



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 10 861 T2 2006.12.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 260 554 B1

(51) Int Cl.⁸: C04B 41/48 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 10 861.6

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 253 444.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 15.05.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.11.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.04.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.12.2006

(30) Unionspriorität:

293593 P 25.05.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(72) Erfinder:

Matthews, Mary Anna Regina, Willow Grove,
Pennsylvania 19090, US; Solomon, Robert David,
Souderton, Pennsylvania 18964, US

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

(54) Bezeichnung: Wässrige Polymerzusammensetzung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine wässrige Polymerzusammensetzung, die Teilchen eines ersten Polymers, Teilchen eines zweiten Polymers und Wachs enthält. Ferner betrifft diese Erfindung ein Verfahren des Aufbringens der wässrigen Polymerzusammensetzung auf ein Substrat und einen hergestellten Gegenstand mit einer Beschichtung, die aus der wässrigen Polymerzusammensetzung ausgebildet ist. Die wässrige Polymerzusammensetzung ist zur Bereitstellung einer Beschichtung auf einem zementartigen Substrat geeignet.

[0002] Betondachziegel neigen zu einem Ausblühen, wobei es sich um die Bildung weißer Mineralabscheidungen auf der Oberfläche der Betondachziegel handelt. Diese weißen Mineralabscheidungen sind auf der Oberfläche ungleichmäßig verteilt und erzeugen ein unansehnliches, fleckiges Aussehen. Die Ausblühung beeinträchtigt auch das Aussehen des Betondachziegels durch Vermindern der Farbintensität eines farbigen Betondachziegels. Das Ausblühen kann während des Schritts des Härtens des Betondachziegels auftreten und wird typischerweise als Primärausblühen bezeichnet. Das Ausblühen kann auch als Ergebnis eines Aussetzens des zementartigen Substrats gegenüber der Witterung über eine lange Zeit auftreten und wird typischerweise als Sekundärausblühen bezeichnet.

[0003] Es ist bekannt, dass Polymerbeschichtungen einen Betondachziegel vor den Effekten der Witterung schützen, wodurch das Sekundärausblühen minimiert wird. Diese Polymerbeschichtungen, bei denen es sich typischerweise um klare Beschichtungen handelt, können in der Gegenwart von Feuchtigkeit jedoch weiß werden. Dieser unerwünschte Effekt wird als Wasserweißtrübung bezeichnet. Ferner stellt die Polymerbeschichtung eine Barriere gegen Wassertröpfchen in Kontakt mit der Oberfläche der Beschichtung bereit, so dass eine Benetzung der Beschichtungsoberfläche sowie das Eindringen von Wasser in die Beschichtung und die darunter liegende Oberfläche verhindert werden. Es sind Polymerbeschichtungen erwünscht, die das Primär- und Sekundärausblühen minimieren, gegen eine Wasserweißtrübung beständig sind und eine verminderde Wasserbenetzung aufweisen.

[0004] Die japanische Patentanmeldung 63-18632 beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, die ein niedermolekulares Emulsionspolymer und ein hochmolekulares Emulsionspolymer enthält. Die beschriebene Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis ist durch eine breite Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet, bei der mehr als 15 Gew.-% des gesamten Polymers ein Molekulargewicht von weniger als 52000 und mehr als 15 Gew.-% des gesamten Polymers ein Molekulargewicht von mehr als 255000 aufweisen. Die Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis kann auf verschiedene Substrate aufgebracht werden, einschließlich Beton und Mörtel. Dieses Dokument beschreibt jedoch nicht das Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis auf ungehärteten Beton und dann das Härtens des Betons in einer Weise, dass ein beschichtetes zementartiges Substrat mit einer Primär- und Sekundärausblühungsbeständigkeit, einer Wasserweißtrübungsbeständigkeit und einer vermindernden Wasserbenetzung bereitgestellt wird.

[0005] Wir haben überraschenderweise gefunden, dass eine wässrige Polymerzusammensetzung, die eine Beschichtung mit den Eigenschaften einer guten Wasserweißtrübungsbeständigkeit, einer guten Ausblühungsbeständigkeit und einem Wasserabperlen für Zementdachziegel bereitstellt, durch Mischen von Teilchen eines ersten Polymers mit einem hohen Molekulargewicht, Teilchen eines zweiten Polymers mit niedrigem Molekulargewicht und Wachs hergestellt werden kann.

[0006] Die vorliegende Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen ist in den beigefügten Ansprüchen dargelegt.

[0007] Der hier verwendete Begriff „(Meth)acrylat“ bezieht sich entweder auf Acrylat oder Methacrylat, der hier verwendete Begriff „(Meth)acryl“ bezieht sich entweder auf Acryl oder Methacryl und der hier verwendete Begriff „(Meth)acrylamid“ bezieht sich entweder auf Acrylamid oder Methacrylamid.

[0008] „Glasübergangstemperatur“ oder „ T_g “ bedeutet hier die Temperatur, bei der oder über der ein glasartiges Polymer einer segmentartigen Bewegung der Polymerkette unterliegt. Die T_g eines Polymers kann durch verschiedene Techniken gemessen werden, einschließlich z.B. einer Differentialscanningkalorimetrie („DSC“). Die jeweiligen Werte der T_g , die hier angegeben sind, werden durch eine Differentialscanningkalorimetrie unter Verwendung des Mittelpunkts des Wärmestrom-Temperatur-Übergangs als T_g -Wert bestimmt.

[0009] „Zementartiges Substrat“ bezieht sich hier auf einen Gegenstand, der aus einem Zementgemisch hergestellt worden ist oder der eine mit einem Zementgemisch beschichtete Oberfläche aufweist. Ein Zementge-

misch ist ein Gemisch, das Zement, Sand und Wasser umfasst. Gegebenenfalls kann in das Gemisch ein Polymer einbezogen werden. „Zementartiges Rohsubstrat“ bezieht sich hier auf einen Gegenstand, der aus einem Zementgemisch hergestellt worden ist oder der eine Oberfläche enthält, die mit einem Zementgemisch beschichtet ist, wobei das Zementgemisch nicht gehärtet ist.

[0010] Die wässrige Polymerzusammensetzung dieser Erfindung enthält Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers. Das erste Polymer weist ein höheres Molekulargewicht als das zweite Polymer auf. Das Gemisch aus dem Polymer mit höherem Molekulargewicht und dem Polymer mit niedrigerem Molekulargewicht in der wässrigen Polymerzusammensetzung, die zum Aufbringen auf ein zementartiges Rohsubstrat geeignet ist, stellt eine Beschichtung mit einer Wasserweißtrübungsbeständigkeit bereit und ist zur Minimierung der Primärausblühung und der Sekundärausblühung geeignet.

[0011] Das erste Polymer, das in der wässrigen Polymerzusammensetzung enthalten ist, ist ein Polymer mit höherem Molekulargewicht als das zweite Polymer. Das erste Polymer kann ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht, M_w , im Bereich von 250000 oder mehr, vorzugsweise im Bereich von 500000 oder mehr und mehr bevorzugt im Bereich von 750000 oder mehr aufweisen. Das erste Polymer ist in der wässrigen Polymerzusammensetzung in Form von Teilchen enthalten, die einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 20 nm bis 1000 nm, vorzugsweise im Bereich von 20 nm bis 500 nm und mehr bevorzugt im Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen.

