(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 859 T2** 2006.08.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 260 553 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 859.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 253 443.2**
(96) Europäischer Anmeldetag: **15.05.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.11.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.01.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C04B 41/48*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
293694 P **25.05.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(72) Erfinder:
Solomon, Robert David, Souderton, Pennsylvania 18964, US; Matthews, Mary Anne Regina, Willow Grove, Pennsylvania 19090, US

(54) Bezeichnung: **Wässrige Polymerblendzusammensetzung**

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 eingelegt, 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 bezieht sich auf eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung, die Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers enthält. Außerdem bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zum Auftragen der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung auf ein Substrat und einen Gegenstand, der mit einer Beschichtung, die aus der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung gebildet ist, hergestellt ist. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung ist zum Bereitstellen einer Beschichtung auf einem zementartigen Substrat nützlich.

[0002] Betondachziegel sind gegenüber Effloreszenz, der Bildung von weißen mineralischen Ablagerungen auf der Oberfläche des Betondachziegels, empfindlich. Diese weißen Mineralablagerungen sind auf der Oberfläche ungleichmäßig verteilt und erzeugen ein unansehnliches gesprenkeltes Aussehen. Durch eine Minderung der Farbintensität eines gefärbten Betondachziegels beeinträchtigt Effloreszenz auch die äußere Erscheinung des Betondachziegels. Effloreszenz kann bei dem Schritt des Härtens des Betondachziegels auftreten und wird dann gewöhnlich als Primäreffloreszenz bezeichnet. Effloreszenz kann auch als Ergebnis der Langzeitbewitterung des zementartigen Substrats auftreten und wird in diesem Fall gewöhnlich als Sekundäreffloreszenz bezeichnet.

[0003] Polymerbeschichtungen sind dafür bekannt, daß sie den Betondachziegel vor den Bewitterungseffekten schützen und dadurch die Sekundäreffloreszenz minimieren. Diese Polymerbeschichtungen, die gewöhnlich klare Beschichtungen sind, können jedoch in Gegenwart von Feuchtigkeit weiß werden. Dieser unerwünschte Effekt wird als Wasserbleichen bezeichnet. Erwünscht sind Polymerbeschichtungen, welche die Primär- und Sekundäreffloreszenz minimieren und gegen Wasserbleichen beständig sind.

[0004] In der Japanischen Patentanmeldung 63-18632 wird eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis offenbart, die ein Emulsionspolymer mit niedrigem Molekulargewicht und ein Emulsionspolymer mit hohem Molekulargewicht enthält. Die offenbarte Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis ist durch eine breite Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet, worin mehr als 15 Gew.-% des gesamten Polymers ein Molekulargewicht von weniger als 52.000 und mehr als 15 Gew.-% des gesamten Polymers ein Molekulargewicht von mehr als 255.000 aufweist. Die Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis kann auf verschiedene Substrate, einschließlich Beton und Mörtel, aufgetragen werden. Diese Referenz offenbart jedoch nicht das Auftragen des Emulsionspolymers auf ungehärteten Beton und das anschließende Härten des Betons zum Bereitstellen eines beschichteten zementartigen Substrats mit Primär- und Sekundäreffloreszenzbeständigkeit und Wasserbleichbeständigkeit.

[0005] US-A-5258424 offenbart eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, umfassend (A) eine Acrylharzemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 5 µm und (B) hydrophile Mikroteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 bis 3 µm, wobei das Feststoffgewichtsverhältnis von (A)/(B) 99/1 bis 50/50 beträgt.

[0006] Wir haben überraschend festgestellt, daß eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung, die Betondachziegeln eine gute Wasserbleichbeständigkeit und gute Effloreszenzbeständigkeit verleiht, durch Vermischen der Teilchen eines ersten Polymers mit hohem Molekulargewicht und der Teilchen eines zweiten Polymers mit niedrigem Molekulargewicht hergestellt werden kann.

[0007] In dem ersten Aspekt dieser Erfindung wird eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung bereitgestellt, die Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers enthält, wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250.000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtmittel des Molekulargewichts von 150.000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in dem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in dem Bereich von 15°C bis 50°C liegt.

[0008] Der zweite Aspekt dieser Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten zementartigen Substrats, umfassend die Schritte des Herstellens einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, enthaltend: Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers, wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250.000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150.000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers ei-

nen mittleren Durchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in dem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in dem Bereich von 15°C bis 50°C liegt, Auftragen der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung auf ein zementartiges Grünsubstrat, um ein beschichtetes zementartiges Grünsubstrat zu bilden, und Härten oder gestatten zu härten des beschichteten zementartigen Grünsubstrats, um das beschichtete zementartige Substrat zu bilden.

[0009] In dem dritten Aspekt dieser Erfindung wird ein Gegenstand bereitgestellt, umfassend ein beschichtetes zementartiges Substrat, enthaltend zementartiges Substrat und eine Beschichtung, die aus einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung gebildet ist, enthaltend: Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers, wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250.000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150.000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in dem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in dem Bereich von 15°C bis 50°C liegt, und die wäßrige Polymerblendzusammensetzung vor dem Härten des zementartigen Substrats auf dieses aufgetragen wird.

[0010] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „(Meth)acrylat" entweder auf Acrylat oder Methacrylat, der Ausdruck „(Meth)acryl" bezieht sich entweder auf Acryl oder Methacryl, und der Ausdruck „(Meth)acrylamid" bezieht sich entweder auf Acrylamid oder Methacrylamid.

[0011] „Glasübergangstemperatur" oder „T_g", wie hierin verwendet, bezeichnet die Temperatur bei oder über welcher ein glasiges Polymer einer Kettensegmentbewegung der Polymerkette unterliegt. Die T_g eines Polymers kann mit verschiedenen Techniken, umfassend beispielsweise Differentialscanningkalorimetrie („DSC"), gemessen werden. Die hierin berichteten speziellen T_g-Werte wurden mit Differentialscanningkalorimetrie unter Verwendung des Mittelpunkts des Wärmeflusses gegen den Temperaturübergang als der T_g-Wert gemessen.

[0012] „Zementartiges Substrat", wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen Gegenstand, der aus einem Zementgemisch hergestellt ist oder eine mit Zementgemisch beschichtete Oberfläche umfaßt. Ein Zementgemisch ist ein Gemisch, das Zement, Sand und Wasser umfaßt. Gegebenenfalls kann das Gemisch auch Polymer enthalten. „Zementartiges Grünsubstrat", wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen Gegenstand, der aus einem Zementgemisch hergestellt oder eine mit Zementgemisch beschichtete Oberfläche umfaßt, wobei das Zementgemisch nicht gehärtet ist.

