



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 1569 77

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 2/24
C 08 K 5/05
C 09 D 3/727

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 F/ 2268 671
(31) P-221298

(22) 07.01.81
(32) 10.01.80

(44) 06.10.82
(33) PL

- (71) siehe (73)
(72) KNYPL, MARIA;KNYPL, EUGENIUSZ,DIPL.-CHEM.;STARZAK, MARIAN,DR. CHEM.;
MIECZKOWSKA, EVA,DR. CHEM.;PL;
PAWLUS, URSZULA,DIPL.-CHEM.;PALUBICKI, ROMUALD;FICEK, MIECZYSLAW,DIPL.-ING.-CHEM.;
GOLDYNIA, JOZEF,DIPL.-ING.-CHEM.;PL;
(73) OSRODEK BADAWCZNO-ROZWOJOWY KAUCZUKOW I TWORZYW WINYLOWYCH, OSWIECIN;PL;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) HERSTELLUNGSMETHODE DER WASSERDISPERSIONEN VON STYROL-, MALEINSAEUREBUTYLESTER- UND
/METH/AKRYLSAEUREBUTYLESTER-MISCH-POLYMERISATION

(57) Die Herstellungsmethode der Wasserdispersionen von Styrol-, Maleinsaeurebutylester- und /Meth/Akrylsaeurebutylester-Mischpolymerisaten liegt darin, daß ein Gemisch der Monomere, bestehend aus Styrol in einer Menge von 40 - 90 Gew.-%, Dibutylmaleinat in einer Menge von 10 - 60 Gew.-%, /Meth/Akrylsaeure oder Monobutylmaleinat in einer Menge von 1 - 10 Gew.-% in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere in das Emulsionswasser dosiert wird, welches bekannte Bestandteile wie : Ionenemulgator, nichtionogenen Emulgator, Pufferloesung, Natriumakrylat, N-Methylolmethakrylamid enthaelt, in welches vor dem Polymerisationsprozeß das Alkylglykol eingefuehrt wird, das 2 - 6 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthaelt. Das Alkylglykol wurde in einer Menge von 1 - 6 Gew.-% in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere eingefuehrt, wobei das Verhaeltnis des Alkylglykols zu der im Gemisch der Monomere enthaltenen /Meth/Akrylsaeure oder dem Monobutylmaleinat 1 : 0,2 - 2 betraegt. Der Polymerisationsprozeß wird bei einer Temperatur von 70 - 90 °C bis zur vollen Durchreagierung der Monomere ausgefuehrt, wonach die Reaktionsmasse bis auf eine Temperatur von 10 - 30 °C abgekuehlt und einmalig konzentriertes Ammoniakwasser bis zur Erlangung eines pH-Wertes von etwa 9,5 eingefuehrt wird. Die gewonnenen Dispersionen werden für den thermischen Anstrich von Baustoffen für Schutz- und Dekorationszwecke verwendet.

226867 1

Berlin, den 13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

-4-

Verfahren zur Herstellung wäBriger Dispersionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäBriger Dispersionen von Styrol-, Maleinsäurebutylester- und (Meth)Akrylsäurebutylester-Mischpolymerisation, die unmittelbar zum Schutzauftrag auf Bauteile durch thermische Verfahren oder nach Vermischung mit einer entsprechenden Pigmentpaste zum Dekorationsanstrich verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die zum Anstreichen von Bauteilen verwendeten wäBrigen Dispersionen von Vinylmischpolimerisaten, insbesondere von Styrol-, Butadien-, Vinylazetat-, (Meth)Akrylsäureester-, Maleinsäureester-Mischpolymerisaten sowie deren wechselseitigen Kombinationen, die eine geringe Menge äthylenungesättigten Monomers enthalten, welches eine funktionelle Gruppe z. B. Karbozyl-, Amido-, Methylol-amido-, Epoxid-, Hydroxylgruppe u. dgl. besitzt, kennzeichnen sich durch genau festgelegte, ihre Anwendung voraussetzende physikalisch-chemische Eigenschaften.

Vom Standpunkt der Anwendung gehören zu den meisterwünschten Dispersionsmerkmalen: gute Penetration in die poröse Unterlage, Beständigkeit gegen tiefe Temperaturen und Elektrolytwirkung, niedriger Schäumungsgrad, kurze Trocknungszeit, leichte Auftragbarkeit mit verschiedenen Tech-

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 2 -

niken. Der nach der Trocknung der Dispersion erzielte Anstrich soll ein gutes Haftvermögen an die Unterlage besitzen sowie gegen die Wirkung der alkalischen Unterlage, Wetter-, Industriegas- und Alterungsflüsse beständig sein. Ein wesentliches Merkmal ist auch eine hohe Außenhärte des Anstrichs, die eine Nichtverklebbarkeit der Platten während der Lagerung und des Transports gewährleistet, sowie eine niedrige Wassersaugfähigkeit und eine Beständigkeit gegen Wasserwirkung.

Ferner sollte der erzeugte Polymerüberzug Ausblühungen verhindern.

Die oben genannten Forderungen, die an die Mischpolymerisation und an die aus ihnen hergestellten Anstriche gestellt werden, sind von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Dispersion abhängig. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Dispersion, wie: Viskosität, Teilchengröße des Mischpolymerisats, Mindesttemperatur der Filmbildung (MTdFB), Mitteltemperatur des Polymerisats (T_{gm}), Stetigkeit der Erstarrung - Schmelzung sind von der chemischen Zusammensetzung des Mischpolymerisats sowie von den Parametern der Verfahrensführung der Mischpolymerisation und von der Verwendung entsprechender Hilfsmittel abhängig. Erwünscht ist die Erfüllung der Bedingung $T_{gm} - MTdFB \geq 5$, was in den bekannten Verfahren durch die Einführung solcher Verbindungen wie Alkylglykole in eine fertige Dispersion erreicht wird. Die Zugabe dieser Verbindungen in die hergestellte Dispersion erleichtert die Filmbildung und vermindert die Mindesttemperatur der Filmbildung des Mischpolymerisats, aber hat eine Verlängerung der Anstrichtrocknungszeit zur Folge, vergrößert die Wassersaugfähigkeit des Anstrichs und veranlaßt dessen Mattschlagen.

- 3 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 3 -

Die aus der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von Vinylmischpolymerisaten, die für die Verwendung im Bauwesen bestimmt sind, beruhen auf einer Emulsionspolymerisation entsprechender Monomere in einer wäßrigen Lösung, welche Ionenemulgatoren und/oder nichtionogene Emulgatoren, Schutzkolloide, Polymerisationsinitiatoren und Puffermittel enthalten.

Die qualitative und quantitative Emulsionswasserzusammensetzung wird in Abhängigkeit von der Verwendungsart der Dispersion gewählt.

Allgemein verwendete Ionenemulgatoren sind Alkylarylsulfonate.

Als nichtionogene Emulgatoren waren meistens Kondensationsprodukte des Alkyloxids mit höheren Fettsäuren verwendet.

Die Funktion des Schutzkolloids erfüllt gewöhnlich die Oxyäthylzellulose mit einem unterschiedlichen Substitutionsgrad und/oder Polyvinylalkohol. Die Schutzkolloide, die die verschiedenartigen Funktionen erfüllen, werden sowohl im Polymerisationsprozeß als Bestandteil des Emulsionswassers als auch in die bereits hergestellte Dispersion eingeführt. In die hergestellte Dispersion werden folgende Hilfsmittel eingeführt: Alkylglykole und Polyglykole, die die Mindesttemperatur der Filmbildung herabsetzen sowie die Funktion der Antifrostzugaben erfüllen, Melaminharze, Formalin, Oxide, Hydroxide oder Salze der organischen Säuren folgender Kationen: Hg, Ca, Zn, Ba, Al, Ti, Pb, Cr, Co, Ni, die die gitterbildenden Mittel darstellen, Natriumpolyakrylat als Viskositätsregler,

- 4 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 4 -

Phenolderivate, welche bakterizide und fungizide Mittel sind, sowie antischäumende Silikonmittel u. a. m.

