



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102348747 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201080011648. 9

C08F 220/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 09

C08F 222/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09154991. 5 2009. 03. 12 EP

C09D 133/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 09

(56) 对比文件

EP 0655481 A1, 1995. 05. 31, 说明书摘要, 权利要求 1-2, 8-9.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/052961 2010. 03. 09

EP 0697423 A2, 1996. 02. 21, 说明书摘要, 权利要求 1-6.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/102993 DE 2010. 09. 16

CN 1162324 A, 1997. 10. 15, 权利要求 1-22 或说明书第 1-2 页.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 杜亚梅

(72) 发明人 A·泰尔努瓦尔 R·巴尔克

H·威斯 A·塔奇布雷特

T·弗朗西斯 H·W·施密特

A·波尔内特

(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 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

C08K 5/20 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

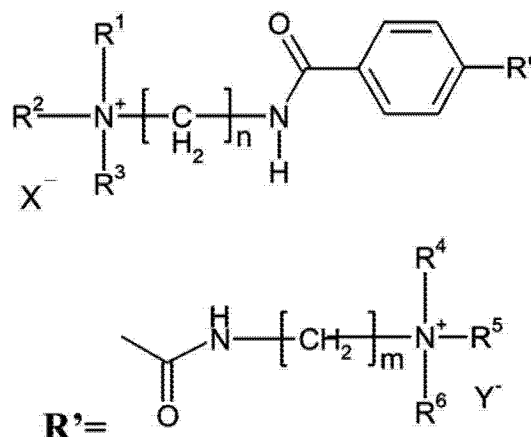
(54) 发明名称

用于涂层的具有高水蒸汽透过性的粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及基于聚合物分散体和对苯二酰胺的具有高水蒸汽透过性的粘合剂, 以及它们在制剂中, 特别是用于木材涂层的用途。

1. 一种水性聚合物分散体 P, 包含 0.1 重量 % 到 10 重量 % 的通式 I 的添加剂:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为 H 或 C_1 - C_n 烷基, R^1 到 R^6 可以相同, 也可以不同,

X 和 Y 为 Cl、Br 或 I, 且

n 和 m 为 1-8,

所述水性聚合物分散体通过单体混合物的自由基水性乳液聚合而得到, 所述单体混合物包含:

- 45 到 70 重量份的至少一种单体, 其均聚物具有的玻璃化转变温度 $T_g < 20^\circ\text{C}$,
- 30 到 55 重量份的至少一种单体, 其均聚物具有的玻璃化转变温度 $T_g > 50^\circ\text{C}$, 和
- 0 到 30 重量份的其它单体。

2. 根据权利要求 1 的水性聚合物分散体, 其中其玻璃化转变温度为 0°C 到 50°C 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的水性聚合物分散体, 其中单体 a) 选自支化和非支化的烯键式不饱和的 C_3 - C_{10} 链烯烃、丙烯酸 C_1 - C_{10} 烷基酯、甲基丙烯酸 C_5 - C_{10} 烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_5 - C_{10} 环烷基酯、顺丁烯二酸 C_1 - C_{10} 二烷基酯和 / 或反丁烯二酸 C_1 - C_{10} 二烷基酯、或其混合物。

4. 根据权利要求 1 的水性聚合物分散体, 其中所述单体 b) 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻或对乙烯基甲苯、氯乙烯、1, 1-二氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈, 还有甲基丙烯酸的 C_1 - C_4 烷基酯或其环烷基酯, 或其混合物。

5. 根据权利要求 4 的水性聚合物分散体, 其中所述甲基丙烯酸的 C_1 - C_4 烷基酯或其环烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯, 以及甲基丙烯酸叔丁基酯。

6. 根据权利要求 1 的水性聚合物分散体, 其中所述单体 c) 选自单烯键式不饱和烷基或芳基磺酸, 还有 α , β -不饱和 C_3 - C_6 羧酸、 α , β -不饱和 C_4 - C_8 二羧酸、或其酸酐, 还有所述单体的碱金属盐或其铵盐。

7. 根据权利要求 6 的水性聚合物分散体, 其中所述单烯键式不饱和烷基或芳基磺酸选自乙烯基磺酸、甲代烯丙基磺酸、乙烯基苯磺酸、丙烯酰氨基乙磺酸、丙烯酰氨基丙磺酸、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯、(甲基)丙烯酸磺丙酯, 所述 α , β -不饱和 C_3 - C_6 羧酸、 α , β -不饱和 C_4 - C_8 二羧酸、或其酸酐选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、衣康酸和衣康酸酐。

8. 一种制备权利要求 1 至 7 中任意一项的水性聚合物分散体的方法, 其包含在聚合前、

聚合过程中或聚合后加入至少一种通式 I 的添加剂。

9. 根据权利要求 1 至 7 中任意一项的水性聚合物分散体作为涂层材料的粘合剂的用途。

10. 根据权利要求 1 至 7 中任意一项的水性聚合物分散体作为木材涂层的粘合剂的用途。

11. 根据权利要求 9 或 10 的用途,其中粘合剂具有低于 10℃的最低薄膜形成温度。

12. 一种包含权利要求 1 至 7 中任意一项的水性聚合物分散体作为粘合剂的涂层材料。

13. 一种包含权利要求 1 至 7 中任意一项的水性聚合物分散体作为粘合剂的木材涂层材料。

用于涂层的具有高水蒸汽透过性的粘合剂

[0001] 本发明涉及基于聚合物分散体和对苯二酰胺的具有高水蒸汽透过性的粘合剂,以及它们在制剂中,特别是木材涂层中的用途。

[0002] 对涂层体系的重要要求首先是良好的抗水性,其次是充分的水蒸汽透过性。抗水性意指涂层对水的吸收的抵抗性增强,因为水能造成涂层的软化以及基质粘附力的降低,由此使该基质暴露于透过的水。而有效的抗水性必然能防止这种情况。如果尽管如此水分仍进入基质中,则涂层对水蒸汽的充分的透过性应该保证基质的快速再干燥。因此需要使吸水率和水蒸汽透过率(WVT)处于一个平衡的比例(参见 H. Künzel, Beurteilung des Regenschutzes von Außenbeschichtungen, Institut für Bauphysik der Fraunhofer-Gesellschaft, Mitteilung 18, 1978)。当涂层基于水性粘合剂,如聚合物分散体时,该分散体薄膜的 WVT 和其抗水性是至关重要的。

