

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F212/08
C08F236/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96121409.0

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134468C

[22] 申请日 1996. 11. 11 [21] 申请号 96121409. 0
[30] 优先权
[32] 1995. 11. 11 [33] DE [31] 19542077. 2
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 联邦德国路德维希港
[72] 发明人 J·施密德－图米斯 E·维斯图巴
A·德拉贡 T·阿瑟曼
审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 聚合物水分散体制备水蒸汽阻挡层的应用

[57] 摘要

聚合物水分散体用于制备水蒸汽阻挡层的用途，其分散相中的聚合物由乙烯基芳烃和共轭二烯单元构成，并具有降低的碱金属离子含量；本发明还涉及该聚合物水分散体本身。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚合物水分散体，其分散相中的聚合物由下列单体自由基聚合构成：

单体 A：20 - 65wt%至少一种乙烯基芳烃单体，

单体 B：35 - 80wt%至少一种具有两个共轭烯属不饱和双键的单体，
和

单体 C：0.5 - 10wt%选自 $C_3 - C_6$ α , β - 单烯属不饱和单和双羧酸及其酰胺的其它单体；

条件是单体 A、B、C 之和为 100wt%；

并且，基于分散的聚合物的量，其碱金属离子含量 $GA \leq 0.5wt\%$ 。

2. 权利要求 1 的分散体，其中，单体 A 由苯乙烯和/或乙烯基甲苯组成。

3. 权利要求 1 的分散体，其中，单体 A 只使用苯乙烯。

4. 权利要求 1 - 3 中任一项的分散体，其中，单体 B 由丁二烯和/或异戊二烯组成。

5. 权利要求 1 - 3 中任一项的分散体，其中，单体 B 只使用丁二烯。

6. 权利要求 1 - 3 中任一项的分散体，其中，分散相中的聚合物由下列单体自由基聚合构成：

40 - 60wt% 单体 A，

40 - 60wt% 单体 B，和

0.5 - 10wt% 单体 C。

7. 权利要求 1 - 3 中任一项的分散体，其中，分散相中的聚合物由下列单体自由基聚合构成：

50 - 60wt% 单体 A，

40 - 50wt% 单体 B，和

0.5 - 10wt% 单体 C。

8. 权利要求 1 - 3 中任一项的分散体，其中，分散相中的聚合物的 0.5 - 5wt%由单体 C 的共聚单元构成。

9. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, 单体 C 是选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

10. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, 单体 C 是至少一种 C_3-C_6 α , β -单烯属不饱和单或双羧酸与至少一种所述羧酸的酰胺的混合物。

11. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其聚合物 Z 均粒径为 $\geq 100\text{nm}$ 至 $\leq 250\text{nm}$ 。

12. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其聚合物 Z 均粒径为 $\geq 140\text{nm}$ 至 $\leq 200\text{nm}$ 。

13. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其水基分散介质的 pH 为 ≥ 6 。

14. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其水基分散介质的 pH 为 7-10。

15. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, GA 为 $\leq 0.4\text{wt}\%$ 。

16. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, GA 为 $\leq 0.3\text{wt}\%$ 。

17. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, GA 为 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 。

18. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, GA 为 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

19. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, GA 为 $\leq 0.05\text{wt}\%$ 。

20. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其中, 它不含有碱金属。

21. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其分散的聚合物的玻璃化转变温度为 -30°C 至 $+15^\circ\text{C}$ 。

22. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其分散的聚合物的玻璃化转变温度为 -10°C 至 $+5^\circ\text{C}$ 。

23. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其固含量为 40-70wt%。

24. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其固含量为 50-60wt%。

25. 权利要求 1-3 中任一项的分散体, 其薄膜的耐水蒸汽扩散指数 ≥ 10000 、撕裂强度 $\geq 1.5\text{N/mm}^2$ 和断裂伸长 $\geq 200\%$ 。

26. 含有权利要求 1-3 中任一项的聚合物水分散体和细分散

颜料的聚合物水基配方，其颜料体积浓度为至多 60% 体积。

27. 权利要求 26 的配方，其颜料体积浓度为 20 - 45% 体积。

28. 权利要求 26 的配方，基于分散的聚合物的量，溶解于水基介质中的碱金属离子含量为 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。

29. 权利要求 26 的配方，基于分散的聚合物的量，溶解于水基介质中的碱金属离子含量为 $\leq 0.3\text{wt}\%$ 。

30. 权利要求 26 的配方，基于分散的聚合物的量，溶解于水基介质中的碱金属离子含量为 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 。

31. 权利要求 26 的配方，其薄膜的耐水蒸汽扩散指数 ≥ 10000 ，撕裂强度 $\geq 1.5\text{N/mm}^2$ ，断裂伸长 $\geq 200\%$ 。

32. 权利要求 1 的分散体用于制备水蒸汽阻挡层的用途。

33. 权利要求 26 的配方用于制备水蒸汽阻挡层的用途。

34. 权利要求 1 的分散体用于涂敷基底物的用途。

35. 权利要求 34 的用途，其中，所述基底物是混凝土、石膏、石膏板、压制木板、层压木板、纤维板、木材、灰沙水泥、圬工或水泥。

36. 权利要求 31 - 35 中任一项的配方用于涂敷基底物的用途。

37. 权利要求 36 的用途，其中，所述基底物是混凝土、石膏、石膏板、压制木板、层压木板、纤维板、木材、灰沙水泥、圬工或水泥。

38. 用权利要求 1 的分散体的薄膜涂敷的基底物。

39. 用权利要求 26 的配方的薄膜涂敷的基底物。

40. 权利要求 1 的分散体用于涂敷潮湿房屋内壁的用途。

41. 权利要求 1 的分散体用于涂敷冷库外壁的用途。

42. 权利要求 26 的配方用于涂敷潮湿房屋内壁的用途。

43. 权利要求 26 的配方用于涂敷冷库外壁的用途。

44. 制备权利要求 1 - 25 中任一项的分散体的方法，它使起始单体 A、B 和 C 按对应于所需聚合物结构的比例进行自由基水乳液聚合，它包括，加入氨和/或有机胺来提高水基分散介质的 pH。

45. 权利要求 26 的配方用作密封组合物的用途。

聚合物水分散体制备水蒸汽 隔挡层的应用

本发明涉及聚合物水分散体用于制备水蒸汽隔挡层的应用,该分散体分散相中的聚合物由下列单体自由基聚合构成:

20 - 65wt (重量) % 至少一种乙烯基芳烃单体 (单体 A),

35 - 80wt% 至少一种具有两个共轭烯属不饱和双键的单体 (单体 B), 和

0 - 10wt% 具有至少一个烯属不饱和双键的其它单体 (单体 C);

并且,基于分散的聚合物的量,其碱金属离子含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。本发明还涉及该聚合物水分散体的制备方法以及该聚合物水分散体。

空气通常含有占有一定分压的一定量的水蒸汽。空气中夹带的水蒸汽含量受温度控制。温度越高,空气中可夹带的水蒸汽越多。水蒸汽含量达到最大时,其分压等于该温度下的水的饱和蒸汽压。空气中水蒸汽含量与可能的最大含量的百分比称作相对湿度。在恒定的绝对湿分含量下,温度升高,相对湿度降低,而温度降低,相对湿度升高。但是,当低于露点温度时,超高饱和蒸汽压的水蒸汽将冷凝成露水。

对于(例如)分开具有不同空气和水蒸汽分压的两个区域的多孔壁,水蒸汽或空气分子将穿过该壁以补偿浓度或压力。如果该壁沿其厚度具有温度梯度,可能会在壁内超过了水的饱和蒸汽压,从而在壁内形成露水,损坏该壁(例如,降低它的隔热效果,形成空腔等)。为此,希望(例如)使潮湿房屋(“潮湿房屋”是室内环境的水蒸汽含量高于其周围环境的房屋,例如厨房、浴室、洗手间、工业厂房、地窖)的内壁尽可能不透过水蒸汽,即,为它们提供水

蒸汽阻挡层。这种情况同样适用于周围环境的水蒸汽含量高于其内部环境的房屋的外壁（例如冷库的外壁）。水蒸汽阻挡层的另一应用领域是涂敷木材。由于木材具有收湿性，它会由于大气相对湿度的变化吸收或释放水分，导致木材收缩或膨胀而挠曲，从而损坏木材。因此，希望在涂敷实际的保护涂层之前在木材表面涂敷不透过水蒸汽的涂层，或者使木材涂层本身不透过水蒸汽。

Rompps Chemie-Lexikan, 第 8 版, 1981, Cm-G, Franck Verlag, Stuttgart p. 974 公开, BASF AG 的 Diofan[®] 聚合物水分散体可形成具有高的不透过水蒸汽性的膜。因此, BASF AG 的技术信息公开 TI/ED 1037d (1993 年 9 月) 和 TI/ED 1652d (1993 年 5 月) 推荐, 用 Diofan A 601 和 Diofan A 690 的膜作为一般壁面材料的水蒸汽阻挡层, 例如用于水泥淤浆涂层、混凝土、石膏、灰浆板、木板或木块、层板、硬木和圬工, 以及木材本身。

其中, 以简单方式, 将聚合物水分散体本身或者含有该聚合物水分散体作为基料的适当组合物涂敷于物品表面, 就能达到阻挡水蒸汽的效果。涂层干燥时, 形成具有阻挡效果的聚合物膜。

应当注意的是, 上述 Diofan 水分散体的共聚物由极性较大的单体（偏二氯乙烯和丙烯酸正丁酯）形成, 聚合物膜的水蒸汽可透过性必须与该聚合物的极性分开考虑。

这些 Diofans 的另一显著性能是, 在通常应用温度（5 - 35℃）下, 它们可形成弹性高的薄膜。这种性能对要涂敷不透过水蒸汽涂层的基底物是重要的, 因为这样的薄膜不会由于温度变化而开裂。由于它们具有良好的弹性, 这些 Diofan 薄膜能随温度变化伸缩, 本身不会开裂（裂缝位点形成水蒸汽通道），从而形成对水蒸汽的长时间阻挡。

Diofans 的另一显著特征在于, 它们可将上述优良性能赋予涂料组合物, 除 Diofan 以外, 该涂料组合物可含有高达 60 %（基于总的固体体积含量）细分散的无机物如填料和颜料（虽然填料和颜料的细分散度和折光指数不同, 但本文中所用的术语“颜料”应理解为包括上述两种无机物；因此, 上述体积比被称作“颜料体积浓

度 (PVC)”。这样可使水蒸汽阻挡层具有宜人的外观, 并可以简单的方式控制涂层厚度。

Diofan 薄膜具有的另外一个优点是, 它们可以很好地粘附于壁面材料上。

但是, Diofans 的缺点是, 在水基分散介质的作用下, 它们含有的偏二氯乙烯单元会逐渐地水解, 形成氯化氢。氯化氢是不希望的杂质, 它对贮存稳定性以及相应涂料配方的增稠剂都有不利的影响 (例如, 细分散的 CaCO_3 颜料会受到氯化氢的侵蚀)。

因此, 本发明的一个目的是提供用于制备水蒸汽阻挡层的聚合物水分散体, 它具有 Diofans 的上述各种优点, 同时又克服了 Diofans 的上述缺点。

我们已经发现, 本发明目的可由下述聚合物水分散体达到, 该分散体的分散相聚合物由下列单体的自由基聚合构成:

20 - 65wt% 至少一种乙烯基芳烃单体 (单体 A),

35 - 80wt% 至少一种含有两个共轭烯属不饱和双键的单体 (单体 B), 和

0 - 10wt% 含有至少一个烯属不饱和双键的其它单体 (单体 C),

(上述重量百分数基于单体 A - C 的聚合单元的总量), 并且, 基于分散的聚合物的量, 其碱金属离子含量 (下文简记为 GA) $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。

适用于本发明的单体 A 包括苯乙烯和乙烯基甲苯 (甲基苯乙烯), 优选苯乙烯。适用于本发明的单体 B 包括丁二烯、2 - 甲基丁二烯 (异戊二烯) 和 2, 3 - 二甲基丁二烯。

适宜单体 C 包括: $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷羧酸的乙烯基酯, 甲基丙烯酸或丙烯酸与 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 链烷醇的酯, $\text{C}_3 - \text{C}_6$ α , β - 单烯属不饱和单和双羧酸及其酰胺和腈, 以及烯烃如乙烯。可能单体 C 的示例是甲酸乙烯基酯、乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯

酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯以及相应的甲基丙烯酸酯。

因此，在一个实施方案中，本发明所用聚合物水分散体中的分散聚合物微粒由 40 - 60wt% 单体 A（如苯乙烯）和 40 - 60wt% 单体 B（如丁二烯）共聚形成。但是，根据本发明，也可使用 50 - 60wt% 单体 A 和 40 - 50wt% 单体 B。在分散的聚合物中，单体 C 单元的含量一般至多为 5wt%、或至多 3wt%、或至多 2wt%，并且通常至少为 0.5wt%。

在本发明一可能实施方案中，单体 C 选自 $C_3 - C_6$ α , β -单烯属不饱和单和双羧酸及其酰胺。其示例为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。单体 C 采用 $C_3 - C_6$ α , β -单烯属不饱和羧酸及其酰胺的混合物比较有利。这种混合物例如可由丙烯酸与丙烯酰胺组成，或由丙烯酸、衣康酸和丙烯酰胺组成。

本发明所用聚合物水分散体的聚合物 Z 均粒径 $\bar{d}_z$ 一般为 $\geq 100\text{nm}$ 至 $\leq 250\text{nm}$ ，通常为 $\geq 140\text{nm}$ 至 $\leq 200\text{nm}$ ，这可由准弹性光散射法测定。本发明所用聚合物水分散体的水基分散介质的 pH（25℃ 和 1atm 下）优选 ≥ 6 （玻璃电极）。有利的 pH 范围为 6 - 10，特别是 7 - 10 和 8 - 9，这是因为，这可使得聚合物微粒稳定地分散，同时又可以使加入的细分散颜料均匀稳定地分散。

重要的是，基于分散的聚合物的量，本发明所用聚合物水分散体的碱金属离子含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。出人意料的是，聚合物水分散体的 GA 值越低，它们的薄膜对水蒸汽的隔挡效果越好。换言之，根据本发明，可接受的 GA 值可以是 $\leq 0.4\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.3\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.05\text{wt}\%$ 并且优选是 0wt%。根据本发明，如果相应地控制碱土金属离子和其它金属离子的含量，也没有坏处。

本发明所用聚合物水分散体可按已知方式、由它们的起始单体 A - C 水乳液聚合制备，即，加入自由基聚合引发剂、分散剂和（如需要）分子量调节剂进行聚合。最简单的聚合方式是将所有原料在搅拌下加到聚合反应器中，然后在所需聚合温度下聚合。最好选择

聚合反应批料的组成、特别是单体 A - C 的组成，使得形成的聚合物水分散体的薄膜的玻璃化转变温度 T_g （由示差扫描量热法测量，20℃/分钟，中点）为 - 30℃ 至 + 15℃，通常为 - 10℃ 至 + 5℃。无规共聚物的玻璃化转变温度与单体组成的关系是本领域技术人员公知的。对于分子量大于 50000 的共聚物，可由 Fox 方程计算其玻璃化转变温度。

根据 Fox(F. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] 和 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 第 4 版 19 卷, 1980, VCH Chemie, p.18), 可按下列方程计算共聚物的玻璃化转变温度:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots \dots \dots \frac{X^n}{T_g^n} ,$$

式中， X^1 、 X^2 、...、 X^n 是单体 1、2、...、n 的重量分数， T_g^1 、 T_g^2 、...、 T_g^n 是单体 1、2、...、n 的均聚物的玻璃化转变温度（单位：开尔文）。上述单体的均聚物的玻璃化转变温度是已知的，例如可参见：J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 第 1 版，J. Wiley, New York 1996, 第 2 版，J. Wiley, New York 1975 和第 3 版，J. Wiley, New York, 1989；以及 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Chemie, Vol. A21, 1992, p. 169, 表 8。

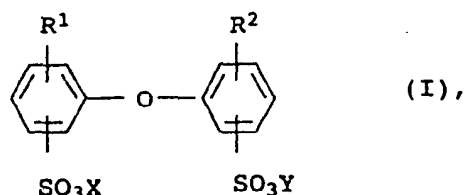
自由基水乳液聚合的适宜自由基引发剂特别是那些可以所需量溶于水基介质中的引发剂。这些引发剂可以是过氧化物、过硫酸及其盐或偶氮化合物。它们优选不含有碱金属元素或根本不含金属元素；换言之，与过硫酸钠相比，本发明更优选使用过硫酸铵。聚合温度一般应适应于所用引发剂体系，可以是 0 - 130℃。使用过硫酸或其盐时，聚合温度一般为 70 - 130℃、优选 75 - 100℃。在自由基水乳液聚合过程中的操作压力应适应于聚合温度和单体的挥发性，可以是 1 - 10atm 或更高。使用由至少一种还原剂和至少一种过氧化物和/或氢过氧化物组成的引发剂体系，可以使聚合反应温度降低，例如氢过氧化叔丁基和羟甲烷亚硫酸或其盐，或者

过氧化氢和抗坏血酸。除了使用上述引发剂体系以外，另外再加入少量可溶于聚合反应介质中并具有多个可变价态的金属成分，可进一步降低聚合反应温度。可提及的组合是抗坏血酸/硫酸铁（II）/过氧化氢。基于单体总量，自由基聚合引发剂的用量一般为 0.1-3wt%，特别优选使用过硫酸及其盐。

为保证形成的聚合物水分散体的稳定性，在自由基水乳液聚合时一般还使用分散剂。适宜分散剂是所有常规分散剂，包括保护性胶体和乳化剂。适宜保护性胶体的示例是聚乙烯基醇、纤维素衍生物或含乙烯基吡咯烷酮共聚物。其它适宜保护性胶体的详细描述可参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular substances], Georg-Thieme-Verlage, Stuttgart, 1961, pp.411-420。当然也可以使用乳化剂和/或保护性胶体的混合物。作为分散剂，优选只使用乳化剂，与保护性胶体不同，其相对分子量通常低于 1000。乳化剂与保护性胶体的另一不同是，在超过临界胶束形成浓度时前者可在水中形成胶束。

所用乳化剂可以是阴离子型、阳离子型或非离子型的。当然，使用表面活性剂的混合物时，各组分必须相容，这可使用几个预先试验来检测。一般情况下，阴离子型乳化剂之间互相相容，并且与非离子型乳化剂相容。采用阴离子型乳化剂时，它们的相反离子优选是铵。适用的乳化剂的示例是乙氧基化的单、双和三烷基酚（EO 度：3 - 50；烷基：C₄ - C₉），乙氧基化的脂肪醇（EO 度：3 - 50；烷基 C₈ - C₃₆），烷基硫酸（烷基：C₈ - C₁₂）、乙氧基化链烷醇（EO 度：2 - 20；烷基：C₁₀ - C₁₈）硫酸单酯、乙氧基化烷基酚（EO 度：3 - 50；烷基：C₄ - C₉）、烷基磺酸（烷基：C₁₂ - C₁₈）和烷基芳基磺酸（烷基：C₉ - C₁₈）的碱金属盐和铵盐。例如十二烷基苯磺酸的碱金属盐和铵盐，乙氧基化十二烷醇（EO 度：2 - 4）硫酸单酯的碱金属盐和铵盐。其它适宜乳化剂可参见上述文献 Houben-Weyl volume, pp. 192 - 208。

其它适用表面活性剂是下式 I 所示化合物



式中, R^1 和 R^2 为氢或 $C_4 - C_{24}$ 烷基并且不同时为氢, X 和 Y 可以是碱金属和/或铵离子。 R^1 和 R^2 优选为直链或支链 $C_6 - C_{18}$ 、特别是 C_6 、 C_{12} 、 C_{16} 烷基或氢原子, 但不同时为氢。 X 和 Y 优选钠、钾或铵离子, 特别优选钠离子。具体的化合物 I 中, X 和 Y 为钠或铵离子, R^1 是支链 C_{12} 烷基, R^2 是氢或 R^1 。一般使用工业品混合物, 它含有 50 - 90wt% 的单烷基化产物, 例如 Dowfax[®]2 A1 (Dow Chemical Company 的商标)。

基于待自由基聚合的单体的总量, 分散剂的用量一般为 1 - 3wt%。根据本发明, 优选使用 $\leq 2\text{wt}\%$ 、或者 $\leq 1.5\text{wt}\%$ 或 $\leq 1\text{wt}\%$ 的分散剂。

为了控制形成的聚合物的分子量, 一般在分子量调节剂的存在下进行聚合, 例如硫醇, 如正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇。基于待聚合单体的总量, 分子量调节剂的用量通常为 0.1-5wt%, 一般不高于 2.5wt%。

聚合反应通常在惰性气氛中进行。工业生产时, 自由基水乳液聚合通常在铁质或钢质反应器中进行。为避免在聚合过程中溶解的微量铁的不利影响, 通常向聚合反应混合物中加入可络合铁离子的络合剂, 其代表例为 Trilon[®]B (乙二胺四乙酸二钠)。相对于待聚合单体, 使用低于 1wt% 的络合剂一般就足够了。