Die beschriebenen Herstellungsweisen von Dispersionen, die Mischpolymerisatarten, die erwähnten Hilfsmittel, welche in die hergestellten Dispersionen vor deren Anwendung zugegeben werden, sind aus der GB-PS Nr. 1 484 622, aus den US-PS Nr. 3 736 286, 3 736 287, 3 472 681 sowie z. B. aus dem Prospekt der Firma AB Bofors (Schweden) Data Sheet BX 2110 "Bonotex BT 506" bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wäßriger Dispersionen von Mischpolymerisaten mit guter Penetration in die poröse Unterlage, Beständigkeit gegen tiefe Temperaturen und Elektrolyteinwirkung, leichter Auftragbarkeit für die Anwendung als Anstrich für Baumaterialien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die gewünschten chemisch-physikalischen Eigenschaften der wäßrigen Dispersion von Mischpolymerisaten durch Hinzufügen von zusätzlichen Bestandteilen zu dem Emulsionswasser vor der Polymerisation zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird vor dem Polymerisationsprozeß in das vorbereitete Emulsionswasser Alkylglykol, das 2 bis 6 Atome Kohlenstoff in der Alkylgruppe enthält, in einer

- 5 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08F/ 226 867/1

58 599 11

- 5 -

Menge von 1 bis 6 Gew.-% in bezug auf die Summe der der Polymerisation unterzogenen Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere eingeführt, wobei das Verhältnis von Alkylglykol, günstig ist Äthylenglykol, zu dem im Gemisch der Monomere der (Meth)Akrylsäure oder des Monomaleinats enthaltenen Butyl 1 : 0,2 bis 2 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht darauf, daß das Gemisch von Monomeren, bestehend aus Styrol in einer Menge von 40 bis 90 Gew.-%, vorteilhaft ist 70 bis 80 Gew.-%, Dibutylmaleinat in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft ist 20 bis 30 Gew.-%, (Meth)Akrylsäure oder Butylmonomaleinat in einer Menge von 1, bis 10,0 Gew.-% in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere, auf kontinuierliche Weise in das vorher vorbereitete Emulsionswasser eingeführt wird. Das Emulsionswasser wird durch die Zugabe in das entmineralisierte Wasser folgender Bestandteile in nachstehend angeführter Reihenfolge vorbereitet, 2 bis 8 Gew.-% Emulgatoremischung, bestehend aus Natrium-Alkylarylsulfonat sowie Alkylpolyoxyäthylenäthern, die infolge einer Polyaddition des Äthylenoxids in ungesättigte Fettalkohole wie z. B. Rokanol oder Slowasol gewonnen werden, wobei das Verhältnis des Ionenemulgators zum nichtionogenen Emulgator 1 : 3 bis 10 beträgt, 0,2 bis 1,0 Gew.-% Pufferlösung - Natriumazetat, 0,1 bis 1,0 Gew.-% Natriumakrylat, 0,3 bis 3,0 Gew.-% äthylenungesättigtes Monomer, welches eine N-Methylgruppe, z. B. N-Methylolmethakrylamid enthält, das in Form einer etwa 50%igen Wasserlösung eingeführt wird, 1 bis 6 Gew.-% Alkylglykol.

Die Gewichtsprozentage der Bestandteile des Emulsionswassers

- 6 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/226 867/1

58 599 11

- 6 -

wurden in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere angeführt. Das Emulsionswasser wird auf 70 °C erwärmt, eine geringe Menge des Polymerisationsinitiators und anschließend das Gemisch der Monomere eingeführt.

Das Polymerisationsverfahren wird bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C bis zum vollen Durchreagieren der Monomere ausgeführt, wonach in das bis auf eine Temperatur von 10 bis 30 °C abgekühlte System konzentriertes Ammoniakwasser für die Erlangung eines pH-Wertes des Systems von etwa 9,5 einmalig eingeführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dispersionen der o.g. Vinylmischpolymerisate erlaubt Dispersionen zu erhalten, welche zur Gitterbildung fähige freie N-Methyl-Karboxyl- und Hydroxylgruppen enthalten, die dem Gitterbildungsvorgang während der Anstrichtrocknung unterliegen und in Anbetracht dessen die Einführung von gitterbildenden Mitteln in die hergestellte Dispersion nicht erforderlich ist.