[0003] 为了在涂层部分实现良好的抗水性以及因此良好的风化稳定性,通常需要开发水性粘合剂,使得它们优选地基于疏水性单体并包含低分率的亲水性组分。但是情况往往是,当直接比较时,亲水性体系展示出比疏水性体系更高的 WVT。然而亲水性体系的吸水率更高。因此对于木材涂层更优选的是使用疏水性体系,因为这种材料特别地具有一种化学组成——取决于种类——使其对水高度敏感并且容易被微生物侵袭,特别是在木材水分含量 > 20% 的情况下。

[0004] 因此非常希望具有兼具极好的抗水性和高 WVT 的粘合剂,以保证基质在涂布后的快速再干燥以及阻止水分在涂层下的累积(J. Heinz, Holzschutz, ROTO Fachbibliothek, Vol. 2, 1998, Wegra Verlag and J. Sell et al., Werkstoff Holz, Spektrum der Wissenschaft, No. 4(1997)86-89)。

[0005] 在木材着色剂(woodstains)中 WVT 主要可通过粘合剂的选择以及干薄膜厚度来调节。薄膜厚度越大, WVT 越低。低累积(low-build)和高累积木材着色剂之间有区别。对于低累积着色剂,其特征为具有低粘度和低固体含量(< 30%)。这类材料可用于在三重施用中设定最高达 25 μm 的干膜厚度。高累积着色剂是具有高粘合剂含量和高粘度的着色剂。目标干膜厚度最高达 120 μm 。两种类型的着色剂的共同点是极高的粘合剂含量。因此粘合剂的选择对 WVT 具有决定性影响。粘合剂极性越大, WVT 越高。

[0006] 与粘合剂相比,乳化剂、颜料以及添加剂对 WVT 的影响较小。此处的规则同样也是极性越大, WVT 越高。

[0007] 本发明的一个目的是提供基于水性聚合物分散体且兼具极好的抗水性和增强的水蒸汽透过性的粘合剂。

[0008] 惊奇地发现,包含通式 I 的对苯二酰胺作为添加剂的聚合物分散体在乳化漆形式的制剂的情况下与现有技术中具有相似的胶体稳定性的粘合剂相比由于具有更高的水蒸汽透过性而更显著。

[0009] 人们很早就已知道具有酰胺单元和/或脲单元的芳香族和脂肪族化合物能够在溶剂中聚集,通过分子间非共价相互作用,形成各向异性的超分子聚集体,例如带状、棒状或纤维状结构[Weiss, R. G.; Terech, P. Molecular Gels: Materials with

self-assembled fibrillar networks ;Springer ;Dordrecht, Neth. ;2006]。文献中所述体系中的很大一部分只在为有机且通常非极性的溶剂中展示出这种行为 [a)Terech, P ; Weiss, R.G.Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels.Chem. Rev.1997,97,3133. ;b)Sangeetha,N.M. ;Maitra,U.Supramolecular gels :functions and uses.Chem. Soc. Rev. 2005,34,821 ;c)Hanabusa, K.Development of organogelators based on supramolecular chemistry.Springer Series in Materials Science(Macromolecular Nanostructured Materials)2004,78,118-137 ;d)van Esch, J.H. ;Feringa,B.L.New functional materials based on self-assembling organogels : from serendipity towards design.Angew. Chem. Int. Ed. 2000,39,2263]。但是近年来,人们做了极大努力来开发适于水性溶剂的结构相关的物质种类。通过所述努力发现的水性凝胶因子 (hydrogelator) 通常同样具有一个或多个酰胺单元和 / 或脲单元 [a)Estroff, L. A. ;Hamilton, A.D.Water Gelation by Small Organic Molecules.Chem. Rev. 2004, 104,1201 ;b)de Loos, M. ;Feringa, B.L. ;van Esch, J.H.Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels.Eur. J. Org. Chem. 2005,3615]。

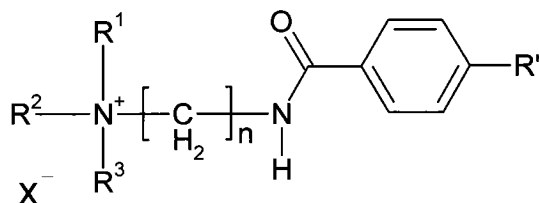
[0010] 已知双酰胺可用作颜料分散剂 (JP 9272811-A),在油包水乳状液中用作反乳化剂 (US 5,117,058),以及在聚合反应中用作链长调节剂 (DE-A 4040468、DE-A 4040469)。

[0011] 但是,现有化合物在水性聚合物分散体中的使用导致不稳定和凝结物的形成——可归因于这些两亲性化合物与聚合物分散体的稳定体系之间的不相容性。

[0012] 但是令人惊奇的是,现已发现本文开篇所指出的双酰胺不仅与水性聚合物分散体相容而且也可如上所述使 WVT 提高。

[0013] 本发明首先提供水性聚合物分散体 P,其包含以重量计 0.1%到 10%、优选为 1%到 5%的通式 I 的添加剂:

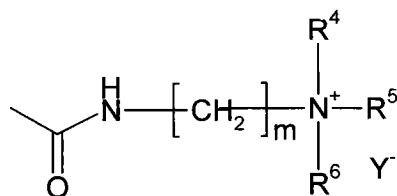
[0014]



[0015] 其中 R^1 到 R^6 为 H、 C_1 - C_n 烷基, R^1 到 R^6 可以相同,也可以不同,

[0016]

$\text{R}' =$



[0017] X 和 Y 为 Cl、Br 或 I,且

[0018] n 和 m 为 1-8,

[0019] 所述水性聚合物分散体可通过单体混合物的自由基水性乳液聚合而得到,所述单体混合物包含:

[0020] a) 45 到 70 重量份的至少一种单体,其均聚物具有的玻璃化转变温度 $T_g < 20^\circ\text{C}$,

[0021] b) 30 到 55 重量份的至少一种单体,其均聚物具有的玻璃化转变温度 $T_g > 50^\circ\text{C}$,和
[0022] c) 0 到 30 重量份的其它单体。

[0023] 本发明的水性聚合物分散体适合作为用于乳化漆制剂的粘合剂组分,所述乳化漆制剂特点是具有增强的水蒸汽透过性。

[0024] 因此,本发明还提供了如上所定义的一种水性聚合物分散体在涂层材料,更特别是木材涂层中作为粘合剂组合物的用途,还提供了包含本发明的粘合剂组合物的涂层材料。

[0025] 玻璃化转变温度 T_g 是玻璃化转变温度的极限值,所述温度随着分子量的增加而逼近该值,根据 G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Vol. 190, p. 1, equation 1); 该值由 DSC 方法 (差示扫描量热法, $20\text{K}/\text{分钟}$, 中点) 测定。大多数单体的均聚物的 T_g 值为已知,列于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, 5th Edn., Vol. A21, p. 169 中; 均聚物玻璃化转变温度的其它来源包括,例如, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Edn., J. Wiley, New York 1966, 2nd Edn., J. Wiley, New York 1975, 和 3rd Edn., J. Wiley, New York 1989。

[0026] 存在于粘合剂中的聚合物被合成至 45 到 70 重量份、优选 50 到 65 重量份的单体 a) 的程度。合适的单体 a) 为,例如,支化和非支化的、烯键式不饱和的 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烯烃、丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 烷基酯、(甲基)丙烯酸 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基酯、顺丁烯二酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 二烷基酯和 / 或反丁烯二酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 二烷基酯。优选使用其均聚物具有低于 0°C 的玻璃化转变温度的单体 a)。特别优选使用的单体 a) 为丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸 2-丙基庚酯。它们可单独使用,也可以混合物的形式使用。

[0027] 单体 b) 的均聚物具有 $> 50^\circ\text{C}$ 且优选 $> 80^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度,实例有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻或对乙烯基甲苯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈; 以及甲基丙烯酸的 ($\text{C}_1\text{-C}_4$) 烷基酯或其环烷基酯,实例有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯,和甲基丙烯酸叔丁基酯。它们可单独使用,或以 30 到 55 重量份且优选以 35 到 50 重量份的量在混合物中使用。

[0028] 本发明的粘合剂聚合物还可含有能够形成阴离子基团的烯键式不饱和单体作为单体 c)。所述基团优选为羧酸根、膦酸根或磺酸根基团。优选的单体 c) 为单烯键式不饱和烷基或芳基磺酸如乙烯基磺酸、甲代烯丙基磺酸、乙烯基苯磺酸、丙烯酰氨基乙磺酸、丙烯酰氨基丙磺酸、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯、(甲基)丙烯酸磺丙酯,还有 α , β -不饱和 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 羧酸、 α , β -不饱和 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 二羧酸、或其酸酐,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、衣康酸和衣康酸酐,还有所述单体的碱金属盐或其铵盐,更特别是其钠盐。

[0029] 作为单体 c), 还可以使用 α , β -不饱和 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 羧酸的酰胺和羟基烷基酯,更优选丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯或 1,4-丁二醇单丙烯酸酯。

[0030] 其它合适的单体 c) 为 N-乙烯基吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-亚乙基脒、N-(2-丙烯酰基氧基乙基)-亚乙基脒、丙烯酸 2-乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙酰乙酰氧基乙酯,以及双丙酮丙烯酸酯。

[0031] 单体 c) 可单独使用或与,例如,酸和酰胺联合使用。

[0032] 除了上述单体 a)、b) 和 c) 之外,本发明的粘合剂聚合物还可含有其它单体,以赋予各涂层材料更高的强度。这些单体通常含有至少一个环氧基团或至少两个非共轭烯键式不饱和双键。其实例有含有两个乙烯基的单体、含有两个亚乙烯基的单体、以及含有两个链烯基的单体。在本文中特别有利的是二元醇与 α , β -单烯键式不饱和单羧酸的二酯,所述单羧酸中优选丙烯酸和甲基丙烯酸。这类含有两个非共轭烯键式不饱和双键的单体的实例为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 1,2-丙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,2-丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯,以及二乙烯基苯、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、丙烯酸环戊二烯酯、氰脲酸三烯丙基酯或异氰脲酸三烯丙基酯。这类单体的其它实例还有包含硅氧烷基的单体,如乙烯基三烷氧基硅烷,例如,乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烷基乙烯基二烷氧基硅烷或(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷,例如,(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷和(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。上述单体的用量,基于 100 重量份的单体 a) 加 b) 计,可为 0.05 到 1、优选 0.05 到 0.5 重量份。

[0033] 用作添加剂的对苯二酰胺通过使对苯二酰二卤化物与(N,N-二烷基氨基)烷基胺按 1 : 2 的摩尔比反应而制备,该反应优选在四氢呋喃(THF)中或 THF 与其它有机溶剂(如二氯甲烷)的混合物中,在室温下进行。或者,该反应可在本体中或在其它溶剂或不含 THF 组分的溶剂混合物中进行,如在甲苯、丙酮、二氯甲烷或氯仿中进行。

[0034] 添加剂优选地以按重量计为 0.1% 到 10%,更优选地 1% 到 5% 的量使用。

[0035] 用作本发明粘合剂的水性聚合物分散体通过上述单体 a) 到 c) 的自由基乳液聚合获得,反应在 0.1 重量%到 0.5 重量%、优选 0.1 重量%到 0.4 重量%、更优选 0.1 重量%到 0.3 重量%的至少一种自由基聚合引发剂存在下进行,各值均基于单体 a) 和 b) 的总重量计。

[0036] 可考虑的自由基聚合引发剂包括所有能够引发自由基水性乳液聚合的引发剂。这些引发剂可为过氧化物、氢过氧化物,例如,碱金属过氧二硫酸盐,或偶氮化合物。还可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,实例有叔丁基过氧化氢与羟基甲磺酸的钠盐、过氧化氢与抗坏血酸、或过氧二硫酸钠与亚硫酸氢钠(sodium bisulfite)。优选的组合体系还包括少量可溶于聚合介质且其金属组分能够以多种价态存在的金属化合物,例如,抗坏血酸 / 硫酸亚铁(II) / 过氧化氢,其中通常也可使用羟基甲磺酸的钠盐、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠(sodium hydrogensulfite)或亚硫酸氢钠(sodium bisulfite)替代抗坏血酸,使用叔丁基过氧化氢或碱金属过氧二硫酸盐和 / 或过氧二硫酸铵替代过氧化氢。通常采用水溶性的铁盐和钒盐的组合来替代水溶性铁(II)盐。优选的引发剂为铵或碱金属的过氧硫酸盐或过氧二硫酸盐,更特别是过氧二硫酸钠或过氧二硫酸钾。

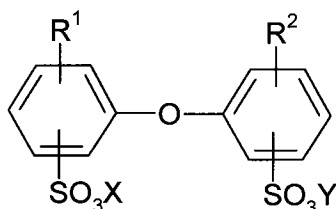
[0037] 对于制备本发明的粘合剂聚合物,除了常用于乳液聚合的表面活性物质以外,还任选地使用至少一种非离子乳化剂,其用量优选为按重量计 0.5% 到 10%,更特别是 1% 到

8%，更优选 2% 到 4%，各值基于单体总重量计。可用的非离子乳化剂为芳香族或脂肪族的非离子乳化剂，例如乙氧基化单、双和三烷基酚（EO 度：3 到 50，烷基： C_4-C_9 ），长链烷醇的乙氧基化物（EO 度：3 到 50，烷基： C_8-C_{36} ），以及聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷嵌段共聚物。优选使用长链烷醇的乙氧基化物（烷基： $C_{10}-C_{22}$ ，平均乙氧基化度为 10 到 50）且，其中，特别优选具有直链 $C_{12}-C_{18}$ 烷基且平均乙氧基化度为 10 到 50 的长链烷醇的乙氧基化物，作为唯一的非离子乳化剂。

[0038] 其它通常的乳化剂优选为阴离子型。它们包括烷基硫酸（烷基： C_8-C_{12} ）的碱金属盐和其铵盐，具有乙氧基化烷醇（EO 度：2 到 50，烷基： $C_{12}-C_{18}$ ）和乙氧基化烷基酚（EO 度：3 到 50，烷基： C_4-C_9 ）的硫酸单酯的碱金属盐和其铵盐，烷基磺酸（烷基： $C_{12}-C_{18}$ ）的碱金属盐和其铵盐，以及烷基芳基磺酸（烷基： C_9-C_{18} ）的碱金属盐和其铵盐。其它合适的乳化剂可见于 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Compounds], Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pages 192-208。

[0039] 优选的阴离子表面活性物质还为以下通式的化合物：

[0040]



[0041] 其中 R^1 和 R^2 为氢或 C_4-C_{24} 烷基但不同时为氢，且 X 和 Y 可为碱金属离子和 / 或铵离子。在式 I 中 R^1 和 R^2 优选为含有 6 到 18 个碳原子的直链或支化烷基或为氢，且特别是含有 6、12 和 16 个碳原子， R^1 和 R^2 两者不同时为氢。X 和 Y 优选为钠、钾或铵，特别优选为钠。特别有利的化合物 I 为其中 X 和 Y 为钠、 R^1 为含有 12 个碳原子的支化烷基且 R^2 为氢或与 R^1 相同的化合物。通常采用含有 50% 到 90% 重量分率的单烷基化产物的工业级混合物，一个实例为 Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company 的商标)。该化合物为通常已知的，例如已知于 US-A 4, 269, 749，且可商购得到。

[0042] 其它合适的乳化剂可参见，例如，Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 192 to 208。

[0043] 合适的乳化剂可商购得到——例如，以商标名 Dowfax® 2A1、Emulan® NP 50、Dextrol® OC 50、Emulgator 825、Emulgator 825S、Emulan® OG、Texapon® NS0、Nekanil® 904S、Lumiten® I-RA、Lumiten® I-SC、Lumiten® E 3065、Disponil® FES 77、Lutensol® AT18、Steinapol® VSL 以及 Emulphor® NPS 25。

[0044] 此外，还可使用合适的保护性胶体，例如，聚乙烯醇、纤维素衍生物、或包含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。关于其它合适的保护性胶体的详细描述可见于 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, p. 411-420。表面活性物质的总量通常最高达 30 重量%，优选为 0.5 重量% 到 10 重量%，且更优选为 2 重量% 到 6 重量%，基于要聚合的单体计。

[0045] 聚合物的分子量可通过加入少量、通常最高达 2 重量%——基于要聚合的单体计——的一种或多种分子量调节物质来调节,例如有机含硫化合物或烯丙醇。但是,优选所述聚合物在不添加这类化合物的情况下制备。

[0046] 乳液聚合可连续地,或者以分批方式进行,优选通过半分批方法进行。在这种情况下可以将要聚合的单体连续加入到聚合批料中,包括通过一个阶段化过程或梯度过程。优选采用具有短进料时间的进料方法——即单体(优选以水性乳液形式)在 1 到 4 小时过程内、优选在 1.5 到 3 小时过程内被计量加入到反应批料中。

[0047] 除了无种制备模式(seed-free preparation mode)之外,为了调节聚合物颗粒尺寸,还可以通过种子胶乳方法(seed latex method)或在原位制备的种子胶乳存在下进行乳液聚合。这种方法为已知且可在现有技术中找到(见 EP-B 40 419 以及‘Encyclopedia of Polymer Science and Technology’, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1966, p. 847)。

[0048] 因此现有技术的建议包括,在进料过程中,首先将一种指定的(defined)细碎种子聚合物分散体加料到聚合容器中,然后在该种子存在下聚合单体。在这种情况下,种子聚合物颗粒起聚合核的作用,使聚合物颗粒形成与聚合物颗粒生长分离开来。在乳液聚合过程中可加入其它种子分散体。这将产生宽的聚合物颗粒尺寸分布,而这种分布通常是所希望的,尤其是在聚合物分散体具有高固体含量的情况下(参见 DE-A 42 13 965)。也可以原位制备聚合物来替代加入指定的种子胶乳。为此目的,例如,一部分单体和一部分引发剂,与乳化剂一起,装入初始进料中,并加热到反应温度,形成相对细碎的胶乳。随后,在同一聚合容器中,聚合根据进料方法进行(另参见 DE-A 42 13 965)。

[0049] 将引发剂计量加入到乳液聚合中的方式并不重要。引发剂可以全部在初始进料中加入到聚合容器中,或者可以在乳液聚合过程中,根据其消耗的速率,连续地或分阶段地加入。该过程取决于引发剂的化学性质和聚合温度,可由技术人员按照要求进行选择。优选连续地或分阶段地计量加入到反应批料中。

[0050] 聚合压力和聚合温度同样地重要性较小。一般来说,聚合在室温到 120°C 之间的温度下进行,优选在 50 到 95°C 之间的温度,更优选在 70 到 90°C 之间进行。

[0051] 在聚合反应完全之后,通常需要将本发明的水性聚合物分散体中大部分的有气味的物质,如残余单体和其它挥发性有机组分除去。这可采用常规方式以物理方法通过蒸馏移除(更具体地说通过蒸汽蒸馏)或通过用惰性气体汽提而进行。

[0052] 此外,残余单体的量可以化学方法通过自由基后聚合、更具体地说在氧化还原引发剂体系存在下降低,所述氧化还原引发剂体系例如 DE-A44 35 423、DE-A 44 19 518 以及 DE-A 44 35 422 中所列的。对氧化还原引发的后聚合而言合适的氧化剂特别包括过氧化氢、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯或碱金属过氧化物硫酸盐。合适的还原剂为亚硫酸氢钠(sodium disulfite)、亚硫酸氢钠(sodium hydrogensulfite)、连二亚硫酸钠、羟甲亚磺酸钠、甲脒亚磺酸、丙酮合亚硫酸氢盐(即,亚硫酸氢钠与丙酮的加合物)、抗坏血酸和还原性糖化合物,或水溶性硫醇,如巯基乙醇。采用氧化还原引发剂体系的后聚合在 10 到 100°C 温度范围内、优选在 20 到 90°C 进行。该氧化还原对可彼此独立地在 10 分钟到 4 小时的时间段内全部地、逐份地或连续地加入到分散体中。为了改进氧化还原引发剂体系的后聚合效果,还可以向分散体中加入可变化合价的金属的可溶性盐,如铁盐、铜盐或钒盐。在很多

情况下,还加入络合剂,并保持金属盐在反应条件下为溶液形式。

[0053] 最后,将聚合物分散体用碱中和,如碱金属或碱土金属的氢氧化物、碱土金属氧化物、或挥发性或非挥发性胺。所述非挥发性胺更特别是包括乙氧基化二胺或多胺类,其可例如以 Jeffamine® 的商品名商购获得 (Texaco Chemical Co.)。

[0054] 通式 I 的本发明的添加剂可在聚合前、聚合过程中或聚合后以纯物质或者以水溶液的形式加入。优选在聚合完成后加入。

[0055] 本发明的粘合剂聚合物通常具有低于 10°C、优选低于 5°C,且更优选 < 3°C 的最低薄膜形成温度。存在于粘合剂分散体中的聚合物颗粒的平均颗粒尺寸,通过光散射测定,优选位于 50 到 300nm 范围内,更优选地位于 50 到 200nm 范围内。

[0056] 分散体的透光率(见下文)通常位于 40%到 95%范围内,优选位于 50%到 95%范围内。其在宽范围上与分散颗粒的尺寸相关,即,LT(按样品重量计,透光率浓度为 0.01%)越大,分散颗粒的直径越小。

[0057] 用于涂层材料中的本发明的粘合剂组合物包含聚合物(P),其玻璃化转变温度 T_g 一般在 0°C到 50°C范围内,优选在 5°C到 45°C范围内,且更特别是在 5°C到 40°C范围内。

[0058] 除了粘合剂组合物之外,涂层制剂还可包含在基于水性聚合物分散体的涂层材料中常用类别的其他佐剂。这些佐剂包括颜料、填料、其它助剂以及,如果需要的话,其他形成薄膜的聚合物。

[0059] 合适的颜料的实例包括无机白色颜料如二氧化钛(优选为金红石形式)、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,例如铁氧化物、碳黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝(Paris blue)或施魏因富特绿(Schweinfurt green)。除了无机颜料外,本发明的乳化漆还可包含有机彩色颜料,例如乌贼颜料、藤黄、卡塞尔棕(Cassel brown)、甲苯胺红、对位红、汉萨黄(Hansa yellow)、靛青、偶氮染料、类蒽醌(Anthraquinonoid)及蒽类染料,还有二噁嗪和喹吖啶酮、酞菁、异吲哚啉酮以及金属络合物颜料。为增加光散射而使用内含空气的合成白颜料也是合适的,如 Rhopaque®分散体。

[0060] 合适的填料的实例包括硅铝酸盐,如长石、硅酸盐,如高岭土、滑石、云母、菱镁矿,碱土金属碳酸盐,如碳酸钙,以方解石或白垩的形式,例如,碳酸镁、白云石,碱土金属硫酸盐,如硫酸钙,二氧化硅等。当然,在涂层材料中,优选细碎填料。填料可作为单独的组分使用。但是,实际上,发现填料的混合物特别合适,例如碳酸钙/高岭土和碳酸钙/滑石。平滑的涂层材料一般仅包含少量的极细碎填料,或不包含填料。

[0061] 细碎填料还可用于增加遮盖力和/或节省白色颜料的使用。为了调节色彩的遮盖力和颜色的深度,优选使用有色颜料和填料的混合物。

[0062] 常用的助剂,除了在聚合中使用的乳化剂之外,还包括润湿剂或分散剂,如多磷酸钠、多磷酸钾或多磷酸铵,丙烯酸或顺丁烯二酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐,多膦酸盐,如 1-羟基乙-1,1-二膦酸钠,还有萘磺酸盐,更优选其钠盐。