[0012] Das zweite Polymer, das in der wässrigen Polymerzusammensetzung enthalten ist, ist ein Polymer mit niedrigerem Molekulargewicht mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise im Bereich von 20000 bis 100000 und mehr bevorzugt im Bereich von 25000 bis 75000. Das erste Polymer ist in der wässrigen Polymerzusammensetzung in Form von Teilchen enthalten, die einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 20 nm bis 1000 nm aufweisen können. Es ist bevorzugt, dass das zweite Polymer einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 20 nm bis 350 nm und mehr bevorzugt im Bereich von 20 nm bis 250 nm aufweist.

[0013] Das erste Polymer und das zweite Polymer können einzeln durch eine Additionspolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer hergestellt werden. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen nicht-ionische Monomere, wie z.B. (Meth)acrylsäureester, einschließlich C_1-C_{40} -Ester von (Meth)acrylsäure, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat; Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; Styrol oder substituierte Styrole; Butadien; Vinylacetat oder andere Vinylester; Vinylmonomere, wie z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon; und Acrylnitril oder Methacrylnitril. Andere geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen ionische Monomere, wie z.B. Säuremonomere oder Amidmonomere, die in Konzentrationen von 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers oder des zweiten Polymers, verwendet werden können. Beispiele für Säuremonomere umfassen (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Phosphoethyl(meth)acrylat, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Fumarsäure, Maleinsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutylfumarat und Maleinsäureanhydrid. Beispiele für Amidmonomere umfassen (Meth)acrylamid und monosubstituierte (Meth)acrylamide.

[0014] Gegebenenfalls kann das erste Polymer oder das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten, die aus mindestens einem funktionellen Monomer ausgewählt sind, das in Konzentrationen von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers bzw. des zweiten Polymers, verwendet werden kann. Beispiele für funktionelle Monomere umfassen Silizium-enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan; und vernetzende Monomere. Geeignete vernetzende Monomere umfassen Acetoacetat-funktionelle Monomere, wie z.B. Acetoacetoxyethylacrylat, Acetoacetoxypropylmethacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Allylacetoacetat, Acetoacetoxybutylmethacrylat und 2,3-Di(acetoacetoxy)propylmethacrylat; Divinylbenzol, (Meth)acryloylpolyester von polyhydroxylierten Verbindungen, Divinylester von Polycarbonsäuren, Diallylester von Polycarbonsäuren, Diallyldimethylammoniumchlorid, Triallylterephthalat, Methylen-bis-acrylamid, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Hexamethylen-bis-maleamid, Triallylphosphat, Trivinyltrimellitat, Divinyladipat, Glyceryltrimethacrylat, Diallylsuccinat, Divinylether, die Divinylether von Ethylenglykol- oder Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylate von Methacrylaten, 1,6-Hexandioldiacrylat, Pentaerythrityriacrylat oder -tetraacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Cyclopentadienylacrylat, die Butylenglykoldiacrylate oder -dimethacrylate, Trimethylolpropandi- oder -triacrylate, (Meth)acrylamid, n-Methylol(meth)acrylamid und Gemische davon. Die Menge des verwendeten Vernetzermonomers wird so ausgewählt, dass das Vernetzermonomer die Filmbildung nicht wesentlich stört. In einer Ausführungsform enthält das erste Polymer als polymerisierte Ein-

heiten 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers. In einer zweiten Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, bezogen auf das Gewicht des zweiten Polymers. In einer dritten Ausführungsform enthält das erste Polymer als polymerisierte Einheiten weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und mehr bevorzugt 0 Gew.-% von Acetoacetat-funktionellen Monomeren. In einer vierten Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und mehr bevorzugt 0 Gew.-% von Acetoacetat-funktionellen Monomeren. In einer fünften Ausführungsform enthält das erste Polymer oder das zweite Polymer 0 Gew.-% an funktionellem Monomer als polymerisierte Einheiten, vorzugsweise enthalten sowohl das erste Polymer als auch das zweite Polymer 0 Gew.-% funktionelles Monomer als polymerisierte Einheiten.

[0015] In einer Ausführungsform enthält das erste Polymer als polymerisierte Einheiten, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers, 85 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines nicht-ionischen Monomers, 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines ionischen Monomers und 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, wobei die Summe aus dem ethylenisch ungesättigten nicht-ionischen Monomer, dem ethylenisch ungesättigten ionischen Monomer und dem optionalen ethylenisch ungesättigten funktionellen Monomer gleich 100 % ist.

[0016] In einer anderen Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers, 85 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines nicht-ionischen Monomers, 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines ionischen Monomers und 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, wobei die Summe aus dem ethylenisch ungesättigten nicht-ionischen Monomer, dem ethylenisch ungesättigten ionischen Monomer und dem optionalen ethylenisch ungesättigten funktionellen Monomer gleich 100 % ist.

[0017] Die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers kann im Bereich von –10°C bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C und mehr bevorzugt im Bereich von 10°C bis 50°C liegen. Die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers kann im Bereich von –10°C bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C und mehr bevorzugt im Bereich von 10°C bis 50°C liegen. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen das erste Polymer und das zweite Polymer Glasübergangstemperaturen im Bereich von 20°C bis 40°C auf.

[0018] Das erste Polymer oder das zweite Polymer kann mittels Masse-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationstechniken hergestellt werden. Die Polymerisation kann ein einstufiges Verfahren oder ein mehrstufiges Verfahren sein. Nach der Herstellung durch Masse- oder Fällungspolymerisationstechniken kann ein Dispergieren des ersten Polymers oder des zweiten Polymers in einem wässrigen Medium durchgeführt werden, um die erste Polymerdispersion bzw. die zweite Polymerdispersion herzustellen. Zur Herstellung des ersten Polymers ist eine Emulsionspolymerisation ein bevorzugtes Verfahren, um eine erste Polymerdispersion bereitzustellen. Zur Herstellung des zweiten Polymers ist eine Emulsionspolymerisation ein bevorzugtes Verfahren, um eine zweite Polymerdispersion bereitzustellen.

[0019] Die Herstellung von Polymeren mittels Emulsionspolymerisation zur Verwendung in Beschichtungsanwendungen ist bekannt. Die Praxis der Emulsionspolymerisation wird detailliert in D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation (Wiley, 1975) diskutiert. Herkömmliche Emulsionspolymerisationstechniken können zur Herstellung des Emulsionspolymers dieser Erfindung als wässriges Dispersionspolymer verwendet werden. Die Praxis der Emulsionspolymerisation wird auch in H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Kapitel 2 (Ernest Benn Ltd., London 1972) diskutiert.

