

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880018102.9

[51] Int. Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 7/14 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679783A

[22] 申请日 2008.4.4

[21] 申请号 200880018102.9

[30] 优先权

[32] 2007.4.5 [33] US [31] 60/922,243

[32] 2007.4.5 [33] EP [31] 07105711.1

[86] 国际申请 PCT/EP2008/054108 2008.4.4

[87] 国际公布 WO2008/122617 英 2008.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.30

[71] 申请人 表面化学研究所公司

地址 瑞典斯德哥尔摩

[72] 发明人 安德鲁·福登 约科·维厄吕克

罗伯特·科克里

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 崔 华

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

水分散液、涂布主体和水分散液的应用

[57] 摘要

本发明公开了一种水分散液，包括 a) 无机微粒，b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐，c) 聚合物粘合剂和 d) 水，其中所述的水分散液不含有机溶剂。本发明还公开了一种水分散液包括 a) 无机微粒、b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐、c) 聚合物粘合剂和 d) 水的应用，用作基底表面的涂料，其中所述的表面在涂布后显示出相对在其表面上水滴的平衡接触角大于 120 度，优选地大于 135 度，最优选地大于 150 度。本发明还公开了一种涂布基底的方法，包括用水分散液接触所述的基底。涂料能够一步使用，无毒、安全用于食品包装、对环境有利，同时价格低廉。

1、一种水分散液，其特征在于：包括，

- a) 无机微粒，
- b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐，
- c) 聚合物粘合剂，和
- d) 水，

其特征在于：所述的水分散液不含有机溶剂。

2、根据权利要求1所述的水分散液，其特征在于：包括，

- a) 包括霰石的无机微粒，所述的无机微粒的 D_{50} 值小于 $20\mu\text{m}$ ；
- b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐；
- c) 聚合物粘合剂；和
- d) 水。

3、根据权利要求1-2任一所述的水分散液，其特征在于：所述的无机微粒的表观密度为大约 0.30g/ml ~ 大约 4g/ml ，所述无机微粒的 BET 比面积为大约 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ 大约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

4、根据权利要求1-3任何一项权利要求的水分散液，其特征在于：所述的脂肪酸或脂肪酸盐有 8~22 个碳原子。

5、根据权利要求1-4任何一项权利要求的水分散液，其特征在于：所述的聚合物粘合剂选自由羧基乳胶、丁苯乳胶和苯乙烯丙烯酸酯组成的组。

6、根据权利要求1-5任何一项权利要求的水分散液，进一步包括至少一种添加剂，所述添加剂选自由抗氧化剂、生物灭杀剂、聚结剂、彩色无机微粒、交联剂、消泡剂、染料、杀真菌剂、滑润剂、荧光增白剂、流变改性剂组成的组或者它们的任意组合。

7、根据权利要求1-6任何一项权利要求的水分散液，更进一步包括锆交联剂。

8、一种通过用根据权利要求1-7任何一项权利要求的水分散液接触所述基底而至少部分被涂布的主体，其特征在于：所述主体具有相对在其

表面水滴的平衡接触角大于 120 度, 优选地大于 135 度, 更优选地大于 150 度。

9、包括: a) 无机微粒、b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐、c) 聚合物粘合剂、和 d) 水的水分散液的用作基底表面涂料的应用, 其特征在于: 所述的表面在涂布后, 表现出的相对在其表面上水滴的平衡接触角大于 120 度, 优选大于 135 度, 最优选大于 150 度。

10、根据权利要求 9 的应用, 其特征在于: 所述的无机微粒是针状或偏三角面体。

11、根据权利要求 9-10 任一所述的应用, 其特征在于: 所述的无机微粒包括至少一种选自重质碳酸钙和沉淀碳酸钙的实体。

12、根据权利要求 9-11 任何一项权利要求的应用, 其特征在于: 所述的无机微粒包括霰石。

13、根据权利要求 9-12 任何一项权利要求的应用, 其特征在于: 所述的基底用所述的水分散液接触, 然后加热。

14、一种涂布基底的方法, 包括用根据权利要求 1-7 任何一项权利要求的水分散液接触所述的基底。

15、根据权利要求 14 所述的方法, 其特征在于: 所述的基底更进一步在用所述的水分散液接触所述的基底后加热。

16、根据权利要求 14-15 任一所述的方法, 其特征在于: 所述的方法包括至少一个方法步骤选自由喷雾涂布、浸渍涂布、滚动应用、自由流射应用、刀片计量、量杆计量、计量施胶压榨涂布、气刀涂布、幕式涂布、苯胺印刷、辊式涂布和粉末涂布组成的组。

水分散液、涂布主体和水分散液的应用

技术领域

本发明涉及高疏水涂料和超疏水涂料领域。

背景技术

疏水涂料、高疏水涂料和超疏水涂料应用于多种表面。本领域中，已使用很多方法制造高疏水涂料。

US 3940385 公开了一种有光泽的涂料组合物，例如微粒大小是0.2-0.5 μm 的颜料被包上有机化合物，从而赋予颜料疏水性。颜料被乳化，并且使得涂料具有疏水性。二氧化钛是所述的颜料，脂肪酸是所述的用来包裹颜料的化合物。

DE 1033561 说明了亲水性物质和疏水性物质包裹疏水性表面的应用，能够被包括在组合物中的物质的例子是脂肪酸盐和疏水性和/或亲水性颜料，同时还公开了一种粘合剂。

US2002/0002932 记述了一种颜料组合物，所述组合物可以包含成分如二氧化钛、硅石、脂肪酸、表面活性剂和丙烯酸乳胶粘合剂。

WO 2005/042655 介绍了一种水性油墨和涂料组合物，涂料组合物基本上由 20-60 重量%丙烯酸树脂分散液，5-30 重量%颜料，0.5-10 重量%乙醇，20-75 重量%水溶剂，0.5-5 重量%氢化植物衍生蜡组成。颜料的例子包括碳酸钙，蜡的例子包括硬脂酸。

GB 1452674 提及一种包括碳酸钙的组合物，并提及涂有一种包括填充剂的组合物的纸。在一个实施方案中，提及了用于纸的涂料浆，包括碳酸钙、硬脂酸钙、丙烯酸乳状液和水。

US 2576914 论述了涂布纸和用于纸的涂料组合物。在一个实施方案中，它包括颜料、脂肪酸或脂肪酸盐、苯乙烯共聚物和水。

JP 2005-036173 公开了一种墨水，特别是一个实施方案中包括了沉淀

的碳酸钙、聚合体和表面活性剂。同时也提及了一种脂肪酸可以用来处理微粒。

US 2006/0141223 A1 涉及了具有加强水密性的纺织品薄片状结构和生产该结构的方法。这种纤维修饰的方法需要溶剂。

WO 2001/062863 A1 论证一种适用于疏水涂料的水性漆分散液，原料主要是羧化聚苯乙烯颜料，其中部分羧基基团与氟化的脂肪醇酯化。

US 2006/0257643 A1 举例说明一种制造疏水性复合材料和集料的方法，该方法需要几个工序，不适用于连续地制备涂料。

FR 2852966 涉及一种用于处理表面并且使它们具有超疏水性的水性组合物，包括水乳浊液中的热塑性聚合体和大小为 $5 \sim 500\mu\text{m}$ 的矿物微粒。矿物可以是如碳酸钙、石英、云母、滑石、二氧化钛、硫酸钡、硫酸钙等。聚合体可以是如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇羧丁醛和聚氨酯。

US 6712932 说明了一种具有包括如金属氧化物和金属碳酸盐的微粒的结构的纸或纸样材料，所述微粒通过湿铺的方式利用粘合剂和防水剂固定在纸上。

US 6660363 涉及包括隆起的自清洁表面，所述隆起由疏水聚合体或永久疏水材料制成。

US 2005/0136217 A1 涉及一种有一层具有突起和凹陷的疏水材料的自清洁物体，疏水材料层与包含疏水材料的溶液、分散剂或乳状液和浓缩液使用。混合剂中还可以包括其它固体微粒。

US 2006/0257643 提及疏水组合物，特别是疏水微粒和自由流动集料和利用它们的方法。

高疏水湿铺涂料可以被分成两种主要的涂料处理类型，溶剂型或水溶型。溶剂型的处理类型在一些国家是受控制和/或法规限制的。另一方面，水溶型涂料处理类型通常更难实现获得疏水涂料，因此比溶剂型涂料处理类型更受限制，这归结于对在水相中稳定的涂料分散系和对在最终涂料层的干燥状态下的疏水性的双重要求。特别是，超疏水涂料的应用经常包括多个步骤，通过在不同步骤中形成表面结构和低表面能量涂

料。而且，用于封装和递送疏水物质的标准的水包油乳化基础的策略趋向于在干燥时将乳化剂（如表面活性剂）遗留在涂布表面，相应地趋向于加强湿润。

现有技术的方法的其它缺点包括它们可能含有毒性成分，涂料可能是由昂贵材料制成，以及涂料不能容易地使用现有方法和设备应用于如纸。现有技术中涉及高疏水涂料的其它问题包括使用了处理的硅烷和/或氟化成分，这些成分昂贵，且在制造这些成分时以及包含这些成分的涂料的存在周期中都会对环境有负面影响。现有技术的另一个问题是，疏水涂料的应用需要若干步骤，经常导致应用时使用更多的材料和更复杂的工艺。因此需要一种可替换的涂料组合物，所述组合物可以有效地赋予表面疏水性，并且没有以上提及的缺点。

发明内容

本发明涉及一种适用于制造疏水涂料的水分散液，所述的水分散液包括无机微粒，至少一种脂肪酸或脂肪酸盐，聚合物粘合剂和水，其中所述的水分散液不含有机溶剂。

另外，本发明涉及一种通过用本发明的水分散液接触所述基底而至少部分被涂布的主体，其中所述主体对于在其表面上的水滴具有平衡接触角大于 120 度，优选地大于 135 度，更加优选地大于 150 度。

本发明此外还涉及一种水分散液包括 a) 无机微粒、b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐、c) 聚合物粘合剂、和 d) 水的应用，水分散液作为一种基底表面的涂料，其中所述表面涂布后显示出对于在其表面上水滴的平衡接触角大于 120 度，优选地大于 135 度，更加优选地大于 150 度。

本发明进一步涉及一种涂布基底的方法，所述方法包括用本发明的水分散液接触所述基底。

本发明的更多的实施方案在附加的从属权利要求中限定，通过引用的方式特别地合并进来。

本发明的一个目的是消除现有技术的至少一些缺点，并且提供一种水分散液，涂布有该水分散液的主体以及水分散液的应用。

本发明的优点包括涂料能够一步使用，无毒，安全用于食品包装并且相对地对环境有利、价格低廉。进一步优点是现有的工业涂布方法可以用于使用涂料。另一个优点是可能不使用硅烷或氟化成分而获得高疏水或超疏水涂料。

定义

在公开和详细说明本发明之前，应当理解，本发明不限于这里公开的特别的成分、构造、方法步骤、基底和材料，因为这些成分、构造、方法步骤、基底和材料可以稍微变化。还应当理解这里使用的术语仅仅被用于描述特别实施方案的目的，而不是用来限定，因为本发明的范围仅由附属的权利要求和它们的等价形式限定。

必须注意的是，用在本说明书和附加的权利要求中，单一形式“一个”(a)、一个(an)和“那个”(the)包括复数事物，除非上下文另外有明确规定。

术语“大约”在贯穿说明书和权利要求书中用于与数值相关时，表示其真实值可以比显示值高10%或低10%。

如果没有其它限定，在这里使用的任何术语和科学术语规定为具有本发明所属的技术领域的技术人员通常理解的含义。

以下术语贯穿在说明书和权利要求书中使用。

本文中所用的“针状的”表示针样的形状。

本文中所用的“抗氧化剂”表示一种能够防止、减慢和/或抑制氧化的物质。

本文中所用的“表观密度”表示内部含有空间的材料的单位体积干质量。

本文中所用的“水分散液”包括含有水的混合物。

本文中所用的“霰石”表示一种碳酸盐矿物，两种普通的、自然存在的碳酸盐多形体之一。另一种多形体是矿物方解石。霰石的晶格不同于方解石晶格，导致一种不同的晶形，具有针状晶体的斜方晶系。反复双晶形成了仿六角形形式。霰石可以是柱形的或纤维状的，偶尔是分支钟乳石形式。

本文中所用的“生物灭杀剂”表示一种能够防止、减慢或抑制活的生物体生长的物质。

本文中所用的“聚结剂”表示一种引起或促进聚结的制剂。

本文中所用的“交联”表示一个聚合物链与另一个聚合物链任何连接的结合。

本文中所用的“ D_{50} ”表示微粒的质量加权的尺寸分布的第 50 个百分点。因此，50%的无机微粒的尺寸大于 D_{50} ，50%的无机微粒的尺寸小于 D_{50} 。微粒尺寸决定于初始微粒，如果微粒没有凝聚成更大的团；但是如果微粒凝聚成更大的团，将测量所述团的尺寸。

本文中所用的“消泡剂”表示一种能够防止、减慢或抑制起泡的物质。

本文中所用的“杀真菌剂”表示一种能够防止、减慢或抑制真菌生长的物质。

本文中所用的“高疏水的”表示表面相对于在其表面的水滴的平衡接触角为 120 度~150 度。

本文中所用的“疏水的”表示拒水的性质。疏水表面是具有接触角大于 90 度而小于 120 度的表面。

本文中所用的“无机微粒”包括任何形状的无机微粒。

本文中所用的“荧光增白剂”包括在电磁波频谱的紫外线区和蓝紫色区吸收光、在蓝色区重发射光的染料。

本文中所用的“聚合物粘合剂”表示粘合剂是一种聚合体。

本文中所用的“流变改性剂”表示一种具有改变液体流变性质的能力的物质。

本文中所用的“偏三角面体状”表示斜方六面体系统下的锥体形式，具有十二个面，每个面是一个不等边三角形。

本文中所用的“物质”表示纯净或不纯净的化合物或者化合物的混合物，因此，如一种矿物包含在这个术语中。

本文中所用的“超疏水的”表示表面相对在其表面上水滴的平衡接触角大于 150 度。

本发明的详细描述

根据本发明提供一种水分散液, 包括 a) 无机微粒, b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐, c) 聚合物粘合剂和 d) 水, 其中所述的水分散液不含有机溶剂。

在本文中, 不含有机溶剂意味着水分散液实质上没有有机溶剂。有机溶剂在本文中是包含化学制品的碳。实质上没有有机溶剂意思是非常少量的有机溶剂能够存在, 尽管如此少量不是加入的, 它们依然存在是因为成分中的杂质。偶然出现的有机溶剂的量的例子包括但不限于 0.001 重量%和 0.01 重量%。在一个实施方案中, 水分散液有机溶剂的量小于 0.01 重量%。在一个实施方案中, 根本没有有机溶剂。分散液中没有有机溶剂是有利的, 因为它对环境有利, 对食品应用是安全的。

根据本发明提供的一种水分散液, 包括 a) 包括霰石的无机微粒, 其中所述的无机微粒具有 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$, b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐, c) 聚合物粘合剂和 d) 水。

在一个实施方案中, 无机微粒的量是水分散液的大约 20~大约 55 重量%。在另一个实施方案中, 无机微粒的量是大约 30~大约 45 重量%。在进一步实施方案中, 无机微粒的量是大约 30~大约 40 重量%。

在一个实施方案中, 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的量是水分散液的大约 0.1~大约 2 重量%。在另一个实施方案中, 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的量是大约 0.5~大约 1 重量%。在进一步实施方案中, 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的量是大约 0.7~大约 0.8 重量%。

在一个实施方案中, 聚合物粘合剂的量是水分散液的大约 5~大约 20 重量%。在另一个实施方案中, 聚合物粘合剂的量是大约 8~大约 15 重量%。在进一步的实施方案中, 聚合物粘合剂的量是大约 10.5~大约 12 重量%。

其余加起来达到 100 重量%的部分是水和可选择的添加剂。

在一个实施方案中, 根据本发明的无机微粒具有大约 0.30g/ml ~大约 4g/ml 的表观密度, 和大约 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

在本发明的一个实施方案中, 无机微粒具有以下性质:

- 表观密度是大约 0.30g/ml ~大约 2.7g/ml , 优选的是大约 0.30g/ml ~

大约 0.80g/ml, 最优选的是大约 0.30g/ml~大约 0.65g/ml。

- BET 比表面积是大约 1~20m²/g, 优选的是大于大约 3m²/g, 更优选的是大于 5m²/g。

- D₅₀ 小于 20μm, 优选的是大约 1~大约 10μm, 最优选的是大约 2~5μm。

在本发明的一个可选择的实施方案中, 无机微粒具有以下性质:

- 表观密度是大约 1g/ml~大约 4g/ml, 优选的是大约 2g/ml~大约 3.5g/ml, 最优选的是大约 2.5g/ml~大约 2.9g/ml。

- BET 比表面积是大约 1~20 m²/g, 优选的是大于大约 6 m²/g, 更优选的是大于 9 m²/g。

- D₅₀ 小于大约 10μm, 优选的是大约 0.1~大约 5μm, 最优选的是大约 0.2~2μm。

本发明所用的无机微粒可以包括具有不同性质的不同无机微粒的混合物。

在一个实施方案中, 本发明所用的无机微粒包括至少一种物质, 选自锐钛矿、煅烧粘土、高岭土和云母组成的组, 该物质的表面被制成基础。

在一个实施方案中, 本发明所用的无机微粒包括至少一种物质, 选自氢氧化铝、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、二氧化钛(金红石)和球霞石组成的组。

在一个实施方案中, 本发明所用的无机微粒包括至少一种物质, 选自红锌矿、金刚砂、赤铁矿、磁铁矿、钛铁矿和锡石组成的组。

在一个实施方案中, 本发明所用的无机微粒包括至少一种物质, 选自双孢担孢子、勃姆石、针铁矿、纤铁矿、红纹石、菱铁矿、重晶石、菱锆矿、磷灰石、长石和萤石组成的组。

在一个实施方案中, 本发明所用的无机微粒包括二氧化硅。

无机微粒优选地包括碳酸钙微粒, 更优选的是沉淀的碳酸钙, 最优选的是霰石。

在一个实施方案中, 无机微粒用脂肪酸或脂肪酸盐进行表面处理。

使用一种或多种脂肪酸的好处包括脂肪酸与硅烷和氟化聚合物比便宜，容易使用并且可用于多个产业。脂肪酸以适当的方式与包括碳酸钙的无机微粒相互作用，许多脂肪酸被许可与食物接触。无机微粒通过与包括脂肪酸或脂肪酸盐的水性溶液或分散液接触而被涂布。在一个实施方案中，包括脂肪酸或脂肪酸盐的水性溶液或分散液更进一步包括粘合剂。

在一个可选择的实施方案中，涂布在分开的包括脂肪酸或脂肪酸盐的水溶液或分散液中完成。

在一个实施方案中，无机微粒的涂布在分开的水溶液或分散液中完成。

在一个实施方案中，无机微粒任选择地在几个步骤中用几种不同的脂肪酸或脂肪酸盐涂布。

在一个实施方案中，脂肪酸或脂肪酸盐在整个无机微粒的表面形成涂层。可选择地，脂肪酸或脂肪酸盐在表面的一部分形成涂层。

在一个实施方案中，涂料包括至少一种表面活性剂。

脂肪酸或脂肪酸盐的量应当足够高，以使无机微粒在水中可分散开。

在一个实施方案中，脂肪酸的量相当于无机微粒表面的双层分子。

因此，无机微粒在水中变得分散，或可选择地，在水中分散的能力得以改良。

无机微粒相对少地包裹是优选，可使涂料产生合适的粗糙度。在一个实施方案中，使用的无机微粒具有窄的微粒尺寸分布。在另一个实施方案中，无机微粒趋向于结合以凝聚成更大的二级形式。

在一个实施方案中，无机微粒是针状或偏三角面体的，但是，微粒的形状并不限于这两种。根据本发明，其它多刺的、长而尖的和针样的形状也在其它实施方案中使用。其它可能的形状包括但不限于栗子壳形状。

在一个实施方案中使用的微粒具有小的尺寸、低的密度和高的特殊的表面。

在一个实施方案中，使用的无机微粒没有任何可测的分散剂残余。在一些例子中发现，在制造包括霰石的微粒的过程中，加入的分散剂能

够影响脂肪酸或脂肪酸盐吸附至微粒表面。这种不被期望的分散剂的例子包括但不限于聚丙烯酸钠聚合体和聚丙烯酸钠共聚物。对于某些实施方案，使用没有或仅含非常少量的添加分散剂的无机微粒是重要的。

在一个实施方案中，针状霰石被用作无机微粒，特别是 D_{50} 值为大约 0.1~大约 20 μm 的针状霰石，优选是大约 0.2~大约 10 μm 。已经证明霰石能够使涂料对于其表面上的水滴具有高的接触角。

在一个可选择的实施例中，使用 PCC（沉淀碳酸钙）和/或 GCC（研磨碳酸钙）。

一种饱和或不饱和脂肪酸或脂肪酸盐被使用。一种含有直链烃或支链烃的脂肪酸或脂肪酸盐被使用。优选地，脂肪酸或脂肪酸盐有 8~22 个碳原子，更优选地，有 10~18 个碳原子。在一个实施方案中，脂肪酸选自自由油酸、硬脂酸和棕榈酸组成的组。在一个实施方案中，使用上述脂肪酸的盐类。脂肪酸盐的反离子可以是任何合适的离子，例子包括但不限于钠离子和铵离子，都是普通并且便宜的盐。

在一个实施方案中，脂肪酸和脂肪酸盐共同使用。

粘合剂的例子包括但不限于羧基乳胶、丁苯乳胶和苯乙烯丙烯酸酯。这种羧基乳胶是主要通过羧化作用稳定的乳胶或乳状液聚合体。在一个实施方案中，粘合剂的玻璃化转变温度的范围是大约 -40~大约 50 $^{\circ}\text{C}$ 。在另一个实施方案中，粘合剂的玻璃化转变温度的范围是大约 0~大约 50 $^{\circ}\text{C}$ 。聚合物粘合剂的例子包括但不限于商业上应用粘合剂：由 Dow Chemical Company®提供的其商标是 DL 940®或实验乳胶 Dow/HPQ73®；或者由 Rhodia®提供的其商标是 Ultradia® 7100、7300 或 7400。

众所周知，合成乳胶是由一个或多个单体经乳液聚合作用形成的聚合体微粒的水分散液。

在一个实施方案中，乳胶合成中使用的单体组合物包括大约 10~95pphm 的第一个单体 (A)，大约 40~90pphm 的第二个单体 (B)，和 0~大约 5pphm 功能性单体 (C)。本文中所用的术语“pphm”意味着每一百

个单体的几份，是本领域技术人员熟知的术语。因此，在重量基位上，使用的所有份数的单体总计是 100 份单体。

第一个单体 (A) 是低 Tg 单体，包括烷基丙烯酸酯或丁二烯。所使用的低 Tg 单体总量是大约 10pphm~ 大约 95pphm，优选地，15pphm~40pphm。低 Tg 单体的例子包括但不限于 Tg 低于 10°C 的单体，如丙烯酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯， α ， β -乙烯系不饱和 C₄-C₆ 一元羧酸的 C₂-C₁₀ 烷基酯， α ， β -乙烯系不饱和 C₄-C₈ 二元羧酸的 C₄-C₁₀ 二烷基酯，和羧酸乙烯酯类，包括但不限于异丁酸乙烯酯，2-乙基己酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，异辛酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯和丁二烯。低 Tg 单体可以选自由 (甲基) 丙烯酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯，即 (甲基) 丙烯酸烷基酯，顺丁烯二酸、甲叉丁二酸和反丁烯二酸的 C₄-C₈ 二烷基酯组成的组。优选地，至少使用一种丙烯酸 C₂-C₈ 烷基酯。更加优选地，低 Tg 的单体包括但不限于丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、顺丁烯二酸二丁酯、顺丁烯二酸二辛酯和丁二烯，最优选的是丁二烯。可以使用第一单体的混合物。

第二个单体 (B) 是高 Tg 单体，如其 Tg 值高于 10°C 的单体，例如羧酸乙烯酯类，该酸中含有 2~ 大约 13 个碳原子和苯乙烯。代表性的高 Tg 共聚用单体包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁基异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯腈、Tg 值高于 10°C 的羧酸乙烯酯和苯乙烯。这种乙烯酯的例子包括但不限于三甲基乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯和支链乙烯酯类的混合物，如商业上应用的 VeoVa 11 和 EXXAR Neo-12。在一个实施方案中使用的第二单体的量是大约 40pphm~ 大约 90pphm，优选的是 60pphm~85pphm。可以使用高 Tg 共聚用单体的混合物。

同样期望在聚合物粘合剂中合并入少量的一个或多个功能性共聚用单体 (C)。合适的可共聚的共聚用单体 (C) 包括但不限于如：丙烯酸、甲基丙烯酸、甲叉丁二酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸半酯类如顺丁烯二酸一乙酯、顺丁烯二酸一丁酯或顺丁烯二酸一辛酯、丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、己二酸二

烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、二丙烯酸丁二酯、甲基丙烯酸烯丙酯等，同样 C_2 - C_3 羟烷基酯如丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯和对应的甲基丙烯酸酯。共聚用单体 (C) 一般的使用标准小于 5pphm，优选地小于 2.5pphm，这取决于特定共聚用单体的性质。可以使用共聚用单体 (C) 的混合物。

另外，有助于粘合剂稳定性的某些可共聚的单体，例如，乙烯基磺酸、乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、烯丙醚硫酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸钠 (AMPS)、甲基丙烯酸-2-磺乙酯和甲基丙烯酸-2-磺丙酯，可以用作乳状液稳定剂。这些可选择的单体，如果使用，加入很小的量，0.1pphm~大约 2pphm。

制备合成乳胶的方式是现有技术中熟知的，可以使用任何一种程序。

合适的自由基聚合引发剂是已知的引发乳液聚合作用的引发剂，包括但不限于水溶性氧化剂，如有机的过氧化物（例如叔丁基过氧化氢物、过氧化氢异丙基苯等），无机氧化剂（例如过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等）以及那些在水相中被水溶性还原性激发的引发剂。这样的引发剂的使用量是能够充分引起聚合作用。按照惯例，充分量是大约 0.1~5pphm。可选择地，可使用氧化还原引发剂，特别是在低温下实现聚合作用。例如，还原剂可以在除了上述的过硫酸盐和过氧化物引发剂之外使用。典型的还原剂包括但不限于：次硫酸的、增效砷的、硫代硫酸的、亚硫酸的、重亚硫酸的碱金属盐，还原性糖如葡萄糖、山梨糖、抗坏血酸、异抗坏血酸等等。通常，还原剂使用的量是大约 0.01pphm~大约 5pphm。

乳化剂通常用在乳状液聚合中。乳化剂可以是阴离子、阳离子、表面活性化合物或它们的混合物。

适合的非离子乳化剂包括但不限于聚氧乙烯缩合物。能够使用的可仿效的聚氧乙烯缩合物包括但不限于聚氧乙烯脂族醚，如月桂醇聚氧乙烯醚和聚氧乙烯油基醚；聚氧乙烯烷芳基醚，如壬基酚聚氧乙烯醚和辛基酚聚氧乙烯醚；更高脂肪酸的聚氧乙烯酯，如聚氧乙烯月桂酸酯和油酸聚氧乙烯酯以及环氧乙烷与树脂酸和妥尔油酸的缩合物；氨基聚氧乙

烯和胺缩合物如 N-聚氧乙烯十二酰胺和 N-十二烷-N-聚氧乙烯胺等；以及聚氧乙烯硫醚如聚氧乙烯 N-十二烷硫醚。

可以使用非离子乳化剂还包括但不限于一系列表面活性剂，可从商标是 Pluronic®和 Tetronic®的 BASF®得到。另外，一系列炔二醇环氧乙烷加成物，由 Air Products®以商标 Surfynol®商业出售，适合作为非离子乳化剂。

代表性的阴离子乳化剂包括但不限于烷芳基磺酸盐、烷基硫酸碱金属盐、磺酸烷基酯、脂肪酸皂类。具体的例子包括但不限于：十二烷基苯磺酸钠、丁基萘磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基二丙醚二磺酸钠、N-十八烷磺基琥珀酸酯和二辛基硫化琥珀酸钠。乳化剂的使用量是可以在水相中有效达到足够的聚合体乳化效果，以及提供期望的微粒尺寸和微粒尺寸分布。

本领域已知的在乳液聚合作用中用于各种各样具体目的其它成分，如酸、盐、链转移剂、螯合剂、缓冲剂、中和剂、消泡剂和可塑剂也可以用于聚合体的制备中。例如，如果可聚合成分包括单乙烯化不饱和羧酸单体，聚合作用优选在酸性环境下（pH2~7，更优选为 2~5）进行。在这样的情况下，水介质可以包括那些已知的通常用作在期望的 pH 值范围内提供一个缓冲体系的弱酸和弱酸盐。

不同的保护胶体也可以用作替代上述乳化剂或增加在上述乳化剂中。

合适的胶体包括但不限于酪蛋白、羟乙基淀粉、羧乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、阿拉伯树胶、藻酸盐、聚乙烯（乙醇醇）、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚醚等等，如乳液聚合作用技术领域中所知的。通常，使用时，这些胶体的使用量是反应器内容物总重量的 0.05~10 重量 %。

结合聚合成分的方式可以通过各种已知的单体添加方法，例如，持续的单体添加、递增的单体添加、或者对全部数量的单体一次性添加。全部量的含有聚合添加剂的水介质可以在引入单体之前置于聚合容器

中,或者可选择地,水介质或水介质的一部分,可以在聚合过程中不断地或递增地添加。

最终的乳胶微粒大小从 30nm~1500nm 变化。

粘合剂的量必须足够高,以便涂料表现出期望的粘附力、机械强度和疏水性。但是另一方面,粘合剂的量不能太高以至于涂料的疏水性因粘合剂浸没无机微粒而减轻。本领域技术人员可以根据本说明书在所述的范围内调整粘合剂的量。

羧基乳胶的羧化度应当适合相对于涂料组分中脂肪酸的量,并不期望粘合剂羧基基团的总数比脂肪酸羧基基团总数高。因此,通常,低羧化乳胶应最好地满足低数量脂肪酸。

根据本发明,制作上述涂料组分的过程可以通过不同的方法实现。在一个实施方案中,这个过程包括混合聚合物粘合剂水溶液和脂肪酸和无机微粒的混合物的步骤。在一个实施方案中,这个过程包括用脂肪酸包裹无机微粒这一步骤。所述的包裹发生在脂肪酸和无机微粒的混合物中。

在一个实施方案中,水分散液通过混合聚合物粘合剂水分散液和无机微粒与至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的混合物而制备。

在一个实施方案中,无机微粒与至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的混合物的制备通过:

- a) 将所述的至少一种脂肪酸或脂肪酸盐与水混合;
- b) 将所述的无机微粒与水混合,以及
- c) 将步骤 a) 和步骤 b) 的混合物混合。

在一个可选择的实施方案中,所述的无机微粒与至少一种脂肪酸或脂肪酸盐的混合物的制备通过:

- a) 将至少一种脂肪酸或脂肪酸盐与水混合;以及然后
- b) 将步骤 a) 的混合物和所述的无机微粒混合。

在一个实施方案中,在混合所述至少一种脂肪酸或脂肪酸盐与所述的无机微粒后,将聚合物粘合剂和所述的无机微粒混合至少 15 分钟。

在一个实施方案中,根据本发明的水分散液更进一步包括表面活性

剂。如果表面活性剂用于水分散液中，它可以在脂肪酸或脂肪酸盐之前、同时或之后加入。可选择的表面活性剂也可以在聚合物粘合剂之前、同时或之后加入。选择表面活性剂，以使其不能负面影响涂料。较少地选择阳离子表面活性剂。表面活性剂的例子包括但不限于磷酸烷基酯和二磷酸酯表面活性剂、硅树脂基表面活性剂、氟表面活性剂以及它们的盐。

在一个实施方案中，水分散液更进一步包括添加剂。这种添加剂的例子包括但不限于至少一种添加剂选自抗氧化剂、生物灭杀剂、聚结剂 (coalescence agents)、彩色无机微粒、交联剂、消泡剂、染料、聚结剂、杀真菌剂、润滑剂、荧光增白剂、流变改性剂或者它们任何的组合。优选地，这种添加剂能够与水分散液的其它成分相容。

本发明提供了一种用高疏水或超级疏水涂料涂布基底的方法，包括：a) 制备水分散液，b) 用所述的水分散液接触所述的基底。因此，基底的表面被赋予疏水性、高疏水性或超疏水性。

因此在一个实施方案中，公开了一种涂布基底的方法，包括用水分散液接触基底。其中，水分散液包括：a) 包括霰石的无机微粒，其中所述的无机微粒 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐，c) 聚合物粘合剂，和 d) 水。

如上所述的水分散液与被涂布的基底接触。基底和水分散液接触后，基底在一个实施方案中被干燥。基底上干燥的涂料的厚度在一个实施方案中是大约 $3\sim$ 大约 $40\mu\text{m}$ 。在另一个实施方案中，基底上干燥的涂料厚度是大约 $8\sim$ 大约 $25\mu\text{m}$ 。

聚合物粘合剂的量取决于多个变量，包括无机微粒的表面积。表面积越大，为强度性质需要更多的聚合物粘合剂。

基底与根据本发明的水分散液接触之后，基底在一个实施方案中被加热。如果需要少的干燥时间和高的处理速度，加热显著地有作用。聚合物粘合剂的特性在一个实施方案中通过热固化而提高。如果基底是纸或纸样材料，在一个实施方案中，加热被用作减少被涂布的纸的含水量。在一个实施方案中，加热也用作减少其它任何基底的含水量。

在一个可选择的实施方案中，物体不需要通过额外的加热而干燥。

在一个实施方案中，使用干燥和加热的结合形式。

在一个实施方案中，涂布基底的方法包括至少一个方法步骤，选自喷雾涂布、浸渍涂布、滚动应用、自由流射应用、刀片计量、量杆计量、计量施胶压榨涂布、气刀涂布、幕式涂布、苯胺印刷、辊式涂布和粉末涂布组成的组。

根据本发明的涂料可应用于大量不同的基底。

根据本发明，提供了根据本发明的方法涂布的物体。

有可能对医疗设备涂布。

在一个实施方案中，根据本发明的涂料是高疏水的，即涂料表现出120度~150度的平衡接触角。在另一个实施方案中，接触角大于135度。使用本发明，甚至可能制造出超疏水涂料，其表现出大于150度的平衡接触角。

因此提供了一种主体，通过用根据本发明的水分散液接触所述的基底而至少部分地被涂布，其中，所述主体具有相对在其表面的水滴的平衡接触角大于120度，优选地大于135度，更优选地大于150度。

在一个实施方案中，用于涂布的水分散液包括：a) 包括霰石的无机微粒，其中所述的无机微粒的 D_{50} 小于20 μm ，b) 至少一种脂肪酸或脂肪酸盐，c) 聚合物粘合剂，和d) 水。

在一个实施方案中，主体被部分涂布。在一个可选择的实施方案中，主体被整个涂布。

本发明的有益之处包括涂料可以一步使用，无毒，可用于食物接触，价格低廉以及以对环境有利的方式制作。更进一步的优点是现有的工业涂布方法可以用来使用该涂料。另一个优点是疏水表面的制作不需要任何压刻或蚀刻。

具体实施方式

应当理解，本发明不限于这里示出的具体实施方案。下列例子的提供出于说明性的目的，并不意味着限制本发明的范围，因为本发明的范围仅由附加的权利要求和它们的等价形式限定。

例子

下面的方法将应用于下面提到的所有的例子。

干点尺寸测量法

在点检测中，5 滴精确量（9 μ l,即液滴直径 2.58mm）的蓝色染料水溶液自吸至涂布表面（从固定高度，从液滴底部至涂层表面 1.9mm）。添加蓝色染料用于帮助水完全蒸发后的点尺寸的视线检查。彩色水的表面张力与非彩色去离子水相同。样品保存在 23°C，50%相对湿度。完全蒸发后的干点的最终尺寸用游标卡尺测量，纵向 MD 和横向 CD 均测量。根据在这两个方向测量的每组 5 滴的平均值给出数值。它们以点直径除以接触之前液滴直径（即 2.58mm）的无量纲形式表示。这种测量法涉及基底全部的长期抵挡表面伸展和表面下渗透和伸展（在顶部涂料层之中和涂料层下面）的能力。疏水表面导致比最初的液滴直径小的点直径。这个方法可以用于排列样品的疏水性能。

初始接触角测量方法

去离子水（即没有蓝色颜料）在涂层上的短间接触角用 Ramé- Hart 角度仪手动测量，使用如上述点实验中同样的自吸液管、液滴量和程序（即 5 滴在不同的地方）。从接触到前进角的测量的时间大约是 10 秒。这是短时间疏水性的标准测量方法，反映了在初始接触时基底对水滴的拒绝能力。手动角度仪的使用非常方便，因为液滴在最初接触高疏水性或超疏水性基底时可能滚动或跳动。接触角的测量方法由 Strom 等在 J. Colloid Interface Sci., Vol. 123, No. 2, pages 324-338, 1988 中描述得更加详尽，明确地引用其中全部的参考文献合并于此。

滚转角测量方法

液滴滚动测试利用倾斜的桌子而完成。如上述的同样的蓝色染料溶液以在点测验中相似的方式自吸至涂布的样品上，这些样品已预先倾斜成 5 个固定的角度（从水平线 2.5 度、5 度、10 度、15 度和 20 度）。自由滚动发生的最低的角度，即液滴滚动了样品尺寸的整个距离（大约 10cm），即指定给基底的值。在 20 度时不能自由滚动被认为是没有分值，不考虑自由滚动可能在没有测试的更高的角度（如接近垂直）发生的事

实。液滴滚动预期是密切依赖于前进初始接触角（见上）。

实施例 1

沉淀碳酸钙（PCC）（Sturcal® F, Specialty Minerals Inc.®）（微粒尺寸 D_{50} ca 2.5 μm ，表观密度 0.32-0.43 g/ml，BET 表面积 ca 6 m²/g）（霰石含量是最小值 50%）微粒与水和油酸钠溶液，在玻璃烧杯中用磁力搅拌子混合在一起。水中碳酸钙的总含量是 30 重量%，油酸钠的含量是 1 重量%每颜料重量（干对干）。混合悬浮液直至基本均匀。更进一步，30 重量%每颜料重量（干对干）的商业上使用的丁苯（SB）乳胶（DL 940, The Dow Chemical Company®）加进上述的包含油酸钠和碳酸钙的水悬浮液中。悬浮液再一次用磁力搅拌子混合，得到基本上均匀的混合物。将水分散液涂布在纸上（Performa Natura®, 255 g/m², Stora Enso®）。涂布使用 RK Print-Coat Instruments Ltd.®的台式涂机（bench coater）实现。几页纸被涂布后，在烤箱中 70 °C 干燥 2 分钟。

涂布纸上的水接触角通过 Ramé-Hart 角度仪测量。对涂料进行的分析在上面已经充分说明。对于上述涂料，接触角是 140 度，规格化的点尺寸是 1.0。涂布的基底的均方根粗糙度（rms roughness）通过 Zygo 白光干涉测量法表面光度仪（NewView 5010, Zygo Corporation®）测量，其值在以下长度范围内小于 1.2 μm : 0~5 μm , 5~10 μm , 10~20 μm , 20~40 μm , 40~80 μm 和 80~170 μm 。

实施例 2

实施例 1 的配方通过以下方式改进：以 50 重量%每颜料重量的同样 SB 乳胶粘合剂（DL 940, The Dow Chemical Company®）代替实施例 1 中使用的 30 重量%每颜料重量。涂布和分析依照实施例 1 中的方法完成。对于这个涂布基底，接触角是 120 度，规格化的点尺寸是 1.4。均方根粗糙度（rms roughness）通过 Zygo®白光干涉测量法表面光度仪测量，其值在以下长度范围内小于 1.2 μm : 0~5 μm , 5~10 μm , 10~20 μm , 20~40 μm , 40~80 μm 和 80~170 μm 。

实施例 3

实施例 1 的配方通过以下方式改进：以 17 重量%每颜料重量的同样

的 SB 乳胶粘合剂(DL 940, The Dow Chemical Company®)代替实施例 1 中使用的 30 重量%每颜料重量。涂布和分析依照实施例 1 中的方法完成。对于这个涂布基底,接触角是 145 度,规格化的点尺寸是 2.5。

实施例 4

实施例 1 的配方通过以下方式改进:以 2 重量%每颜料重量的油酸钠代替实施例 1 中使用的 1 重量%每颜料重量。涂布和分析依照实施例 1 中的方法完成。对于这个涂布基底,接触角是 142 度,规格化的点尺寸是 0.8,水滴 (9 μ l) 在 15 度倾斜时滚动。

实施例 5

实施例 1 中的配方通过以下方式改进:以 3 重量%每颜料重量的油酸钠代替实施例 1 中使用的 1 重量%每颜料重量。涂布和分析依照实施例 1 中的方法完成。对于这种配方,接触角是 154 度,规格化的点尺寸是 0.8,水滴 (9 μ l) 在 10 度倾斜时滚动。

实施例 6

实施例 1 中的配方通过以下方式改进:以 2 重量%每颜料重量的油酸钠代替实施例 1 中使用的 1 重量%每颜料重量。更进一步,以 40 重量%每颜料重量的同样的 SB 乳胶粘合剂(DL 940, The Dow Chemical Company®)代替 30 重量%每颜料重量。涂布和分析如实施例 1 中的方法完成。对于这种涂布基底,接触角是 146 度,规格化的点尺寸是 0.9,水滴 (9 μ l) 在 20 度倾斜时滚动。

实施例 7

实施例 1 的描述通过以下方式改进:将颜料变化为另一种类型的 PCC 碳酸钙 Sturcal® H (Specialty Minerals Inc.®)。(微粒尺寸 D_{50} 为 4.0 μ m, 表观密度 0.48~0.61g/ml, BET 表面积 ca 5m²/g) (霰石含量是最小值 50%)。更进一步,实施例 1 的描述通过以下方式改变:加 2 重量%每颜料重量的油酸钠代替实施例 1 中使用的 1 重量%每颜料重量。涂布和分析如实施例 1 中的方法完成。对于这种涂布物体,接触角是 153 度,规格化的点尺寸是 0.6,水滴 (9 μ l) 在 5 度倾斜时滚动。

实施例 8

实施例 7 的配方通过以下方式改进: 将 SB 乳胶粘合剂变换成实验级别 SB 乳胶(SB/HPQ73, The Dow Chemical Company®)。SB 乳胶的含量再一次是 30 重量%每颜料重量。涂布在商业上可使用的纸上(Cupforma Classic®, 230 g/m², Stora Enso®)。此外, 涂布和分析同实施例 1。对于这种涂布基底, 接触角是 143 度, 规格化的点尺寸是 0.6, 水滴 (9μl) 在 10 度倾斜时滚动。

实施例 9

实施例 8 的配方通过以下方式改进: 将涂料中总固体含量从 34 重量%增加到 51 重量%。另外, 涂布和分析同实施例 8。对于这个涂布基底, 接触角是 160 度, 规格化的点尺寸是 0.5, 水滴 (9μl) 在 2.5 度倾斜时滚动。

实施例 10

实施例 8 的配方通过以下方式改进: 加入商业可用的锆胺交联剂 (Allicross® AZC-R, Allinova®)。交联剂的含量是基于干燥的粘合剂重量的 4 重量%干重量。另外, 涂布和分析同实施例 8。对于这个涂布基底, 接触角是 141 度, 规格化的点尺寸是 0.6, 水滴 (9μl) 在 15 度倾斜时滚动。

实施例 11

实施例 9 的配方通过以下方式改进: 将粘合剂变换成商业可用的乳胶 Rhodopas Ultradia® 7100 (Rhodia®)。粘合剂含量是 30 重量%每颜料重量(干对干)。涂布和分析同实施例 8。对于这个涂布基底, 接触角是 155 度, 规格化的点尺寸是 0.6, 水滴 (9μl) 在 2.5 度倾斜时滚动。

实施例 12

实施例 11 的配方通过以下方式改进: 将粘合剂变换成商业可用的乳胶 Rhodopas Ultradia® 7300 (Rhodia)。粘合剂含量再一次是 30 重量%每颜料重量。涂布和分析同实施例 8。对于这个涂布基底, 接触角是 154 度, 规格化点尺寸是 0.6, 水滴 (9μl) 在 10 度倾斜时滚动。

实施例 13

实施例 9 的配方通过以下方式改进: 用二磷酸烷基酯表面活性剂代

替油酸钠。二磷酸烷基酯的含量是 1 重量%每颜料重量（干对干）。涂布和分析同实施例 8。对于这个涂布基底，接触角是 139 度，规格化点尺寸是 0.9。

实施例 14

实施例 13 的配方通过以下方式改进：将二磷酸烷基酯的含量变成 2 重量%每颜料重量。涂布和分析如实施例 8 所示。对于这个涂布基底，接触角是 136 度，规格化点尺寸是 0.9。

实施例 15

实施例 8 的配方通过以下方式改进：将 Sturcal® H 颜料换成 PCC Opacarb® A40 (Specialty Minerals Inc.®)（微粒尺寸 D_{50} 是 $0.4\mu\text{m}$ ，密度是 $0.48\sim 0.61\text{ g/ml}$ ，BET 表面积为 $12\text{ m}^2/\text{g}$ ）。(Opacarb® A40 包含霰石)。该配方中总固体含量是 30 重量%。涂布和分析如实施例 8。对于这个配方，接触角是 148 度，规格化点尺寸是 0.6，水滴（ $9\mu\text{l}$ ）在 10 度倾斜时滚动。

实施例 16

硫酸铝， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 与水混合。该溶液与高岭土混合(Kaolin C, ECC),(微粒尺寸 D_{50} 小于 $2\mu\text{m}$ ，密度为 2.6 g/ml ，BET 表面积为 $10\text{ m}^2/\text{g}$)，搅拌直至基本均匀。然后加入 10%溶液的碳酸钠，搅拌，直至混合物再一次均匀。再加入 5%溶液的油酸钠。高岭土在水分散液中的总含量是 29 重量%，油酸钠的含量是 2.4 重量%每颜料重量（干对干），碳酸钠的含量是 4.3 重量%颜料（4.3 wt% on pigment）（干对干）， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的含量是 9.4 重量%每颜料重量（干对干）。

水分散液涂布在卡纸上(Cupforma Classic®, 230 g/m^2 , Stora Enso®)。涂布使用 RK Print-Coat Instruments Ltd.®的台式涂机实现。几页纸被涂布后，在烤箱中 90°C 干燥 2 分钟。

对于上述的涂布，与水的接触角是 132 度。

实施例 17

对于实施例 16 的水分散液，加入丁苯乳胶粘合剂(HPQ 73, Dow® Europe)，搅拌分散液直至混匀。乳胶的含量是 30 重量%每颜料重量（干对干）。涂布和分析同实施例 16。对于这个涂布基底，接触角是 113 度。

实施例 18

实施例 17 的配方通过以下方式改进: 增加乳胶 HPQ 73 的量至 30 重量%每颜料重量(干对干)。涂布和分析如实施例 16 所示。对于这个涂布基底, 接触角是 90 度。

实施例 19

沉淀碳酸钙(PCC)(Sturcal® H, Specialty Minerals Inc.®)(微粒尺寸 D_{50} 是 $4.0\mu\text{m}$, 表观密度是 $0.48\sim 0.61\text{g/ml}$, BET 表面积 $\text{ca } 5\text{ m}^2/\text{g}$)(霰石含量是最小值 50%)微粒与水和油酸钠溶液在玻璃烧杯中以磁搅拌器混合在一起。水中碳酸钙的总含量是 30 重量%, 油酸钠的含量是 2 重量%每颜料重量(干对干)。搅拌悬浮液直至基本混匀, 然后加至实施例 16 的水分散液中, 再次混合至均匀。最终 PCC 颜料和粘土颜料的比例是 70%PCC 和 30%粘土。向该水分散液中加入丁苯乳胶粘合剂(HPQ 73, Dow® Europe), 搅拌分散液直至均匀。乳胶的含量是 15 重量%每颜料重量(干对干)。涂布和分析如实施例 16 所示。对于这个涂布基底, 接触角是 123 度。

实施例 20

实施例 19 的配方通过以下方式改进: 改变 PCC 颜料和粘土颜料的比例为 50%PCC 和 50%粘土(干对干)。涂布和分析如实施例 16 所示。对于这个涂布基底, 接触角是 115 度。

实施例 21

实施例 1 的配方通过以下方式改进: 以 2 重量%每颜料重量的油酸钠代替实施例 1 中使用的 1 重量%每颜料重量。更进一步, 实施例 1 的配方通过以下方式改进: 以 30%每颜料重量的另一种 SB 乳胶粘合剂(SHY-7, Dow® Europe)代替 DL 940。水分散液涂布在卡纸上(Cupforma Classic®, 230 g/m^2 , Stora Enso®)。涂布使用 RK Print-Coat Instruments Ltd.®的台式涂机实现。几页纸被涂布后, 在烤箱中 90°C 干燥 2 分钟。涂布和分析如实施例 1 所示。对于这个涂布基底, 接触角是 148 度, 规格化的点尺寸是 0.7, 水滴($9\mu\text{l}$) 在 2.5 度倾斜时滚动。

实施例 22 (对照的, 不依据本发明)

通过利用商业上可用的分散剂 (Dispex N40, Ciba Specialty Chemicals®) 制备对照配方。对于微粒, 使用 PCC Opacarb® A40 (Specialty Minerals Inc.®) (微粒尺寸 D_{50} 值为 $0.4\mu\text{m}$, 密度 2.8 g/ml , BET 表面积 $12\text{ m}^2/\text{g}$)。Dispex® N40 的含量是 0.05 重量%每颜料重量, 没有添加脂肪酸或其它表面活性剂。涂布和分析如实施例 8 所示。对于这个配方, 接触角是 71 度, 规格化点尺寸是 2.1, 水滴 ($9\mu\text{l}$) 在任何倾斜度下都不滚动。