[0063] 其它合适的助剂为流动控制剂、消泡剂、杀生物剂和增稠剂。合适的增稠剂的实例包括缔合增稠剂,如聚氨酯增稠剂。基于涂层材料的固体含量计,增稠剂的量优选少于 1 重量%,更优选少于 0.6 重量%。

[0064] 颜料的比例可通过颜料体积浓度(PVC)来描述。PVC描述了颜料的体积(V_p)

和填料的体积 (V_F) 之和相对于总体积的以百分比的比率, 总体积由干燥涂膜中粘合剂的体积 (V_B)、颜料的体积和填料的体积组成: $PVC = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (参见 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 15, p. 667)。涂料组合物依照 PVC 可细分如下:

[0065]

高填充内用漆, 耐洗, 白色/无光泽	约 ≥ 85
内用漆, 耐磨, 白色/无光泽	约 60-85
半光泽漆, 丝质无光泽	约 30-60
半光泽漆, 缎面光泽	约 25-35
光泽漆	约 15-25
外用圬工漆 (exterior masonry paint), 白色	约 45-55
透明清漆	0

[0066] 本发明的涂层材料可以例如未着色体系 (透明清漆) 或着色体系的形式存在。

[0067] 由本发明的涂层材料制成的涂层的特征是具有高抗水性和良好的 WVT 以及有效的粘附性。此外, 所述涂层通常具有高柔性和低脆性, 这使得它们例如符合工作基质 (working substrate) 的要求。

[0068] 下面所给的实施例意在阐述本发明, 而不对其施加任何限制。

实施例

[0069] 分析

[0070] 聚合物颗粒的颗粒尺寸 (z 均) 通过在 23°C 下对 0.01 重量%的分散体使用购自 Malvern Instruments, England 的 Autosizer IIc 进行动态光散射而测定。所述的参数为所测自相关函数的累计量估值 (累积量 z 均) 的平均直径。

[0071] 对膜厚为 25mm 的 0.01 重量%的分散体的透光率 (LT) 采用白光在商用光度计中测定。相对于水进行测量, 指定水的 LT 值为 100%。

[0072] 最低薄膜形成温度 (MFFT) 采用一种基于 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 4th Edn., Vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), p. 17 的方法测定。所用测量设备是一个薄膜形成棒 (一个金属板, 对其施加一个温度梯度)。以湿膜厚度为 1mm 进行成膜。报道的最低薄膜形成温度是薄膜开始龟裂的温度。

[0073] 自由分散体薄膜的水蒸汽透过率 (WVT) 在 23°C 和 85% 相对湿度下采用 MOCON PERMATRAN-W[®] 3/33 仪器根据 ASTM F-1249 的载气方法进行测量。随后将所测透过率转换到 98% 相对湿度下, 假设该透过率随大气湿度的增加而线性增长。

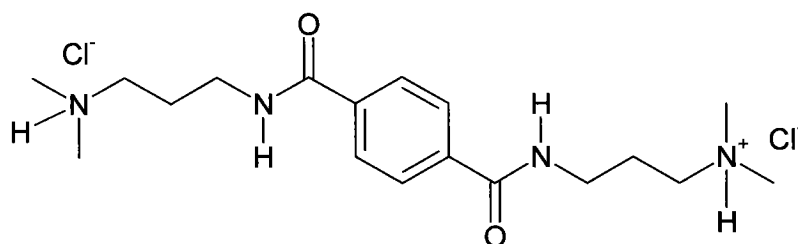
[0074] 薄膜的 WVT 根据 ASTM E 96/E 96M-05, 在 23°C 和 98% 相对湿度下使用受控大气腔室 (**Vötsch** VC 7060) 测量。在每种情况下对每个样品的三个试样进行测量。所用干燥剂为无水氯化钙, 所用密封剂为石蜡。

[0075] 涂层制剂的 WVT 依照 prEN 1062-2 和 ISO DS 7783 进行测试。该方法描述了所称的杯方法 (cup process), 由此通过重量分析法测定 WVT。该测量在 23°C 下, 在湿度梯度从 50% 到 93% 相对湿度下进行。对于每个涂层, 测试至少 3 个平行试样; 还对基质的空白试

验值进行测试,同样是针对 3 个平行试样。所用基质为平滑白色 HF 白色 Bristol 板,型号为 A 21717,可从 CIT Büro Schule, Hamburg 购得。

[0076] 1. 制备通式 I 的化合物的一般过程

[0077]



[0078] 这组化合物以与对添加剂 1 的说明中相同的方法制备。

[0079] 添加剂 1

[0080] 对苯二甲酰二氯化物 (13.98g ;1.0 当量) 溶于二氯甲烷 / 四氢呋喃混合物 (200ml/50ml) 中。随后,用冰浴冷却,逐滴缓慢加入 3-N,N-二甲氨基丙胺 (14.07g ;2.0 当量)。将该混合物在 0℃ 搅拌 30 分钟,然后在 RT 搅拌 2 小时。采用己烷 (约 400ml) 使化合物沉淀,然后在一个玻璃过滤器上过滤并在旋转蒸发仪中干燥 (50-80mbar, 65℃, 30-45 分钟)。接着在室温下在高真空中对其进行后续干燥过夜。

[0081] 所述化合物在二甲基亚砜-d₆ 中通过 ¹H-NMR (质子核磁共振光谱), 并采用热分析技术 (差示量热法和热重分析法) 进行表征。

[0082] 产率 :27.8g 精细白色粉末 (99%), 轻微吸湿。

[0083] 2. 制备粘合剂聚合物的过程

[0084] 实施例 1

[0085] 在一个带有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中加入

[0086] 201.0g 去离子水,和

[0087] 3.3g 20 重量%浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液且将该初始进料在搅拌下加热到 95℃。然后添加 32.8g 的进料 1, 10 分钟后,添加 10.9g 的进料 2,然后将混合物在此温度下搅拌 5 分钟。保持在此温度下,同时开始,将剩余的进料 1 和剩余的进料 2 在 150 分钟的时间段内连续计量加入到聚合批料中。在进料 1 和进料 2 结束后,采用 7.2g 的去离子水进行漂洗,然后使反应批料继续后聚合 15 分钟。在这段时间内,温度被设定为 90℃。其后,将 6.8g 的 9.5 重量%浓度的氨溶液在 15 分钟内计量加入。然后,在 1 小时时间内,并行地,计量加入 9.8g 的 4 重量%浓度的叔丁基过氧化氢的水溶液和 14.3g 的 4.6 重量%浓度的丙酮合亚硫酸氢盐的水溶液。随后将反应批料另外搅拌 15 分钟,加入 38g 去离子水,将该混合物冷却至室温并使用 22.6g 的 5 重量%浓度的氢氧化钠水溶液调节 pH 值为 8.5,然后通过网孔尺寸为 125 μm 的过滤器过滤。

[0088] 这样得到 1276.7g 的 51.2 重量%浓度的分散体,其 pH 值为 8.4,LT 为 81%,且颗粒尺寸为 166nm。MFFT 为 1℃。

[0089] 进料 1

[0090]

8.7g	45 重量%浓度的水溶液形式的 Dowfax® 2A1
26.0g	20 重量%浓度的水溶液形式的 Lutensol® TO 82
8.5g	丙烯酸(单体 c)
19.5g	50 重量%浓度的丙烯酰胺水溶液(单体 c)
357.5g	丙烯酸正丁酯(单体 a)
274.3g	甲基丙烯酸甲酯(单体 b)
248g	水

[0091] 进料 2

[0092] 0.8g 过氧二硫酸钠

[0093] 30.4g 水

[0094] 实施例 2

[0095] 在一个带有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中加入

[0096] 241.6g 去离子水,和

[0097] 3.4g 31 重量%浓度的 Emulphor® NPS 25 溶液

[0098] 30.0g 20 重量%浓度的 Emulgator® 825 溶液

[0099] 且该初始进料在搅拌下被加热到 95℃。然后同时开始进料 1 和进料 2。进料 1 在 240 分钟时间内而进料 2 在 270 分钟时间内被连续计量加入到聚合批料中。在进料 2 结束后,使反应批料继续再后聚合 30 分钟。其后,19.4g 的 6.9 重量%浓度的氨溶液在 10 分钟内计量加入。然后,在 1 小时时间内,并行地,计量加入 4.6g 的 10 重量%浓度的叔丁基过氧化氢的水溶液和 17.0g 的 2.1 重量%浓度的抗坏血酸水溶液。随后再加入 3.7g 的 3.4 重量%浓度的过氧化氢水溶液,然后将该反应混合物再搅拌 30 分钟。然后将反应批料冷却至室温并通过网孔尺寸为 125 μm 的过滤器过滤。

[0100] 这样得到 1185.1g 的 51.3 重量%浓度的分散体,其 pH 值为 8.1,LT 为 91%,且颗粒尺寸为 100nm。MFFT 为 5℃。

[0101] 进料 1

[0102]

8.6g	31 重量%浓度的水溶液形式的 Emulphor® NPS
14.0g	15 重量%浓度的水溶液形式的十二烷基硫酸钠
6.0g	丙烯酸(单体 c)
20.2g	50 重量%浓度的丙烯酰胺水溶液(单体 c)
319.9g	丙烯酸正丁酯(单体 a)
264.0g	甲基丙烯酸甲酯(单体 b)
195.2g	水

[0103] 进料 2

[0104] 1.9g 过氧二硫酸钠

[0105] 35.6g 水

[0106] 实施例 3

[0107] 在一个带有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中加入

[0108] 156.0g 去离子水,和

[0109] 26.0g 33 重量%浓度的具有 30nm 颗粒尺寸的聚苯乙烯种子分散体

[0110] 且将该初始进料在搅拌下加热到 82℃。然后加入 4.3g 进料 2,将该混合物在此温度下搅拌 5 分钟。保持在此温度下,同时开始,将进料 1 和剩余的进料 2 在 180 分钟的时间段内连续计量加入到聚合批料中。在进料 1 和 2 结束后,使反应批料继续后聚合 15 分钟。其后加入 22.2g 的 4.9 重量%浓度的氨溶液。然后,在 1 小时的时间内,并行地,计量加入 6.0g 的 10 重量%浓度的叔丁基过氧化氢的水溶液和 18.4g 的 2.0 重量%浓度的抗坏血酸水溶液。随后加入 5.2g 的 5 重量%浓度的过氧化氢溶液,最终 pH 值用 10.7g 的 17 重量%浓度的氨溶液设定为在 80℃下 7.8-8.5,将反应批料冷却至室温并通过网孔尺寸为 125 μm 的过滤器过滤。这样得到 1242.6g 的 50.3 重量%的分散体,其 pH 值为 7.8,LT 为 77%,且颗粒尺寸为 156nm。MFFT 为 8℃。

[0111] 进料 1

[0112]

30.0g 20 重量%浓度的水溶液形式的 **Emulan® OG**

40.0g 30 重量%浓度的水溶液形式的 **Disponil® FES 77**

17.9g 丙烯酸(单体 c)

20.4g 50 重量%浓度的丙烯酰胺水溶液(单体 c)

333.1g 丙烯酸正丁酯(单体 a)

238.8g 苯乙烯(单体 b)

300.8g 水

[0113] 进料 2

[0114] 1.2g 过氧二硫酸钠

[0115] 15.9g 水

[0116] 实施例 4

[0117] 在一个带有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中加入

[0118] 217.6g 去离子水,和

[0119] 11.6g 33 重量%浓度的具有 30nm 颗粒尺寸的聚苯乙烯种子分散体

[0120] 且将该初始进料在搅拌下加热到 85℃。然后加入 4.8g 进料 2,将该混合物在此温度下搅拌 5 分钟。保持在此温度下,同时开始,将进料 1 和剩余的进料 2 在 180 分钟的时间段内连续计量加入到聚合批料中。在进料 1 和 2 结束后,使反应批料继续后聚合 30 分钟。然后,在 1 小时的时间内,并行地,计量加入 12.0g 的 10 重量%浓度的叔丁基过氧化氢的水溶液和 15.6g 的 8.1 重量%浓度的丙酮合亚硫酸氢盐溶液。其后将反应批料冷却至 60℃,且将 12.0g 的 10 重量%浓度的氢氧化钠溶液在 60 分钟内计量加入。随后,在冷却至室温后,将反应批料与 2g 的 12 重量%浓度的己二酸二酰肼水溶液和 2.4g 的 5 重量%浓度的过氧化氢溶液混合,并通过网孔尺寸为 125 μm 的过滤器过滤。

[0121] 这样得到 1265.9g 的 50.1 重量%浓度的分散体,其 pH 值为 8.3,LT 为 56%,且颗

粒尺寸为 140nm。MFFT 为 3°C。

[0122] 进料 1

[0123]

31.6g	15 重量%浓度的水溶液形式的十二烷基硫酸钠
10.5g	45 重量%浓度的水溶液形式的 Dowfax® 2A1
82.5g	20 重量%浓度的水溶液形式的 Lutensol® TO 82
1.7g	丙烯酸(单体 c)
17.6g	50 重量%浓度的丙烯酰胺水溶液(单体 c)
353.6g	丙烯酸正丁酯(单体 a)
235.8g	苯乙烯(单体 b)
211.4g	水

[0124] 进料 2

[0125] 1.2g 过氧二硫酸钠

[0126] 46.8g 水

[0127] 3. 改性的胶乳膜的制备

[0128] 将添加剂 1 按所需量在搅拌的情况下掺入未稀释的分散体中,直至完全溶解。薄膜使用 BYK-Gardner® 涂膜机下引到聚乙烯薄膜上,将所涂的薄膜在实验室条件下干燥 24 小时,然后在 60°C 下储存 2 天。

[0129] 表 1:自由分散薄膜的 WVT 率

[0130]

分散体	所用添加剂1的量	WVT, 根据 ASTM E 96/E 96M -05	WVT, 根据 ASTM F-1249
	% 按重量	g.m/(m ² .d.bar)	g.m/(m ² .d.bar)
实施例1	0	0.405 (± 0.026)	0.355 (± 0.019)
	1.0	0.412 (± 0.050)	-
	1.7	-	0.345 (± 0.018)
	2.5	0.455 (± 0.003)	-
实施例 3	0	0.316 (± 0.027)	0.272 (± 0.007)
	1.0	0.326 (± 0.029)	0.354 (± 0.008)
	1.7	0.353 (± 0.011)	-
	2.5	0.436 (± 0.015)	0.521 (± 0.151)

[0131] 结果特别展示了对于疏水性大一些的苯乙烯/丙烯酸酯分散体(实施例3)的WVT的改进,以及当使用2.5重量%的添加剂1时的显著效果。

[0132] 4. 用于涂层的制剂的制备

[0133] 制备含有和不含添加剂1的制剂。所述制备通过使用水性直链丙烯酸酯粘合剂和苯乙烯丙烯酸酯粘合剂而实现。通过在所述基质上涂覆 300 μm 的湿膜来制备涂层,且其

WVT 率在干燥和在标准条件 (23℃, 50% 相对湿度) 下储存 28 天后按上述进行测量。通过在制剂中使用 3 重量%的添加剂 1, 在两种情况下均可以改进 WVT。

[0134] 表 2: 制剂 (所有量以 g 计)

[0135]

	浓度	实施例 2		实施例 4	
	(%, 按重量计)		含有添加剂 1		含有添加剂 1
去离子水	-	75	75	75	75
AMP® 90	90	1.2	1.2	1.2	1.2
Byk® 346	45	0.6	0.6	0.6	0.6
Tego Airex® 901	100	1.5	1.5	1.5	1.5
Dow Corning® 51	80	0.9	0.9	0.9	0.9
Solvenon® DPM	-	10.5	10.5	10.5	10.5
Tinuvin® 1130	100	3	3	3	3
实施例 2	51.3	105	105	-	-
实施例 4	50.1	-	-	105	105
Acematt® TS 100	100	4.5	4.5	4.5	4.5
添加剂 1	99	-	8.8	-	8.8
Collacral® PU 75	24 – 28	3.5	3.5	7	7
实施例 2	51.3	70.5	70.5	-	-
实施例 4	50.1	-	-	70.5	70.5
Viscoatex® 730	30	0.2	0.2	1.2	1.4
Tego Foamex® 810	100	1.5	1.5	1.5	1.5
去离子水	-	22.1	13.3	17.6	8.6

[0136] 表 3: 涂层的 WVT 值

[0137]	涂层, 基于	所用添加剂 1 的量	WVT, 根据 prEN 1062-2 和 ISO DIS 7783
		%, 按重量计	g/(m ² .d)
	实施例 2	0	124 (± 12)
		2.5	138 (± 5)
	实施例 4	0	117 (± 28)
		2.5	144 (± 21)

[0138] 结果表明未修饰的基于丙烯酸酯的涂层比疏水性大一些的基于苯乙烯 / 丙烯酸酯的涂层具有更高的 WVT, 且其通过添加剂 1 的加入而改进了 WVT。这种效果尤其对于基于实施例 4 的疏水性更大的涂层来说更加强烈。

[0139] 表 4: 所用原料的说明

[0140]

AMP® 90	购自 Angus Chemie GmbH的中和剂
Byk® 346	购自 Byk Chemie GmbH的润湿剂
Tego Airex® 901	购自 Degussa的脱气剂
Tego Foamex® 810	购自 Degussa的消泡剂
Dow Corning® 51	购自 Dow Corning Corporation的润湿剂
Solvenon® DPM	购自 BASF SE的溶剂
Tinuvin® 1130	购自 Ciba Specialty Chemicals的抗光剂
Acematt® TS 100	购自 Degussa的消光剂
Collacral® PU 75	购自 BASF SE的增稠剂
Viscoatex® 730	购自 Coatex GmbH的增稠剂
Emulphor® NPS 25	购自 BASF SE的乳化剂
Dowfax® 2A1	购自 Dow Chemical Company的乳化剂
Lutensol® TO 82	购自 BASF SE的乳化剂
Emulgator® 825	购自 BASF SE的乳化剂
Emulan® OG	购自 BASF SE的乳化剂
Disponil® FES 77	购自 Cognis GmbH的乳化剂