Die Einführung des Alkylglykols, vorteilhaft ist Äthylenglykol, in das Emulsionswasser vor dem Polymerisationsprozeß erlaubt die Gewinnung einer Reihe vorteilhafter Dispersions- und Anstricheigenschaften. Das im Emulsionswasser befindliche Alkylglykol erfüllt die Funktion eines scheinbaren Plastifizierungsmittels, welches die Mindesttemperatur der Filmbildung auf einen Wert von etwa 42 ± 2 °C herabsetzt und zwar Einhaltung des Tgm.-Wertes von 50 ± 2 °C, dabei wird keine Verlängerung der Trocknungszeit des Anstrichs und keine Verschlechterung deren Wasserfestigkeit verursacht. Wie schon im Stand der Technik erwähnt, kommt die Erscheinung einer Wasserfestigkeitsverschlechterung dann vor, wenn das Alkylglykol in die

- 7 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 7 -

fertige Polymerdispersion eingeführt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Dispersion besitzt den Differenzwert $T_{gm} - MTd_{FB} = 8$ (die Bedingung $T_{gm} - MTd_{FB} \geq 5$ bleibt eingehalten), was einerseits die Bildung eines homogenen Filmes schon bei einer Temperatur über $40^{\circ}C$ ermöglicht, andererseits eine vollständige gegenseitige Nichtverklebbarkeit von Asbest-Zement-Platten bei einer Abkühlung bis auf eine Temperatur unterhalb $50^{\circ}C$ garantiert.

Das nächste durch die Einführung des Alkylglykols in das Emulsionswasser gewonnene Merkmal ist die Dispersionsbeständigkeit gegen das Einfrieren, die sich aus der synergistischen Wechselwirkung des Alkylglykols mit (Meth)Akrylsäure oder Butylmonomaleinatergrift, welche im Gemisch der Monomere enthalten sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Dispersionen wurden auf die Konstanz des Gefrier-Auftauzyklus (bei einer Temperatur von $-15^{\circ}C$) nach der Norm "International Standard Organization (ISO) Nr. 1147-1975" geprüft. Diese Dispersionen weisen eine Konstanz der physikalisch-chemischen Eigenschaften sogar nach 10 Zyklen auf (die Norm sieht die Prüfung in 5 Zyklen vor).

Dadurch ist die Einführung von Antifrostmitteln in die fertige Dispersion oder in die aus ihr hergestellte Farbe nicht erforderlich, wie das in den bisher bekannten Lösungen der Fall ist. Das ermöglicht die Lagerung, den Transport und die Verwendung der Dispersion zu kühlen Jahreszeiten.

Das im Emulsionswasser vorhandene Alkylglykol im System mit dem Emulgatorgemisch gewährleistet eine entsprechende Oberflächenspannung, welche kein Schäumen der Dispersion

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 8 -

und ebenso der mit ihrer Hilfe angefertigten Farbe während der verschiedenen Operationen beim Transport oder bei der Verwendung garantiert, wodurch kein Antischaummittel in die fertige Dispersion hineingeführt werden muß - wie das im allgemeinen bei den bisher bekannten Verfahren erforderlich ist.

In die gewonnene Dispersion werden auch keine sog. Viskositätspromotoren eingeführt. Diese Funktion erfüllt das Natriumpolyakrylat, das sich im Polymerisationsprozeß des im Emulsionswasser enthaltenen Natriumakrylats bildet.

Außer den erwähnten vorteilhaften Merkmalen kennzeichnet sich die Dispersion durch einen hohen pH-Wert von etwa 9,5, wodurch bei der Lagerung kein Gitterbildungsvorgang stattfindet. Der Gitterbildungsvorgang erfolgt erst während der Anstrichtrocknung, da das die Dispersionsalkalität verursachende Ammoniak sich verflüchtigt.

Soll der auf der Basis der gewonnenen Dispersion hergestellte Anstrich nur eine Schutzrolle erfüllen, so wird er mit Hilfe von bekannten Auftragstechniken auf die Oberfläche der Asbest-Zement-Erzeugnisse direkt aufgetragen oder die Dispersion wird vorher mit einer entsprechenden Pigmentpaste vermischt und der aus ihr hergestellte Anstrich erfüllt dann auch dekorative Funktionen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren gewonnene Dispersion bildet nach dem Auftragen auf Asbest-Zement-Erzeugnisse einen homogenen und glänzenden Überzug mit großer Beständigkeit gegen die Wirkung der alkalischen Unterlage und mit

- 9 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 9 -

großem Haftvermögen an die Unterlage.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert werden.

