2g的甲基丙烯酸甲酯和
- [0113] 285.5g的丙烯酸2-乙基己酯
- [0114] 进料2(下列组分的均匀混合物):
- [0115] 174.4g的去离子水
- [0116] 8.9g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0117] 5.1g的丙烯酸
- [0118] 27.0g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯的在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}和
- [0119] 148.2g的甲基丙烯酸甲酯
- [0120] 进料3(下列组分的均匀溶液):
- [0121] 13.0g的去离子水和
- [0122] 1.0g的过氧二硫酸钠
- [0123] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87℃下再反应30分钟。在此之后,同时开始但是通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入22.4g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和抗坏血酸(1.0g)与去离子水(26.5g)的溶液。
- [0124] 随后,将所得的水性聚合物分散体冷却至室温,用5.9g的浓度25重量%的氨水溶液中中和,并通过125μm过滤器过滤。
- [0125] 1544g的所得水性聚合物分散体具有45.2重量%的固体含量。MFFT为13℃。用去离子水稀释后,通过动态光散射测得水性聚合物分散体具有95nm的粒径。用DSC测得第一阶段的玻璃化转变温度为5℃,第二阶段的玻璃化转变温度为105℃。
- [0126] ^{a)} 购于**Röhm GmbH**的**Plex[®]6844-0**
- [0127] 实施例1:
- [0128] 在20至25℃(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:
- [0129] 201.4g的去离子水和
- [0130] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,
- [0131] 并将该起始投料搅拌加热至87℃。当达到该温度时,加入32.4g的进料1,随后保持所述温度,加入2.0g的进料3,并聚合5分钟。此后,在130分钟内连续计量加入进料1的剩余部分,且与此平行地,在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在35分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。
- [0132] 进料1(下列组分的均匀混合物):
- [0133] 363.2g的去离子水
- [0134] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0135] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液

- [0136] 5.6g的丙烯酸
- [0137] 29.2g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}
- [0138] 301.9g的甲基丙烯酸甲酯和
- [0139] 221.9g的丙烯酸2-乙基己酯
- [0140] 进料2(下列组分的均匀混合物):
- [0141] 117.9g的去离子水
- [0142] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0143] 4.0g的丙烯酸
- [0144] 21.1g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}和
- [0145] 115.3g的甲基丙烯酸甲酯
- [0146] 进料3(下列组分的均匀溶液):
- [0147] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液
- [0148] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87°C下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入23.0g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。
- [0149] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温,用2.8g的浓度25重量%的氨水溶液中和,并通过125 μ m的过滤器过滤。
- [0150] 所得水性聚合物分散体具有44.7重量%的固体含量。发现通过动态光散射测得的粒径为60nm。根据动态扫描量热法,玻璃化转变温度为27°C和107°C。
- [0151] 实施例2:
- [0152] 在20至25°C(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:
- [0153] 201.4g的去离子水和
- [0154] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0155] 并将该初始投料搅拌加热至87°C。当达到该温度时,加入32.4g的进料1,随后保持所述温度,加入2.0g的进料3,并聚合5分钟。此后,在130分钟内连续计量计入进料1的剩余部分,且与之平行地,在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在35分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。
- [0156] 进料1(下列组分的均匀混合物):
- [0157] 288.3g的去离子水
- [0158] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0159] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液
- [0160] 79.2g的浓度7重量%的衣康酸水溶液
- [0161] 29.2g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}
- [0162] 301.9g的甲基丙烯酸甲酯和
- [0163] 221.9g的丙烯酸2-乙基己酯
- [0164] 进料2(下列组分的均匀混合物):

- [0165] 117.9g的去离子水
- [0166] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0167] 4.0g的丙烯酸
- [0168] 21.1g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}和
- [0169] 115.3g的甲基丙烯酸甲酯
- [0170] 进料3(下列组分的均匀混合物):
- [0171] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液
- [0172] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87℃下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入23.0g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10重量%的抗坏血酸水溶液。
- [0173] 随后将所得的水性聚合物分散体冷却至室温,用5.6g的浓度25重量%的氨水溶液中和,并通过125 μ m过滤器过滤。
- [0174] 所得水性聚合物分散体具有44.7重量%的固体含量。通过动态光散射测得的粒径为87nm。根据动态扫描量热法,玻璃化转变温度为25℃和105℃。
- [0175] 实施例3:
- [0176] 在20至25℃(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:
- [0177] 203.6g的去离子水和
- [0178] 35.5g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,
- [0179] 并将该初始投料搅拌加热至80℃。当达到该温度时,加入23.5g的进料1,随后保持所述温度,加入8.8g的进料3,并聚合5分钟。此后,在150分钟内连续计量加入进料1的剩余部分,并与之平行地,在195分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在45分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。
- [0180] 进料1(下列组分的均匀混合物):
- [0181] 278.8g的去离子水
- [0182] 23.7g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0183] 5.8g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液
- [0184] 5.2g的丙烯酸
- [0185] 27.4g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}
- [0186] 60.0g的甲基丙烯酸甲酯和
- [0187] 289.4g丙烯酸2-乙基己酯
- [0188] 20分钟之后,在进料1中投入141.9g的丙烯腈
- [0189] 进料2(下列组分的均匀混合物):
- [0190] 99.0g的去离子水
- [0191] 9.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0192] 5.2g的丙烯酸
- [0193] 27.4g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}和

- [0194] 150.2g的甲基丙烯酸甲酯
- [0195] 进料3(下列组分的均匀混合物):
- [0196] 60.8g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液
- [0197] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在80℃下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入56.8g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和51.1g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。
- [0198] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温,用6.8g的浓度25重量%的氨水溶液中和,并通过125 μ m过滤器过滤。
- [0199] 所得水性聚合物分散体具有44.3重量%的固体含量。通过动态光散射测得的粒径为129nm。通过DSC测得第一阶段的玻璃化转变温度为27℃,第二阶段的玻璃化转变温度为107℃。
- [0200] 比较实施例2:
- [0201] 在20至25℃(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:
- [0202] 201.4g的去离子水和
- [0203] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,
- [0204] 并将该初始投料搅拌加热至87℃。当达到该温度时,加入32.5g的进料1,随后保持所述温度,加入2.0g的进料3,并聚合5分钟。此后,在130分钟内连续计量加入进料1的剩余部分,且与此平行地,在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定的速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在35分钟内以恒定速率连续计量加入进料2。
- [0205] 进料1(下列组分的均匀混合物):
- [0206] 290.5g的去离子水
- [0207] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0208] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液
- [0209] 79.2g的浓度7重量%的衣康酸溶液
- [0210] 29.2g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸酯中的溶液^{a)}和
- [0211] 301.9g的甲基丙烯酸甲酯和
- [0212] 221.9g的丙烯酸2-乙基己酯
- [0213] 1.4g的叔十二硫醇
- [0214] 进料2(下列组分的均匀混合物):
- [0215] 117.9g的去离子水
- [0216] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液
- [0217] 4.0g的丙烯酸
- [0218] 21.1g的浓度25重量%的甲基丙烯酸脲基酯在甲基丙烯酸甲酯中的溶液^{a)}和
- [0219] 115.3g的甲基丙烯酸甲酯
- [0220] 进料3(下列组分的均匀溶液):
- [0221] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液

[0222] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87℃下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入22.5g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。

[0223] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温,用5.6g的浓度25重量%的氨水溶液中和,并通过125 μ m过滤器过滤。

[0224] 所得水性聚合物分散体具有44.4重量%的固体含量。通过动态光散射测得的粒径为86nm。通过DSC测得的第一阶段的玻璃化转变温度为21℃,第二阶段的玻璃化转变温度为105℃。

[0225] 实施例4:

[0226] 在20至25℃(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:

[0227] 201.4g的去离子水和

[0228] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,

[0229] 并将该初始投料搅拌加热至87℃。当达到该温度时,加入32.4g的进料1,随后保持所述温度,加入2.0g的进料3,并聚合5分钟。此后,在130分钟内连续计量加入进料1的剩余部分,且与之平行地,在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在35分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。

[0230] 进料1(以下组分的均匀混合物):

[0231] 288.3g的去离子水

[0232] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0233] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液

[0234] 79.2g的浓度7重量%的衣康酸溶液

[0235] 320.2g的甲基丙烯酸甲酯和

[0236] 211.7g的丙烯酸2-乙基己酯

[0237] 21.1g的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯

[0238] 进料2(以下组分的均匀混合物):

[0239] 117.9g的去离子水

[0240] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0241] 4.0g的丙烯酸

[0242] 136.4g的甲基丙烯酸甲酯

[0243] 进料3(以下组分的均匀溶液):

[0244] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液

[0245] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87℃下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入23.0g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。

[0246] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温,用5.6g的浓度25重量的氨水溶液中

和,并通过125 μ m过滤器过滤。

[0247] 所得水性聚合物分散体具有44.2重量%的固体含量。通过动态光散射测得的粒径为86nm。根据动态扫描量热法,第一玻璃化转变温度为30 $^{\circ}$ C,第二玻璃化转变温度为105 $^{\circ}$ C。

[0248] 实施例5:

[0249] 在20至25 $^{\circ}$ C(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器中投入:

[0250] 201.4g的去离子水和

[0251] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液,

[0252] 并将该初始投料搅拌加热至87 $^{\circ}$ C。当达到该温度时,加入32.4g的进料1,随后保持所述温度,加入2.0g的进料3,并聚合5分钟。此后,在130分钟内连续计量加入进料1的剩余部分,且与此平行地,在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分,以上两次操作同时开始,并以恒定流动速率进行。在进料1结束之后,开始进料2并在35分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。

[0253] 进料1(以下组分的均匀混合物):

[0254] 288.3g的去离子水

[0255] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0256] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液

[0257] 79.2g的浓度7重量%的衣康酸溶液

[0258] 382.6g的甲基丙烯酸甲酯和

[0259] 249.3g的丙烯酸正丁酯

[0260] 21.1g的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯

[0261] 进料2(以下组分的均匀混合物):

[0262] 117.9g的去离子水

[0263] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0264] 4.0g的丙烯酸

[0265] 136.4g的甲基丙烯酸甲酯

[0266] 进料3(以下组分的均匀溶液):

[0267] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液

[0268] 在进料2和3结束之后,聚合混合物在87 $^{\circ}$ C下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后,同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入23.0g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。

[0269] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温,用5.6g的浓度25重量%的氨水溶液中和,并通过125 μ m过滤器过滤。

[0270] 所得水性聚合物分散体具有44重量%的固体含量。根据动态扫描量热法,第一玻璃化转变温度为29 $^{\circ}$ C,且第二玻璃化转变温度为104 $^{\circ}$ C。通过动态光散射测得的粒径为85nm。

[0271] 比较实施例3:

[0272] 在20至25 $^{\circ}$ C(室温)、氮气气氛下,向装配有计量装置和温度调节装置的聚合容器

中投入：

[0273] 201.4g的去离子水

[0274] 35.1g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0275] 并将该初始投料搅拌加热至87℃。当达到该温度时，加入32.4g的进料1，随后保持所述温度，加入2.0g的进料3，并聚合5分钟。此后，在130分钟内连续计量加入进料1的剩余部分，且与此平行地，在165分钟内连续计量加入进料3的剩余部分，以上两次操作同时开始，并以恒定的流动速率进行。在进料1结束之后，开始进料2并在35分钟内以恒定的流动速率连续计量加入进料2。

[0276] 进料1 (以下组分的均匀混合物)：

[0277] 288.3g的去离子水

[0278] 25.2g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0279] 6.2g的浓度50重量%的丙烯酰胺水溶液

[0280] 79.2g的浓度7重量%的衣康酸溶液

[0281] 264.0g的甲基丙烯酸甲酯和

[0282] 267.9g的丙烯酸2-乙基己酯

[0283] 21.1g的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯

[0284] 进料2 (以下组分的均匀混合物)：

[0285] 117.9g的去离子水

[0286] 7.0g的浓度15重量%的十二烷基硫酸钠水溶液

[0287] 4.0g的丙烯酸

[0288] 136.4g的甲基丙烯酸甲酯

[0289] 进料3 (以下组分的均匀溶液)：

[0290] 14.0g的浓度7%的过氧二硫酸钠水溶液

[0291] 进料2和3结束之后，聚合混合物在87℃下再反应30分钟。随后引入3.1g的浓度25%的氨水溶液。此后，同时开始但通过不同的进料线在60分钟内以恒定的流动速率向聚合混合物中连续计量加入23.0g的浓度5重量%的过氧化氢水溶液和9.8g的浓度10%的抗坏血酸水溶液。

[0292] 随后将所得水性聚合物分散体冷却至室温，用5.6g的浓度25重量%的氨水溶液中和，并通过125μm过滤器过滤。

[0293] 所得水性聚合物分散体具有44.3重量%的固体含量。通过动态光散射测得的粒径为91nm。根据动态扫描量热法，第一玻璃化转变温度为0℃，且第二玻璃化转变温度为106℃。

[0294] b) 性能研究

[0295] 护手霜测试法：

[0296] 将漆膜在室温下干燥一周。随后将一种混合物(1:1亚麻籽油/亚麻籽油脂肪酸)施用到漆的代表性区域。1小时之后，轻轻擦掉过量的液体，并对膜的暴露区域和未暴露区域的摆撞硬度进行测量比较。一周之后，再次测量摆撞硬度。摆撞硬度的降低是护手霜敏感性的量度。摆撞硬度

[0297] 用Erichsen涂膜装置(300μm湿)将待测试的涂料刮涂在38x7cm的玻璃板上。在室

温下干燥3天之后,通过摆撞在玻璃板上的三个位置测定三个测量值。通过 **König** 法 (DIN EN IS01522) 进行测量。

[0298] 弄污特性

[0299] 将干燥的活性炭散布在干燥的涂层上以将其遮盖。通过轻敲边缘或使用压缩空气来除去过量的活性炭。随后将已弄污的测试样品浸入水中,在每种情况中用11的活水清洗,最后在不施加压力的情况下用湿海绵擦拭三次。干燥之后,目测评估污渍,并用等级衡量 (0 = 白色,5 = 黑色)。

[0300] 性能研究在基于表1所指定的配方的涂层上进行。

[0301] 表1:配方

	水	80
	Pigmentverteiler® MD 20	购于BASF SE的分散体 10
	丙二醇	购于BASF SE的溶剂 10
[0302]	Agitan® 255	购于Münzing Chemie GmbH的消 泡剂 1.7
	Collacral® LR 8990	购于BASF SE的增稠剂 24
	Kronos® 2190	购于Kronos的白色颜料 190
	Omyacarb® Extra GU	购于Omya的填料 90

[0303] 分散20分钟,随后加入:

	Solvenon® DPM	购于BASF SE的溶剂 20
	Texanol®	购于Eastman的溶剂 10
	Agitan® 255	购于Münzing Chemie GmbH的消 泡剂 0.3
[0304]	分散体, 45重量%	490
	Aquaflow® NHS 300	购于Ashland Inc.的缔结型增稠剂 10
	水	64
	总计	1000

[0305] 连续加入各组分并在各步骤之后均匀混合。

[0306] 表2:测试结果:

a)	摆撞硬度 (s)			污渍 (等级)	
	1 ^{b)}	2 ^{b)}	损失 (%)	1 ^{b)}	2 ^{b)}
CE 1	74	6	82	1	5
E 1	105	28	73	0 - 1	3
E 2	102	41	60	0 - 1	2 - 3
E 3	99	70	30	0 - 1	1
CE 2	101	13	87	0 - 1	4
E 4	109	69	37	0 - 1	1 - 2
E 5	90	70	22	0 - 1	2 - 3
CE 3	84	8	90	1	4 - 5

[0307]

[0308] a) CE=比较实施例,E=实施例

[0309] b) 1=未用亚麻籽油混合物处理,2=处理之后。