为控制反应热, 本发明所用聚合物水分散体的自由基水乳液聚合工业制备需控制单体加料。换言之, 开始时仅向聚合反应器中加入部分聚合反应用料, 并且(特别地)将预定量的待聚合单体以它们的消耗比例连续地加到聚合反应器中。单体优选以在水基介质中的乳液形式供料。一般情况下, 在连续加入单体的同时加入引发剂。为了改进聚合物平均粒径的重现性, 开始加料中优选含有少量极细分散的聚合物的水分散体(种子胶乳)。基本上单分散的种子胶乳的聚合物微粒的数均粒径 $\bar{d}_n$ 通常为 30nm。种子胶乳是聚苯

乙烯时更为有利。为改进种子胶乳的分散稳定性，当共聚合 α ， β -单烯属不饱和酸时，开始加料中一般含有部分这种单体。络合剂通常也是开始加料中的一部分。如果使用分子量调节剂，它们一般加到单体物料流中。

为了除去形成的聚合物水分散体中的易挥发有机物，在聚合反应后通常进行化学和物理除挥发分处理。采用化学处理时，向聚合物水分散体中加入特定聚合引发剂（例如含有氢过氧化叔丁基/亚硫酸氢钠/丙酮的体系），引发仍未聚合的单体（残余单体）进行聚合，从而将它们化学连接于聚合物链上。在化学处理后，不可共聚合易挥发有机物通常用水蒸汽提取除去（物理处理）。按照这种方法，可得到适用于本发明中的聚合物水分散体，其易挥发有机物含量<100ppm（基于聚合物水分散体的量）。自由基水乳液聚合反应终止后，形成的聚合物水分散体的水基分散介质的pH一般<6。提高水基分散介质的pH最好通过加入有机胺和/或氨来进行。根据本发明，不优选使用金属氢氧化物（如碱金属氢氧化物）来提高水基分散介质的pH。在大多数情况下，制备的本发明所用聚合物水分散体的固含量为40 - 70wt%、优选50 - 60wt%。

本发明所用聚合物水分散体的薄膜不仅具有改进的水蒸汽阻挡效果，而且还改进了对凝集液态水的排斥性。这样，即使从背底湿润也能保证永久粘合，并防止形成泡孔和裂纹。因此，本发明所用聚合物水分散体也可用作密封组合物的基料。特别是用于装配件的壁面上，防止连接处受蒸汽和冷凝的影响。这种情况下，通常首先涂敷一基底涂层（其中加有纺织物，如纺织玻璃纤维毡），然后再涂敷顶涂层。

如前所述，本发明所用聚合物水分散体可直接涂敷成水蒸汽阻挡涂层（底漆或顶漆）。但是，在绝大多数情况下，使用时还向其中加入细分散的无机颜料。在此方面，本发明所用聚合物水分散体的有利之处在于，它们具有改进的颜料容纳能力。颜料体积浓度一般为至多60%体积，经常为10 - 60%体积，通常为10 - 55%体积，优选为20 - 45%体积。加有颜料的体系也特别适于用作密

封组合物。

适宜的细分散无机颜料包括云母、高岭土、重晶石、滑石、石英砂、石英粉、白垩、二氧化钛、白云石、重晶石粉、疏水性物质、硅石细粉、氧化铁和其它颜料。如果需要，也可以使用有机颜料来着色。这些颜料的最大粒径一般为 $1 - 100 \mu\text{m}$ 。由于无机颜料通常基本不溶于水基介质中，用这种方式可以得到本发明所用聚合物水基配方，基于分散的聚合物量，其溶解于水基介质中的碱金属离子含量为 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 、或 $\leq 0.4\text{wt}\%$ 、或 $\leq 0.3\text{wt}\%$ 、或 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 、或 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 、或 $\leq 0.05\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 0.01\text{wt}\%$ 或为 0% 。相应地控制碱土金属离子和其它金属离子的含量，对本发明也没有坏处。

除了颜料以外，用于涂成水蒸汽阻挡层的本发明聚合物水基配方通常还含有消泡剂、增稠剂、颜料分散剂和防腐剂。基于水基配方的总量，这些助剂（包括聚合物水分散体的分散剂）的总量一般为 $\leq 10\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 5\text{wt}\%$ 。优选这些助剂也不含有水溶性碱金属离子或根本不含水溶性金属离子。本发明的水蒸汽阻挡层的干膜厚度通常至多为 2mm ，如需要，可以更厚。此外还发现，本发明水蒸汽阻挡层在碱性基底物上也能保持长时间有效，这例如是由于它避免或降低了水解反应造成的。

本发明水蒸汽阻挡层的耐水蒸汽扩散指数 S_d/S （参见实施例）一般为 ≥ 10000 。同时，断裂伸长可达到 $\geq 200\%$ ，撕裂强度 $\geq 1.5\text{N/mm}^2$ （基于在干燥条件下贮存的水蒸汽阻挡层）。

最后，本发明聚合物水分散体或水基配方的其它可能应用包括：用作底漆（特别是在无机物基底物上，如灰沙水泥或石膏板），用作密封胶（罐头盒密封胶），用作改性灰沙水泥的添加剂，用于涂敷混凝土以防止它干固化时干燥，以及用作防腐涂层（防水）的基料。

实施例

a) 本发明所用聚合物水分散体 ED 的制备

首先，向装有锚式搅拌机的 160 升钢质反应器中加入下列初始加料：

15000g 水
1120g 细分散的聚苯乙烯种子胶乳 ($\bar{d}_n=30\text{nm}$, 固含量 = 33wt%, 基于聚苯乙烯的量, 它含有 20wt%十二烷基苯磺酸钠作为分散剂),
53g 过硫酸钠,
5300g 浓度为 5wt%的衣康酸水溶液, 和
27g 乙二胺四乙酸二钠。

用氮气将初始加料吹 3 次, 并在搅拌下加热至 80 °C 的聚合温度, 在聚合过程中保持这一温度。反应器内部温度达到 70 °C 时, 5.5 小时内向聚合反应器中连续计量加入由下列组分组成的物料流 1:

16300g 水,
23300g 丁二烯,
28600g 苯乙烯,
530g 丙烯酸,
265g 丙烯酰胺,
1700g 浓度为 28 % 的 α - 磺基 - ω - 十二烷氧基 - 聚(氧乙烯) [平均 EO 链长: 2 - 3 个单元] 的钠盐的水溶液, 和
770g 叔十二烷基硫醇。

与物料流 1 的加入同时开始, 作为物料流 2, 在 6 小时内向聚合反应器中连续加入 160g 过硫酸钠在 6000g 水中的溶液。

物料物 2 加完后, 将聚合反应混合物在 80 °C 再搅拌 2 小时。然后, 在 80 °C, 在 2 小时内向聚合反应器同时连续计量加入 105g 氢过氧化叔丁基在 1250g 水中的溶液 1 和 1260g 水、111g 二亚硫酸钠和 69g 丙酮的溶液 2 (化学处理)。然后加入浓度 25wt%的氨水, 将水基分散介质的 pH 调至碱性, 然后向介质中通入蒸汽流进行物理处理。

得到本发明所用聚合物水分散体, 其固含量为 53.1wt%, 分散相的聚合物微粒的 $\bar{d}_z$ 为 162nm, 分散介质的 pH 为 8.3, 易挥发有机物的残余量小于 100ppm。分散的聚合物具有下列单体组

成:

54.3wt% 苯乙烯,

43.7wt% 丁二烯,

1.0wt% 丙烯酸,

0.5wt% 衣康酸, 和

0.5wt% 丙烯酰胺。

其膜的玻璃化转变温度为 -3°C , 基于分散的聚合物量, 聚合物水分散体 ED 的碱金属含量为 0.14wt%, 分散剂总含量为 1wt%。

b) 比较用聚合物分散体 CD1 - CD7

CD1: 用 ED, 但用 NaOH 代替氨水来升高 pH 值。

得到的聚合物水分散体 CD1 的碱金属含量为 0.99wt% (基于分散的聚合物)。

CD2: 同 ED, 但物料流 1 中的苯乙烯为 39190g, 而丁二烯为 12710g。

CD3: 同 ED, 但物料流 1 中的苯乙烯为 5300g, 而丁二烯为 46600g。

CD4: 该聚合物水分散体中分散的聚合物具有下列单体组成:

50wt% 丙烯酸正丁酯,

46wt% 苯乙烯,

1.5wt% 丙烯酰胺, 和

2.5wt% 丙烯酸。

其 GA 值为 0.15wt%, 用氨水将水分散体的 pH 调至 8.3。 $\bar{d}_z$ 为 156nm, 固含量为 53wt%。其膜的玻璃化转变温度为 $+12^{\circ}\text{C}$ 。

CD5: 同 CD4, 但单体组成如下

51wt% 苯乙烯,

45wt% 丙烯酸 2 - 乙基己酯,

3wt% 丙烯酸, 和

1wt% 丙烯酰胺。

GA 值为 0.20wt%， $\bar{d}_z$ 为 172nm。其膜的玻璃化转变温度为 + 6 °C。

CD6：同 CD4，但单体组成如下

51wt% 丙烯酸 2 - 乙基己酯，
47wt% 甲基丙烯酸甲酯，
0.25wt% 二丙烯酸丁二醇酯，和
1.75wt % 丙烯酸。

GA 值为 0.21wt%， $\bar{d}_z$ 为 175nm，其膜的玻璃化转变温度为 - 5 °C。

CD7：Diofan A 601。

c) 用聚合物水分散体 ED 和 CD1 - CD7 配制用于水蒸汽阻挡层的聚合物水基配方

配方组成：

465g 聚合物水分散体，
7g Byk[®]-035 (德国 BYK-Chemie GmbH, Wesel 公司的消泡剂)，
2g 防腐剂，
3g Pigmentverteiler (颜料分散剂) N，浓度为 30wt% (BASF AG, Ludwigshafen, DE)，
3g Lanco[®]-Gel CP 15 (羟丙基半乳甘露聚糖增稠剂，Langer & Co. GmbH, Ritterhude, DE)，
5g Kronos[®] 2056 (Kronos Titan-GmbH, Leverkusen, DE 的细粉 TiO₂(金红石))，
3g 黑色氧化铁，
136g Barythmehl/N (重晶石粉，最大粒径 40 μm, Sachtleben GmbH, Duisburg, DE)，
364g Microdol[®] 1 (细粉 CaCO₃ 与 MgCO₃ 的混合物，最大粒径 5 - 10 μm, Norwegian Talk Deutschland GmbH, Bad Soden-Salmünster, DE)，
6g Byk-035, 和

6g Collacral[®] PU, 浓度 75.5wt% (BASF AG ,
Ludwigschafen, DE 生产的基于聚氨酯的增稠剂) 。

形成的配方的颜料体积浓度为约 40 % 体积。它们的固含量为约 77wt%(在本发明中, 用相应量的 Pigmentverteiler A (BASF AG) 代替 Pigmentverteiler (颜料分散剂) N, 可以改进配方的质量) 。

d) c) 中配方的薄膜的性能测定

1. 根据 DIN 53 504, 在拉伸速率为 200mm/分钟和 23 ℃, 测量撕裂强度 TS [N/mm²] 和断裂伸长 EB [%] (在干燥条件贮存 8 天, 以及在干燥条件下贮存 8 天、随后在潮湿条件下贮存 3 天) ;

2. 根据 DIN52 615, 在湿度梯度为 50% - 93 % 的相对大气湿度和 23 ℃ 测量水蒸汽可透过性 WVP [g/m² · 天], 干膜厚度为 0.6mm ;

3. 48 小时和 96 小时 (23 ℃) 后水的夹带量 Wa [wt%] 的测量。

下表给出了测试结果。

表

聚合物分散体	TS		EB		WVP	Wa		S _d
	干	湿	干	湿		48	96	
ED	1.93	1.13	268	568	1.9	3.5	5	9.9
CD1	2.04	1.13	251	508	10.2	14.8	15.8	1.9
CD2	(该配方未形成致密膜)							
CD3	0.54	0.32	53	123	1.8	3.8	4.7	10.8
CD4	-	-	-	-	31.2	-	-	0.6
CD5	-	-	-	-	16.6	-	-	1.2
CD6	-	-	-	-	35.2	-	-	0.6
CD7	-	-	-	-	2	-	-	11
(该配方在贮存时不稳定)								

用 WVP 值可计算出扩散平衡空气层厚度 S_d[m], 它表示达到厚度为 S 的薄膜的耐水蒸汽扩散效果所需的静态空气层厚度。耐水

蒸汽扩散指数（为一常数）定义为 Sd/S 。对于使用 ED 的配方， Sd/S 为 17333。