1. Beispiel

In den mit einem Rührwerk versehenen Kolben werden unter kontinuierlichem Rühren nacheinander eingeführt: 200 ml entmineralisiertes Wasser, 1 g Natriumdodezylbenzoesulfonat, 5,83 g Rokanol oder Slowasol, 0,7 g Natriumazetat, 0,7 g Natriumakrylat, 2,8 g 50%ige N-Methylolmethakrylamid-Wasserlösung und 5,6 g Äthylenglykol. Das so gewonnene Emulsionswasser wird unter Rühren auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird einmalig 0,56 g Kaliumperoxidisulfat, aufgelöst in 20 ml Emulsionswasser, eingeführt und es beginnt sofort die Dosierung des Gemisches der Monomere mit folgender Zusammensetzung: 105 g Styrol, 35 g Dibutylmaleinat, 4,2 g Akrylsäure. Die Dosierung des Gemisches der Monomere wird innerhalb von ca. 4 Stunden geführt. Anschließend wird die Temperatur der Reaktionsmasse auf 90 °C erhöht und innerhalb von 1,5 Stunden bei dieser Temperatur aufrechterhalten, danach auf eine Temperatur von 25 °C abgekühlt und einmalig 3,3 g konzentriertes Ammoniakwasser eingeführt.

2. Beispiel

In das wie im 1. Beispiel hergestellte Emulsionswasser, wird das Gemisch der Monomere mit folgender Zusammensetzung dosiert: 112 g Styrol, 28 g Dibutylmaleinat, 8,4 g Mono-

- 10 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 10 -

butylmaleinat. Der weitere Vorgang erfolgt wie im 1. Beispiel mit dem Unterschied, daß der Polymerisationsprozeß bei einer Temperatur von 75 °C geführt wird.

3. Beispiel

In das Emulsionswasser, das 0,7 g Natriumdodezylbenzosulfonat, 3,5 g Rokanol oder Slowasol und die restlichen Bestandteile in Mengen wie im 1. Beispiel enthält, wird das Gemisch der Monomere mit identischer Zusammensetzung wie im 1. Beispiel dosiert und weiter wird analog wie im 1. Beispiel verfahren.

4. Beispiel

In das wie im 1. Beispiel angefertigte Emulsionswasser, jedoch mit dem Unterschied, daß 7,42 g Äthylenglykol eingeführt wurden, erfolgt die Dosierung des Gemisches der Monomere in der Zusammensetzung von 98 g Styrol, 42 g Dibutylmaleinat und 11,2 g Akrylsäure. Weiter wird analog wie im 1. Beispiel verfahren.

5. Beispiel

In das Emulsionswasser angefertigt wie im 1. Beispiel, mit dem Unterschied, daß 2,1 g Äthylenglykol eingeführt wurde, erfolgt die Dosierung des Gemisches der Monomere in der Zusammensetzung: 109,2 g Styrol, 30,8 g Dibutylmaleinat, 4,2 g Akrylsäure. Weiter wird analog wie im 1. Beispiel verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß die Polymerisation bei einer Temperatur von 90 °C geführt worden ist.

- 11 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 11 -

6. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 1. Beispiel ausgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß in das Emulsionswasser das Gemisch der Monomere in folgender Zusammensetzung eingeführt wurde: 105 g Styrol, 35 g Dibutylmaleinat und 4,2 g Methakrylat.

7. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 1. Beispiel ausgeführt, mit dem Unterschied, daß in das Emulsionswasser anstelle von Äthylenglykol 5,6 g Propylenglykol eingeführt wird.

8. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 1. Beispiel ausgeführt, mit dem Unterschied, daß in das Emulsionswasser anstelle von Äthylenglykol 5,6 g Hexylglykol eingeführt wurde.

Die nach den Beispielen 1 bis 8 gewonnenen wäßrigen Dispersionen von Mischpolymerisaten (weißblaue Flüssigkeiten) kennzeichnen sich durch folgende physikalisch-chemische Eigenschaften:

- Gehalt an trockener Substanz	42 \pm 2 Gew.-%
- Viskosität (mit dem Ford-Becher Nr.4 gemessen)	15 \pm 3 s
- pH	etwa 9,5
- Teilchengröße	500 - 600 Å (50 bis 60 nm)
- Oberflächenspannung	42 \pm 0,5 dyn/cm ²

Die gewonnenen Dispersionen wurden durch Spritzen auf die

- 12 -

226867 1

13. 5. 198

AP C 08 F/ 226 867 /1

58 599 11

- 12 -

auf etwa 75 °C erwärmten Asbest-Zement-Platten aufgetragen und bei der Temperatur von 75 °C innerhalb 1 Minute getrocknet, danach wurden die Platten auf eine Temperatur von 40 °C abgekühlt und Prüfungen unterzogen. Die Anstrichdicke betrug 35 µm. Die Dispersionen wurden auf die Platten aufgetragen, die im nassen Verfahren (Hatschek-Verfahren) sowie im trockenen Verfahren (Autoklavisation) gewonnen wurden. Die Prüfungsergebnisse der Eigenschaften der nach den Beispielen 1 bis 8 gewonnenen Dispersionen und der davon angefertigten Anstriche sind in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt.

Zum Vergleich wurden 4 Proben der Dispersionsgewinnung ohne Zugabe von Äthylenglykol in das Emulsionswasser ausgeführt.

9. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 1. Beispiel ausgeführt, mit dem Unterschied, daß kein Äthylenglykol in das Emulsionswasser und ebenso in die fertige Dispersion eingeführt wurde.

10. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 1. Beispiel ausgeführt, mit dem Unterschied, daß das Äthylenglykol in einer Menge von 5,6 g in die fertige Dispersion eingeführt wurde.

11. Beispiel

Der Versuch wurde analog wie im 10. Beispiel ausgeführt, jedoch wurde die Menge des Äthylenglykols auf 11,2 g vergrößert.

- 13 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 13 -

Die nach den Beispielen 9 bis 11 gewonnenen Dispersionen von Mischpolymerisaten (weißblaue Flüssigkeiten) kennzeichnen sich durch folgende physikalisch-chemische Eigenschaften:

- | | |
|---|---------------------------------|
| - Gehalt an trockener Substanz | 42 ± 2 Gew.-% |
| - Viskosität (mit dem Ford-Becher Nr. 4 gemessen) | 20 ± 3 s |
| - pH | etwa 9,5 |
| - Teilchengröße | 900 - 1200 Å
(90 bis 120 nm) |
| - Oberflächenspannung | 30 ± 3 dyn/cm ² |

Die Prüfungsergebnisse der Eigenschaften der nach den Beispielen 9 bis 11 gewonnenen Dispersionen und der davon angefertigten Anstriche sind ebenfalls in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt.

- 14 -

226867 1

13. 5. 1981

AP. C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 14 -

Tabelle 1

Prüfungsergebnisse der nach den Beispielen 1 bis 8 gewonnenen Dispersionen sowie der nach den Beispielen 9 bis 11 gewonnenen Vergleichsdispersionen.

Beispiel	Mindesttemperatur der Filmbildung °C	Mittlere Verglasungstemperatur °C	Mittlere Verglasungstemperatur der Filmbildung Tg m.-MTdFB °C	Konstanz des Gefrier-Auf-tauzyklus, Zyklenzahl
1	40	47	7	über 10 Zyklen keine Änderung
2	41	51	10	- " -
3	43	52	9	- " -
4	38	47	9	- " -
5	43	53	10	- " -
6	40	47	7	- " -
7	41	50	9	- " -
8	38	47	9	- " -
9	51	45	-6	nach dem 1. Zyklus Koagulation
10	48	45	-3	- " -
11	44	46	2	- " -

- 15 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/226 867/1

58 599 11

- 15 -

Prüfungsergebnisse der angefertigten Anstriche aus den nach den Beispielen 1 bis 8 gewonnenen Dispersionen sowie aus den nach Beispielen 9 bis 11 gewonnen Vergleichsdispersionen (die Anstrichfilme wurden auf Glas angefertigt).

Bei- spiel	Befund des auf dem Glas angefertigten Filmes	Relative Glashärte Anstrich- dicke 40 μ m	Wassersaugfähigkeit in Gew.-%, Anstrich- dicke 1 mm		Befund des Anstrichs nach 20 Tagen Weichen im Wasser
			nach 10 d Weichen in H ₂ O	nach 20 d Weichen in H ₂ O	
1	glänzend durchsichtig	0,40	11,8	12,8	keine Änderung
2	- " -	0,41	11,9	13,0	- " -
3	- " -	0,41	11,9	13,0	- " -
4	- " -	0,40	12,8	13,9	- " -
5	- " -	0,42	10,7	11,8	- " -
6	- " -	0,40	11,8	12,8	- " -
7	- " -	0,41	11,4	12,0	- " -
8	- " -	0,40	13,0	14,1	- " -
9	- " -	0,37	12,1	13,5	- " -
10	matt	0,37	15,6	19,1	verbli- chen, geht von der Unterla- ge ab
11	matt	0,37	19,8	28,4	- " -

- 16 -

Prüfungsergebnisse der Asbest-Zement-Platten, die mit Polymerisatanstrich aus den nach den Beispielen 1 bis 8 gewonnenen Dispersionen und aus den nach den Beispielen 9 bis 11 gewonnenen Vergleichsdispersionen beschichtet wurden

Bei- spiel	Trocknungszeit der aufgetragenen Schicht min	Haft- vermö- gen an die Un- terlage	Ausblü- hungen	Beständigkeit gegen gegensei- tiges Verkleben der Platten bei 40 °C	Eisprobe	Kochversuch im Wasser innerhalb von 4 h
1	2	3	4	5	6	7
1	1 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	Keine Bläschen, Abblätterungen und Absplitte- rungen nach 5 Zyklen	keine Änderungen, Bläschen und Ab- splitterungen
2	1 bei 75 °C	2	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
3	1 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
4	1 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
5	1 bei 75 °C	2	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
6	1 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.

AP C 08 F/ 226 867/1

226867

- 17 -

1	2	3	4	5	6	7
7	1 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
8	1,5 bei 75 °C	1	0	kein Verkleben	w.o.	w.o.
9	3 bei 90 °C	2	1	Punktverklebungen	Abblätterungen und Bläschen auf der ganzen Fläche nach dem 1. Zyklus	stellenweise Bläschen
10	5 bei 90 °C	2	2	Punktverklebungen	Abblätterungen und Bläschen auf der ganzen Fläche nach 2 Zyklen	stellenweise Bläschen, Abblätterungen und Absplittungen
11	12 bei 90 °C	3	3	Punktverklebungen	Abblätterungen und Bläschen auf der ganzen Fläche nach 5 Zyklen	Bläschen, Abblätterungen und Absplittungen auf der ganzen Fläche

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 18 -

Beim Vergleich der in den Tabellen 1 bis 3 dargestellten Prüfungsergebnisse der nach den Beispielen 1 bis 11 gewonnenen Dispersionen und der davon angefertigten Anstriche, sowohl auf Glas als auch auf Asbest-Zement-Platten kann festgestellt werden, daß die durch das erfindungsgemäße Verfahren (Beispiele 1 bis 8) hergestellten Dispersionen und die davon angefertigten Anstriche sich durch bedeutend bessere Eigenschaften vom Gesichtspunkt ihrer Anwendung kennzeichnen als die nach den Beispielen 9 bis 11 gewonnenen Dispersionen.

Die Prüfungen der Dispersionen und der davon angefertigten Anstriche wurden nach den folgenden Methoden durchgeführt:

- a) Konstanz des Gefrier-Auftauzyklus wurde nach der Form International Standard Organization (ISO) Nr. 1147-1975 bestimmt.
- b) Tg m. wurde mit Hilfe eines Differentialkalorimeters Typ DSC-1D der Firma "Perkin-Elmer" bestimmt.
- c) Haftvermögen des Harzes an die Asbest-Zement-Platte wurde nach der Polnischen Norm PN-73/C-84531 bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Kreismesser 1 in Abständen von 1 mm ausgeführt. Das Haftvermögen wurde in Stufen bestimmt:
 - 1 - sehr gut
 - 2 - gut
 - 3 - schwach
- d) Beständigkeit gegen Kalkausblühen (Ausblühungen)
Auf die mit Polymerisatschicht bestrichenen Asbest-

- 19 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 19 -

Zement-Platten, die sowohl im nassen als auch trockenen Verfahren angefertigt worden sind, wurde ein Gummiring mit einem Innendurchmesser von 150 mm und einer Höhe von 10 mm aufgelegt und von außen mit Plastilin oder Wachs abgesichert. Die mit dem Ring begrenzte Fläche der Asbest-Zement-Platte wurde mit 50 cm³ destilliertem Wasser vergossen.

Nach dem Verdampfen des Wassers wurde der Befund der Fläche auf das Vorhandensein von weißen Kalkflecken kontrolliert. Der ermittelte Zustand wurde wie folgt bezeichnet:

- 0 - keine Ausblühungen
- 1 - kleine Ausblühungen
- 2 - deutliche Ausblühungen
- 3 - starke Ausblühungen

e) Beständigkeit der Platten gegen Verkleben.

Die Oberfläche von Asbest-Zement-Platten mit Abmessungen 60 x 60 wurde auf eine Temperatur von 90 °C erwärmt, mit zu prüfenden Polymerisatdispersion durch Spritzen beschichtet und innerhalb 1 Minute bei einer Temperatur von 75 °C getrocknet. Die erlangten Anstriche hatten eine Dicke von 35 µm. Unmittelbar nach der Trocknung und Abkühlung auf 40 °C wurden die beschichteten Platten aufeinander "Haupt gegen Haupt" gelegt, mit einer Last von 115 g/cm² belastet und bei einer Temperatur von 40 °C innerhalb von 3 Stunden gehalten. Anschließend wurde die Last beseitigt und Hafteffekt bewertet.

Es wurde kein Auftreten von Anstrichoberflächenverklebungen festgestellt.

f) Kochversuch

- 20 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 20 -

Auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, beschichtete Asbest-Zement-Platten, wurden im Wasser innerhalb von 4 Stunden gekocht und danach wurde der Zustand des Anstrichs beobachtet; ob Bläschen, Abblätterungen und Absplitterungen aufgetreten sind.

g) Eisprobe

Auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, beschichtete Asbest-Zement-Platten, wurden in einen Behälter mit Wasser hineingelegt und für 24 Stunden bei einer Temperatur von -25°C eingefroren. Anschließend wurden sie bei Raumtemperatur innerhalb von 4 bis 5 Stunden aufgetaut und der Anstrichzustand auf Vorhandensein von Bläschen, Abblätterungen und Absplitterungen bewertet. Die Prüfungen wurden in 5 Zyklen für jede zu prüfende Asbest-Zement-Platte durchgeführt und nach jedem Zyklus wurde der Anstrichzustand beobachtet.

- 21 -

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 21 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von Styrol-, Maleinsäurebutylester- und (Meth)Akrylsäurebutylester-Mischpolymerisaten, welches auf der Emulsionspolymerisation des Gemisches der Monomere in Anwesenheit bekannter Emulgatoren und des Polymerisationsinitiators beruht, gekennzeichnet dadurch, daß in das Emulsionswasser vor dem Polymerisationsprozeß Alkylglykol eingeführt wird, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-% in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere enthält, wobei das Verhältnis des Alkylglykols zu der im Gemisch der Monomere enthaltenen (Meth)Akrylsäure oder dem Mono-butylmaleinat 1 : 0,2 - 2,0 beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Emulsionswasser durch Zugabe in das entmineralisierte Wasser eines Gemisches von Emulgatoren, das sich aus Natriumalkylarylsulfonat und Alkylpolyoxyäthylenestern zusammensetzt, welche infolge der Polyaddition des Äthylenoxids in die ungesättigten Fettalkohole im Verhältnis von 1 : 3 bis 10 gewonnen werden, in einer Menge von 2 bis 8 Gew.-%, das Natriumakrylat in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, des N-Methylolmethakrylamids in einer Menge von 0,3 bis 3,0 Gew.-% in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere vorbereitet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß

226867 1

13. 5. 1981

AP C 08 F/ 226 867/1

58 599 11

- 22 -

in das Emulsionswasser einmalig Kaliumperoxydisulfat in einer Menge von 0,3 Gew.-% eingeführt, wonach ein Gemisch von Styrol in einer Menge von 40 bis 90 Gew.-% und Dibutylmaleinat in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-% sowie (Meth)Akrylsäure oder Monobutylmaleinat in einer Menge von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, vorteilhaft ist 2 bis 6 Gew.-%, in bezug auf die Summe der Styrol- und Dibutylmaleinatmonomere dosiert und die Polymerisation bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C bis zum vollen Durchreagieren der Monomere ausgeführt, wonach in das bis auf eine Temperatur von 10 bis 30 °C abgekühlte System konzentriertes Ammoniakwasser bis zur Erlangung des pH-Wertes von etwa 9,5 eingeführt wird.