[0013] Die wäßrige erfindungsgemäße Polymerblendzusammensetzung enthält Teilchen eines ersten Polymers und Teilchen eines zweiten Polymers. Das erste Polymer weist ein höheres Molekulargewicht als das zweite Polymer auf. Die Mischung des Polymers mit höherem Molekulargewicht und des Polymers mit niedrigerem Molekulargewicht in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, die zum Auftragen auf zementartige Grünsubstrate geeignet ist, stellt eine Beschichtung mit Wasserbleichbeständigkeit bereit und eignet sich zum Minimieren der Primäreffloreszenz und Sekundäreffloreszenz.

[0014] Das erste Polymer, das in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung enthalten ist, ist ein Polymer mit höherem Molekulargewicht als das zweite Polymer. Das erste Polymer weist ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts, M_w, in dem Bereich von 250.000 oder mehr, vorzugsweise in dem Bereich von 500.000 oder mehr und stärker bevorzugt in dem Bereich von 750.000 oder mehr auf. Das erste Polymer liegt in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung als Teilchen vor, die einen mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 1.000 nm, vorzugsweise in dem Bereich von 20 nm bis 500 nm und stärker bevorzugt in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen können.

[0015] Das zweite Polymer, das in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung enthalten ist, ist ein Polymer mit niedrigerem Molekulargewicht mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts in dem Bereich von 10.000 bis 150.000, vorzugsweise in dem Bereich von 20.000 bis 100.000 und stärker bevorzugt in dem Bereich von 25.000 bis 75.000. Das zweite Polymer liegt in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung als Teilchen vor, die einen mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 1.000 nm aufweisen können. Bevorzugt weist das zweite Polymer einen mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 20 nm bis 350 nm und stärker bevorzugt in dem Bereich von 20 nm bis 250 nm auf.

[0016] Das erste Polymer und das zweite Polymer können durch Additionspolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer einzeln hergestellt werden. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen nicht-ionische Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäureester, umfassend C_1-C_{40}-Ester von (Meth)acrylsäure wie 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 Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon; und Acrylnitril oder Methacrylnitril. Andere geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen ionische Monomere, wie Säuremonomere oder Amidmonomere, die in Anteilen von 0,1 Gew.-% bis 7 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des ersten Polymers oder des zweiten Polymers, verwendet werden können. Beispiele von Säuremonomeren umfassen (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Phosphoethyl(meth)acrylat, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Fumarsäure, Maleinsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutylfumarat und Maleinsäureanhydrid. Beispiele von Amidmonomeren umfassen (Meth)acrylamid und monosubstituierte (Meth)acrylamide.

[0017] Das erste Polymer oder das zweite Polymer kann als polymerisierte Einheiten gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Monomere, ausgewählt aus mindestens einem funktionellen Monomer, enthalten, die in Anteilen von 10 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des ersten bzw. zweiten Polymers, verwendet werden können. Beispiele von funktionellen Monomeren umfassen Silicon, enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Vinyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und Vernetzungsmonomere. Geeignete Vernetzungsmonomere umfassen Acetoacetat-funktionelle Monomere wie 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, Methylenbisacrylamid, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Hexamethylenbismaleamid, Triallylphosphat, Trivinyltrimellitat, Divinyladipat, Glyceryltrimethacrylat, Diallylsuccinat, Divinylether, die Divinylether von Ethylenglykol- oder Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylate von Methacrylaten, 1,6-Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat oder Tetraacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Cyclopentadiendiacrylat, die Butylenglykoldiacrylate oder -dimethacrylate, Trimethylolpropandi- oder -tri-acrylate, (Meth)acrylamid, n-Methylol(meth)acrylamid und Gemische davon. Die Menge des verwendeten Vernetzungsmonomers wird so gewählt, daß das Vernetzungsmonomer die Filmbildung im wesentlichen nicht beeinträchtigt. In einer Ausführungsform enthält das erste Polymer als polymerisierte Einheiten 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, basierend auf dem Gewicht des ersten Polymers. In einer zweiten Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines funktionellen Monomers, basierend auf dem 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 stärker bevorzugt 0 Gew.-% Acetoacetat-funktionelle Monomere. In einer vierten Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und stärker bevorzugt 0 Gew.-% Acetoacetat-funktionelle Monomere. In einer fünften Ausführungsform enthält das erste Polymer oder das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten 0 Gew.-% funktionelles Monomer, vorzugsweise enthalten sowohl das erste als auch das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten 0 Gew.-% funktionelles Monomer.

[0018] In einer Ausführungsform enthält das erste Polymer als polymerisierte Einheiten, basierend auf dem 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 des ethylenisch ungesättigten nicht-ionischen Monomers, des ethylenisch ungesättigten ionischen Monomers und gegebenenfalls des ethylenisch ungesättigten funktionellen Monomers 100% beträgt.

[0019] In einer anderen Ausführungsform enthält das zweite Polymer als polymerisierte Einheiten, basierend auf dem 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 des ethylenisch ungesättigten nicht-ionischen Monomers, des ethylenisch ungesättigten ionischen Monomers und gegebenenfalls des ethylenisch ungesättigten funktionellen Monomers 100% beträgt.

[0020] Die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers kann in dem Bereich von –10°C bis 80°C, vorzugsweise in dem Bereich von 0°C bis 60°C und stärker bevorzugt in dem Bereich von 10°C bis 50°C liegen. Die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers kann in dem Bereich von –10°C bis 80°C, vorzugsweise

in dem Bereich von 0°C bis 60°C und stärker bevorzugt in dem Bereich von 10°C bis 50°C liegen.

[0021] Das erste Polymer oder das zweite Polymer kann durch Masse-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationstechniken hergestellt werden. Die Polymerisation kann ein Einstufen- oder ein Mehrstufenverfahren sein. Auf die Herstellung durch Masse- oder Fällungspolymerisationstechniken kann eine Dispersion des ersten oder des zweiten Polymers in ein wäßriges Medium folgen, wodurch die erste bzw. die zweite Polymerdispersion hergestellt wird. Die Emulsionspolymerisation ist ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des ersten Polymers, um eine erste Polymerdispersion bereitzustellen. Die Emulsionspolymerisation ist auch ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des zweiten Polymers, um eine zweite Polymerdispersion bereitzustellen.

[0022] Die Herstellung von Polymeren durch Emulsionspolymerisation beim Auftragen von Beschichtungen ist in der Technik bekannt. Die Praxis der Emulsionspolymerisation wird in D. C. Blackley, Emulsionspolymerisation (Wiley, 1975) ausführlich behandelt. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Emulsionspolymers als wäßriges Dispersionspolymer können herkömmliche Emulsionspolymerisationstechniken verwendet werden. Die Praxis der Emulsionspolymerisation wird außerdem in H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Kapitel 2 (Ernest Benn Ltd., London 1972) behandelt.

[0023] Somit können die ethylenisch ungesättigten Monomere, umfassend das nicht-ionische Monomer, das ionische Monomer und gegebenenfalls das funktionelle Monomer, mit einem anionischen oder nicht-ionischen Dispergiermittel, das auch als oberflächenaktives Mittel bezeichnet wird, beispielsweise unter Verwendung von 0,05 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel auf das Gesamtgewicht der Monomere, emulgiert werden. Es können ebenso Kombinationen von anionischen und nicht-ionischen Dispergiermitteln verwendet werden. Polymere mit hohem Molekulargewicht wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Vinylalkohol sowie Polyelektrolyte wie Polyacrylsäure können als Emulsionsstabilisatoren und Schutzkolloide verwendet werden. Saure Monomere, insbesondere die mit niedrigem Molekulargewicht, wie Acrylsäure und Methacrylsäure, sind wasserlöslich und können daher als Dispergiermittel das Emulgieren der anderen verwendeten Monomere unterstützen.

[0024] Geeignete anionische Dispergiermittel umfassen beispielsweise die höheren Fettalkoholsulfate wie Natriumlaurylsulfat; Alkylarylsulfonate wie Natrium- oder Kaliumisopropylbenzolsulfonate oder Isopropylnaphthalinsulfonate; höhere Alkalimetallalkylsulfosuccinate wie Natriumoctylsulfosuccinat, Natrium-N-methyl-N-palmitoylaurat, Natriumoleylisothionat, und Alkalimetallsalze von Alkylarylpolyethoxyethanolsulfaten, -sulfonaten oder -phosphaten, wie Natrium-tert-octylphenoxypolyethoxyethylsulfat mit 1 bis 5 Oxyethylen-Einheiten, und Alkalimetallsalze von Alkylpolyethoxyethanolsulfaten, -sulfonaten und -phosphaten.

[0025] Geeignete nicht-ionische Dispergiermittel umfassen Alkylphenoxypolyethoxyethanole mit Alkylgruppen aus etwa 7 bis 18 Kohlenstoffatomen und etwa 6 bis etwa 60 Oxyethylen-Einheiten, wie Heptylphenoxypolyethoxyethanole, Methyloctylphenoxypolyethoxyethanole; Polyethoxyethanolderivate von Methylen-vernetzten Alkylphenolen; Schwefel-enthaltende Mittel wie die, welche durch Kondensation von etwa 6 bis 60 Mol Ethylenoxid mit Nonylmercaptan, Dodecylmercaptan oder mit Alkylthiophenolen hergestellt sind, wobei die Alkylgruppen 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; Ethylenoxidderivate von langkettigen Carbonsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure oder Gemische von Säuren wie die in Tallöl, die 6 bis 60 Oxyethylen-Einheiten pro Molekül enthalten; analoge Ethylenoxidkondensate von langkettigen Alkoholen wie Octyl-, Decyl-, Lauryl- oder Cetylalkoholen, Ethylenoxidderivate von veretherten oder veresterten Polyhydroxyverbindungen mit einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette, wie Sorbitanmonostearat, das 6 bis 60 Oxyethylen-Einheiten enthält; Blockcopolymere mit Ethylenoxidabschnitten, die mit einem oder mehreren hydrophoben Propylenoxidabschnitt(en) kombiniert sind. Es können Gemische aus Alkylbenzolsulfonaten und ethoxylierten Alkylphenolen verwendet werden.

[0026] Das erste oder das zweite Polymer kann als polymerisierte Einheit ein copolymerisierbares oberflächenaktives Mittel mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Bindung enthalten.

[0027] Vorzugsweise enthält die Dispersion, die das erste Polymer enthält, einen Gesamtgehalt an oberflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt 1 Gew.-% oder weniger, basierend auf dem Gewicht des ersten Polymers. Vorzugsweise enthält die Dispersion, die das zweite Polymer enthält, einen Gesamtgehalt an oberflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt 1 Gew.-% oder weniger, basierend auf dem Gewicht des zweiten Polymers. Höhere Anteile an oberflächenaktivem Mittel können eine Verringerung der Wasserbleichbeständigkeit und der Primär- und Sekundäreffloreszenzbeständigkeit zur Fol-

ge haben. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Polymerblendzusammensetzung einen Gesamtgehalt an oberflächenaktivem Mittel von 2 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt 1 Gew.-% oder weniger, basierend auf dem Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polymers.

[0028] Ein radikalischer Polymerisationsinitiator, wie Ammonium- oder Kaliumpersulfat, kann allein oder als die Oxidationskomponente eines Redoxsystems, das auch eine Reduktionskomponente wie Kaliummetabisulfit, Natriumthiosulfat oder Natriumformaldehydsulfoxylat umfaßt, verwendet werden. Die Reduktionskomponente wird häufig als Beschleuniger bezeichnet. Der Initiator und Beschleuniger, häufig als Katalysator, Katalysatorsystem oder Redoxsystem bezeichnet, können in einem Verhältnis von je etwa 0,01% oder weniger bis 3%, basierend auf dem Gewicht der zu copolymerisierenden Monomere, verwendet werden. Beispiele von Redoxkatalysatorsystemen umfassen t-Butylhydroperoxid/Natriumformaldehydsulfoxylat/Fe(II) und Ammoniumpersulfat/Natriumbisulfit/Natriumhydrosulfit/Fe(II). Die Polymerisationstemperatur kann 10°C bis 90°C oder mehr betragen und kann, wie es üblich ist, für das verwendete Katalysatorsystem optimiert werden. Die Emulsionspolymerisation kann durch Impfen oder ungeimpft erfolgen. Eine Polymerisation durch Impfen ist bevorzugt und liefert gewöhnlich wäßrige Polymerdispersionen mit einheitlicheren physikalischen Eigenschaften als die einer ungeimpften Polymerisation.

[0029] Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Molekulargewicht des ersten Polymers und das des zweiten Polymers. Bei einem Emulsionspolymerisationsverfahren können unter Verwendung von Kettenüberträgern, wie Mercaptanen, Polymercaptan und Polyhalogenverbindungen, in dem Polymerisationsgemisch Molekulargewichte innerhalb der Molekulargewichtbereiche, die für das erste Polymer bzw. für das zweite Polymer angegeben sind, erhalten werden, wodurch das Molekulargewicht des erfindungsgemäßen ersten oder zweiten Polymers begrenzt wird.

[0030] Beispiele von Kettenüberträgern, die verwendet werden können, umfassen langkettige Alkylmercaptane wie t-Dodecylmercaptane, Alkohole wie Isopropanol, Isobutanol, Laurylalkohol oder t-Octylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorethylen und Trichlorbromethan. Im allgemeinen können 0,1 bis 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtmonomergewicht, verwendet werden. Alternativ können geeignete Molekulargewichte durch eine Erhöhung des Initiatorgehalts oder durch eine Kombination aus erhöhtem Initiatorgehalt und einem Kettenüberträger erhalten werden. Ein bevorzugtes Polymerisationsverfahren zum Herstellen des zweiten Polymers umfaßt die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Kettenüberträgers. Ein stärker bevorzugtes Polymerisationsverfahren zum Herstellen des zweiten Polymers umfaßt die Emulsionspolymerisation in Gegenwart langkettiger Alkylmercaptane.

[0031] Das Polymerisationsverfahren zum Herstellen des ersten oder des zweiten Polymers kann ein thermisches oder ein Redox-Polymerisationsverfahren sein; d. h. die freien Radikale können entweder ausschließlich durch die thermische Dissoziation einer Initiatorspezies oder unter Verwendung eines Redoxsystems erzeugt werden. Eine Monomeremulsion, die alle oder einige Teile der zu polymerisierenden Monomere enthält, kann unter Verwendung der Monomere, von Wasser und oberflächenaktiver Mittel hergestellt werden. Es kann separat eine Katalysatorlösung, die den Katalysator in Wasser enthält, hergestellt werden. Die Monomeremulsion und Katalysatorlösung können im Laufe der Emulsionspolymerisation in das Polymerisationsgefäß coeingespeist werden. Das Reaktionsgefäß kann anfänglich selber Wasser enthalten. Zusätzlich kann das Reaktionsgefäß eine Impfemulsion und außerdem noch eine Erstbeschickung des Polymerisationskatalysators enthalten. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes läßt sich während der Emulsionspolymerisation durch Abkühlen, wodurch die durch die Polymerisationsreaktion erzeugte Wärme entzogen wird, oder durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes regeln. Es können verschiedene Monomeremulsionen gleichzeitig in das Reaktionsgefäß coeingespeist werden. Bei Zugabe mehrerer Monomeremulsionen können diese unterschiedliche Monomerzusammensetzungen aufweisen. Die Reihenfolge und Geschwindigkeit der Coeinspeisung der unterschiedlichen Monomeremulsionen kann während des Emulsionspolymerisationsverfahrens abgeändert werden. Der pH der Inhalte des Reaktionsgefäßes kann ebenso im Laufe des Emulsionspolymerisationsverfahrens abgeändert werden. Vorzugsweise beträgt der pH beim Emulsionspolymerisationsverfahren zum Herstellen des ersten oder des zweiten Polymers weniger als 7, stärker bevorzugt liegt er in dem Bereich von 5 bis 6.

[0032] In einer Ausführungsform liegen in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung sowohl der mittlere Durchmesser der Teilchen des ersten Polymers als auch der mittlere Durchmesser der Teilchen des zweiten Polymers in dem Bereich von 60 nm bis 170 nm und vorzugsweise in dem Bereich von 70 nm bis 150 nm. In dieser Ausführungsform kann die wäßrige Polymerblendzusammensetzung zum Bereitstellen eines glanzbeschichteten Zementsubstrats auf ein zementartiges Grünsubstrat aufgetragen werden.

[0033] Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung enthält das erste Polymer und das zweite Polymer in einem Trockengewichtsverhältnis von 1:3 bis 3:1, vorzugsweise in einem Verhältnis von 7:13 bis 13:7 und am stärksten bevorzugt in einem Verhältnis von 2:3 bis 3:2. Die mittlere Glasübergangstemperatur der Polymermischung aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer liegt in dem Bereich von 15°C bis 50°C.

[0034] In einer Ausführungsform enthält die wäßrige Polymerblendzusammensetzung das erste Polymer und das zweite Polymer in einem Trockengewichtsverhältnis von 1:1.

[0035] Die erfindungsgemäße wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann durch Beimischen der ersten Polymerdispersion, der zweiten Polymerdispersion und gegebenenfalls anderer Komponenten der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung hergestellt werden. Die Komponenten der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung können in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden, sofern die wäßrige Polymerblendzusammensetzung oder die Komponenten nicht ihre Stabilität verlieren.

[0036] Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann mehr als einen Typ der Teilchen des ersten Polymers oder alternativ mehr als einen Typ der Teilchen des zweiten Polymers enthalten. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann beispielsweise ein Polymergemisch aus Teilchen des ersten Polymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 500.000, Teilchen des ersten Polymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1.000.000 und Teilchen des zweiten Polymers mit einem Molekulargewicht von weniger als 150.000 enthalten. Die Molekulargewichte, Teilchendurchmesser, T_gs und die Polymerzusammensetzungen aus Teilchen des ersten Polymers oder Teilchen des zweiten Polymers können variiert werden, um eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung mit den erwünschten Verwendungseigenschaften zu erhalten. Vorzugsweise sind in dem Gesamtpolymergewicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 95 Gew.-% des ersten Polymers und des zweiten Polymers enthalten.

[0037] Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung enthält ein wäßriges Medium, das ebenso einen geringen Lösungsmittelanteil, umfassend Koaleszenzmittel und mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Ethanol, Propanol und Aceton, enthalten kann. Die Koaleszenzmittel können zugegeben werden, um die Mindestfilmbildungstemperatur des Polymergemisches zu senken. Geeignete Koaleszenzmittel umfassen beispielsweise Diethylenglykolmonoethyletheracetat und Ethylenglykolmonobutylether. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Lösungsmittel und stärker bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Lösungsmittel, basierend auf dem Gesamtgewicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, enthalten. Vorzugsweise ist die wäßrige Polymerblendzusammensetzung eine lösungsmittelfreie wäßrige Zusammensetzung, die kein Lösungsmittel enthält.

[0038] Der pH der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung liegt gewöhnlich in dem Bereich von 7 bis 10. Zum Einstellen des pH können verschiedene Basen, umfassend Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Amine wie Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Dimethylaminoethanol und Triethylamin, zugegen werden. Die wäßrige Polymerblendformulierung kann ebenso Konservierungsmittel wie Biozide und Fungizide, Antischaummittel, Weichmacher, oberflächenaktive Mittel, Dispergiermittel, Wachse, wie Polyethylenwachsemulsionen, Photoinitiatoren, Benetzungsmittel, Rheologiemodifikationsmittel, Färbemittel und anionische Polymere mit niedrigem Molekulargewicht enthalten. Der Feststoffgehalt der nicht-flüchtigen Bestandteile der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung kann in dem Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, liegen. In einer Ausführungsform weist die wäßrige Polymerblendzusammensetzung einen Feststoffgehalt in dem Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, auf und eignet sich zum Spritzauftrag.

[0039] In einer Ausführungsform enthält die wäßrige Polymerblendzusammensetzung Wachs. Durch das Wachs verbessert sich die Wasserabperlung auf der Oberfläche einer Beschichtung, die aus der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerblendzusammensetzung gebildet ist. Eine Wasserabperlung weist vermutlich auf eine geringere Benetzung der Beschichtungsoberfläche und ein geringeres Eindringen von Wasser in die Beschichtung und das Grundsubstrat hin. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann 0,1 bis 10 Gew.-% Wachs, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% Wachs und stärker bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% Wachs, basierend auf dem Gewicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, enthalten. Ein Wachsanteil von mehr als 10 Gew.-% kann die Herstellung eines beschichteten zementartigen Substrats aus einem zementartigen Grünsubstrat und der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung negativ beeinträchtigen, da ein höherer Wachsanteil die Freisetzung von Wasser während des Härtungsschritts inhibieren kann. Geeignete Wachse umfassen Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Paraffinwachse, Polytetrafluorethylenwachse und deren Gemische.

In einer Ausführungsform enthält die wäßrige Zusammensetzung ein oxidiertes Polyolefinwachs, wie es durch das in US 6,169,148 B1 offenbarte Verfahren hergestellt ist. Die Wachse können als Emulsionen wie anionische Wachsemulsionen, nicht-ionische Polyethylenemulsionen, nicht-ionische Paraffinemulsionen und anionische Paraffin-/Polyethylenemulsionen oder als Pulver wie Polyethylenpulver und modifizierte synthetische Wachspulver bereitgestellt werden. Ein bevorzugtes Wachs ist die anionische Paraffin-/Polyethylenemulsion.

[0040] Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann, wie in US 6,045,871 offenbart, Pigmente, wie Titandioxid, Roteisenoxid, Schwarzeisenoxid, Gelbeisenoxid und Trübungspolymer enthalten. Diese Pigmente können in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung zu Anteilen im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgewicht in der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, vorliegen.

[0041] Eine Klarbeschichtung ist eine transparente Trockenbeschichtung, durch die die Farbe des Grundsubstrats ohne signifikante Abnahme der Farbintensität wahrnehmbar ist. In einer Ausführungsform stellt die wäßrige Polymerblendzusammensetzung auf dem Substrat eine Klarbeschichtung bereit. In dieser Ausführungsform beträgt der Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und der Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers weniger als 10°C, vorzugsweise 7°C oder weniger und stärker bevorzugt 5°C oder weniger. Damit eine Klarbeschichtung bereitgestellt werden kann, enthält die wäßrige Polymerblendzusammensetzung außerdem vorzugsweise keine Bestandteile, die bei der aufgetragenen Trockenfilmdicke eine erhebliche Trübung der Trockenbeschichtung verursachen.

[0042] Beispiele von zementartigen Substraten umfassen Dachziegel, Wandfliesen, Dachschindeln, Dachschiefer, Betonplatten wie Terrassenböden, zementverputzte Wände, überlappend angeordnete Verkleidungen auf Außenseiten von Gebäudewänden und Betonrohre. Zum Bereitstellen einer gefärbten Oberfläche können die zementartigen Substrate mit einer häufig als Farbschicht bezeichneten Pigmentaufschlämmung beschichtet werden, die Pigment, Zement und Sand umfaßt.

[0043] Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann auf das zementartige Substrat durch herkömmliche Verfahren wie Spritzen, mit einer Kelle oder einem Messer, Gießen, Streichen und Gießlackieren aufgetragen werden. Bei dem Spritzverfahren kann es sich beispielsweise um luftunterstütztes Spritzen, Airless-Spritzen, Trichter- oder Scheibenspritzen, Hochvolumen-Niederdruckspritzen und luftunterstütztes elektrostatisches Spritzen handeln. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann als eine Schicht oder als mehrere Schichten, mit oder ohne Trocknen zwischen den Schichten aufgetragen werden, wodurch eine Trockenfilmdicke im Bereich von 2,5 µm bis 250 µm bereitgestellt wird. Man kann die wäßrige Polymerblendzusammensetzung unter Umgebungsbedingungen wie bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 30°C trocknen oder sie trocknen lassen. Alternativ kann zum Trocknen der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung Wärme, beispielsweise in dem Temperaturbereich von 25°C bis 100°C, angewendet werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wäßrige Polymerblendzusammensetzung auf ein zementartiges Grünsubstrat aufgetragen, das dann gehärtet wird, um ein beschichtetes zementartiges Substrat zu erhalten. Alternativ kann auf das zementartige Grünsubstrat zuerst eine Farbschicht aufgetragen werden, auf die anschließend die wäßrige Polymerblendzusammensetzung aufgetragen wird. Die wäßrige Polymerblendzusammensetzung kann vor oder bei dem Schritt des Härtens des zementartigen Grünsubstrats getrocknet werden. In einer Ausführungsform läßt man das beschichtete zementartige Grünsubstrat bei Umgebungsbedingungen härten. In einer alternativen Ausführungsform wird das Härten durch Einführen des beschichteten zementartigen Grünsubstrats in eine Kammer mit kontrollierten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen bewirkt. Geeignete Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind Temperaturen in dem Bereich von 35°C bis 100°C und eine relative Feuchtigkeit von 95%. Die zum Härten erforderliche Zeit kann in dem Bereich von 4 bis 12 Stunden liegen und hängt von der Temperatur und relativen Feuchtigkeit ab.

Testverfahren

[0044] Messung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts: Die Gewichtsmittel des Molekulargewichts des ersten Polymers und zweiten Polymers wurden durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Tetrahydrofuranlösungsmittel gemessen. Die Messungen basierten auf einem Polymethylmethacrylatäquivalent. Die erste Polymerteilchendispersion und die zweite Polymerteilchendispersion wurden vor den Molekulargewichtmessungen mit dem Ionenaustauschharz Amberlite™ IRN-77 (Amberlite ist ein Markenzeichen von Rohm and Haas Co.) deionisiert.

[0045] Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers: Der mittlere Durchmesser der Polymerteilchen wurde unter Verwendung einer Brookhaven BI-90 Teilchengrößensortiermaschine bestimmt, die eine Lichtstreuungstechnik anwendet. Zum Messen des Teilchendurchmessers wurde eine Probe von 0,1 bis 0,2 g einer wäß-

rigen Polymerblenddispersion mit destilliertem Wasser auf eine Gesamtmenge von 40 ml verdünnt. Davon wurden 2 ml einer Acrylzelle zugeführt. Der Teilchendurchmesser wurde für 1.000 Zyklen gemessen. Die Messung wurde dreimal wiederholt und der Durchschnitt der drei Werte wurde angegeben.

[0046] Primäreffloreszenz-Testverfahren: Die Primäreffloreszenz war durch die Gegenwart weißer Ablagerungen auf dem beschichteten zementartigen Substrat gleich nach dem Härten gekennzeichnet. Die Proben wurden visuell nach Effloreszenzanzeichen untersucht. Die Primäreffloreszenzbeständigkeit von Proben ohne weiße Ablagerungen wurde als akzeptabel beurteilt und diese Proben wurden mit „nein" bewertet.

[0047] Testverfahren zur Bestimmung des Sekundäreffloreszenzbeständigkeitsgrades: Der Sekundäreffloreszenzbeständigkeitsgrad wurde in einem beschleunigten Labortest bewertet, in dem das beschichtete zementartige Substrat einen Tag der Kondensation der Feuchtigkeit von einem 60°C warmen Wasserbad (Precision Water Bath Model 270 Umlaufwasserbad) unterzogen wurde, wie in US 4,999,218 offenbart. Für den Test wurde das beschichtete zementartige Substrat über dem Wasserbad auf ein Metallgitter gelegt, das die beschichtete Seite 4 cm über dem 60°C warmen Wasser und diesem zugewendet hielt.

[0048] Der Sekundäreffloreszenzbeständigkeitsgrad wurde durch kolorimetrische Messungen unter Verwendung der L*-Skala bestimmt, welche auf einer Skala von 0 (schwarz) bis 100 (weiß) schwarz bis weiß messen. Da das beschichtete zementartige Substrat eine schwarze Aufschlämmungsschicht besaß, erhöhte sich bei steigendem Effloreszenzgrad der L*-Wert, da die Effloreszenz zur Bildung weißer Ablagerungen auf der Substratoberfläche führte. Der L*-Anfangswert wurde gemessen, bevor das beschichtete zementartige Substrat in das Wasserbad gelegt wurde. Der L*-Endwert wurde gemessen, nachdem das zementartige Substrat aus dem Wasserbad entfernt wurde und 18 Stunden trocknen konnte. Die Sekundäreffloreszenz wurde anhand der Differenz der L*-Werte gemessen; ΔL* = L*-Anfangswert minus L*-Endwert. Ein akzeptabler ΔL*-Wert betrug weniger als oder gleich 0, was eine akzeptable Sekundäreffloreszenzbeständigkeit angab.

[0049] Test zur Bestimmung des Wasserbleichbeständigkeitsgrades: Der Wasserbleichbeständigkeitsgrad wurde in einem beschleunigten Labortest bewertet. Das beschichtete zementartige Substrat wurde 24 Stunden der Kondensation der Feuchtigkeit von einem 60°C warmen Wasserbad unterzogen (Precision Water Bath Model 270 Umlaufwasserbad). Das beschichtete zementartige Substrat wurde über dem Wasserbad auf ein Metallgitter gelegt, das die beschichtete Seite 4 cm über dem 60°C warmen Wasser und diesem zugewendet hielt. Das beschichtete zementartige Substrat wurde gleich nach dessen Entfernen aus dem Wasserbad bewertet.

[0050] Der Wasserbleichbeständigkeitsgrad wurde auf einer Skala von 1 bis 10 visuell charakterisiert, wobei eine Bewertung von 10 eine beschichtete zementartige Substratoberfläche ohne Bleichung darstellt, eine Bewertung von 5 ein mäßiges Bleichen der Substratoberfläche darstellt und eine Bewertung von 1 ein beschichtetes zementartiges Substrat mit einer deutlich gebleichten Oberfläche darstellt. Werte von 6 und höher waren akzeptable.

Beispiel 1 – Herstellung von wäßrigen Polymerblendzusammensetzungen und wäßrigen Vergleichspolymerblendzusammensetzungen

Vergleich A – Herstellung der wäßrigen Vergleichspolymerzusammensetzung, enthaltend das zweite Polymer mit einer T_g = 26°C

[0051] Durch Mischen von 600 g deionisiertem Wasser (DI-Wasser), 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23% aktiv), 910 g Butylacrylat (BA), 1.064 g Methylmethacrylat (MMA), 26,0 g Methacrylsäure (MAA) und 20,0 g n-Dodecylmercaptan (n-DDM) wurde eine Monomeremulsion hergestellt. Ein 1-Gallone-Rührreaktor wurde mit 1.070 g DI-Wasser und 26 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23% aktiv) beschickt. Nach Erwärmen des Reaktorinhalts auf 85°C wurde eine Lösung von 2 g Natriumcarbonat in 20 g DI-Wasser zu dem Reaktor zugegeben. Anschließend wurden 90,0 g der Monomeremulsion zugegeben, gefolgt von Spülen mit 40 g DI-Wasser. Gleich danach wurde eine Lösung von 6 g Ammoniumpersulfat in 30 g DI-Wasser zugegeben. Die restliche Monomeremulsion wurde zu diesem Reaktor zugegeben, während die Temperatur bei 82°C gehalten wurde. Bei einer getrennten Beschickung wurde eine Lösung von 2 g Ammoniumpersulfat in 120 g DI-Wasser zu dem Reaktor zugegeben. Das Endreaktionsgemisch wurde mit 28%igem wäßrigem Ammoniak auf den pH von 9,0 neutralisiert, um eine wäßrige Dispersion zu erhalten, 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 Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 53.000 auf.

[0052] Eine wäßrige Vergleichspolymerzusammensetzung wurde durch aufeinanderfolgende Zugabe von

292 g Wasser, 118,8 g des Koaleszenzmittels Texanol™ (Texanol ist ein Markenzeichen von Eastman Chemical Co.), 47,1 g des Dispergiermittels Tamol™ 165 (Tamol ist ein Markenzeichen von Rohm and Haas Company), 61,9 g von dem Wachs Michemlube™ 743 (Michemlube ist ein Markenzeichen von Michaelman Chemical Inc.), 1,0 g des Entschäumers Drewplus™ L-108 (Drewplus ist ein Markenzeichen von Drew Industrial Division of Ashland Chemical Co.) und 11,9 g des oberflächenaktiven Mittels Surfynol™ 104E (Surfynol ist ein Markenzeichen von Air Products and Chemical, Inc.) zu der wäßrigen Dispersion, welche die Teilchen des zweiten Polymers enthielt, hergestellt. Die wäßrige Vergleichspolymerzusammensetzung, bezeichnet als Vergleich A, wies einen mittleren Teilchendurchmesser von 104 nm, einen Feststoffgehalt von 44,5% und eine Brookfield-Viskosität von $5,9 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Vergleich B – Herstellung einer wäßrigen Polymerzusammensetzung, enthaltend das erste Polymer mit einer $T_g = 26°C$

[0053] Es wurde eine wäßrige Dispersion, die das erste Polymer enthielt, gemäß dem Verfahren des Vergleichs A hergestellt, außer daß kein n-DDM zugegeben wurde. Die wäßrige Dispersion, die das erste Polymer enthielt, wies einen mittleren Teilchendurchmesser von 104 nm, einen pH von 8,1 und einen Feststoffgehalt 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 Gewichtsmittel des Molekulargewichts von $9,92 \times 10^5$ auf.

[0054] Es wurde eine wäßrige Vergleichspolymerzusammensetzung hergestellt, die wie beim Vergleich A die wäßrige Dispersion des ersten Polymers enthielt. Die wäßrige Vergleichspolymerzusammensetzung, bezeichnet als Vergleich B, wies einen Feststoffgehalt von 44,5% und eine Brookfield-Viskosität von $4,8 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Beispiel 1.1 – Herstellung einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung mit einer $\Delta T_g = 0°C$

[0055] Durch Mischen gleicher Mengen von Vergleich A und Vergleich B wurde eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung hergestellt, die Teilchen des zweiten Polymers, eines Polymers mit niedrigem Molekulargewicht, und Teilchen des ersten Polymers, eines Polymers mit hohem Molekulargewicht, enthielt. Diese Zusammensetzung, Beispiel 1.1, wies einen Feststoffgehalt von 43,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von $5,6 \times 10^{-2}$ Pa·s auf. Die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymeys betrug 26°C, und der Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers, ΔT_g, betrug 0°C.

Vergleich C – Herstellung einer Dispersion, enthaltend das erste Polymer mit einer $T_g = 30°C$

[0056] Es wurde eine wäßrige Dispersion, die das erste Polymer mit einer $T_g = 30°C$ enthielt, gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, außer daß die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23% aktiv), 842 g Butylacrylat, 1.132 g Methylmethacrylat und 26,0 g Methacrylsäure hergestellt wurde. Außerdem wurde kein n-DDM zugegeben. Das erste Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 932.000 und einen mittleren Teilchendurchmesser von 118 nm auf.

[0057] Wie für den Vergleich A beschrieben, wurden Wasser, Koaleszenzmittel, Dispergiermittel, Wachs, Entschäumer und oberflächenaktives Mittel zu der wäßrigen Dispersion zugegeben, um den Vergleich C zu erhalten. Der Vergleich C wies einen Feststoffgehalt von 44,5% und eine Brookfield-Viskosität von $6,5 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Vergleich D – Herstellung einer Dispersion, enthaltend das zweite Polymer mit einer $T_g = 30°C$

[0058] Es wurde eine wäßrige Dispersion, die das zweite Polymer mit einer $T_g = 30°C$ enthielt, gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, außer daß die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23% aktiv), 842 g Butylacrylat, 1.132 g Methylmethacrylat, 26,0 g Methacrylsäure und 20,0 g n-Dodecylmercaptan hergestellt wurde. Das zweite Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 54.000 und einen mittleren Teilchendurchmesser von 113 nm auf.

[0059] Wie für den Vergleich A beschrieben, wurden Wasser, Koaleszenzmittel, Dispergiermittel, Wachs, Entschäumer und oberflächenaktives Mittel zu der wäßrigen Dispersion zugegeben, um den Vergleich D zu erhalten. Der Vergleich D wies einen Feststoffgehalt von 44,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von $5,8 \times 10^{-2}$ Pa·s auf.

Vergleich E – Herstellung einer Dispersion, enthaltend das zweite Polymer mit einer T_g = 40°C

[0060] Es wurde eine wässrige Dispersion, die das zweite Polymer mit einer T_g = 40°C enthält, gemäß dem Verfahren von Vergleich A hergestellt, außer daß die Monomeremulsion durch Mischen von 600 g DI-Wasser, 60,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (23% aktiv), 686 g Butylacrylat, 1.288 g Methylmethacrylat, 26,0 g Methacrylsäure und 20,0 g n-Dodecylmercaptan hergestellt wurde. Das zweite Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 55.500 und einen mittleren Teilchendurchmesser von 114 nm auf.

[0061] Wie beim Vergleich A beschrieben, wurden Wasser, Koaleszenzmittel, Dispergiermittel, Wachs, Entschäumer und oberflächenaktives Mittel zu der wäßrigen Dispersion zugegeben, um den Vergleich E zu erhalten. Der Vergleich E wies einen Feststoffgehalt von 44,5 Gew.-% und eine Brookfield-Viskosität von 6,7 × 10^2 Pascal·Sekunde (Pa·s) auf.

Beispiel 1.2 – Herstellung einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung mit einer ΔT_g = 0°C

[0062] Es wurde eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung durch Mischen gleicher Mengen von Vergleich C und Vergleich D hergestellt.

Beispiel 1.3 – Herstellung einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung mit einer ΔT_g = 4°C

[0063] Es wurde eine wäßrige Polymerblendzusammensetzung durch Mischen gleicher Mengen von Vergleich C und Vergleich A hergestellt.

Vergleich F – Herstellung einer wäßrigen Vergleichspolymerblendzusammensetzung mit einer ΔT_g = 10°C

[0064] Es wurde eine wäßrige Vergleichspolymerblendzusammensetzung durch Mischen gleicher Mengen von Vergleich C und Vergleich E hergestellt.

Tabelle 1.1 – Wäßrige Polymerblendzusammensetzung und wäßrige Vergleichspolymerblendzusammensetzungen

Zusammensetzung	Erstes Polymer T_g (°C)	Zweites Polymer T_g (°C)	ΔT_g (°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 von beschichteten zementartigen Substraten

[0065] Herstellung eines zementartigen Grünsubstrats: Ein Sand/Zement-Gemisch wurde durch Zugabe von 850 g Typ-I-Portlandzement und 2.550 g 45 mesh Sand und durch Mischen mit einem Hobart-Mischer, Modell N-50 (Hobart Canada, Ontario, Kanada) hergestellt. Anschließend wurden 408 g DI-Wasser langsam zugegeben und in das Sand/Zement-Gemisch gemischt, um ein Betongemisch herzustellen. Eine Probenportion, Patty-A, wurde durch Gießen des Betongemischs in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 8,5 cm und Glätten der Oberfläche mit einem Spatel zum Bereitstellen einer glatten Oberfläche hergestellt.

[0066] Es wurde eine schwarze Aufschlämmung durch Zugabe von 100 g Bayferrox 318M schwarzem Eisenoxid (Mobay Corporation) zu 931 g DI-Wasser unter Rühren, damit das schwarze Eisenoxid vollständig benetzt wurde, hergestellt. Anschließend wurden 2.000 g Typ-I-Portlandzement unter beständigem Rühren langsam zugegeben, um ein einheitliches Gemisch zu erhalten. Danach wurden 1.000 g 100 mesh Sand zugegeben, bis der Sand mit dem Gemisch gründlich vermischt war, wodurch die schwarze Aufschlämmung erhalten wurde. Eine etwa 0,4 mm dicke Schicht der schwarzen Aufschlämmung wurde auf die geglättete Oberfläche des Betonziegels aufgebracht, wodurch eine zementartige Grünsubstratprobe gebildet wurde.

[0067] Eine Schicht der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung oder eine wäßrige Vergleichspolymerblendzusammensetzung mit einer Dicke von etwa 0,025 mm wurde durch Spritzen auf die schwarze Oberfläche der zementartigen Grünsubstratprobe aufgebracht. Das Härten der beschichteten zementartigen Grünsubstratprobe wurde in einer feuchten Ofenkammer bei 75% relativer Feuchtigkeit unter den folgenden Härtungsbedingungen erreicht: 5 Stunden bei 50°C zum Bereitstellen des beschichteten zementartigen Substrats.

Beispiel 3 – Bewertung der beschichteten zementartigen Substrate

[0068] Nach dem Härten wurden für die beschichteten zementartigen Substratproben der Anfangsgrad der Primäreffloreszenz und der L*-Anfangswert bestimmt. Anschließend wurden der Wasserbleichbeständigkeitsgrad und die Sekundäreffloreszenz bestimmt. Die Ergebnisse für die wäßrige Polymerblendzusammensetzung und die Vergleichszusammensetzungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1 – Eigenschaften der beschichteten zementartigen Substrate

Zusammensetzung	Primäreffloreszenz	Wasserbleichbeständigkeit	Anfangs-L*	End-L*	Sekundäreffloreszenz 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

[0069] Die Ergebnisse in Tabelle 3.1 zeigen, daß die wäßrige Polymerblendzusammensetzung, wie durch die Beispiele 1.1 bis 1.3 veranschaulicht, ein beschichtetes zementartiges Substrat mit einer Kombination aus akzeptabler Wasserbleichbeständigkeit, Primäreffloreszenzbeständigkeit und Sekundäreffloreszenzbeständigkeit bereitstellt. Im Gegensatz dazu wies eine aus Vergleich F hergestellte Beschichtung, die wäßrige Vergleichspolymerblendzusammensetzung mit einem Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers von 10°C, keine akzeptable Wasserbleichbeständigkeit und Sekundäreffloreszenzbeständigkeit auf. Der Vergleich A stellte eine Beschichtung mit unannehmbarer Wasserbleichbeständigkeit und unannehmbarer Sekundäreffloreszenzbeständigkeit bereit. Der Vergleich B stellte eine Beschichtung mit unannehmbarer Sekundäreffloreszenz bereit.

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerblendzusammensetzung, umfassend:
a) Teilchen eines ersten Polymers und
b) Teilchen eines zweiten Polymers,
wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in einem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in einem Bereich von 15°C bis 50°C liegt.

2. Wäßrige Polymerblendzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und der Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers 5°C oder weniger beträgt.

3. Wäßrige Polymerblendzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Teilchen des ersten Polymers ei-

nen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 60 nm bis 170 nm aufweisen.

4. Wäßrige Polymerblendzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 60 nm bis 170 nm aufweisen.

5. Verfahren zum Bereitstellen eines beschichteten zementartigen Substrats, umfassend die Schritte:
a) Herstellen einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung, umfassend:
i) Teilchen eines ersten Polymers und
ii) Teilchen eines zweiten Polymers,
wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in einem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in einem Bereich von 15°C bis 50°C liegt,
b) Auftragen der wäßrigen Polymerblendzusammensetzung auf ein zementartiges Grünsubstrat, um ein beschichtetes zementartiges Grünsubstrat zu bilden, und
c) Härten oder gestatten zu härten des beschichteten zementartigen Grünsubstrats, um das beschichtete zementartige Substrat zu bilden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Unterschied in der Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und der Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers 5°C oder weniger beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Teilchen des ersten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 60 nm bis 170 nm aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 60 nm bis 170 nm aufweisen.

9. Gegenstand, umfassend ein beschichtetes zementartiges Substrat, umfassend:
a) ein zementartiges Substrat und
b) eine Beschichtung, die aus einer wäßrigen Polymerblendzusammensetzung gebildet ist, umfassend:
i) Teilchen eines ersten Polymers und
ii) Teilchen eines zweiten Polymers,
wobei das erste Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 250000 oder mehr aufweist, das zweite Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150000 oder weniger aufweist, die Teilchen des zweiten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 20 nm bis 350 nm aufweisen, die Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und die Glasübergangstemperatur des zweiten Polymers im wesentlichen den gleichen Wert aufweisen, das Gewichtsverhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer in einem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegt und die mittlere Glasübergangstemperatur des ersten Polymers und des zweiten Polymers in einem Bereich von 15°C bis 50°C liegt.

10. Gegenstand nach Anspruch 9, wobei die Teilchen des ersten Polymers einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 60 nm bis 170 nm aufweisen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen