(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118048088 A
(43)申请公布日 2024.05.17

(21)申请号 202410162681.5
(22)申请日 2017.04.28
(30)优先权数据
16169380.9 2016.05.12 EP
(62)分案原申请数据
201780029202.0 2017.04.28
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 I•皮奇 K•罗施曼 C•通豪泽 K•格奥尔基耶娃 J•布鲁 P•费希特
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 杨月 钟守期
(51)Int.Cl.
C09D 133/04(2006.01)
C09D 125/14(2006.01)
C09D 7/62(2018.01)
C09D 133/08(2006.01)
C09D 125/10(2006.01)
C08F 212/08(2006.01)
C08J 7/048(2020.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 220/56(2006.01)
C08F 236/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

用于氧气阻隔涂层的含低电导率的聚合物分散体和层状硅酸盐的水性涂料组合物

(57)摘要

本发明描述了一种水性涂料组合物,其包含自由基聚合的加成聚合物的水性分散体和层状硅酸盐。所述水性聚合物分散体具有特别低的电导率。该组合物可用于为聚合物膜提供氧气阻隔性能。

CN 118048088 A

1.水性涂料组合物,其包含

(a)至少一种自由基聚合的加成聚合物的水性分散体,所述聚合物选自

(i)来自以下单体的共聚物:19.8至80重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,优选苯乙烯或甲基苯乙烯;19.8至80重量份的至少一种共轭脂族二烯,优选丁二烯;0.1至10重量份的至少一种烯键式不饱和酸,优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸;和0至20重量份的至少一种其他单烯键式不饱和单体,其中单体的重量份总和为100;

(ii)来自以下单体的共聚物:19.8至80重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,优选苯乙烯或甲基苯乙烯;19.8至80重量份的至少一种选自烷基中具有1至20个C原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的丙烯酸酯单体,优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯,丙烯酸乙基己酯、丙烯酸丙基庚酯或它们的混合物;0.1至10重量份的至少一种烯键式不饱和酸,优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸;和0至20重量份的至少一种其他单烯键式不饱和单体,其中单体的重量份总和为100;

(v)丙烯酸酯共聚物,其由多于或等于80重量份、优选至少90重量份的至少一种选自烷基中具有1至20个C原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的丙烯酸酯单体和不含或少于或等于15重量份的至少一种不同于所述丙烯酸酯单体的其他单体制成,所述丙烯酸酯单体优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸丙基庚酯或它们的混合物;和

(b)至少一种层状硅酸盐,

其中,水性聚合物分散体为次级聚合物分散体,即在有机溶剂中聚合或本体聚合,然后分散在水中;或者,其中所述聚合物分散体为初级聚合物分散体,通过乳液聚合或悬浮聚合在水中聚合,然后减少聚合物分散体中离子组分的量,因此所述水性聚合物分散体的电导率低于0.6mS/cm,其在2.5重量%固体浓度和20℃下测量;

其中所述聚合物包含至少60重量%的主要单体,所述主要单体选自(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯、苯乙烯或甲基苯乙烯、具有2至8个碳原子和两个双键的脂族烃,或其混合物;

其中所述聚合物还包括具有羧基的其他单体,并且所述聚合物中烯键式不饱和酸水平为低于或等于10重量%;

其中层状硅酸盐选自剥离型有机改性蒙脱石,并且是用至少一种具有至少一个选自氨基和铵基的基团的有机化合物进行表面改性;并且所述有机化合物选自氨基酸或其衍生物;

并且其中所述层状硅酸盐的径厚比大于400并且所述层状硅酸盐为下式的合成蒙脱石

$[M_{n/化合价}]^{inter}[M^{I}_{m}M^{II}_{o}]^{oct}[Si_4]^{tet}\ O_{10}Y_2$,其中

M是氧化态为1至3的金属阳离子,或H^+,

M^I是氧化态为2或3的金属阳离子,

M^{II}是氧化态为1或2的金属阳离子,且

Y是单阴离子,

氧化态为3的金属原子M^I的$m \leq 2.0$,

并且氧化态为2的金属原子M^I的$m \leq 3.0$,

$o \leq 1.0$,且

层电荷n为大于或等于0.01至小于或等于2.0;

其中分散的聚合物与层状硅酸盐的重量比为95:5至50:50。

2.根据权利要求1所述的水性涂料组合物,其中水性组合物包含

(a)相对于固含量计10至90重量%的聚合物;和

(b)相对于固含量计5至75重量%的层状硅酸盐。

3.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述组合物为不含用于聚合物的交联剂的单组分组合物。

4.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述聚合物至少60重量%由丁二烯或丁二烯和苯乙烯的混合物构成,或至少60重量%由(甲基)丙烯酸C_1至C_{20}烷基酯或(甲基)丙烯酸C_1至C_{20}烷基酯和苯乙烯的混合物构成。

5.根据前述权利要求所述的水性涂料组合物,其中乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、甲基苯乙烯及其混合物;共轭的脂族二烯选自1,3-丁二烯、异戊二烯及其混合物;和烯键式不饱和酸选自一种或更多种以下化合物:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、乙烯基乳酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺基甲基丙磺酸、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、乙烯基膦酸及其盐。

6.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中层状硅酸盐的径厚比大于1000或大于10000。

7.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中水性聚合物分散体的电导率低于或等于0.5mS/cm,其在2.5重量%固体浓度和20℃下测量。

8.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中水性聚合物分散体的电导率低于或等于0.3mS/cm,其在2.5重量%固体浓度和20℃下测量。

9.根据前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中水性聚合物分散体的电导率低于或等于0.1mS/cm,其在2.5重量%固体浓度和20℃下测量。

10.一种聚合物膜,其涂覆有根据前述权利要求中任一项的水性涂料组合物,其中聚合物膜可以是层压材料的一部分。

11.根据前述权利要求所述的聚合物膜,其中涂覆膜的氧气透过率小于70%、优选小于40%的未涂覆膜的氧气透过率,其在25℃和90%相对湿度下测量。

12.根据权利要求10至11中任一项所述的聚合物膜,其中聚合物膜的材料选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、取向聚丙烯、聚乙烯、流延聚丙烯、可生物降解的脂族-芳族共聚酯、金属化聚对苯二甲酸乙二醇酯、金属化取向聚丙烯和聚酰胺,并且其中干燥后涂层的厚度优选为0.2至50μm。

13.一种包装材料,其包含根据权利要求10至12中任一项的聚合物膜。

14.一种形成具有增强的氧气阻隔性能的聚合物膜的方法,包括:

将根据权利要求1至9中任一项的水性组合物施加到聚合物膜的至少一侧,并干燥所述组合物以在聚合物膜上形成阻隔涂层。

15.根据权利要求1至9中任一项的组合物用于提供氧气阻隔性能的用途。

用于氧气阻隔涂层的含低电导率的聚合物分散体和层状硅酸盐的水性涂料组合物

[0001] 本申请是申请日为2017年4月28日的PCT国际申请PCT/EP2017/060177于2018年11月12日进入中国国家阶段的中国专利申请号为201780029202.0、发明名称为“用于氧气阻隔涂层的含低电导率的聚合物分散体和层状硅酸盐的水性涂料组合物”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种水性涂料组合物,其包含具有低电导率的自由基聚合的加成聚合物的水性分散体和层状硅酸盐。该组合物可用于为聚合物膜提供氧气阻隔性能。

[0003] 当包装易氧化或对氧敏感的产品时,重要的是所用的包装材料具有气体阻隔性能,例如氧气阻隔性能或水蒸气阻隔性能,即它们具有最小的氧气和水蒸气透过性或最小的氧气和水蒸汽渗透性。用作包装材料并由例如聚烯烃(如聚乙烯)、或由取向聚丙烯或由聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)制成的聚合物膜,当以未涂覆的形式使用时,通常具有相对高的氧气渗透性。因此,已提出了各种措施来提高这些包装材料的氧气阻隔性能。

[0004] 本发明的一个目的是提供一种易于配制的气体阻隔涂料组合物,该组合物基于作为粘合剂树脂的聚合物乳液,并包含作为功能性填料的层状硅酸盐。该制剂应优选为储存稳定的1K体系,其在环境温度或略微升高的温度下成膜,不需要添加外部交联剂和/或不需要在升高的温度(例如≥80℃)下固化涂层。

[0005] 加入外部加交联剂,即2K体系的制剂,由于适用期问题导致应用范围有限。高固化温度可能会干扰施加涂层的塑料基材,所述温度太接近其软化点。所得涂层应提供优异的对氧气的阻隔性——即使在高相对湿度下——以及对水蒸气的阻隔性。

[0006] 原则上,采用常规聚合物乳液粘合剂并且包含粘土作为功能性填料的旨在阻止氧气和/或水蒸气渗透的气体阻隔组合物在文献中已知,但是存在若干缺点,这使得它们无法解决上述问题。更确切地说,作者都没有涉及使用通过测量电导率确定的具有低本底盐(background-salt)的聚合物乳液的重要性,发明人现在发现其对改善的、优异的气体阻隔性能至关重要。

[0007] EP 2195390(SUN Chem.)公开了一种用于制备塑料基材上的氧阻隔涂层的多组分制剂,其包含水溶性硅酸盐与聚合物乳液和粘土与水玻璃作为主要成分(>70重量%的总固体)。尽管描述了聚合物乳液的不同化学成分的全部种类(尤其是苯乙烯-丙烯酸、丙烯酸共聚物和苯乙烯-丁二烯),但没有给出其盐含量的细节。此外,如表2所示,仅含有乳液聚合物和粘土的制剂根本不产生阻隔性能,而只含有硅酸盐+粘土的制剂,才产生阻隔性能。该发现在表3中得到证实,其中稍微富含更多乳液的制剂产生较差的OTR值,即使在增加的粘土负载下也是如此。总之,不推荐使用聚合物乳液作为阻隔涂层的单一粘合剂或主要粘合剂。

[0008] EP 2271491(Meadwestvaco Corp.)记载了在基于聚合物乳液和改性粘土的制剂中提供阻隔性能的原活性化合物是改性剂赖氨酸本身,其中粘土填料仅起到较次要作用。作为聚合物粘合剂,在工作实施例中使用基于改性的苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯酸酯和乙烯基-丙烯酸的分散体;没有给出细节,尤其是关于其盐含量的细节。

[0009] 在EP 2470718(BASF SE)中,记载了苯乙烯-丙烯酸以及苯乙烯-丁二烯乳液聚合

物用于制备纸板或纸基材上的水蒸气阻隔涂层,但没有公开其盐含量的细节。尽管粘土负载非常显著(50重量%),但WVTR的降低十分有限(约50%的空白)。

[0010] WO 2015/173588(Imerys Minerals Ltd.)记载了聚合物乳液(例如苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-丙烯酸)作为粘合剂树脂主要用于阻隔水分的粘土填充涂层,尤其是在热带条件下。没有给出细节,尤其是关于所用聚合物乳液的盐含量的细节。

[0011] 来自InMat Inc.的一系列出版物涉及使用基于弹性的(Latex 2004,19,207-214;Polymer 2006,47,3083-3093;EP 991530;EP 1512552和EP 1660575)或热塑性的(US 8367193、EP 1660573、EP 1907488、EP 2066740、WO 2010/129028和WO 2010/129032)聚合物乳液以及粘土填料的制剂作为阻隔涂料。尽管涉及了许多不同的方面,尤其是充分描述了粘合剂树脂的化学成分——例如丁基橡胶、聚异戊二烯、聚酯、苯乙烯-丁二烯和丙烯酸酯,但没有触及乳液粘合剂的本底盐的重要作用。

[0012] 同样在以下科学文献中,论述了基于乳液聚合物和粘土填料的针对氧和/或水蒸气的阻隔涂层,即www.ptspaper.de上的PTS研究报告AIF15268;Tappi Journal 2013,14,45-51;Polymer Chemistry 2013,4,4386-4395;Pro-gress in Organic Coatings 2014,77,646-656。所有这些都使用苯乙烯-丁二烯和/或(苯乙烯-)丙烯酸分散体作为粘合剂树脂进行研究,但同样,作者都没有给出关于使用的乳液聚合物的盐含量的细节或都没有描述其对阻隔性能的重要性。

[0013] 本发明的一个目的是提供进一步改善的气体阻隔组合物,以及允许制备具有良好的气体阻隔性能、尤其是针对氧气和水蒸气的聚合物膜而不需要交联剂且不需要在高温下固化的方法。

[0014] 本发明提供一种水性涂料组合物,其包含

[0015] (a)至少一种自由基聚合的加成聚合物的水性分散体,和

[0016] (b)至少一种层状硅酸盐,

[0017] 其中,水性聚合物分散体的电导率低于0.6mS/cm,其在2.5重量%固体浓度下和20℃下测量。

[0018] 本发明还提供水性组合物用于例如为聚合物膜提供氧气阻隔性能的用途。

[0019] 本发明还提供一种聚合物膜,其涂覆有本发明的水性涂料组合物。本发明还提供一种涂覆的聚合物膜,其包含可通过本文所述的本发明的用途获得的氧气阻隔涂层,其中所述聚合物膜的至少一侧已涂覆有本发明的水性组合物。

[0020] 氧气阻隔性能可通过实施例中描述的渗透性测试来测量。术语氧气阻隔性能意指与未涂覆的基材相比氧气透过率(OTR)降低。根据本发明涂覆的聚合物膜的氧气透过率优选小于70%、特别是小于50%或小于40%(例如为10%至30%)的未涂覆的聚合物膜的值,其在25℃和90%相对湿度下测量。

[0021] 在20℃的温度下,在用去离子水稀释后在各聚合物分散体的固含量为2.5%的情况下,测量电导率(详见实施例)。聚合物分散体的电导率低于0.6mS/cm,优选低于或等于0.5mS/cm,更优选低于或等于0.3mS/cm或低于或等于0.1mS/cm。

[0022] 本发明还提供一种包含本发明的聚合物膜的包装材料。

[0023] 本发明还提供一种形成具有增强的氧气阻隔性能的聚合物膜的方法,包括:

[0024] 将本发明的水性组合物施加到聚合物膜的至少一侧,并干燥所述组合物,以在聚

合物膜上形成阻隔涂层。

[0025] 术语“单组分组合物”描述了一种不与交联剂结合使用的组合物,该交联剂通常在所谓的双组分组合物的情况下在施用于涂料基材之前不久加入。

[0026] 水性组合物中聚合物(a)的量优选为10至90重量%,更优选为20至90重量%,甚至更优选为50至85重量%,相对于固含量计。

[0027] 水性组合物中层状硅酸盐(b)的量优选为5至75重量%,更优选为5至50重量%,或者为5至30重量%,最优选为10至30重量%,相对于固含量计。

[0028] 分散的自由基聚合加成聚合物(a)与层状硅酸盐(b)的重量比优选为95:5至50:50,更优选为95:5至60:40,甚至更优选为90:10至70:30。

[0029] 对于制备具有低电导率的自由基聚合的聚合物乳液,存在两种主要的合成途径,即通过谨慎选择避免使用盐或产盐物质的方法和/或原料,或者替代地通过除去所得结果中多余的离子物质作为额外的步骤。

[0030] 自由基聚合的加成聚合物的水分散体可以是初级聚合物分散体,或者它可以是次级聚合物分散体。次级聚合物分散体是这样一种聚合物分散体,即其中单体已在有机溶剂中聚合或本体(即无溶剂)聚合,随后将所得乙烯基聚合物分散在水中。初级聚合物分散体是其中单体已通过乳液聚合或悬浮聚合直接在水中聚合的聚合物分散体。初级聚合物分散体通常含有相对高含量的离子化合物,这导致相对高的导电性。这类化合物是,例如,离子乳化剂、引发剂体系的离子成分(例如来自过硫酸盐的硫酸氢钠),或在进行乳液聚合时形成的其他离子次级产物。

[0031] 因此,可能需要减少聚合物分散体中离子组分的量。从水中除去水溶性离子化合物的方法是已知的。WO 2005/047342中记载了从水性聚合物分散体中除去离子化合物的合适的方法。可以通过例如用离子交换树脂、通过渗滤或通过透析处理聚合物分散体来除去离子化合物。一种合适的方法为,例如如EP-A-571 069中记载的方法。根据该方法,用离子交换树脂处理水性聚合物分散体。优选的是,使用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混合物,以捕获两种离子。另一种合适的方法的实例是透析。在透析中,聚合物颗粒被半透膜截留,而水溶性离子化合物通过膜扩散。持续供应无盐去离子水以保持浓度梯度。透析装置可商购获得。在同样适用于除去离子化合物的渗滤中,使超压水通过分散体。在通过不渗透分散颗粒的膜之后,含有水溶性离子化合物的水被除去。

[0032] 自由基聚合的加成聚合物的玻璃化转变温度Tg优选在低于50℃的范围内,更优选在-30℃至+30℃的范围内。通过差示扫描量热法(ASTM D 3418-08,第二加热曲线的“中点温度”,加热速率20℃/min)测定玻璃化转变温度。在由至少两种化学组成上不同的乙烯基(共)聚合物组成的所谓“多相聚合物”的情况下,至少一相的Tg遵守上述条件。

[0033] 分散在水性分散体中的聚合物颗粒的平均尺寸优选小于400nm,更特别是小于300nm。特别优选平均粒径为60至250nm。本文中,平均粒径意指相当于粒径分布的d_{50}的“体积中值”——即所有颗粒的总体积的50体积%具有小于该体积中值的直径。粒径分布可通过流体动力学分级法确定(参见实施例)。

[0034] 自由基聚合的加成聚合物可在存在或不存在链转移剂组合物的情况下,通过自由基引发聚合由一种或更多种烯键式不饱和的可自由基聚合的单体获得。

[0035] 自由基聚合的加成聚合物优选为至少一种选自丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共

聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙酸乙烯酯共聚物(例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)、氯乙烯共聚物和偏二氯乙烯共聚物的聚合物。

[0036] 自由基聚合的加成聚合物优选可通过自由基引发聚合由一种或更多种烯键式不饱和的可自由基聚合的单体获得,所述单体选自乙烯基芳族化合物、共轭脂族二烯烃、烯键式不饱和酸、烯键式不饱和羧酰胺、烯键式不饱和腈、饱和C_1至C_{20}羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸与一元C_1至C_{20}醇的酯、饱和羧酸的烯丙基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、烯键式不饱和二羧酸的二烷基酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基甲酰胺、N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基氨基烷基丙烯酸酯、N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯、乙烯基卤化物、具有2至8个碳原子和一或两个双键的脂族烃,或其混合物。

[0037] 聚合物优选在一定程度上包含至少40重量%、更优选至少60重量%且甚至更优选至少80重量%或至少90重量%的所谓的主要单体。主要单体选自(甲基)丙烯酸C_1-C_{20}烷基酯、含有最多20个碳原子的羧酸的乙烯基酯、具有最多20个碳原子的乙烯基芳族化合物、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、含有1至10个碳原子的醇的乙烯基醚、具有2至8个碳原子和一或两个双键的脂族烃,或其混合物。

[0038] 实例包括具有C_1-C_{10}烷基部分的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物也是特别合适的。具有1至20个碳原子的羧酸的乙烯基酯包括,例如,月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)和乙酸乙烯酯。有用的乙烯基芳族化合物包括乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、α-丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯,优选苯乙烯。腈的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。乙烯基卤化物为氯-、氟-或溴-取代的烯键式不饱和化合物,优选氯乙烯和偏二氯乙烯。乙烯基醚的具体实例为乙烯基甲基醚和乙烯基异丁基醚。优选含有1至4个碳原子的醇的乙烯基醚。具有2至8个碳原子和一或两个烯属双键的烃的具体实例为乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

[0039] 优选的主要单体是在烷基中具有1至10个碳原子、尤其是1至8个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯(其聚合物也称为丙烯酸共聚物);乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯,以及(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的混合物(其聚合物也称为苯乙烯-丙烯酸共聚物);具有2个双键的烃,更特别是丁二烯,或这类烃与乙烯基芳族化合物、更特别是苯乙烯的混合物(其聚合物也称为苯乙烯-丁二烯共聚物);具有一个双键的烃,更特别是乙烯,以及这类烃与具有1至20个碳原子的羧酸的乙烯基酯、更特别是乙酸乙烯酯的混合物(其聚合物也称为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)。在聚丁二烯粘合剂的情况下,丁二烯与乙烯基芳族化合物(更特别是苯乙烯)的重量比可以是例如10:90至90:10,更特别是20:80至80:20。

[0040] 非常特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、苯乙烯、丁二烯和这些单体的混合物。

[0041] 除主要单体外,聚合物还可包含其他单体,例如具有羧酸、磺酸或膦酸基团的单体。优选羧酸基团。具体实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸和乌头酸。聚合物中烯键式不饱和酸的水平通常低于或等于10重量%,例如0.1重量%至10重量%或0.2重量%至5重量%。其他单体包括,例如含有羟基的单体,更特别是烷基中具有1至10个C原子的(甲基)丙烯酸羟烷基酯;和酰胺,例如(甲基)丙烯酰胺。可提及的另外的其他单体包括

苯氧基乙基乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烷基中具有1至10个C原子的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯)。作为其他单体,还可提及交联单体。

[0042] 特别地,聚合物由至少60重量%、更优选至少80重量%且非常优选至少95重量%的至少一种烷基中具有1至20个C原子的(甲基)丙烯酸烷基酯合成。

[0043] 合适的自由基聚合的加成聚合物为例如由至少60重量%的丁二烯或丁二烯和苯乙烯的混合物构成;或者,由至少60重量%的烷基中具有1至20个C原子的(甲基)丙烯酸烷基酯或其与苯乙烯的混合物构成。

[0044] 优选的聚合物为

[0045] (i)来自以下物质的共聚物:(a1)19.8至80重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,优选苯乙烯或甲基苯乙烯,(a2)19.8至80重量份的至少一种共轭脂族二烯,优选丁二烯,(a3)0.1至10重量份的至少一种烯键式不饱和酸,优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸,和(a4)0至20重量份的至少一种不同于(a1)至(a3)的其他单烯键式不饱和单体,其中单体(a1)至(a4)的重量份总和为100;

[0046] (ii)来自以下物质的共聚物:(b1)19.8至80重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,优选苯乙烯或甲基苯乙烯,(b2)19.8至80重量份的至少一种选自烷基中具有1至10个C原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的丙烯酸酯单体,优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸丙基庚酯或它们的混合物,(b3)0.1至10重量份的至少一种烯键式不饱和酸,优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸,和(b4)0至20重量份的至少一种不同于(b1)至(b3)的其他单烯键式不饱和单体,其中单体(b1)至(b4)的重量份总和为100;

[0047] (iii)来自乙酸乙烯酯和至少一种选自烷基中具有1至10个C原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,

[0048] (iv)乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;和

[0049] (v)丙烯酸酯共聚物,其由多于或等于80重量份、优选至少90重量份的至少一种选自烷基中具有1至20个C原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的丙烯酸酯单体和不含或少于或等于15重量份的至少一种不同于所述丙烯酸酯单体的其他单体制成,所述丙烯酸酯单体优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸丙基庚酯或它们的混合物。

[0050] 进一步优选的自由基聚合的加成聚合物为使用以下物质作为单体制备的聚合物:

[0051] (A1)19.8至80重量份、优选25至70重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯,

[0052] (B1)19.8至80重量份、优选25至70重量份的至少一种共轭脂族二烯,尤其是丁二烯,

[0053] (C1)0.1至15重量份的至少一种烯键式不饱和酸,尤其是(甲基)丙烯酸和/或衣康酸,和

[0054] (D1)0至20重量份、优选0.1至15重量份的至少一种除所述单体(A1)至(C1)外的其他单烯键式不饱和单体,

[0055] 其中,单体(A1)至(D1)的重量份总和为100。

[0056] 进一步优选的自由基聚合的加成聚合物是使用以下物质作为单体制备的聚合物:

[0057] (A2)19.8至80重量份、优选25至70重量份的至少一种乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯,

[0058] (B2)19.8至80重量份、优选25至70重量份的至少一种选自烷基中具有1至18个C原子的丙烯酸的烷基酯和甲基丙烯酸的烷基酯的单体,

[0059] (C2)0.1至15重量份的至少一种烯键式不饱和酸,尤其是(甲基)丙烯酸和/或衣康酸,和

[0060] (D2)0至20重量份、优选0.1至15重量份的至少一种除所述单体(A2)至(C2)外的其他单烯键式不饱和单体,

[0061] 其中,单体(A2)至(D2)的重量份总和为100。

[0062] (A1)和(A2)组的单体为乙烯基芳族化合物,例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯和/或乙烯基甲苯及其混合物。在这组单体中,优选苯乙烯。在聚合中使用的100重量份的总单体混合物包含例如19.8至80重量份且优选25至70重量份的至少一种(A1)或(A2)组的单体。

[0063] (B1)组的单体的实例为1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、二甲基1,3-丁二烯和环戊二烯。在这组单体中,优选1,3-丁二烯和/或异戊二烯。在乳液聚合中一起使用的100重量份单体混合物包含例如19.8至80重量份、优选25至70重量份且尤其是25至60重量份的至少一种(B1)组的单体。

[0064] (C1)和(C2)组的单体的实例为烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸和乙烯基膦酸及其盐。所用的烯键式不饱和羧酸优选为分子中具有3至6个碳原子的α,β-单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸。其实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乙烯基乙酸和乙烯基乳酸。有用的烯键式不饱和磺酸包括例如乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺甲基丙磺酸、丙烯酸磺丙酯和甲基丙烯酸磺丙酯。特别优选丙烯酸和甲基丙烯酸,尤其是丙烯酸。含有酸基团的(C1)和(C2)组的单体可以作为游离酸在聚合中使用,也可在用合适的碱部分中和或完全中和后使用。优选使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液或氨作为中和剂。在聚合中使用的100重量份单体混合物包含例如0.1至15重量份、优选0.1至10重量份或1至8重量份的至少一种(C1)/(C2)组的单体。

[0065] 有用的(B2)组的单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸与一元C_1至C_{18}醇的酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯。用于聚合的100重量份的总单体混合物包含例如19.8至80重量份且优选25至70重量份的至少一种(B2)组的单体。

[0066] (D2)组的单体为其他单烯键式不饱和化合物。其实例为烯键式不饱和羧酰胺,例如更特别是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;烯键式不饱和腈,例如更特别是丙烯腈和甲基丙烯腈;饱和C_1至C_{18}羧酸的乙烯基酯,优选乙酸乙烯酯;饱和羧酸的烯丙酯;乙烯基醚;乙烯基酮;烯键式不饱和二羧酸的二烷基酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基吡咯烷;N-乙烯基甲酰胺;N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺;N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺;N,N-二烷基氨基烷基丙烯酸酯;N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯;氯乙烯和偏二氯乙烯。有用的(D1)组的单体包括(D2)组的单体以及丙烯酸和甲基丙烯酸与一元C_1至C_{18}醇的酯,例如丙烯酸甲酯、甲

基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯。该组单体任选地用于改性聚合物。用于乳液聚合的100重量份单体混合物包含例如0至20重量份或0.1至15重量份且尤其是0.5至10重量份的至少一种(D1)或(D2)组的单体。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,其他单体(D1)和(D2)各自的用量为0.1至15重量份;乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、甲基苯乙烯及其混合物;共轭脂族二烯选自1,3-丁二烯、异戊二烯及其混合物;以及烯键式不饱和酸选自一种或更多种选自以下的化合物:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、乙烯基乳酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺甲基丙磺酸、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、乙烯基膦酸及其盐。

[0068] 乳液聚合通常使用在反应条件下形成自由基的引发剂。引发剂的用量例如为至多2重量%,优选不小于0.9重量%,例如在1.0至1.5重量%的范围内,基于待聚合的单体计。合适的聚合引发剂包括,例如,过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸钾、氧化还原催化剂,以及偶氮化合物,例如2,2-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐。其他合适的引发剂的实例为过氧化二苯甲酰、过新戊酸叔丁酯、过-2-乙基己酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物、二戊基过氧化物、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、双(邻甲苯基)过氧化物、过氧化琥珀酰、过乙酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、叔丁基氢过氧化物、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脒)二盐酸盐。引发剂优选选自过氧二硫酸盐、过氧硫酸盐、偶氮引发剂、有机过氧化物、有机氢过氧化物和过氧化氢。特别优选使用水溶性引发剂,例如过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧二硫酸钠、过氧二硫酸钾和/或过氧二硫酸铵。聚合反应也可以通过高能射线如电子束或用紫外光照射来引发。

[0069] 链转移剂的量例如为0.01至5重量%,并且优选为0.1至1重量%,基于聚合中使用的单体计。链转移剂优选与单体一起加入。但是,它们也可以部分或全部存在于初始进料中。它们也可以在不同时间分阶段加入到单体中。

[0070] 为了增强单体在水性介质中的分散,可以使用通常用作分散剂的保护胶体和/或乳化剂。合适的保护胶体的详细描述在Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie,第XIV/1卷,Makromolekulare Stoffe,Georg-Thieme-Verlag,Stuttgart,1961,第411至420页给出。合适的乳化剂包括数均分子量通常低于2000g/mol或优选低于1500g/mol的表面活性物质,而保护胶体的数均分子量高于2000g/mol,例如2000至100 000g/mol,更特别是5000至50 000g/mol。合适的乳化剂包括,例如,乙氧基化的C_8至C_{36}脂肪醇,其乙氧基化度为3至50;乙氧基化的单-、二-和三-C_4-C_{12}-烷基酚,其乙氧基化度为3至50;磺基琥珀酸的二烷基酯的碱金属盐;C_8至C_{12}烷基硫酸酯的碱金属盐和铵盐;C_{12}至C_{18}烷基磺酸的碱金属盐和铵盐以及C_9至C_{18}烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐。阳离子活性乳化剂为例如具有至少一个氨基或铵基和至少一个C_8至C_{22}烷基的化合物。当使用乳化剂和/或保护性胶体作为助剂以分散单体时,其用量为例如0.1至5重量%,基于单体计。

[0071] 有用的保护胶体包括例如降解淀粉,尤其是麦芽糖糊精。用于制备降解淀粉的有

用的起始淀粉包括所有天然淀粉,例如来自玉米(maize)(玉米(corn))、小麦、燕麦、大麦、稻、粟、马铃薯、豌豆、木薯、高粱或西米的淀粉。还感兴趣的是那些具有高支链淀粉含量的天然淀粉,例如蜡质玉米淀粉和蜡质马铃薯淀粉。这些淀粉的支链淀粉含量高于90%,通常为95至100%。通过醚化或酯化化学改性的淀粉也可用于制备本发明的聚合物分散体。这样的产品是已知的并且市售可得。它们例如通过天然淀粉或降解的天然淀粉与无机酸或有机酸、其酸酐或氯化物的酯化来制备。特别感兴趣的是磷酸化的降解淀粉和乙酰化的降解淀粉。使淀粉醚化最常用方法包括在碱水溶液中用有机卤素化合物、环氧化物或硫酸盐处理淀粉。已知的淀粉醚是烷基醚、羟烷基醚、羧烷基醚和烯丙基醚。淀粉与2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的反应产物也是有用的。特别优选降解的天然淀粉,更特别是降解为麦芽糖糊精的天然淀粉。其他合适的淀粉包括阳离子改性的淀粉,即具有氨基或铵基的淀粉化合物。降解淀粉具有例如小于0.07dl/g或小于0.05dl/g的固有粘度η_i。降解淀粉的固有粘度η_i优选为0.02至0.06dl/g。固有粘度η_i根据DIN EN1628在23℃的温度下测定。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,乳液聚合在种子颗粒的存在下进行。然后,初始进料包含聚合物种子,尤其是聚苯乙烯种子,即粒径为20至40nm的精细地分开的聚合物(优选聚苯乙烯)的水分散体。

[0073] 乳液聚合在水性介质中进行。水性介质可包含例如完全不含离子的水或水与可混溶的溶剂如甲醇、乙醇或四氢呋喃的混合物。一旦达到所需的特定聚合温度或在达到聚合温度后1至15分钟、优选5至15分钟的时间范围内,开始计量加入单体。它们可以例如在60分钟至10小时内、通常在2至4小时内连续泵入反应器中。优选地,将初始进料中的反应混合物加热至聚合进行所需的温度。这些温度为例如80℃至130℃,优选为85℃至120℃。聚合反应也可在超大气压下进行,例如在高达15巴(例如在2至10巴下)的压力下。单体添加可以采用分批、连续或分阶段操作的形式。

[0074] 在聚合结束后,可任选地将另外的引发剂加入到反应混合物中,并在与主聚合相同的温度下或在更低或更高的温度下进行后聚合。为了完成聚合反应,在大多数情况下,在加入所有单体后,在聚合温度下搅拌反应混合物例如1至3小时就足够了。聚合中的pH可以是例如1至5。聚合后,优选将pH调节至例如6至7的值。

[0075] 本发明的其他水性涂料组合物是包含次级聚合物分散体的组合物。术语“次级分散体”是指这样的那些水性分散体,即其首先在均相有机介质中聚合,然后在中和的水性介质中再分散,通常不添加外部乳化剂。

[0076] 原则上,次级分散聚合物的制备可以在有机相中通过常规的自由基聚合方法进行。聚合物(P)优选在已经记载于EP-A 0 947 557(第31.2页-第41.15页)或EP-A 1 024 184(第21.53页至第41.9页)中的那类多阶段操作中制备。在该操作中,首先计量加入不含酸基团或具有低酸基团含量的疏水单体混合物,然后在聚合的稍后时间点,计量加入含有酸基团的更亲水的单体混合物。

[0077] 共聚优选在40℃至180℃、更优选在80℃至160℃下进行。用于聚合反应的合适的引发剂(I)包括有机过氧化物,例如二叔丁基过氧化物,或过氧-2-乙基己酸叔丁酯和偶氮化合物。所用的引发剂的量取决于所需的分子量。出于操作可靠性和更易于处理的原因,还可以在已经指定类型的合适有机溶剂中使用溶液形式的过氧化物引发剂。可以控制本发明方法中引发剂(I)的加入速率,以使其持续到单体进料(M)结束。

[0078] 自由基聚合可以在没有溶剂的情况下或在加入反应容器的有机溶剂或有机溶剂/水混合物的存在下进行。有机溶剂的用量优选可为0至75重量％,更优选为0至30重量％或5至20重量％,基于单体的重量计。在一个实施方案中,优选选择有机溶剂的量,以使得在最终水性分散体中有机溶剂的含量为0重量％至5重量％或更低,优选为0.1重量％至5重量％或更低。次级分散聚合物的聚合优选在有机溶剂中进行,不包括水。合适的有机溶剂包括在粘合剂技术中已知的任何溶剂,优选通常在水分散体中用作助溶剂的那些溶剂。有机溶剂的实例为醇、醚、含醚基的醇、酯、酮、N-甲基吡咯烷酮、非极性烃,或这些溶剂的混合物。还可以通过EP-A 1 024 184的方法使用疏水共聚物作为初始进料来制备共聚物。代替多阶段聚合方法,同样可以连续地进行本发明的方法(梯度聚合),即加入具有改变组成的单体混合物,亲水(酸官能化)的单体分数在进料结束时比在开始时更高。

[0079] 次级分散共聚物(P)的数均分子量Mn可通过特定选择操作参数(例如单体/引发剂摩尔比,例如反应时间或温度)来控制,通常位于500g/mol至30000g/mol的范围内,优选10000g/mol至30000g/mol的范围内。

[0080] 在共聚物(P)在水中分散之前、期间或之后,通过加入合适的中和剂,使存在的酸基团至少按比例转化成它们的盐形式。合适的中和剂为有机胺或水溶性无机碱,例如可溶性金属氢氧化物、金属碳酸盐或金属碳酸氢盐,例如氢氧化钠或氢氧化钾。合适的胺的实例为丁基二乙醇胺、N-甲基吗啉、三乙胺、乙基二异丙胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基-异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺、丁醇胺、吗啉、2-氨基甲基-2-甲基丙醇或异佛尔酮二胺。在混合物中,也可以按比例使用氨。特别优选三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和乙基二异丙胺。中和剂以这样的量加入:其使得理论的酸基团的中和度总计为40％-150％,优选为60％-120％。在本文中,中和度是所加入的中和组分的碱性基团与共聚物的酸官能团的比例。本发明的水性聚合物分散体的pH优选为6至10,更优选为6.5至9。

[0081] 聚合物分散体中固体的含量优选为10重量％或更多至90重量％或更少,优选为40重量％至60重量％,基于分散体的总重量计。

[0082] 存在的有机溶剂的量优选小于5重量％,更优选小于4重量％,更优选小于2重量％,基于水性分散体的总重量计。固含量按DIN-EN ISO 3251中的规定测定。待降低或避免的有机溶剂包括丙酮和沸点低于100℃的其他溶剂。

[0083] 水性涂料组合物优选是单组分组合物,其不含用于聚合物的交联剂,尤其是不含异氰酸酯交联剂。

[0084] 水性组合物含有至少一种层状硅酸盐。层状硅酸盐是硅酸盐矿物的亚类。层状硅酸盐是片状硅酸盐材料(层状的硅酸盐),由具有Si_2O_5或2:5比例的硅酸盐四面体的平行片

[0085] 形成。四面体层与八面体层间隔。在八面体层中,阳离子被八面体配位中的氢氧根离子和/或氧包围。实际的层本身通常带负电,并且所述电荷通过在各层空隙中加入阳离子而抵消。这些加入的阳离子应与前述八面体层中的阳离子区分开。许多层状硅酸盐可以在水中充分溶胀和/或分散。该过程称为剥离(或与解离同义)。

[0086] 层状硅酸盐可以是天然的或合成的。它们的径厚比(aspect ratio)优选为至少50,更优选大于400,或大于1000,最优选大于10000。层状硅酸盐的阻隔作用模式应归因于它们的高径厚比(宽度与厚度的比例)。起始粘土材料是层状结构,其可以以已知方式剥离和解离,在理想情况下,这样产生厚度优选大于或等于10nm的各片层,理想地约1nm对应于

单一粘土层。

[0087] 层电荷优选为每化学式单元0.01至2.0,优选0.3至0.95,理想地为0.4至0.6。

[0088] 层状硅酸盐可以是改性的或未改性的。优选改性的层状硅酸盐。

[0089] 层状硅酸盐可选自蒙脱土(montmorillonite)、膨润土、高岭石、云母、锂蒙脱石、氟锂蒙脱石、皂石、贝得石、绿脱石、硅镁石、蛭石、氟蛭石、埃洛石、铬膨润石、suconite、麦羟硅钠石(magadite)、锌蒙脱石、stibensite、stipulgites、绿坡缕石、伊利石、水羟硅钠石、蒙脱石(smectite)、钠板石、白云母、坡缕石、海泡石、silinait、grumantite、水硅钠石、沸石、漂白土、天然或合成的滑石和云母,或合成来源,如人造沸石(permutite)。最优选剥离型有机改性的蒙脱石(smectites)。

[0090] 这些层状硅酸盐由各硅酸盐层或片面对面堆叠的包构成。片的厚度通常为约1nm,并且片的最长长度通常为50至1000nm或甚至更长,导致径厚比为50至1000。如Breu等人(Nanoscale 2012,4,5633-5639)所述,合成粘土的径厚比可以达到大于10000。

[0091] 优选蒙脱土(硅酸铝镁)、锂蒙脱石(硅酸镁锂)粘土,最优选合成氟锂蒙脱石。还优选剥离型蒙脱石。

[0092] 优选的合成层状硅酸盐是合成蒙脱石。优选的合成蒙脱石为下式的那些

[0093] $[M_{n/化合价}]^{inter}[M^{I}_{m}M^{II}_{o}]^{oct}[Si_4]^{tet}\ O_{10}Y_2$,其中

[0094] M是氧化态为1至3的金属阳离子,或H^+,

[0095] M^I是氧化态为2或3的金属阳离子,

[0096] M^{II}是氧化态为1或2的金属阳离子,

[0097] X是二阴离子,且

[0098] Y是单阴离子,

[0099] 氧化态为3的金属原子M^I的$m\leqslant 2.0$,

[0100] 并且氧化态为2的金属原子M^I的$m\leqslant 3.0$,

[0101] $o\leqslant 1.0$,且

[0102] 层电荷n为0.01至2.0,优选为0.3至0.95,理想地为0.4至0.6。

[0103] M的氧化态优选为1或2。M特别优选为Li^+、Na^+、Mg^{2+},或这些离子中两种或更多种的混合物。M最特别优选为Na^+或Li^+。

[0104] M^I优选为Mg^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}或这些离子中两种或更多种的混合物。

[0105] M^{II}优选为Li^+、Mg^{2+}或这些阳离子的混合物。

[0106] Y优选为OH^-或F^-,特别优选为F^-。

[0107] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,M是Li^+、Na^+、H^+或这些离子中两种或更多种的混合物,M^I是Mg^{2+}、M^{II}是Li^+,且Y是F^-。

[0108] 合适的合成层状硅酸盐的合成方法记载于M.Stoter等人,Langmuir 2013,29,1280-1285中。WO 2011/089089中记载了一种制备具有高径厚比的合适的且优选的层状硅酸盐的方法。合成层状硅酸盐可以通过高温熔体合成制备,然后剥离和/或解离,得到具有高径厚比的层状硅酸盐片层,例如,如在WO 2011/089089或WO 2012/175431中所述。通过该方法,可以获得平均径厚比大于400的层状硅酸盐片层。通过该方法可获得的层状硅酸盐片层的另一个优点在于,与颜色或多或少是黄褐色的天然蒙脱石和蛭石不同,它们是无色的。这允许由其制备无色的复合材料。

[0109] 合适的层状硅酸盐也可以水热制备,例如水热制备的蒙脱石,例如**Optigel®** SH。通过水热工艺合成来制备锂蒙脱石是众所周知的。例如,美国专利第3,954,943号和第3,586,478号教导了通过水热法合成含氟的锂蒙脱石。WO 2014/164632教导了通过水热制备的合适的合成锌锂蒙脱石。

[0110] 优选地,层状硅酸盐用至少一种具有至少一个选自氨基和铵基的基团的有机化合物进行表面改性。可以使用不同类型的阳离子改性来从解离的层状硅酸盐的表面替换金属阳离子(例如钠阳离子)。表面改性可以提供解离或剥离的层状硅酸盐的稳定性以及与聚合物(a)和(b)的相容性。

[0111] 阳离子改性是指,有机部分已通过以下处理而牢固地附着于层状硅酸盐:使层状硅酸盐进行离子交换工艺,由此层状硅酸盐中存在的有机阳离子被以下有机阳离子取代:其含有,但不限于,与阳离子盐基团(如季铵、鏻、吡啶鎓等)键合的有机基团,或含有阳离子胺盐的有机化合物。

[0112] 例如根据美国专利第5,578,672号中所述的方法,通过无机层之间的有机或聚合分子的离子交换,使层状硅酸盐亲有机物质。例如,可提及的为美国专利第6,117,932号中记载的亲有机粘土。优选地,通过与具有优选4个碳原子或更多碳原子的鎓离子进行离子键合而用有机物质来改性粘土。如果碳原子数小于4,则有机鎓离子可能太亲水,因此与聚合物基质的相容性可能降低。例如有机鎓离子的例子,可提及己基铵离子、辛基铵离子、2-乙基己基铵离子、十二烷基铵离子、月桂基铵离子、十八烷基铵(硬脂基铵)离子、二辛基二甲基铵离子、三辛基铵离子、二硬脂基二甲基铵离子、硬脂基三甲基铵离子和月桂酸铵离子。建议使用与聚合物具有最大可能接触表面的粘土。

[0113] 用于阳离子改性的有机鎓离子或其前体的其他实例可选自氨基酸,如甘氨酸、丙氨酸、赖氨酸、鸟氨酸或其衍生物,例如L-赖氨酸单盐酸盐或N,N,N-三甲基甘氨酸盐酸盐(=甜菜碱);氨基醇,如乙醇胺,N,N'-二甲基乙醇胺、N,N'-二甲基氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、2-氨基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇(=TRIS);或选自烷氧基胺或酰胺,如乙氧基化乙二胺(例如**Mazeen® 184、Tetronic® 90R4、Tetronic® 904**或**Tetronic® 1107**)、乙氧基化脂肪胺(例如**Lutensol® FA 12、Lutensol®FA 12K**)、乙氧基化脂肪酸酰胺(例如**Lutensol®**FSA 10),或聚醚胺如来自**Jeffamine® M**系列的**Jef-famine® M-600、**M-1000、M-2005或M-2070,或来自BASF的Polyamine D-230、D-400、D-2000、T-403或T-5000。优选的改性剂为甜菜碱、TRIS、赖氨酸、烷氧基化乙二胺或乙氧基化脂肪胺。

[0114] 层状硅酸盐的阳离子交换量优选为每100g 50至200毫当量。有机鎓离子的比例有利地为粘土的离子交换量的0.3至3、优选0.3至2当量。

[0115] 本发明的一个实施方案是涂覆有如上所述的水性组合物的聚合物膜,特别是含有可通过使用如上所述的水性组合物获得的氧气阻隔涂层的聚合物膜,其中聚合物膜的至少一侧已涂覆有包含以下物质的水性组合物

[0116] (a)至少一种自由基聚合的加成聚合物的水性分散体,和

[0117] (b)至少一种层状硅酸盐,

[0118] 其中,水性聚合物分散体的电导率低于0.6mS/cm,其在固体浓度为2.5重量%和20℃下测量。

[0119] 涂覆膜的氧气透过率优选小于70％的未涂覆膜的氧气透过率,其在25℃和90％相对湿度下测量,更优选小于60％、或小于50％、或小于40％或优选小于或等于30％(例如10％至30％)的未涂覆膜的氧气透过率,其在25℃和90％相对湿度下测量。

[0120] 用于涂覆过程的水性组合物可包含其他添加剂或助剂,例如,用于调节流变性的增稠剂、润湿助剂或粘合剂。优选的聚合物膜基材为适用于包装的聚合物膜。

[0121] 优选的聚合物膜由取向聚丙烯或聚乙烯制成,其中聚乙烯可以通过高压聚合法或通过低压聚合法由乙烯制备。其他合适的聚合物膜的实例为由聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)制成的膜,和由聚酰胺、聚苯乙烯和聚氯乙烯制成的膜。在一个实施方案中,聚合物膜是可生物降解的,例如由可生物降解的脂族-芳族共聚酯和/或聚乳酸制成,实例为**Ecoflex®**膜或**Ecovio®**膜。合适的共聚酯的实例是由以下物质形成的那些:链烷二醇,特别是C2至C8链烷二醇,例如1,4-丁二醇;脂族二羧酸,特别是C2至C8二羧酸,例如己二酸;芳族二羧酸,例如对苯二甲酸。优选的聚合物膜材料选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、取向聚丙烯、流延聚丙烯、聚乙烯、可生物降解的脂族-芳族共聚酯、金属化聚对苯二甲酸乙二醇酯、金属化取向聚丙烯和聚酰胺。

[0122] 聚合物膜的厚度可以为5至200μm,在由聚酰胺制成的膜的情况下为5至50μm,在由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的膜的情况下为10至100μm,在取向聚丙烯的情况下为10至100μm,在由聚氯乙烯制成的膜的情况下为约100μm,以及在由聚苯乙烯制成的膜的情况下为约30至75μm。

[0123] 优选地,聚合物膜上的氧气阻隔涂层是无孔的,其可以通过原子力显微镜(AFM)或扫描电子显微镜(SEM)分析。

[0124] 本发明的一个目的是一种形成具有增强的氧气阻隔性能的聚合物膜的方法,包括:

[0125] -将如上所述的本发明的水性组合物施加到聚合物膜的至少一侧,和

[0126] -干燥所述组合物以在聚合物膜上形成阻隔涂层。

[0127] 水性组合物可以通过常用的涂覆机器施加到由塑料制成的衬底膜上。如果使用网状形式的材料,则通常通过涂覆辊从槽中施加水性组合物,并借助气刀使其涂抹均匀。施加涂层的其他合适的可能方法有使用反向凹版制版工艺或喷涂工艺,或使用辊的喷洒机(speader)系统,或本领域技术人员已知的其他涂覆方法。水性组合物也可以以多涂层方法施加,其中第一涂层之后是第二涂层或更多涂层。

[0128] 其他合适的涂覆方法是已知的凹版印刷(intaglio printing)和凸版印刷方法。代替在印刷油墨单元中使用不同的油墨,本文中方法例如使用印刷方法来施加水性聚合物溶液。可提及的印刷方法是本领域技术人员已知的柔性版印刷方法,其为凸版印刷法,凹版印刷的一个实例为凹版制版法(gravure process),平台印刷的一个实例为胶版印刷方法。还可以使用现代数字印刷、喷墨印刷、电子照相和直接成像。

[0129] 为了进一步改善聚合物膜上的附着性,可以预先对衬底膜进行电晕处理。施加到片材上的量的实例优选为0.2至50g(聚合物,固体)每m^2,优选为0.5至20g/m^2或1至15g/m^2。

[0130] 为了进一步改善聚合物膜上的附着性,可以在将氧气阻隔物涂覆到基底上之前,将预涂层或底漆施加到聚合物膜上。这样的底漆可以基于聚氨酯分散体、聚氨酯溶液、无溶剂或溶剂基反应性聚氨酯、聚乙烯亚胺、聚丙烯酸酯或本领域技术人员已知的其他底漆。

[0131] 一旦将水性涂料组合物施加到片状基材上,溶剂/水就蒸发。为此,例如,在连续操作的情况下,可使材料通过干燥通道,所述干燥通道可以具有红外辐射装置。然后,将经涂覆和干燥的材料通过冷却辊并最终卷绕。干燥涂层的厚度优选为0.2至50μm,特别优选为0.5至20μm,最优选为0.7至5μm。

[0132] 涂有水性涂料组合物的基材表现出优异的氧气阻隔作用,特别是在高湿度环境中。涂覆的基材可以用作例如包装手段,优选用于包装食品。所述涂层具有非常好的机械性能,并且表现出例如非凡的柔性。

[0133] 氧气阻隔涂层也可用作抵抗其他物质的阻隔涂层。这样的物质可为二氧化碳、氮气、双酚A(BPA)、矿物油、脂肪、醛、油脂、增塑剂、光引发剂或芳香物质。

[0134] 为了获得涂覆的聚合物膜的特异性附加表面性质或特异性涂层性质,例如良好的可印刷性,或进一步改善的密封性和非粘连性,或良好的耐水性,使用提供这些所需附加特性的外涂层复涂(overcoat)经涂覆的基材可能是有利的。用本发明的水性涂料组合物预涂的基材可容易地进行复涂。对于复涂工艺,可以重复上述工艺之一,或者可以连续工艺进行重复涂覆,而不需要任何干预性的箔的卷绕和展开。因此,氧气阻隔层可以位于系统的内部,于是表面性质由外涂层确定。外涂层对氧气阻隔层具有良好的粘附性。由于良好的防潮性,特别是不需要施加额外的防潮涂层以确保即使在相对高的湿度水平下氧气阻隔层也是有效的。

[0135] 在一个实施方案中,除氧阻隔涂层外,本发明的聚合物膜还包含至少一层由选自聚丙烯酸酯、聚偏二氯乙烯(PVDC)、蜡、环氧树脂、UV可固化丙烯酸酯和聚氨酯的材料制成的附加层。

[0136] 在本发明的一个实施方案中,如上所述的本发明的聚合物膜是层压材料的一部分,例如将它与至少一种另外的材料层压在一起。所述至少一种另外的材料优选选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、取向聚丙烯、聚乙烯、流延聚丙烯、可生物降解的脂族-芳族共聚酯、金属化聚对苯二甲酸乙二醇酯、金属化取向聚丙烯、聚酰胺、纸和纸板。

[0137] 本发明的另一个目的是包含如上所述的本发明的聚合物膜或层压材料的包装材料。

[0138] 本发明的另一个目的是如上所述的本发明的水性组合物用于提供氧气阻隔性能的用途。

实施例

[0139] 粒径的测定

[0140] 使用购自Matec Instrument Companies的CHDF-3000高分辨率粒径分析仪(High Resolution Particle Sizer),通过流体动力学分级(HDC)测定粒径。使用填充有聚苯乙烯珠粒的Cartridge PL0850-1020型柱,以约1ml/min的流速操作。用洗脱液将过滤的样品稀释至约0.5AU/μl的吸光度。通过尺寸排阻原理,根据流体动力学直径洗脱样品。洗脱液含有0.2g/L的十二烷基聚(乙二醇醚)23(**Brij®35**)、0.5g/L的十二烷基硫酸钠、0.24g/L的磷酸二氢钠以及以重量计0.2g/L的于去离子水中的叠氮化钠。pH约为5.5至6。使用聚苯乙烯校准胶乳来校准洗脱时间。测量在20nm至1200nm范围内进行。使用UV检测器在254nm的波长下进行检测。

[0141] 玻璃化转变温度的测定:

[0142] 根据ASTM D 3418-08,通过差示扫描量热法测量玻璃化转变温度。为了调节,倒出聚合物,干燥过夜,然后在真空干燥箱中在120℃下干燥1小时。在测量时,将样品加热至150℃,快速冷却,然后通过以20℃/min加热至150℃测量。记录中点温度的值。

[0143] 氧气阻隔作用的测量:

[0144] 该测定方法基于ASTM D3985-05,使用库仑传感器。每个样品测量两次,并计算平均结果。在相对湿度(RH)水平分别为75%或90%,在温度为25℃下,对聚合物膜上的涂层测定氧气透过率(OTR)。用合成空气(21%氧气)进行测量;推断100%氧气的结果。OTR在Mocon OX-TRAN 2/21XL仪器上获得,检测下限为0.0005cm^3 m^{-2}天$^{-1}$巴$^{-1}$。

[0145] 载体材料:

[0146] 来自Bleher Folientechnik(Ditzingen,Germany)的PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)的聚合物膜,厚度为36μm,一侧经电晕处理。

[0147] 未涂覆的塑料膜的OTR:33cm^3m^{-2}天$^{-1}$巴$^{-1}$。

[0148] 聚合物分散体电导率的测量:

[0149] 为了测定在这些研究中使用的聚合物乳液的电导率以及盐含量,将每种分散体用蒸馏水稀释至各聚合物分散体的固含量为2.5%。然后,在20℃的温度下,用传感探头轻轻搅拌样品直至读数保持恒定。在购自WTW GmbH(Weilheim,Germany)的Cond 330i型电测量传感器上,使用购自WTW GmbH的**TetraCon®325**传感探头(电导池常数:0.475cm^{-1},工作范围:1μS/cm至2S/cm)进行测量。在记录电导率值之前,将该装置针对KCl标准品(0.01M和0.1M)和空气进行校准。每个样品测量两次并计算平均结果。

[0150] 自由基聚合的加成聚合物的水性分散体:

[0151] **Joncryl®DFC3030**阴离子稳定的丙烯酸共聚物,

[0152] 用NH_3中和,固含量为47%,

[0153] 商购自BASF SE(Ludwigshafen,Germany),

[0154] 记载于WO 2006/115729的实施例1中;

[0155] **Joncryl®DFC3040**阴离子稳定的苯乙烯-丙烯酸共聚物,

[0156] 用NH_3中和,固含量为45%,

[0157] 商购自BASF SE(Ludwigshafen,Germany),

[0158] 记载于WO 2006/115729的实施例2中;

[0159] 乙烯基-A阴离子稳定的苯乙烯-丙烯酸共聚物,

[0160] 用NaOH中和,固含量为53%,

[0161] 详细的制造过程在下文给出;

[0162] 乙烯基-B阴离子稳定的苯乙烯-丙烯酸共聚物,

[0163] 用NaOH中和,固含量为52%,

[0164] 详细的制造过程在下文给出;

[0165] 乙烯基-C阴离子稳定的苯乙烯-丁二烯共聚物,

[0166] 用NaOH中和,固含量为56%,

[0167] 详细的制造过程在下文给出。

[0168] 乙烯基-A

[0169] 制备单体乳液,其由188.35份的水、13.28份的乙氧基化脂肪醇的硫酸半酯(32%水溶液,钠盐)、5.00份的乙氧基化脂肪醇(20%水溶液)、21.11份的磺化苯氧基十二烷基苯(45%水溶液,二钠盐)、7.50份的丙烯酸、7.50份的苯乙烯、485.00份的丙烯酸正丁酯和8.00份的氢氧化钠(25%水溶液)组成。为制备引发剂溶液,将2.0份的过硫酸钠溶于38.00份水中。向1.5升玻璃反应器中加入138.70份水和8.33份聚苯乙烯种子胶乳(d～23nm,33%固体),充满氮气并加热至85℃。当达到聚合温度时,在5分钟内加入25%的引发剂溶液,并在150rpm下再搅拌2分钟。然后,在3小时内以均匀的速率分别计量加入单体乳液和剩余的引发剂溶液,接着进行30分钟保持(hold-time)时间的后聚合。为了进一步消耗残余单体,通过在2小时内同时向反应混合物供应15.70份的9.55%叔丁基过氧化氢水溶液和40.23g 6.21%丙酮合亚硫酸氢盐水溶液进行化学除臭。将反应混合物冷却至室温后,加入50.00份的氢氧化钠(5%水溶液)进行中和。

[0170] 乙烯基-B

[0171] 与分散体乙烯基A类似,制备了在共聚单体组成方面不同的较高T_g的乳液聚合物。各单体乳液由188.35份的水、13.28份的乙氧基化脂肪醇的硫酸半酯(32%水溶液,钠盐)、5.00份的乙氧基化脂肪醇(20%水溶液)、21.11份的磺化苯氧基十二烷基苯(45%水溶液,二钠盐)、7.50份的丙烯酸、60.00份的苯乙烯、432.50份的丙烯酸正丁酯和8.00份的氢氧化钠(25%水溶液)组成。

[0172] 乙烯基-C

[0173] 制备第一单体溶液,其由281.44份的水、220.00份的乙氧基化十三烷醇(20%水溶液)、88.00份的焦磷酸钠(3%水溶液)和110.00份的丙烯酰胺(50%水溶液)组成。制备第二单体溶液,其由1379.40份的苯乙烯和17.60份的叔十二烷基硫醇组成。向带有3级MIG搅拌器的6.0升金属反应器中加入1034.80份的水和42.07份的聚苯乙烯种子胶乳(d～23nm,33%固体),充满氮气并加热至95℃;在90℃下,缓慢加入18.07份的过硫酸钠(7%水溶液)并在200rpm下搅拌。当已达到聚合温度时,同时开始在进入聚合容器之前预先混合几种进料:第一单体溶液在2.5小时内计量加入,第二单体溶液以及765.560份的丁二烯在4.5小时内计量加入,343.36份的过硫酸钠(7%水溶液)在5.5小时内加入。当最后的进料已结束时,将反应器在95℃下再保持1小时以进行后聚合。然后,将混合物用22.00份的氢氧化钠(5%水溶液)中和,并冷却至85℃。为了进一步消耗残留单体,通过在1.5小时的时间内同时向反应混合物供应66.00份的10%叔丁基过氧化氢水溶液和47.02g 13.1%丙酮合亚硫酸氢盐水溶液进行化学除臭。将反应混合物冷却至室温。

[0174] 层状硅酸盐:

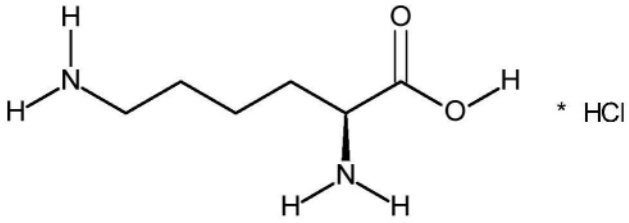
[0175] Na-hect合成的钠氟锂蒙脱石(sodium fluorohectorite)

[0176] L-hect用L-赖氨酸改性的锂蒙脱石

[0177] 改性剂:

[0178] L-赖氨酸:(S)-2,6-二氨基已酸单盐酸盐$C_6H_{14}N_2O_2.HCl$,

[0179] 试剂级≥98%,Sigma-Aldrich GmbH,Germany。

[0180] 

[0181] 实施例中使用的层状硅酸盐类型是剥离型蒙脱石,其中每化学式单元(p.f.u)的层电荷为0.5。所用的层状硅酸盐的合成方法记载于M.Stoter,D.A.Kunz,M.Schmidt,D.Hirsemann,H.Kalo,B.Putz,J.Senker,J.Breu,Langmuir 2013,29,1280-1285中。层状硅酸盐为合成的钠氟锂蒙脱石(Na-hect),并且具有127meq/100g的阳离子交换量。化学式为:

[0182] $[Na_{0.5}.xH_2O]^{int}[Mg_{2.5}Li_{0.5}]^{oct}[Si_4]^{tet}O_{10}F_2$

[0183] 钠氟锂蒙脱石的改性:

[0184] 阳离子改性用于从解离的层状硅酸盐的表面替换钠阳离子。改性提供了解离的层状硅酸盐的稳定性和层状硅酸盐与聚合物基质在悬浮液内以及在成膜的干燥步骤中的相容性。

[0185] 实施例1:解离的Na-hect(L-hect)的改性

[0186] 在50ml离心管中,将0.25g Na-hect悬浮在30ml蒸馏水中。为了对Na-hect进行表面改性,加入125%CEC(阳离子交换量)的改性剂L-赖氨酸(溶解在5ml蒸馏水中),并置于顶置振荡器(overhead shaker)中12小时。然后,将改性的Na-hect在10000rpm下离心,弃去分离的上清液,将改性的Na-hect重新悬浮在蒸馏水中,再加入125%CEC的改性剂L-赖氨酸(溶于5ml蒸馏水中),并置于顶部振荡器中12小时以确保使Na-hect完全表面改性。将改性的Na-hect在10000rpm下再次离心,弃去分离的上清液,将所得的完全改性的粘土(=L-hect)用蒸馏水洗涤,直至分离的上清液的电导率低于25μs/cm。

[0187] 例2:一般步骤

[0188] 通过将改性的层状硅酸盐Na-hect悬浮在聚合物分散体中制造涂层制剂并制备阻隔膜

[0189] 在搅拌下,将实施例1中合成的赖氨酸改性的粘土(=L-hect)加入到所需量的聚合物分散体中,以制备在最终固体材料(改性剂的量与聚合物相比进行计算)中具有20重量%(基于无机材料计,即无改性剂)的层状硅酸盐的悬浮液。通过加入相应量的蒸馏水将最终固含量调节至2.5重量%,产生即用型制剂,将其通过流延成型(doctor-blading)(18mm/s,60μm狭缝宽度)施加在预热的PET基材(70℃)的经电晕处理的一侧上。将所得涂覆膜首先在环境条件下干燥,然后在80℃下干燥48小时,干膜厚度为1至2μm(约1.6μm)。随后,分析涂层的氧气阻隔性能。结果见表1。

[0190] 实施例3至7:

[0191] 通过将改性的层状硅酸盐Na-hect悬浮在“低导电率”聚合物乳液中制造涂层制剂并制备阻隔膜

[0192] 在第一步中,通过透析对**Joncryl® 3030、Joncryl® 3040**以及乙烯基乳液聚合物乙烯基-A至乙烯基-C进行后处理,以除去过量的“本底盐”。为此,将样品稀释至固体含量为约20%,并使用购自Merck Millipore(Darmstadt,Germany)的具有**Whatman®**

Nuclepore™Track-Etched过滤膜(#111503,直径76mm,孔径0.05μm)的350ml **Amicon®** Stirred Cell针对蒸馏水(κ=0.01mS/cm)进行透析,直到洗脱液的电导率κ保持在恒定的低水平。之后,采用相应的透析乳液聚合物来进行实施例2中所述的一般步骤。

[0193] 比较实施例C2:

[0194] 基于无粘土的聚合物乳液的阻隔膜

[0195] 将原样的乙烯基乳液聚合物**Joncryl® 3030、Joncryl® 3040**和乙烯基-A至乙烯基-C用蒸馏水稀释至这样的程度:各自通过流延成型(18mm/s,60μm狭缝宽度)的下降相应得到与实施例3至7(约1.6μm)相当的干膜厚度。

[0196] 比较实施例C3至C7:

[0197] 通过将改性的层状硅酸盐Na-hect悬浮在"高电导率"聚合物乳液中制造涂层制剂并制备阻隔膜

[0198] 使用**Joncryl® 3030、Joncryl® 3040**以及"原样"(即在其原始水平的"本底盐"下没有另外的后处理)的乙烯基乳液聚合物乙烯基-A至乙烯基-C进行实施例2中所述的一般步骤。

[0199] 表1:基于聚合物-乳液的涂层的氧气阻隔性能未涂覆的聚合物膜的OTR=33.0[cm^3m^{-2}天$^{-1}$巴$^{-1}$]

[0200]

实施例	聚合物乳液	粒径[nm]	后处理	电导率[mS/cm]	OTR (75%r.h.)[cm^3 m^{-2} 天$^{-1}$ 巴$^{-1}$]	OTR (90% r.h.[cm^3 m^{-2} 天$^{-1}$ 巴$^{-1}$]
Joncryl® 3030 [1)]	Joncryl® 3030	071	无	1.29	33.0	
C-3	Joncryl® 3030	071	无	1.29	27.0	
3	Joncryl® 3030	071	透析	0.08		21.6
Joncryl® 3040 [1)]	Joncryl® 3040	059	无	1.36	33.0	
C-4	Joncryl® 3040	059	无	1.36	21.7	
4	Joncryl® 3040	059	透析	0.06		10.6
C-5	乙烯基-A	161	无	0.72	34.5	
5	乙烯基-A	161	透析	0.04		21.8
C-6	乙烯基-B	164	无	0.63	34.0	
6	乙烯基-B	164	透析	0.04		17.0
乙烯基-C[1)]	乙烯基-C	164	无	0.47	33.0	
C-7	乙烯基-C	164	无	0.47	17.5	
7	乙烯基-C	164	透析	0.02		8.5

[0201] [1)]不含粘土的纯聚合物分散体

[0202] 从表1的数据可以看出,评估下OTR值在未涂覆的PET基材范围内的具有任意化学组成的纯聚合物膜完全没有显示出阻隔性能。通过掺入20重量%的高径厚比的粘土填料,改善了阻隔性能,如通过与各自的无粘土聚合物膜相比氧气透过率(OTR)显著降低证明。对于每对样品,即实施例C-3与3,观察到明显的趋势,即最终纳米复合材料膜的阻隔性能与相应聚合物分散体的电导率相关,即如果2.5%分散体的电导率很高,则OTR值也很高。因此,在WO 2006/115729的实验部分中描述的作为合适的粘合剂树脂用于粘土填充的阻隔涂层的两种**Joncryl®**牌号,表现出>1.0mS/cm的高电导率,并且在本发明的测试设置中仅显示出中等的氧气阻隔性能。在20重量%粘土负载下的OTR(75%r.h.)值保持在65至80%的水平,即OTR(75%r.h.)>20cm^3m^{-2}天$^{-1}$巴$^{-1}$。当它们的电导率在≤0.6mS/cm、优选≤0.5mS/cm的特定阈值之下时,O_2阻隔性显著改善。乳液聚合物乙烯基-A至乙烯基-C也是如此,其中在每

种情况下,透析的低电导率样品表现出比其原始对应物更低的OTR值,即使在90%r.h.对比75%r.h.的更苛刻的测试条件下也是如此。由于分散的聚合物的亲水基团,与在较低湿度(75%r.h.)下的测量相比,在较高湿度(90%r.h.)下将预期水吸收和较低的OTR值。出乎意料地,所有低电导率样品3至7的OTR值显示出比其高电导率对应物C3至C7更低的OTR值,即使在高达90%r.h.的湿度水平下也是如此。