[0020] Folglich können die ethylenisch ungesättigten Monomere, die das nicht-ionische Monomer, das ionische Monomer und das optionale funktionelle Monomer umfassen, mit einem anionischen oder nicht-ionischen Dispergiermittel, das auch als grenzflächenaktives Mittel bezeichnet wird, unter Verwendung von z.B. 0,05 bis 10 Gew.-% des Dispergiermittels, bezogen auf das Gewicht der gesamten Monomere, emulgiert werden. Kombinationen anionischer und nicht-ionischer Dispergiermittel können ebenfalls verwendet werden. Hochmolekulare Polymere, wie z.B. Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Vinylalkohol, können als Emulsionstabilisatoren und Schutzkolloide verwendet werden, ebenso wie Polyelektrolyte, wie z.B. Polyacrylsäure. Saure Monomere, insbesondere solche mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure, sind wasserlöslich, und können folglich als Dispergiermittel wirken, die bei der Emulgierung der anderen verwendeten Monomere unterstützen.

[0021] Geeignete anionische Dispergiermittel umfassen z.B. die höheren Fettalkoholsulfate, wie z.B. Natriumlaurilsulfat; Alkylarylsulfonate, wie z.B. Natrium- oder Kaliumisopropylbenzolsulfonate oder Isopropynaph-

thalinsulfonate; höhere Alkalimetallalkylsulfosuccinate, wie z.B. Natriumoctylsulfosuccinat, Natrium-N-methyl-N-palmitoyllaurat, Natriumoleylisothionat; und Alkalimetallsalze von Alkylarylpolyethoxyethanolsulfaten, -sulfonaten oder -phosphaten, wie z.B. Natrium-tert-octylphenoxypolyethoxyethylsulfat mit 1 bis 5 Oxyethylen-einheiten; und Alkalimetallsalze von Alkylpolyethoxyethanolsulfaten, -sulfonaten und -phosphaten.

[0022] Geeignete nicht-ionische Dispergiermittel umfassen Alkylphenoxypolyethoxyethanole mit Alkylgruppen mit etwa 7 bis 18 Kohlenstoffatomen und etwa 6 bis etwa 60 Oxyethyleneinheiten, wie z.B. Heptylphenoxypolyethoxyethanole, Methyloctylphenoxypolyethoxyethanole; Polyethoxyethanolderivate von Methylen-verknüpften Alkylphenolen; Schwefel-enthaltende Mittel, wie z.B. diejenigen, die durch Kondensieren von etwa 6 bis 60 mol Ethylenoxid mit Nonylmercaptan, Dodecylmercaptan oder mit Alkylthiophenolen, bei denen die Alkylgruppen 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten, hergestellt werden; Ethylenoxidderivate langkettiger Carbonsäuren, wie z.B. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure oder Gemische von Säuren, wie z.B. diejenigen, die in Tallöl vorliegen, die 6 bis 60 Oxyethyleneinheiten pro Molekül enthalten; analoge Ethylenoxid-kondensate langkettiger Alkohole, wie z.B. Octyl-, Decyl-, Lauryl- oder Cetylalkohole, Ethylenoxidderivate von veretherten oder veresterten Polyhydroxyverbindungen mit einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette, wie z.B. Sorbitanmonostearat, die 6 bis 60 Oxyethyleneinheiten enthalten; Blockcopolymere eines Ethylenoxidabschnitts, der mit einem oder mehreren hydrophoben Propylenoxidabschnitten kombiniert ist. Gemische von Alkylbenzolsulfonaten und ethoxylierten Alkylphenolen können verwendet werden.

[0023] Das erste Polymer oder das zweite Polymer kann als polymerisierte Einheit ein copolymerisierbares grenzflächenaktives Mittel mit mindestens einer polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Bindung enthalten.

[0024] Vorzugsweise enthält die Dispersion, die das erste Polymer enthält, eine Gesamtkonzentration an grenzflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt von 1,5 Gew.-% oder weniger und insbesondere von 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des ersten Polymers. Vorzugsweise enthält die Dispersion, die das zweite Polymer enthält, eine Gesamtkonzentration an grenzflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt von 1,5 Gew.-% oder weniger und insbesondere von 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des zweiten Polymers. Höhere Konzentrationen an grenzflächenaktivem Mittel können zu einer verminderten Wasserweißtrübungsbeständigkeit und einer verminderten Primär- und Sekundärausblühungsbeständigkeit führen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Polymerzusammensetzung eine Gesamtkonzentration an grenzflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt von 1,5 Gew.-% oder weniger und insbesondere von 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten Polymers und des zweiten Polymers.

[0025] Ein Polymerisationsinitiator des Radikaltyps, wie z.B. Ammonium- oder Kaliumpersulfat, kann allein oder als Oxidationskomponente eines Redoxsystems verwendet werden, das auch eine reduzierende Komponente, wie z.B. Kaliummetabisulfit, Natriumthiosulfat oder Natriumformaldehydsulfoxylat umfasst. Die reduzierende Komponente wird häufig als Beschleuniger bezeichnet. Der Initiator und der Beschleuniger, die gebräuchlich als Katalysator, Katalysatorsystem oder Redoxsystem bezeichnet werden, können in einem Anteil von jeweils etwa 0,01 % oder weniger bis 3 %, bezogen auf das Gewicht der Monomere, die copolymerisiert werden sollen, verwendet werden. Beispiele für Redoxkatalysatorsysteme umfassen t-Butylhydroperoxid/Natriumformaldehydsulfoxylat/Fe(II) und Ammoniumpersulfat/Natriumhydrogensulfit/Natriumhydrosulfit/Fe(II). Die Polymerisationstemperatur kann 10°C bis 90°C oder mehr betragen und sie kann für das eingesetzte Katalysatorsystem in der herkömmlichen Weise optimiert werden. Die Emulsionspolymerisation kann mit Keimbildung oder ohne Keimbildung stattfinden. Eine Polymerisation mit Keimbildung ist bevorzugt und dabei besteht eine Tendenz dahingehend, dass wässrige Dispersionen eines Polymers mit einheitlicheren physikalischen Eigenschaften erhalten werden, als dies bei einer Polymerisation ohne Keimbildung der Fall ist.

[0026] Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die Molekulargewichte des ersten Polymers und des zweiten Polymers. In einem Emulsionspolymerisationsverfahren können die Molekulargewichte innerhalb der hier für das erste Polymer und das zweite Polymer angegebenen Molekulargewichtsbereiche durch die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln, wie z.B. Mercaptanen, Polymercantan und Polyhalogenverbindungen in dem Polymerisationsgemisch zur Mäßigung des Molekulargewichts des ersten Polymers oder des zweiten Polymers dieser Erfindung erhalten werden. Beispiele für Kettenübertragungsmittel, die verwendet werden können, umfassen langkettige Alkylmercaptane, wie z.B. t-Dodecylmercaptane, Alkohole, wie z.B. Isopropanol, Isobutanol, Laurylalkohol oder t-Octylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorethylen und Trichlorbromethan. Im Allgemeinen können 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Monomers, verwendet werden. Alternativ können geeignete Molekulargewichte durch Erhöhen der Initiatorkonzentration oder durch eine Kombination aus einer erhöhten Initiatorkonzentration und einem Kettenübertragungsmittel er-

halten werden. Ein bevorzugtes Polymerisationsverfahren zur Herstellung des zweiten Polymers umfasst eine Emulsionspolymerisation in der Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels. Ein mehr bevorzugtes Polymerisationsverfahren zur Herstellung des zweiten Polymers umfasst eine Emulsionspolymerisation in der Gegenwart langkettiger Alkylmercaptane.

[0027] Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung des ersten Polymers oder des zweiten Polymers kann ein thermischer Typ oder ein Redoxtyp sein, d.h. Radikale können nur durch die thermische Dissoziation einer Initiatorspezies erzeugt werden, oder es kann ein Redoxsystem verwendet werden. Eine Monomeremulsion, die die gesamten Monomere oder einen Teil der Monomere, die polymerisiert werden sollen, enthält, kann unter Verwendung der Monomere, von Wasser und von grenzflächenaktiven Mitteln hergestellt werden. Eine Katalysatorlösung, die einen Katalysator in Wasser enthält, kann separat hergestellt werden. Die Monomeremulsion und die Katalysatorlösung können im Verlauf der Emulsionspolymerisation gemeinsam dem Polymerisationsbehälter zugeführt werden. Der Reaktionsbehälter selbst kann anfänglich Wasser enthalten. Der Reaktionsbehälter kann auch zusätzlich eine Keimbildungsemulsion und ferner zusätzlich eine anfängliche Beschickung des Polymerisationskatalysators enthalten. Die Temperatur des Reaktionsbehälters während der Emulsionspolymerisation kann durch Kühlen zur Abführung der Wärme, die durch die Polymerisationsreaktion erzeugt wird, oder durch Erhitzen des Reaktionsbehälters gesteuert werden. Mehrere Monomeremulsionen können gleichzeitig in den Reaktionsbehälter zugeführt werden. Wenn mehrere Monomeremulsionen gleichzeitig zugeführt werden, können sie verschiedene Monomerzusammensetzungen aufweisen. Die Abfolge und die Geschwindigkeiten, mit denen die verschiedenen Monomeremulsionen gleichzeitig zugeführt werden, können während des Emulsionspolymerisationsverfahrens verändert werden. Der pH-Wert des Inhalts des Reaktionsbehälters kann während des Verlaufs des Emulsionspolymerisationsverfahrens ebenfalls verändert werden. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert in dem Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung des ersten Polymers oder des zweiten Polymers weniger als 7 und liegt mehr bevorzugt im Bereich von 5 bis 6.

[0028] In einer Ausführungsform liegt sowohl der durchschnittliche Teilchendurchmesser der ersten Polymerteilchen als auch der durchschnittliche Teilchendurchmesser der zweiten Polymerteilchen in der wässrigen Polymerzusammensetzung im Bereich von 60 nm bis 170 nm und vorzugsweise im Bereich von 70 nm bis 150 nm. In dieser Ausführungsform kann die wässrige Polymerzusammensetzung auf ein zementartiges Rohsubstrat aufgebracht werden, um ein glänzend beschichtetes Zementsubstrat bereitzustellen.

[0029] Die wässrige Polymerzusammensetzung enthält das erste Polymer und das zweite Polymer in einem Trockengewichtsverhältnis von 1:3 bis 3:1, vorzugsweise im Verhältnis von 7:13 bis 13:7 und insbesondere im Verhältnis von 2:3 bis 3:2. Die durchschnittliche Glasübergangstemperatur des Polymerblends aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer liegt im Bereich von 15°C bis 50°C.

[0030] In einer Ausführungsform enthält die wässrige Polymerzusammensetzung ein erstes Polymer und ein zweites Polymer im Trockengewichtsverhältnis von 1:1.

[0031] Die wässrige Polymerzusammensetzung enthält auch Wachs. Das Wachs verstärkt das Wasserabperlen auf der Oberfläche einer Beschichtung, die aus der wässrigen Polymerzusammensetzung dieser Erfindung gebildet worden ist. Es wird angenommen, dass das Wasserabperlen eine verminderte Benetzung der Beschichtungsoberfläche und eine Verminderung des Eindringens von Wasser in die Beschichtung und das darunter liegende Substrat anzeigt. Die wässrige Polymerzusammensetzung kann 0,1 bis 10 Gew.-% Wachs, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% Wachs und mehr bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Polymerzusammensetzung, enthalten. Wachskonzentrationen von mehr als 10 Gew.-% können die Herstellung eines beschichteten zementartigen Substrats aus einem zementartigen Rohsubstrat und der wässrigen Polymerzusammensetzung negativ beeinflussen, da die höheren Wachskonzentrationen die Freisetzung von Wasser während des Härtungsschritts inhibieren können.

[0032] Geeignete Wachse umfassen Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Polytetrafluorethylenwachse, Paraffinwachse und Gemische davon. In einer Ausführungsform enthält die wässrige Zusammensetzung ein oxidiertes Polyolefinwachs, wie z.B. eines, das mit dem in US 6,169,148 B1 beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist. Die Wachse können als Emulsionen bereitgestellt werden, wie z.B. als anionische Wachsemulsionen, nicht-ionische Polyethylenemulsionen, nicht-ionische Paraffinemulsionen und anionische Paraffin/Polyethylenemulsionen oder als Pulver, wie z.B. Polyethylenpulver und modifiziertes synthetisches Wachs-pulver. Ein bevorzugtes Wachs ist eine anionische Paraffin/Polyethylenemulsion.

[0033] Die wässrige Polymerzusammensetzung dieser Erfindung kann durch Mischen der ersten Polymerdispersion, der zweiten Polymerdispersion und jedweder optionaler Komponenten der wässrigen Polymerzusam-

mensetzung hergestellt werden. Die Komponenten der wässrigen Polymerzusammensetzung können in jedweder Reihenfolge zugesetzt werden, mit der Maßgabe, dass keine Destabilisierung der wässrigen Polymerzusammensetzung oder jedweder Komponente stattfindet.

[0034] Die wässrige Polymerzusammensetzung kann mehr als einen Typ von ersten Polymerteilchen enthalten oder sie kann alternativ mehr als einen Typ von zweiten Polymerteilchen enthalten. Beispielsweise kann die wässrige Polymerzusammensetzung ein Polymerge misch aus ersten Polymerteilchen mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 500000, ersten Polymerteilchen mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 1000000 und zweiten Polymerteilchen mit einem Molekulargewicht von weniger als 150000 enthalten. Die Molekulargewichte, die Teilchendurchmesser, die T_g 's und die Polymerzusammensetzungen der ersten Polymerteilchen oder der zweiten Polymerteilchen können variiert werden, um die wässrige Polymerzusammensetzung mit den gewünschten Anwendungseigenschaften auszustatten. Vorzugsweise enthält das Gesamtpolymerge misch der wässrigen Polymerzusammensetzung mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 95 Gew.-% des ersten und des zweiten Polymers.

[0035] Die wässrige Polymerzusammensetzung enthält ein wässriges Medium, das auch niedrige Konzentrationen von Lösungsmitteln enthalten kann, einschließlich Koaleszenzmittel und mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, Propanol und Aceton. Koaleszenzmittel können zugesetzt werden, um die minimale Filmbildungstemperatur des Polymerge mischs zu vermindern. Geeignete Koaleszenzmittel umfassen z.B. Diethylenglykolmonoethyletheracetat und Ethylenglykolmonobutylether. Die wässrige Polymerzusammensetzung kann weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Lösungsmittel und mehr bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Polymerzusammensetzung, enthalten. Vorzugsweise ist die wässrige Polymerzusammensetzung eine lösungsmittelfreie wässrige Zusammensetzung, die kein Lösungsmittel enthält.

[0036] Der pH-Wert der wässrigen Polymerzusammensetzung liegt typischerweise im Bereich von 7 bis 10. Verschiedene Basen können zugesetzt werden, um den pH-Wert einzustellen, einschließlich Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Amine, wie z.B. Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Dimethylaminoethanol und Triethylamin. Die wässrige Polymerformulierung kann auch Konservierungsmittel, wie z.B. Biozide und Mehltaumittel, Entschäumer, Weichmacher, grenzflächenaktive Mittel, Dispergiermittel, Benetzungsmittel, Photoinitiatoren, Rheologiemodifiziermittel, Farbmittel und niedermolekulare anionische Polymere enthalten. Die Feststoffkonzentration der nicht-flüchtigen Komponenten der wässrigen Polymerzusammensetzung kann im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Polymerzusammensetzung, liegen. In einer Ausführungsform weist die wässrige Polymerzusammensetzung eine Feststoffkonzentration im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Polymerzusammensetzung auf und ist zum Aufbringen durch Spritzen bzw. Sprühen geeignet.

[0037] Die wässrige Polymerzusammensetzung kann Pigmente, wie z.B. Titandioxid, rotes Eisenoxid, schwarzes Eisenoxid, gelbes Eisenoxid und ein lichtundurchlässig machendes Polymer, wie es in US 6,045,871 beschrieben ist, enthalten. Diese Pigmente können in der wässrigen Polymerzusammensetzung in einer Menge im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe in der wässrigen Polymerzusammensetzung, vorliegen.

[0038] Eine klare Beschichtung ist eine getrocknete Beschichtung, die transparent ist und ermöglicht, dass die Farbe des darunter liegenden Substrats ohne signifikante Abnahme der Intensität der Farbe betrachtet werden kann. In einer Ausführungsform stellt die wässrige Polymerzusammensetzung eine klare Beschichtung auf einem Substrat bereit. In dieser Ausführungsform weisen die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers eine Differenz von weniger als 10°C, vorzugsweise eine Differenz von weniger als 7°C und mehr bevorzugt eine Differenz von 5°C oder weniger auf. Zur Bereitstellung einer klaren Beschichtung enthält die wässrige Polymerzusammensetzung vorzugsweise keine Bestandteile, die eine wesentliche Lichtundurchlässigkeit in der getrockneten Beschichtung bei der Dicke des aufgebrachten getrockneten Films verursachen.

[0039] Beispiele für zementartige Substrate umfassen Dachziegel, Wandziegel, Dachschindeln, Dachschieferplatten, Betonplatten, wie z.B. Terrassenböden, mit Zement beschichtete Wände, eine überlappende Verkleidung, die auf der Außenseite von Gebäudewänden eingesetzt wird, und Betonrohre. Die zementartigen Substrate können mit einer Pigmentaufschlämmung, die häufig als Farbbe schichtung bezeichnet wird und Pigment, Zement und Sand umfasst, beschichtet werden, um eine farbige Oberfläche bereitzustellen.

[0040] Die wässrige Polymerzusammensetzung kann auf das zementartige Substrat mit herkömmlichen Ver-

fahren, wie z.B. Spritzen, mit einer Kelle oder einer Spachtel, Gießen, Bürsten und Vorhangbeschichten aufgebracht werden. Das Spritzverfahren kann z.B. luftunterstütztes Spritzen, Airless-Spritzen, Glocken- oder Scheibenspritzen, Spritzen mit hohem Volumen und niedrigem Druck und luftunterstütztes elektrostatisches Spritzen sein. Die wässrige Polymerzusammensetzung kann als eine Beschichtung oder als eine Mehrzahl von Beschichtungen mit oder ohne Trocknen zwischen Beschichtungen aufgebracht werden, um eine Trockenfilmdicke im Bereich von 2,5 µm bis 250 µm bereitzustellen. Die wässrige Polymerzusammensetzung kann bei Umgebungsbedingungen getrocknet oder Trocknen gelassen werden, wie z.B. bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 30°C. Alternativ kann Wärme angewandt werden, um die wässrige Polymerzusammensetzung zu trocknen, wie z.B. durch Erwärmen im Temperaturbereich von 25°C bis 100°C. In dem Verfahren dieser Erfindung wird die wässrige Polymerzusammensetzung auf ein zementartiges Rohsubstrat aufgebracht und das zementartige Rohsubstrat wird gehärtet, um ein beschichtetes zementartiges Substrat bereitzustellen. Alternativ kann eine Farbbebeschichtung zuerst auf das zementartige Rohsubstrat aufgebracht werden, worauf die wässrige Polymerzusammensetzung auf die Farbbebeschichtung aufgebracht wird. Die wässrige Polymerzusammensetzung kann vor dem Härtungsschritt getrocknet werden oder während des Härtungsschritts des zementartigen Rohsubstrats getrocknet werden. In einer Ausführungsform wird das beschichtete zementartige Rohsubstrat bei Umgebungsbedingungen härten gelassen. In einer alternativen Ausführungsform wird die Härtung dadurch bewirkt, dass das beschichtete zementartige Rohsubstrat in eine Kammer mit kontrollierten bzw. gesteuerten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen eingebracht wird. Geeignete Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind Temperaturen im Bereich von 35°C bis 100°C und eine hohe relative Feuchtigkeit von 95 %. Die Zeit, die zum Erhalten einer Härtung erforderlich ist, kann im Bereich von 4 bis 12 Stunden liegen und wird von der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit abhängen.

Testverfahren

[0041] Messung des gewichtsgemittelten Molekulargewichts: Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des ersten Polymers und des zweiten Polymers wurde durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bestimmt. Die Messungen basierten auf einem Polymethylmethacrylat-Äquivalent. Die erste Polymerteilchendispersion und die zweite Polymerteilchendispersion wurden vor den Molekulargewichtsmessungen mit Amberlite™ IRN-77-Ionenaustauscherharz (Amberlite ist eine Marke von Rohm and Haas Co.) entionisiert.

[0042] Bestimmung des durchschnittlichen Teilchendurchmessers: Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Polymerteilchen wurde unter Verwendung eines Brookhaven BI-90-Teilchengrößenmessgeräts, bei dem eine Lichtstreuungstechnik eingesetzt wird, bestimmt. Zur Messung des Teilchendurchmessers wurde eine Probe von 0,1 bis 0,2 Gramm einer wässrigen Polymerdispersion mit destilliertem Wasser auf insgesamt 40 ml verdünnt. Ein 2 ml-Teil wurde in eine Acrylzelle überführt. Der Teilchendurchmesser wurde für 1000 Zyklen gemessen. Die Messung wurde dreimal wiederholt und der Durchschnitt von 3 Werten wurde angegeben.

[0043] Testverfahren bezüglich des Primärausblühungsgrads: Der Primärausblühungsgrad wurde durch das Aussehen des beschichteten, zementartigen Substrats unmittelbar nach der Härtung bewertet. Die Proben wurden visuell bezüglich Anzeichen eines Ausblühens untersucht. Bei Proben ohne weiße Abscheidungen wurde davon ausgegangen, dass sie eine akzeptable Primärausblühungsbeständigkeit aufweisen, und diese erhielten eine „Nein“-Bewertung.

[0044] Testverfahren bezüglich des Sekundärausblühungsbeständigkeitsgrads: Der Sekundärausblühungsbeständigkeitsgrad wurde in einem beschleunigten Labortest bewertet, bei dem ein beschichtetes zementartiges Substrat einem Tag der Kondensation von Feuchtigkeit von einem 60°C-Wasserbad (Precision Water Bath, Modell 270 Umwälzwasserbad) ausgesetzt wurde, wie es in US 4,999,218 beschrieben worden ist. Der Test wurde durch Anordnen des beschichteten zementartigen Substrats über dem Wasserbad auf einem Metallgitter, das die beschichtete Seite 4 cm oberhalb und auf das 60°C-Wasser gerichtet hielt, durchgeführt.

[0045] Der Sekundärausblühungsbeständigkeitsgrad wurde durch kolorimetrische Messungen unter Verwendung der L*-Skala bestimmt, die schwarz bis weiß gemäß einer Skala von 0 (schwarz) bis 100 (weiß) misst. Da das beschichtete zementartige Substrat eine schwarze Aufschlämmungsbeschichtung aufwies, nahm der L*-Wert mit zunehmendem Ausblühungsgrad zu, da die Ausblühung zur Bildung weißer Abscheidungen auf der Substratoberfläche führte. Der anfängliche L*-Wert wurde vor dem Anordnen des beschichteten zementartigen Substrats in dem Wasserbad gemessen. Der L*-Endwert wurde nach dem Entfernen des zementartigen Substrats aus dem Wasserbad und Trocknenlassen für 18 Stunden gemessen. Die Sekundärausblühung wurde durch die Differenz bei den L*-Werten gemessen, wobei $\Delta L^* = \text{anfänglicher } L^*\text{-Wert minus } L^*\text{-Endwert}$. Ein akzeptabler Wert von ΔL^* betrug 0 oder weniger, was eine akzeptable Sekundärausblühungsbeständigkeit

anzeigte.

[0046] Test bezüglich des Wasserweißtrübungsbeständigkeitsgrads: Der Wasserweißtrübungsbeständigkeitsgrad wurde in einem beschleunigten Labortest gemessen. Das beschichtete zementartige Substrat wurde 24 Stunden der Kondensation von Feuchtigkeit von einem 60°C-Wasserbad (Precision Water Bath, Modell 270 Umwälzwasserbad) ausgesetzt. Das beschichtete zementartige Substrat wurde über dem Wasserbad auf einem Metallgitter angeordnet, das die beschichtete Seite 4 cm oberhalb und auf das 60°C-Wasser gerichtet hielt. Das beschichtete zementartige Substrat wurde unmittelbar nach der Entfernung aus dem Wasserbad bewertet.

[0047] Der Wasserweißtrübungsbeständigkeitsgrad wurde visuell auf einer Skala von 1 bis 10 charakterisiert, bei der eine Bewertung von 10 eine beschichtete zementartige Substratoberfläche ohne Weißtrübung darstellt, eine Bewertung von 5 eine mäßige Weißtrübung der Substratoberfläche darstellt und eine Bewertung von 1 ein beschichtetes zementartiges Substrat mit einer stark weißgetrübten Oberfläche darstellt. Werte von 5 und darüber waren akzeptabel.

Beispiel 1 – Herstellung von wässrigen Polymerzusammensetzungen und wässrigen Vergleichspolymerzusammensetzungen

Vergleich A – Herstellung einer wässrigen Vergleichspolymerzusammensetzung, die ein zweites Polymer mit einer $T_g = 26^\circ\text{C}$ enthält

[0048] Eine Monomeremulsion wurde durch Mischen von 600 g entionisiertem Wasser (DI-Wasser), 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23 % aktiv), 910 g Butylacrylat (BA), 1064 g Methylmethacrylat (MMA), 26,0 g Methacrylsäure (MAA) und 20,0 g n-Dodecylmercaptopan (nDDM) hergestellt. Ein gerührter 1 Gallone-Reaktor wurde mit 1070 g DI-Wasser und 26 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23 % aktiv) beschickt. Nachdem der Reaktorinhalt auf 85°C erhitzt worden ist, wurde dem Reaktor eine Lösung von 2 g Natriumcarbonat in 20 g DI-Wasser zugesetzt. Als nächstes wurden 90,0 g der Monomeremulsion zugesetzt, worauf mit 40 g DI-Wasser gespült wurde. Unmittelbar danach wurde eine Lösung von 6 g Ammoniumpersulfat in 30 g DI-Wasser zugesetzt. Die restliche Monomeremulsion wurde dem Reaktor zugesetzt, während eine Temperatur von 82°C aufrechterhalten wurde. In einer separaten Beschickung wurde dem Reaktor eine Lösung von 2 g Ammoniumpersulfat in 120 g DI-Wasser zugesetzt. Das Reaktionsendgemisch wurde mit 28 %igem wässrigen Ammoniak auf pH 9,0 neutralisiert, um eine wässrige Dispersion bereitzustellen, die Teilchen des zweiten Polymers enthielt. Das zweite Polymer wies eine Zusammensetzung von 45,5 BA/53,2 MMA/1,3 MAA, eine T_g von 26°C und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 53000 auf.

[0049] Eine wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung wurde durch aufeinander folgendes Zugeben von 292 g Wasser, 118,8 g Texanol™-Koaleszenzmittel (Texanol ist eine Marke von Eastman Chemical Co.), 47,1 g Tamol™ 165-Dispergiermittel (Tamol ist eine Marke von Rohm and Haas Company), 61,9 g Michemlube™ 743-Wachs (Michemlube ist eine Marke von Michaelman Chemical Inc.), 1,0 g Drewplus™ L-108-Entschäumer (Drewplus ist eine Marke von Drew Industrial Division of Ashland Chemical Co.) und 11,9 g Surfynol™ 104E als grenzflächenaktives Mittel (Surfynol ist eine Marke von Air Products and Chemical, Inc.) zu der wässrigen Dispersion, welche die Teilchen des zweiten Polymers enthielt, hergestellt. Die wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung, die als Vergleich A bezeichnet wird, wies einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 104 nm, eine Feststoffkonzentration von 44,5 % und eine Brookfield-Viskosität von $5,9 \times 10^{-2}$ Pascal·Sekunde ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) auf.

Vergleich B – Herstellung einer wässrigen Vergleichspolymerzusammensetzung, die ein erstes Polymer mit einer $T_g = 26^\circ\text{C}$ enthält

[0050] Eine wässrige Dispersion, die das erste Polymer enthielt, wurde gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, jedoch wurde n-DDM nicht zugesetzt. Die wässrige Dispersion, die das erste Polymer enthielt, wies einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 104 nm, einen pH-Wert von 8,1 und eine Feststoffkonzentration von 42,5 Gew.-% auf. Das erste Polymer wies eine Zusammensetzung von 45,5 BA/53,2 MMA/1,3 MAA, bezogen auf das Gewicht, eine T_g von 26°C und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von $9,92 \times 10^5$ auf.

[0051] Eine wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung, welche die wässrige Dispersion des ersten Polymers enthielt, wurde wie im Vergleich A hergestellt. Die wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung, die als Vergleich B bezeichnet wird, wies eine Feststoffkonzentration von 44,5 % und eine Brookfield-Viskosität

von $4,8 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Beispiel 1.1 – Herstellung einer wässrigen Polymerzusammensetzung mit $\Delta T_g = 0^\circ\text{C}$

[0052] Eine wässrige Polymerzusammensetzung, die Teilchen des zweiten Polymers, einem niedermolekularen Polymer, und Teilchen des ersten Polymers, einem hochmolekularen Polymer, enthielt, wurde durch Mischen von gleichen Mengen von Vergleich A und Vergleich B hergestellt. Diese Zusammensetzung, Beispiel 1.1, wies eine Feststoffkonzentration von 43,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von $5,6 \times 10^{-2}$ Pa·s auf. Das erste Polymer und das zweite Polymer wiesen Glasübergangstemperaturen von 26°C auf und die Differenz bei den Glasübergangstemperaturen des ersten Polymers und des zweiten Polymers, ΔT_g , betrug 0°C .

Vergleich C – Herstellung einer Dispersion, die ein erstes Polymer mit einer $T_g = 30^\circ\text{C}$ enthält

[0053] Eine wässrige Dispersion, die ein erstes Polymer mit einer $T_g = 30^\circ\text{C}$ enthält, wurde gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, jedoch wurde die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23 % aktiv), 842 g Butylacrylat, 1132 g Methylmethacrylat und 26,0 g Methacrylsäure hergestellt. Ferner wurde n-DDM nicht zugesetzt. Das erste Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 932000 und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 118 nm auf.

[0054] Wie es im Vergleich A beschrieben worden ist, wurden der wässrigen Dispersion Wasser, ein Koaleszenzmittel, ein Dispergiermittel, Wachs, ein Entschäumer und ein grenzflächenaktives Mittel zugesetzt, um Vergleich C bereitzustellen. Vergleich C wies eine Feststoffkonzentration von 44,5 % und eine Brookfield-Viskosität von $6,5 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Vergleich D – Herstellung einer Dispersion, die ein zweites Polymer mit einer $T_g = 30^\circ\text{C}$ enthält

[0055] Eine wässrige Dispersion, die ein zweites Polymer mit einer $T_g = 30^\circ\text{C}$ enthält, wurde gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, jedoch wurde die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23 % aktiv), 842 g Butylacrylat, 1132 g Methylmethacrylat, 26,0 g Methacrylsäure und 20,0 g n-Dodecylmercaptan hergestellt. Das zweite Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 54000 und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 113 nm auf.

[0056] Wie es im Vergleich A beschrieben worden ist, wurden der wässrigen Dispersion Wasser, ein Koaleszenzmittel, ein Dispergiermittel, Wachs, ein Entschäumer und ein grenzflächenaktives Mittel zugesetzt, um Vergleich D bereitzustellen. Vergleich D wies eine Feststoffkonzentration von 44,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von $5,8 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Vergleich E – Herstellung einer Dispersion, die ein zweites Polymer mit einer $T_g = 40^\circ\text{C}$ enthält

[0057] Eine wässrige Dispersion, die ein zweites Polymer mit einer $T_g = 40^\circ\text{C}$ enthält, wurde gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, jedoch wurde die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23 % aktiv), 686 g Butylacrylat, 1288 g Methylmethacrylat, 26,0 g Methacrylsäure und 20,0 g n-Dodecylmercaptan hergestellt. Das zweite Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 55500 und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 114 nm auf.

[0058] Wie es im Vergleich A beschrieben worden ist, wurden der wässrigen Dispersion Wasser, ein Koaleszenzmittel, ein Dispergiermittel, Wachs, ein Entschäumer und ein grenzflächenaktives Mittel zugesetzt, um Vergleich E bereitzustellen. Vergleich E wies eine Feststoffkonzentration von 44,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von $6,7 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Beispiel 1.2 – Herstellung einer wässrigen Polymerzusammensetzung mit $\Delta T_g = 0^\circ\text{C}$

[0059] Eine wässrige Polymerzusammensetzung wurde durch Mischen von gleichen Mengen von Vergleich C und Vergleich D hergestellt.

Beispiel 1.3 – Herstellung einer wässrigen Polymerzusammensetzung mit $\Delta T_g = 4^\circ\text{C}$

[0060] Eine wässrige Polymerzusammensetzung wurde durch Mischen von gleichen Mengen von Vergleich C und Vergleich A hergestellt.

Vergleich F – Herstellung einer wässrigen Vergleichspolymerzusammensetzung mit $\Delta T_g = 10^\circ\text{C}$

[0061] Eine wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung wurde durch Mischen von gleichen Mengen von Vergleich C und Vergleich E hergestellt.

Tabelle 1.1 – Wässrige Polymerzusammensetzungen und wässrige Vergleichspolymerzusammensetzungen

Zusammensetzung	T_g ($^\circ\text{C}$) des ersten Polymers	T_g ($^\circ\text{C}$) des zweiten Polymers	ΔT_g ($^\circ\text{C}$)
Beispiel 1.1	26	26	0
Beispiel 1.2	30	30	0
Beispiel 1.3	30	26	4
Vergleich A	-	26	-
Vergleich B	26	-	-
Vergleich F	30	40	10

Beispiel 2 – Herstellung beschichteter zementartiger Substrate

[0062] Herstellung eines zementartigen Rohsubstrats: Ein Sand/Zement-Gemisch wurde durch Zugeben von 850 g Typ I Portlandzement und 2550 g 45 Mesh-Sand und Mischen in einem Hobart-Mischer, Modell N-50 (Hobart Canada, Ontario, Kanada), hergestellt. Als nächstes wurden 408 g DI-Wasser langsam zugesetzt und in das Sand/Zement-Gemisch eingemischt, um ein Betongemisch herzustellen. Ein Probenkörper, Körper A, wurde durch Gießen des Betongemischs in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 8,5 cm und Abflachen der Oberfläche mit einem Spatel zur Bereitstellung einer glatten Oberfläche hergestellt.

[0063] Eine schwarze Aufschlämmung wurde durch Zugeben von 100 g schwarzem Eisenoxid Bayferrox 318M (Mobay Corporation) zu 931 g DI-Wasser unter Rühren zur vollständigen Benetzung des schwarzen Eisenoxids hergestellt. Als nächstes wurden 2000 g Typ I Portlandzement langsam unter kontinuierlichem Rühren zugesetzt, um ein einheitliches Gemisch zu erhalten. Dann wurden 1000 g 100 Mesh-Sand zugesetzt, bis der Sand gründlich in das Gemisch eingemischt war, um die schwarze Aufschlämmung bereitzustellen. Eine Schicht der schwarzen Aufschlämmung mit einer Dicke von etwa 0,4 mm wurde auf die geglättete Oberfläche des Betonziegels aufgebracht, um eine zementartige Rohsubstratsprobe herzustellen.

[0064] Eine Schicht der wässrigen Polymerzusammensetzung oder einer wässrigen Vergleichspolymerzusammensetzung mit einer Dicke von etwa 0,025 mm wurde mittels Spritzen auf die schwarze Oberfläche der zementartigen Rohsubstratsprobe aufgebracht. Die Härtung der beschichteten zementartigen Rohsubstratsprobe wurde in einer Feuchtigkeits/Ofen-Kammer bei 75 % relativer Feuchtigkeit unter Aussetzen gegenüber den folgenden Härtungsbedingungen erreicht: 5 Stunden bei 50°C , wobei das beschichtete zementartige Substrat bereitgestellt wurde.

Beispiel 3 – Bewertung von beschichteten zementartigen Substraten

[0065] Nach dem Härteln wurden der anfängliche Primärausblühungsgrad und der anfängliche L^* -Wert für die beschichteten zementartigen Substratproben bestimmt. Anschließend wurden der Wasserweißtrübungsbeständigkeitsgrad und das Sekundärausblühen bestimmt. Die Ergebnisse für die wässrige Polymerzusammensetzungen und die Vergleichszusammensetzungen sind in der Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1 – Eigenschaften beschichteter zementartiger Substrate

Zusammen-setzung	Primäraus-blühung	Wasserweiß-trübungsbeständigkeit	anfänglicher L^* -Wert	L^* -End-wert	Sekundäraus-blühung ΔL^*
Beispiel 1.1	nein	10	34	32	-2
Beispiel 1.2	nein	7	33	32	-1
Beispiel 1.3	nein	6	34	32	-2
Vergleich A	ja	5	32	36	+4
Vergleich B	nein	8	36	37	+1
Vergleich F	nein	7	35	37	+2

[0066] Die Ergebnisse in der Tabelle 3.1 zeigen, dass die wässrige Polymerzusammensetzung, wie sie in den Beispielen 1.1 bis 1.3 beispielhaft gezeigt worden ist, ein beschichtetes zementartiges Substrat mit einer Kom-

bination aus einer akzeptablen Wasserweißtrübungsbeständigkeit, einer akzeptablen Primärausblühungsbeständigkeit und einer akzeptablen Sekundärausblühungsbeständigkeit bereitstellte. Im Gegensatz dazu wies Vergleich F, bei dem es sich um die wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung mit einem Unterschied bei den Glasübergangstemperaturen des ersten Polymers und des zweiten Polymers handelt, keine akzeptable Wasserweißtrübungsbeständigkeit und keine akzeptable Sekundärausblühungsbeständigkeit auf. Der Vergleich A stellte eine Beschichtung mit einer nicht akzeptablen Wasserweißtrübungsbeständigkeit und einer nicht akzeptablen Sekundärausblühungsbeständigkeit bereit. Der Vergleich B stellte eine Beschichtung mit einer nicht akzeptablen Sekundärausblühung bereit.

Beispiel 4 – Bewertung des Wasserabperlens auf einem beschichteten zementartigen Substrat

[0067] Eine wässrige Vergleichspolymerzusammensetzung, Vergleich G, die gleiche Teile des niedermolekularen Polymers von Vergleich A und des hochmolekularen Polymers von Vergleich B und ein Dispergiermittel, einen Entschäumer, ein grenzflächenaktives Mittel und ein Koaleszenzmittel enthielt, wurde hergestellt. Vergleich G enthielt kein Wachs.

[0068] Betondachziegel wurden gemäß dem Verfahren in Beispiel 2 aus der wässrigen Polymerzusammensetzung von Beispiel 1.1, die Wachs enthielt, oder von Vergleich D, die kein Wachs enthielt, hergestellt.

[0069] Das Wasserabperlen auf der Oberfläche des beschichteten Betondachziegels wurde durch tropfenweises Aufbringen von destilliertem Wasser auf die beschichtete Oberfläche und visuelles Untersuchen der Wassertröpfchen auf der Oberfläche des beschichteten Dachziegels bewertet. Wassertröpfchen wurden auf der Oberfläche des Betondachziegels mit einer Beschichtung, die aus der wässrigen Polymerzusammensetzung von Beispiel 1.1 ausgebildet worden ist, festgestellt, was ein akzeptables Wasserabperlen zeigt. Bei dem Betondachziegel mit einer Beschichtung, die aus Vergleich G ausgebildet worden ist, durchdrang das Wasser die Beschichtung, wobei das restliche Wasser von der Oberfläche der Beschichtung abfloss, was ein nicht akzeptables Wasserabperlen zeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine wässrige Polymerzusammensetzung, die Wachs enthielt, ein akzeptables Wasserabperlen aufwies.

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerzusammensetzung, umfassend:

a) Teilchen eines ersten Polymers,
 b) Teilchen eines zweiten Polymers, und
 c) von 0,1 bis 10 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten Polymers und des zweiten Polymers,
 wobei das erste Polymer ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 250.000 oder größer aufweist, wobei das zweite Polymer ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 150.000 oder weniger aufweist, und wobei das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in dem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt, wobei der Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und der Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers weniger als 10°C beträgt, und wobei die Teilchen des zweiten Polymers in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm liegen.

2. Wässrige Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die durchschnittliche Glasübergangstemperatur einer aus der wässrigeren Polymerzusammensetzung gebildeten Folie in dem Bereich von 0°C bis 50°C liegt.

3. Verfahren zum Bereitstellen eines beschichteten zementartigen Substrates, umfassend die Schritte:

a) des Herstellens einer wässrigeren Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2,
 b) des Aufbringens der wässrigeren Polymerzusammensetzung auf ein zementartiges Rohsubstrat, um ein beschichtetes zementartiges Rohsubstrat zu bilden, und
 c) des Härtens oder Erlaubens zu härten des beschichteten zementartigen Rohsubstrates, um das beschichtete zementartige Substrat zu bilden.

4. Gegenstand, umfassend ein beschichtetes zementartiges Substrat, umfassend:

a) ein zementartiges Substrat, und
 b) eine Beschichtung, gebildet aus der wässrigeren Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2.

5. Gegenstand nach Anspruch 4, wobei die wässrige Polymerzusammensetzung auf das zementartige

Substrat vor dem Härten des zementartigen Substrates aufgebracht ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen