



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 24 940 T2** 2007.09.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 328 553 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 24 940.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/28993**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 989 071.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/055563**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/16** (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

234263 P 21.09.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

SLONE, Victor, Robert, Quakertown, PA 18951, US

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **METHODEN UND ZUSAMMENSETZUNGEN BETREFFEND POLARE MONOMERE UND MEHR-
WÄRTIGE KATIONEN**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein polymere Zusammensetzungen, die polare Monomere und mehrwertige Kationen umfassen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einphasige Zusammensetzungen, die polare Monomere umfassen, die aufgrund des Zusatzes eines mehrwertigen Kations vor der Polymerisation verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen. Diese Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser verbesserten Zusammensetzungen z.B. als Beschichtungen, Polituren, Versiegelungsmittel, Abdichtmassen, Haftmittel und Kunststoffadditive.

[0002] Komplexe, die Salze verschiedener Metalle umfassen und Emulsionen oder Dispersionen zugesetzt werden, die polare Monomere enthalten, sind bekannt. Der Referenzartikel von Roma-Luciw et al., „Complexes of Poly(Acrylic Acid) with Some Divalent, Trivalent and Tetravalent Metal Ions“, E. Polymer J., 37 (2001), Seiten 1741–45 ("Roma-Luciw") beschreibt Metallkomplexe von Poly(acrylsäure) oder PAA mit verschiedenen Metallsalzen, wie z.B. Chrom, Eisen, Aluminium, Bismut, Vanadium, Uran, Nickel, Kupfer, Zink, Cobalt, Calcium, Barium, Cer, Lanthan und Neodym. Die in Roma-Luciw beschriebenen Komplexe können unter anderem als Vorstufen bei der Herstellung von Keramiken verwendet werden. In dem Artikel von Roma-Luciw wurde die Geschwindigkeit des Austauschs von Wasser und des Carboxylliganden für Komplexe, die verschiedene Metallsalze aufweisen, verglichen und kategorisiert.

[0003] Mehrwertige Kationen werden häufig Polymeren oder Copolymeren, die aus polaren Monomeren polymerisiert worden sind, zugesetzt, um die physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Zusammensetzung zu verbessern. Beispielsweise können mehrwertige Kationen zugesetzt werden, nachdem das Polymer oder Copolymer gebildet worden ist, um verschiedene funktionelle Gruppen, die an der Polymerkette vorliegen, zu modifizieren. In einem Polymer oder Copolymer, das Methacrylsäure („MAA“) enthält, kann die Carbonsäure durch die Zugabe eines Kations vollständig oder teilweise neutralisiert werden, so dass ein Salz gebildet wird. Es wird angenommen, dass die Zugabe eines Kations ionische Bindungen mit den negativ geladenen Sauerstoffionen innerhalb des Polymers oder Copolymers bilden kann. Diese ionischen Bindungen können zu einer Vernetzung der Polymer- oder Copolymerketten führen. Diesbezüglich kann ein Salz, das mit einem zweiwertigen Kation ausgebildet ist, eine ionische „Vernetzung“ zwischen den zwei Copolymerketten fördern. Die resultierende polymere Zusammensetzung kann als Ergebnis dieser ionischen „Vernetzung“ fester sein. Die Gegenwart einer zu großen Menge an Kation innerhalb des Systems könnte jedoch den Polymerlatex destabilisieren. Ferner können ionische Vernetzungen, die nach der Polymerisation gebildet werden, zur Bildung der ionischen Vernetzungen die Diffusion von Polymerketten erfordern. Dieses Erfordernis erzeugt eine kinetische Barriere für die ionische Vernetzung und kann häufig zu einem Versagen des Systems bezüglich der Bildung der maximalen Anzahl zulässiger Vernetzungen aus der gegebenen Menge an mehrwertigen Kationen führen.

[0004] Das US-Patent 5,149,745 (Owens et al.) („Owens“) diskutiert die Umsetzung eines im Vorhinein gebildeten säurefunktionellen Polymers mit einer Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur über der Tg des Polymers zur Erzeugung eines vernetzten Polymers. Owens lehrt, dass die Übergangsmetallverbindung in Wasser relativ unlöslich sein muss, um zu verhindern, dass die Verbindung übermäßig große Mengen an mehrwertigen Kationen in Lösung erzeugt. Hohe Konzentrationen an mehrwertigen Kationen können dazu führen, dass Dispersionen oder Emulsionen eines säurehaltigen Polymers aufgrund der Instabilität des mehrwertigen Kations des Polymers aus der Emulsion oder wässrigen Dispersion koagulieren.

[0005] Mehrwertige Kationen können auch zugesetzt werden, um die physikalischen oder chemischen Eigenschaften einer Polymerzusammensetzung durch Bereitstellen verschiedener anorganischer Phasen innerhalb des polymeren Materials zu verändern. Das US-Patent 5,952,420 (Senkus et al.) („Senkus“) beschreibt druckempfindliches Haftmittel-Polyacrylat-Mikroteilchen-Mischmaterialien, die mittels Suspensionspolymerisation eines wässrigen Gemischs erhalten werden, das einen Acrylsäureester eines nicht-tertiären Alkohols, ein polares Monomer, ein Styrolsulfonatsalz und eine Menge eines grenzflächenaktiven Mittels oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration umfasst. Wasserunlösliche Metallkationen in der Form von Metalloxidsalzen werden den wässrigen Gemischen als Suspensionsstabilisationsmittel-Modifizierungsmittel zugesetzt. Das gemäß Senkus gebildete resultierende Mischmaterial umfasst verschiedene Phasen aus anorganischen Materialien, wie z.B. Aktivkohle, Silicagel oder Aluminiumoxiddörnchen, die mit den Mikroteilchen des druckempfindlichen Haftmittels in der Masse von anorganischem Material gebunden sind. Diese mehrphasigen oder nicht-homogenen Polymer-anorganisches Material-Mischmaterialien können eine höhere Wasserempfindlichkeit, Weißfärbung durch Wasser und ein schlechtes Aussehen eines Films aufweisen, was für bestimmte Anwendungen, wie z.B. druckempfindliche Haftmittel nachteilig sein kann. Darüber hinaus kann bei den Mischmaterialien von Senkus die maximale Anzahl von Vernetzungen für die gegebene Menge an mehrwertigen Kationen gegeben-

nenfalls nicht erhalten werden.

[0006] WO 01/36505 (Young et al.) („Young“) beschreibt ebenfalls die Zugabe eines mehrwertigen Kations in der Form eines wasserunlöslichen Salzes zur Modifizierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der polymeren Mischmaterialien. Young beschreibt suspensionspolymerisierte Mischmaterialien, die ionomere Teilchen umfassen, welche die Polymermatrix so modifizieren, dass sie zur Bildung eines mit Teilchen gefüllten organischen Haftmittels kompatibel ist. Wie bei Senkus umfasst das resultierende Polymer-anorganisches Material-Mischmaterial mehr als eine Phase und weist viele der gleichen Nachteile auf.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine polymere Zusammensetzung mit verbesserten physikalischen Eigenschaften bereit, ohne nach der Polymerisation ein mehrwertiges Kation zuzusetzen. Stattdessen nutzt die vorliegende Erfindung ein mehrwertiges Kation, vorzugsweise ein wasserlösliches Kation, zur in situ-Bildung eines Komplexes mit einem Teil des polaren Monomers vor und/oder während der Polymerisation. Ferner stellt die vorliegende Erfindung eine polymere Zusammensetzung bereit, die verbesserte physikalische Eigenschaften ohne die Bildung mehrerer anorganischer Phasen aufweist. Es ist somit überraschend und unerwartet, dass die physikalischen Eigenschaften von polymeren Zusammensetzungen, die polare Monomere aufweisen, durch die Zugabe eines löslichen kationischen Salzes, typischerweise eines mehrwertigen Kations, vor und/oder während der Polymerisation und der stufenweisen bzw. schrittweisen Zugabe des polaren Monomers verbessert werden können. Die stufenweise Zugabe des polaren Monomers und die Zugabe des kationischen Salzes können ein Polymer oder einen Polymerlatex mit einem hohen Grad an ionischer Vernetzung erzeugen, ohne die Stabilität des Polymers oder des Polymerlatex zu gefährden. Darüber hinaus werden in der vorliegenden Erfindung Gelierungs- und Kornbildungsprobleme vermieden, die bei der Zugabe eines mehrwertigen Kations häufig auftreten.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft zum Teil verbesserte Polymerzusammensetzungen und Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere wird in einer Ausführungsform ein Verfahren zum Herstellen eines Polymers bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst: das Bereitstellen eines Reaktionsgemischs, welches einen Teil mindestens eines polaren Monomers und mindestens ein mehrwertiges Kation umfasst, das Zugabe eines Gemischs, welches den verbleibenden Teil des polaren Monomers umfasst, zu dem Reaktionsgemisch, und das Emulsionspolymerisieren des Monomers, um das Polymer zu bilden. In bestimmten Ausführungsformen umfasst das Reaktionsgemisch in dem Bereitstellungsschritt mindestens zwei Moläquivalente oder mehr der Gesamtmenge des polaren Monomers bezogen auf ein Moläquivalent des mehrwertigen Kations.

[0009] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen eines Polymers bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst: das Bereitstellen eines Reaktionsgemischs, welches mindestens ein polares Monomer, mindestens ein mehrwertiges Kation und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfasst, das Bereitstellen eines Monomergemischs, welches mindestens ein polares Monomer und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfasst, das Zugabe des Monomergemischs zu dem Reaktionsgemisch und das Emulsionspolymerisieren des Monomers, um das Polymer zu bilden.

[0010] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen eines Polymers bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst: das Bereitstellen eines Reaktionsgemischs, welches mindestens ein polares Monomer, mindestens ein mehrwertiges Kation und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfasst, wobei das mindestens eine mehrwertige Kation in einem Lösungsmittel löslich ist, das Bereitstellen eines Monomergemischs, welches mindestens ein polares Monomer umfasst, das Zugabe eines Teils des Monomergemischs zu dem Reaktionsgemisch, um einen Polymerkeim zu bilden, das schrittweise Zugabe des Rests des Monomergemischs zu dem Reaktionsgemisch, und das Emulsionspolymerisieren des Monomers, um das Polymer zu bilden.

[0011] Diese und andere Aspekte der Erfindung werden durch die folgende detaillierte Beschreibung verdeutlicht.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Polymerzusammensetzungen, insbesondere von wässrigen Polymerlatexzusammensetzungen, durch Fördern von vernetzten Stellen zwischen Teilen des negativ geladenen polaren Monomers und dem positiv geladenen Kation, das darin enthalten ist, vor und/oder während der Polymerisation. Die vorliegenden Polymerzusammensetzungen können in vorteilhafter Weise eine verbesserte Ausgewogenheit von Eigenschaften im Vergleich zu Polymerzusammensetzungen aufweisen, die mit Verfahren des Standes der Technik hergestellt worden sind. Insbesondere können die Polymerzusammensetzungen dieser Erfindung verbesserte Festigkeitsei-

genschaften aufweisen, vorzugsweise ohne zusätzliche Verarbeitungsschritte nach der Polymerisation zu erfordern, oder ohne verschiedene anorganische Phasen innerhalb der Zusammensetzung zu erzeugen. Die vorliegende Erfindung stellt auch Verfahren zur Verbesserung verschiedener Polymerzusammensetzungen, vorzugsweise wässriger Polymerzusammensetzungen bereit, die durch Emulsions-, Lösungs-, Suspensions-, Lösungsmittel-, Massepolymerisationsverfahren oder andere Polymerisationsverfahren hergestellt werden, und zwar durch die Zugabe eines mehrwertigen Kations und die schrittweise Zugabe des polaren Monomers. Die Kombination des polaren Monomers und des mehrwertigen Kations zur Bildung beispielsweise eines Komplexes kann an jedwedem Punkt vor und/oder während der Polymerisation eingesetzt werden.

[0013] Es wurde nunmehr gefunden, dass die Zugabe eines Kations, typischerweise eines Metallkations, zur Bildung eines Komplexes mit einem polaren Monomer vor der Zugabe des Rests des polaren Monomers und der Polymerisation des Monomers vorzugsweise die Anziehung zwischen den negativ geladenen funktionellen Gruppen innerhalb des polaren Monomers und dem mehrwertigen Kation fördert. Die erhöhte Anziehung zwischen dem polaren Monomer und dem Kation führt zu einem Polymerlatex mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie z.B. einer verbesserten Zugfestigkeit. Obwohl die vorliegende Erfindung bezüglich Polymeren auf Emulsionsbasis oder wässrigen Polymerlatexdispersionen diskutiert wird, sollte beachtet werden, dass die Verfahren der vorliegenden Erfindung für verschiedene Polymerisationsverfahren geeignet sind, wie z.B. unter anderem Lösungs- oder Suspensionspolymerisationstechniken. Tatsächlich ist die vorliegende Erfindung für jedwede Polymerisationstechnik geeignet, in der ein teilweise oder vollständig negativ geladenes Monomer, Oligomer oder Stabilisationsmittel zu der positiven Ladung des mehrwertigen Kations angezogen wird und an der Polymerisation teilnehmen kann.

[0014] Das Polymer wird mittels einer Polymerisationstechnik auf Emulsionsbasis zur Bildung einer wässrigen Polymerlatexdispersion hergestellt. Jedwede herkömmliche Emulsionspolymerisationstechnik zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von Polymerlatexteilchen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren kann eingesetzt werden, wie z.B. ein Chargenverfahren mit einem Zugabevorgang oder mehreren Zugabevorgängen und kontinuierliche Verfahren. Die Herstellung von Polymerlatizes wird allgemein in R.G. Gilbert, Emulsion Polymerisation: A Mechanistic Approach, Academic Press, NY (1. Auflage, 1995) und El-Aasser, Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY (1997) diskutiert. Die Herstellung von polymeren Acryllatizes ist z.B. in Emulsion Polymerisation of Acrylic Polymers, Bulletin, Rohm and Haas Company, Philadelphia, beschrieben. In einigen Ausführungsformen können zunächst zwei separate Reaktionsgemische wie z.B. ein erstes wässriges Reaktionsgemisch und ein zweites wässriges Reaktionsgemisch oder Monomergemisch hergestellt werden, worauf eine mehrstufige Emulsionspolymerisation des Monomers innerhalb der Reaktionsgemische durchgeführt wird. Während in der vorliegenden Anmeldung die mehrstufige Polymerisation in erster Linie bezüglich zwei Stufen diskutiert wird, sollte beachtet werden, dass ferner mehr als zwei Stufen der Polymerisation des Monomers vorgesehen sind. Die Begriffe „Stufe“ bzw. „Schritt“, „mehrstufig“ und „Kern-Hülle“, wie sie hier verwendet werden, sollen die breitestmögliche Bedeutung umfassen, wie z.B. die Bedeutung, wie sie in den US-Patenten 3,793,402, 3,971,835, 5,534,594 und 5,599,854 zum Ausdruck kommt, welche verschiedene Mittel zur Erzeugung „gestufter“ und „mehrfach gestufter“ Polymere und Kern-Hülle-Polymere beschreiben. Das erste Reaktionsgemisch umfasst typischerweise eine Kombination, einen Komplex oder ein Gemisch der Quelle für das mehrwertige Kation und einen Teil des polaren Monomers, grenzflächenaktiven Mittels und/oder Emulgators, und gegebenenfalls ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte(s) Monomer(e), wohingegen das zweite Reaktionsgemisch den Rest des polaren Monomers und gegebenenfalls ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte(s) Monomer(e) umfasst. In alternativen Ausführungsformen kann der Rest des polaren Monomers in reiner Form dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Abhängig von der Endanwendung der wässrigen Polymerlatexdispersion kann das polare Monomer in dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch und dem zweiten wässrigen Reaktionsgemisch der Monomeremulsion gleich oder verschieden sein. Der Ausdruck „wässrige Polymerlatexdispersion“ bezieht sich auf einen Polymerlatex, der ferner eine wässrige Phase oder Wasserphase umfasst.

[0015] Die wässrige Polymerlatexdispersion enthält polymerisierte Einheiten, die von mindestens einer Art eines ethylenisch ungesättigten Monomers abgeleitet sind. Der Ausdruck „Einheiten, die abgeleitet sind von“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf Polymermoleküle, die gemäß bekannter Polymerisationstechniken synthetisiert werden, wobei ein Polymer „Einheiten, abgeleitet von“ dessen Bestandteilsmonomeren enthält. Vorzugsweise wird das ethylenisch ungesättigte Monomer derart ausgewählt, dass die polymerisierten Einheiten innerhalb der wässrigen Polymerlatexdispersion wasserunlöslich sind, d.h. eine geringe oder keine Wasserlöslichkeit aufweisen.

[0016] Die Herstellung des Monomergemischs umfasst typischerweise das gründliche Mischen mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers mit Wasser und gegebenenfalls eines Emulgators. In anderen Aus-

führungsformen der vorliegenden Erfindung kann das Monomer „rein“ zugesetzt werden, d.h. ohne Wasser zugesetzt werden. Die Mengen an Monomer, Wasser und Emulgator in dem Monomergemisch können abhängig z.B. von dem bzw. den ausgewählten jeweiligen Monomer und/oder Emulgator, der vorgesehenen Endanwendung, der Polymerisationstechnik und dergleichen variieren. In bestimmten Ausführungsformen liegt die Menge des Monomers in dem Monomergemisch vorzugsweise im Bereich von 25 bis 100, vorzugsweise von 40 bis 90 und noch mehr bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%. Die Menge des Wassers in dem Monomergemisch, wenn dieses auf Wasser basiert, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 75, mehr bevorzugt von 10 bis 60 und noch mehr bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des emulgierten Monomergemischs (z.B. Monomere, Emulgator und Wasser). Die Menge des Emulgators, wenn dieser zugesetzt wird, in dem Monomergemisch liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 2 und noch mehr bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0017] Die Monomere, die polymerisiert werden können, umfassen jedwede der ethylenisch ungesättigten Monomere, die in dem Fachgebiet allgemein bekannt sind, wie z.B. diejenigen, die in The Polymer Handbook, 3. Auflage, Brandrup und Immergut, Hrsg., Wiley Interscience, Kapitel 2 (1989) beschrieben sind. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen z.B. die C_1 - C_{18} -Alkyl(meth)acrylatmonomere (z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Pentyl-, Isobornyl-, Hexyl-, Heptyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Lauryl-, Cetyl- und Stearyl(meth)acrylat und dergleichen); vinylaromatische Monomere (z.B. Styrol, alpha-Methylstyrol, para-Methylstyrol, Chlorstyrol, Vinyltoluol, Dibromstyrol, Tribromstyrol, Vinylnaphthalin, Isopropenylnaphthalin, Divinylbenzol und dergleichen); Vinylester (z.B. Vinylacetat, Vinylversat und dergleichen); Vinyl-ungesättigte Carbonsäuremonomere (z.B. Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure), stickstoffhaltige Vinyl-ungesättigte Monomere (z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril und C_1 - C_{18} -Alkyl(meth)acrylamide und dergleichen); Diene (z.B. Butadien und Isopren); Ethylen, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und dergleichen. Der Begriff „Alkyl(meth)acrylat“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich sowohl auf Ester von Alkylacrylat als auch von Alkylmethacrylat.

[0018] Für die Zwecke der Herstellung wässriger Polymerlatexzusammensetzungen mit einer bevorzugten Witterungsbeständigkeit ist es bevorzugt, Monomere zu verwenden, die aus der Klasse von Alkyl(meth)acrylaten ausgewählt sind. Für die Zwecke der Bereitstellung von billigen und käuflichen wässrigen Polymerlatexdispersionen ist es bevorzugt, dass das ethylenisch ungesättigte Monomer aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_{18} -Alkylmethacrylat, C_1 - C_{18} -Alkylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Butadien, vinylaromatischen Monomeren und dergleichen ausgewählt ist. Für die Zwecke der Verwendung der wässrigen Polymerlatexdispersionen zur Herstellung von Beschichtungen und Haftmitteln ist es bevorzugt, C_1 - C_{18} -Alkylmethacrylatmonomere, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Vinylacetat, Vinylversat, vinylaromatische Monomere und dergleichen zu verwenden. Es kann sogar noch mehr bevorzugt sein, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Styrol, Butadien, Acrylsäure und Methacrylsäuremonomere für die Zwecke der Bereitstellung wässriger Polymerlatexdispersionen in verschiedenen Anwendungen aufgrund ihrer relativ niedrigen Kosten und ihrer kommerziellen Verfügbarkeit einzusetzen.

[0019] In bestimmten Ausführungsformen kann das Monomergemisch in dem ersten und/oder dem zweiten wässrigen Reaktionsgemisch emulgiert werden. In diesen Ausführungsformen können geeignete Emulgatoren unter anderem diejenigen umfassen, die herkömmlich bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden, wie z.B. Salze von Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkarylsulfaten oder -sulfonaten; Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkarylpolyl(alkoxyalkyl)ether; Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkarylpolyl(alkoxyalkyl)sulfate; Alkalisalze langkettiger Fettsäuren, wie z.B. Kaliumoleat, typischerweise Alkyldiphenyloxiddisulfonat und dergleichen. Die bevorzugten Emulgatoren können z.B. Dodecylbenzolsulfonat und Dioctylsulfosuccinat umfassen. Zusätzliche Emulgatoren können z.B. nichtionische grenzflächenaktive Mittel wie z.B. ethyloxylierte Alkohole enthalten.

[0020] Wenn es bevorzugt ist, die Polymere kovalent zu vernetzen und/oder mehrstufige Polymere mittels Pfropfen zu verknüpfen, können in das bzw. die Monomergemisch(e) auch Vernetzungsmittel und/oder Pfropfverknüpfungsmittel einbezogen werden. Der Begriff „Vernetzungsmittel“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf multifunktionelle Monomere, die zwei oder mehr kovalente Bindungen zwischen Polymermolekülen der gleichen Art bilden können. Der Begriff „Pfropfverknüpfungsmittel“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf multifunktionelle Monomere, die zwei oder mehr kovalente Bindungen zwischen Polymermolekülen einer Art und Polymermolekülen einer anderen Art bilden können. Geeignete Vernetzungsmittel oder Pfropfverknüpfungsmittel umfassen z.B. Divinylbenzol, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Alkanpolyolpolyacrylate oder Alkanpolyolpolymethacrylate, wie z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Oligoethylenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat („TMP-TA“) oder Trimethylolpropantrimethacrylat, und ungesättigte Carbonsäureallylester, wie z.B. Allylacrylat, Diallylmaleat und typischerweise Allylmethacrylat und dergleichen.

[0021] Mindestens eines der Monomere innerhalb des Reaktionsgemischs ist ein polares Monomer. Der Ausdruck „polares Monomer“, wie er hier verwendet wird, beschreibt ein Monomer mit einer partiellen oder vollständigen negativen Ladung. Beispiele für diese Monomere umfassen unter anderem Monomere, die funktionelle Carbonsäure-, Phosphat- oder Sulfatgruppen enthalten. Weitere Beispiele für polare Monomere sind Monomere, die funktionelle Hydroxyl-, Ester-, Ether-, Aldehyd- und Ketongruppen enthalten. Vorzugsweise ist das polare Monomer ein carbonsäurehaltiges Monomer. Der Ausdruck „säurehaltiges Monomer“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf jedwedes ethylenisch ungesättigte Monomer, das eine oder mehrere funktionelle Säuregruppe(n) oder funktionelle Gruppe(n) enthält, die eine Säure bilden kann bzw. können, wie z.B. ein Anhydrid, wie z.B. Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid. Beispiele für säurehaltige Monomere umfassen z.B. Carbonsäure-aufweisende ethylenisch ungesättigte Monomere, wie z.B. Acrylsäure („AA“), Methacrylsäure („MAA“), Itaconsäure („IA“), Maleinsäure und Fumarsäure; Acryloxypropionsäure und (Meth)acryloxypropionsäure; Sulfonsäure-aufweisende Monomere, wie z.B. Styrolsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Ethylmethacrylat-2-sulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; Phosphoethylmethacrylat („PEM“), die entsprechenden Salze des säurehaltigen Monomers oder Kombinationen davon. In diesen Ausführungsformen kann die Gesamtmenge des säurehaltigen Monomers innerhalb des Systems im Bereich von 0,01 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-% und noch mehr bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-% liegen.

[0022] In anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bezieht sich das polare Monomer auf polare Oligomere oder ungesättigte Oligomere, wie z.B. Trimere, die eine partielle oder vollständige negative Ladung aufweisen und die eine oder mehrere ungesättigte Stelle(n), wie z.B. eine endständige Ungesättigtheit, aufweisen. In bestimmten anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bezieht sich das polare Monomere auf niedermolekulare polymere Stabilisationsmittel, die in einer Base löslich sein können (d.h. viele CO_2H -Gruppen enthalten und alkalilöslich sind). Einige nicht-beschränkende Beispiele dieser polaren polymeren Stabilisationsmittel umfassen MOREZ™ 101 oder TAMOL™ 731, die beide von Rohm and Haas, Inc., Philadelphia, PA, hergestellt werden. In diesen Ausführungsformen kann die Menge des polaren Stabilisationsmittels innerhalb des Systems im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-% liegen.

[0023] In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen umfasst das erste wässrige Reaktionsgemisch einen Komplex, der ein Monomergemisch von mindestens einem polaren Monomer und dem mehrwertigen Kation umfasst. Vorzugsweise ist das polare Monomer ein säurehaltiges Monomer. In diesen Ausführungsformen wird ein Teil des polaren Monomers innerhalb der gesamten Zusammensetzung dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch, welches das mehrwertige Kation enthält, z.B. unter Bildung eines Komplexes zwischen dem Monomer und dem Kation zugesetzt, und der Rest des polaren Monomers wird dem zweiten wässrigen Reaktionsgemisch zugesetzt oder rein zugesetzt. Die Menge des polaren Monomers, die dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch zugesetzt wird, beträgt mindestens zwei Moläquivalente zu einem Moläquivalent des mehrwertigen Kations innerhalb des Reaktionsgemischs. In Ausführungsformen, die säurehaltige Monomere umfassen, wird davon ausgegangen, dass dies ermöglicht, dass die funktionellen Säuregruppen an die Kationen binden und dort während des Polymerisationsvorgangs verbleiben. Dieses schrittweise Verfahren der Zugabe des polaren Monomers kann im Vergleich zu der direkten Zugabe des gesamten polaren Monomers zu dem zweiten wässrigen Reaktionsgemisch oder der zweiten Monomeremulsion in vorteilhafter Weise zu einer Verbesserung der physikalischen Eigenschaften führen.

[0024] In Ausführungsformen, bei denen das säurehaltige Monomer schrittweise zugesetzt wird, kann die Menge der Säure, die in dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch, welches das mehrwertige Kation enthält, schrittweise zugesetzt wird, im Bereich von mehr als 0% bis weniger als 100% der gesamten Säure liegen, die innerhalb der wässrigen Polymerlatexdispersion zugesetzt wird. Das zweite wässrige Reaktionsgemisch oder der verbleibende Teil des polaren Monomers, das bzw. der dem ersten Reaktionsgemisch zugesetzt wird, kann 0% bis 100%, vorzugsweise 1% bis 50%, mehr bevorzugt 5% bis 25% und noch mehr bevorzugt 5% bis 15% des restlichen säurehaltigen Monomers innerhalb der wässrigen Polymerlatexdispersion enthalten.

[0025] Die optimale Menge des säurehaltigen Monomers wird mit der Konzentration des Reaktionsgemischs und der Art der Säure variieren, jedoch wird die Menge des säurehaltigen Monomers im Allgemeinen auf einem Niveau liegen, das dem Zweifachen oder mehr der Molmenge von zweiwertigen (oder höherwertigen) Ionen entspricht, die dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Diesbezüglich ist die Menge des polaren Monomers, die dem System zugesetzt wird, eine Menge, die ausreichend ist, um die Ladung des mehrwertigen Kations innerhalb des Systems zu neutralisieren. Der Begriff „neutralisieren“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf das Ausgleichen einer positiven Ladung mit einer negativen Ladung. Beispielsweise würde die optimale Menge zum Neutralisieren der Ladung des mehrwertigen Kations zwischen einem säurehaltigen Monomer und einem zweiwertigen Kation mindestens zwei Moläquivalente des säurehaltigen Mono-

mers zu einem Moläquivalent des zweiwertigen Kations umfassen. Dies kann zu einem Komplex von zwei Säuregruppen zu einem zweiwertigen Kation führen. Entsprechend würde in dem Fall der Zugabe von dreiwertigen Kationen die Menge des säurehaltigen Monomers bezogen auf die Menge des dreiwertigen Kations mindestens zwei, vorzugsweise drei Moläquivalente des säurehaltigen Monomers zu einem Moläquivalent des dreiwertigen Kations umfassen. Folglich kann die optimale Menge des säurehaltigen Monomers und des Kations innerhalb des Komplexes nur soviel säurehaltiges Monomer sein, wie es in dem ersten wässrigen Reaktionsgemisch erforderlich ist, um die Ladung des säurehaltigen Monomers zu dem Kation zu neutralisieren. Die verbleibende Menge des säurehaltigen Monomers innerhalb des zweiten wässrigen Reaktionsgemischs kann dann bei der Stabilisierung der wachsenden Polymerlatexteilchen unterstützen.

[0026] Ein Kation, vorzugsweise ein mehrwertiges Kation, mehr bevorzugt mindestens ein zweiwertiges oder dreiwertiges Kation und noch mehr bevorzugt mindestens ein zweiwertiges oder dreiwertiges Metallkation wird dem ersten Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Zugabe des Kations zu dem Reaktionsgemisch, das einen Teil des polaren Monomers enthält, resultiert z.B. in der Bildung eines in situ-Komplexes innerhalb des Reaktionsgemischs. Das Kation ist vorzugsweise löslich, d.h. es liegt in einer Konzentration vor, die derart ist, dass sich alle Kationen in einem Lösungsmittel lösen können. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Lösungsmittel Wasser und das Kation ist wasserlöslich. Das Kation kann dem Reaktionsgemisch vorzugsweise in der Form einer Aufschlämmung oder einer Lösung zugesetzt werden. In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das Kation in der Form einer Lösung zugesetzt, die ein Metallsalz enthält, das mindestens ein zweiwertiges und/oder dreiwertiges Kation umfasst. Vorzugsweise wird das Metallsalz in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst. Beispiele für solche Metallsalze umfassen unter anderem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder MgSO_4 . Weitere nicht-beschränkende Beispiele von Metallsalzen, die zweiwertige oder dreiwertige Kationen umfassen, sind in dem US-Patent 5,998,538 angegeben. Die Auswahl des Kations wird durch die Endanwendung des Polymers oder des Polymerlatex beeinflusst, wohingegen die Auswahl des Anions in dem Metallsalz die Löslichkeit und die Latexstabilität beeinflusst. Beispielsweise kann ein Halogenidion, wie z.B. Cl , den polymeren Latex destabilisieren. Wie es vorstehend erwähnt worden ist, liegt das Kation in einer Menge vor, die ausreichend ist, um z.B. mit einem Teil des polaren Monomers in dem Reaktionsgemisch in situ einen Komplex zu bilden, so dass das Kation neutralisiert wird. In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt die Menge des Kations, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, im Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,001 bis 5 Gew.-% und noch mehr bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Monomers und der Menge des polaren Monomers innerhalb des Polymers oder der wässrigen Polymerlatexdispersion.

[0027] Das Kation kann der Reaktion an jedwedem Punkt während des Polymerisationsverfahrens zugesetzt werden, um die Anziehung zwischen dem negativ geladenen polaren Monomer und dem Kation innerhalb des Systems zu fördern und die physikalischen Eigenschaften des Polymers zu verbessern. Vor der Zugabe des Kations liegt der Prozentsatz des Monomers, das polymerisiert wird, bei 0 bis 90%, mehr bevorzugt bei 0 bis 50%. Vorzugsweise kann das Kation der Reaktion vor der Polymerisation des Monomers zur Bildung des Polymers oder vor dem Polymerisationsschritt zugesetzt werden. Dieser Zugabemodus resultiert typischerweise in stärkeren Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften des Polymers verglichen mit der Zugabe des Kations nach der Polymerisation.

[0028] In dem dritten Schritt einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden das erste und das zweite wässrige Reaktionsgemisch oder das Reaktionsgemisch und das verbleibende polare Monomer einer mehrstufigen Emulsionspolymerisation unterzogen. Eine solche mehrstufige Emulsionspolymerisation umfasst vorzugsweise die aufeinander folgende Polymerisation von zwei oder mehr Monomergemischen, wobei die Monomere des ersten Monomergemischs bis zu einem Umwandlungsgrad von mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 90% und noch mehr bevorzugt mehr als 95% polymerisiert werden, um eine Polymerteilchendisposition zu bilden. Nach dieser Polymerisation wird vorzugsweise die Polymerisation eines zweiten Monomergemischs, welches das verbleibende polare Monomer enthält, in der Gegenwart der Polymerteilchendisposition durchgeführt, so dass zusätzliche Polymere gebildet werden, die mit den Polymerteilchen assoziieren können (z.B. Polymerhüllen um die Polymerteilchen oder Domänen innerhalb der Polymerteilchen), und/oder zusätzliche Polymerteilchen gebildet werden, wie z.B. Kern-Hülle-Polymere.

[0029] Der Emulsionspolymerisationsschritt wird typischerweise in einem geeigneten Reaktor durchgeführt, worin die Reaktanten (Monomere, Initiatoren, gegebenenfalls Emulgatoren, mehrwertiges Kation und gegebenenfalls Kettenübertragungsmittel) zweckmäßig vereinigt, gemischt und in einem wässrigen Medium umgesetzt werden, und wobei Wärme in den Reaktor eingebracht und aus diesem entfernt werden kann. Die Reaktanten werden vorzugsweise langsam (schrittweise, wie in einem Halbchargenverfahren) im Laufe der Zeit, kontinuierlich oder schnell als „Einmalzugabe“ (chargenweise) dem Reaktor zugesetzt. Typischerweise wer-

den die Reaktanten dem Reaktor schrittweise („schrittweise Zugabe“) zugesetzt.

[0030] In weiteren Ausführungsformen der Erfindung können die Polymerkolloide der vorliegenden Erfindung mittels Miniemulsionspolymerisationstechniken hergestellt werden. Der Begriff „Kolloid“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf Teilchen mit einem Bereich des Zahlenmittels der Teilchengröße von 0,05 bis 1 µm. Der Begriff „Miniemulsionspolymerisation“, wie er hier verwendet wird, betrifft im Allgemeinen Verfahren, die stabile Submikrometer-Öl-in-Wasser-Dispersionen umfassen, wobei die Monomertröpfchen innerhalb der Dispersion einen Größenbereich von 0,05 bis 1 µm aufweisen können. Eine weitere Diskussion von Miniemulsionspolymerisationstechniken ist in „Mini-emulsion Polymerisation“ von E.D. Sudol et al., Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY (1997), Seiten 700–722 angegeben. Die Veröffentlichungen Erdem et al., „Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerisation“, Proc. Am. Chem. Soc. (Div Polym Mater Sci Eng) 1999, 80, 583, und Erdem et al., „Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerisation. III. Characterization of Encapsulation“, Journal of Polymer Science: Teil A: Polymer Chemistry, Band 38, 4441–4450 (2000), stellen einige beispielhafte Verfahren für eine Miniemulsionspolymerisation bereit. Die Dispersion wird typischerweise durch Scheren eines Systems, das Öl, Wasser, grenzflächenaktives Mittel und gegebenenfalls ein weiteres grenzflächenaktives Mittel umfasst, erhalten. Aufgrund der geringen Tröpfchengröße der wässrigen Dispersion wird davon ausgegangen, dass die Monomertröpfchen innerhalb der Miniemulsion zu der vorwiegenden Stelle für eine Teilchenkeimbildung werden.

[0031] Die Stabilität der Monomertröpfchen innerhalb der Miniemulsion kann sich aus der Verwendung eines Stabilisationsmittels in Verbindung mit einem optionalen Costabilisationsmittel ergeben. Das Stabilisationsmittel kann z.B. jedwedes der hier genannten grenzflächenaktiven Mittel umfassen. In Ausführungsformen, bei denen ein Costabilisationsmittel verwendet wird, ist das Costabilisationsmittel vorzugsweise eine niedermolekulare, wasserunlösliche Verbindung, wie z.B. Cetylalkohol, Hexan oder Hexadecanol. Die Menge des grenzflächenaktiven Mittels, die dem Gemisch zugesetzt werden kann, beträgt 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% und mehr bevorzugt 1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Monomergewicht innerhalb des Gemischs. Die Menge des weiteren grenzflächenaktiven Mittels, wenn dieses dem Gemisch zugesetzt wird, beträgt 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und mehr bevorzugt 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Monomergewicht innerhalb des Gemischs.

[0032] In dem Gebiet der Radikalinitiierung sind verschiedene Initiatorsysteme bekannt und können in den hier beschriebenen Verfahren eingesetzt werden. Die Auswahl des Initiatorsystems kann abhängig von der verwendeten Polymerisationstechnik variieren. Ein thermischer Initiator, wie z.B. unter anderem ein Persulfatsalz, kann verwendet werden. Alternativ kann auch ein Radikalredoxinitiatorsystem verwendet werden. Beispiele für solche Systeme umfassen z.B. ein Oxidationsmittel, wie z.B. Persulfat, eine Azoverbindung, ein Peroxid (z.B. Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid) und dergleichen, in einer Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie z.B. Natriummetahydrogensulfid, Natriumhydrogensulfid, Natriumsulfoxylat, formaldehyd, Natriumdithionit, Isoascorbinsäure, Natriumhydrosulfid, 2-Hydroxy-2-sulfinoessigsäure, 2-Hydroxysulfonatoessigsäure und dergleichen. Es wird davon ausgegangen, dass die Gegenwart nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel in der vorliegenden Erfindung als Phasentransferkatalysator wirkt und bei dem Transport des mehrwertigen Kations zu den polaren Gruppen innerhalb des polaren Monomers unterstützt.

[0033] Die Radikalinitiatoren, die typischerweise in den verschiedenen Stufen des Verfahrens verwendet werden, sind diejenigen, die herkömmlich in Radikalredoxpolymerisationen verwendet werden, die im Temperaturbereich von 10°C bis 100°C, vorzugsweise von 20°C bis 95°C und mehr bevorzugt von 55°C bis 90°C durchgeführt werden. Temperaturen von mehr als 100°C sind unter Verwendung von Anlagen möglich, die für erhöhte Drücke gestaltet sind. In einigen Ausführungsformen, die eine Redoxinitiierung umfassen, werden die Initiierungstemperaturen vorzugsweise unter 85°C, mehr bevorzugt unter 55°C gehalten. In anderen Ausführungsformen, die eine thermische Initiierung mit Persulfatsalzen umfassen, werden Temperaturen im Bereich von 80°C bis 90°C eingesetzt.

[0034] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Monomere dem Reaktor chargenweise zugesetzt werden („Einmalzugabe“) oder im Laufe der Zeit kontinuierlich oder schrittweise in den Reaktor eingespeist werden. Das kontinuierliche Einspeisen durch schrittweise Zugabe der wässrigen Reaktionsgemische in den Reaktor während eines Zeitraums von 0,5 bis 18 Stunden, vorzugsweise von 1 bis 12 Stunden und noch mehr bevorzugt von 2 bis 6 Stunden ist zur Steuerung der Reaktionstemperatur nützlich.

[0035] In dem Reaktionsgemisch können während einer Emulsionspolymerisation auch Puffer vorliegen. Puffer sind im Allgemeinen die Salze schwacher Säuren, wie z.B. unter anderem Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Die Menge des Puffers, die in dem Reaktionsgemisch vorliegen kann, wenn

dieser zugesetzt wird, kann im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegen, bezogen auf das gesamte, in der Polymerisation verwendete Monomer. Im Allgemeinen können niedrigere Konzentrationen einer starken Base, wie z.B. Ammoniak oder Natriumhydroxid, auch zur Steuerung des pH-Werts der Polymerisation verwendet werden. Diese Mittel können zu jedweden Zeitpunkt entweder vor, während oder nach dem Polymerisationsschritt zugesetzt werden. Puffer können ferner zur Steuerung der Hydrolyse bestimmter Monomere, zur Beeinflussung des Ausmaßes einer vorzeitigen Vernetzung während der Polymerisation (wie in dem Fall, bei dem ein N-Methylolacrylamidmonomer verwendet wird), zur Beeinflussung der Geschwindigkeit der Zersetzung von Initiatoren und/oder zur Beeinflussung des Ausmaßes der Dissoziation von Carbonsäuremonomeren und grenzflächenaktiven Mitteln zur Steuerung der Kolloidstabilität verwendet werden.

[0036] Gegebenenfalls kann während der Polymerisation mindestens ein Kettenübertragungsmittel einbezogen werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern. Beispiele für Kettenübertragungsmittel umfassen unter anderem Mercaptane, Polymercaptane und Polyhalogenverbindungen. Weitere, nicht-beschränkende Beispiele für Kettenübertragungsmittel umfassen Alkylmercaptane, wie z.B. Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, n-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, t-Butylmercaptan, n-Amylmercaptan, Isoamylmercaptan, t-Amylmercaptan, n-Hexylmercaptan, Cyclohexylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Decylmercaptan, n-Dodecylmercaptan; Mercaptocarbonsäuren und deren Ester, wie z.B. Methylmercaptopropionat und 3-Mercaptopropionsäure; Alkohole, wie z.B. Isopropanol, Isobutanol, Laurylalkohol und t-Octylalkohol; und halogenierte Verbindungen, wie z.B. Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorethylen und Trichlorbromethan. Es können im Allgemeinen 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Monomergemischs, verwendet werden. Das Molekulargewicht des Polymers kann auch durch andere Techniken gesteuert werden, wie z.B. durch Auswählen des Verhältnisses von Initiator zu Monomer.

[0037] Dem Reaktionsgemisch kann ein stabilisierendes grenzflächenaktives Mittel zugesetzt werden, um die Aggregation von polymeren Latexteilchen einzudämmen. Im Allgemeinen werden die wachsenden Latexteilchen während der Emulsionspolymerisation durch ein oder mehrere grenzflächenaktive(s) Mittel stabilisiert, wie z.B. ein anionisches oder nichtionisches grenzflächenaktives Mittel, oder ein Gemisch davon. Beispiele für grenzflächenaktive Mittel, die für die Emulsionspolymerisation geeignet sind, sind in McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co., Glen Rock, N.J.) angegeben, das jährlich veröffentlicht wird. Andere Stabilisationsmittel, wie z.B. Schutzkolloide, können verwendet werden.

[0038] Das Reaktionsgemisch kann in der Gegenwart einer vorgeformten Polymerdispersion („Keim“-Latex) polymerisiert werden, um die gewünschte Teilchengröße zu steuern. Keime werden auch typischerweise zum Steuern der Struktur und/oder der Morphologie des resultierenden Polymers verwendet. Der „Keim“-Latex kann kleine Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 200 nm, vorzugsweise weniger als 100 nm und noch mehr bevorzugt weniger als 65 nm umfassen. Typische Keimlatexteilchen können eine Zusammensetzung aufweisen, die der Zusammensetzung der Monomere, die bei der Herstellung der ersten Stufe des mehrstufigen Polymerlatex oder der ersten Stufe eines mit Keimen versehenen einstufigen Polymerlatexpolymers verwendet werden, entspricht oder von dieser verschieden ist. Die vorgeformte Polymerdispersion kann Polymerteilchen eines kautschukartigen Materials umfassen und bezüglich der Zusammensetzung dem Kernpolymer entsprechen oder von diesem verschieden sein. Der Begriff „kautschukartig“, wie er hier verwendet wird, bezeichnet den thermodynamischen Zustand eines Polymers oberhalb dessen Glasübergangstemperatur. Alternativ können die Keime harte, nicht-kautschukartige Polymerteilchen umfassen (z.B. Polystyrol oder Polymethylmethacrylat), die zum Einstellen des Brechungsindex verwendet werden können, wie es in Myers et al., US-Patent 3,971,835 gelehrt wird.

[0039] Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren umfasst die schrittweise Zugabe und Polymerisation einer wässrigen Dispersion, die mindestens ein polares Monomer enthält, das durch die Zugabe eines Kations zu einem oder mehreren Emulsionspolymerkeim(en) neutralisiert worden ist. Die Emulsionspolymerkeime können in dem gleichen Reaktorbehälter gebildet werden, in dem die Monomere polymerisiert werden, oder sie können in einem separaten Reaktorbehälter hergestellt und anschließend in den Reaktorbehälter eingeführt werden, in dem die Monomere polymerisiert werden. In diesem Verfahren weisen die Emulsionspolymerkeime vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von 20 bis 500 nm, mehr bevorzugt von 30 bis 400 nm und noch mehr bevorzugt von 40 bis 300 nm auf. Die Emulsionspolymerkeime machen 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,5% bis 8%, noch mehr bevorzugt 1% bis 5%, bezogen auf das Trockengewicht des gesamten Polymergewichts in der Polymerlatexdispersion, aus. Die wässrige Dispersion in diesem Verfahren enthält 80 bis 99,95%, vorzugsweise 85 bis 99,9% und noch mehr bevorzugt 90 bis 99,9%, bezogen auf das Trockengewicht des gesamten Trockenpolymergewichts in der Polymerlatexdispersion, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers. Nach der Polymerisation jeder Stufe ist es bevorzugt, dass mindestens 95%, vorzugsweise mindestens 97% und noch mehr bevorzugt mindestens 99%, bezogen auf das Gewicht, des Monomers in einem Reaktor

polymerisiert werden, bevor mit einer nachfolgenden Polymerisationsstufe begonnen wird.

[0040] Die wässrigen Polymerlatexdispersionen der vorliegenden Erfindung können auch unter Verwendung einer inversen Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Bei den Verfahren, die z.B. in den US-Patenten 3,284,393, 3,826,771, 4,745,154 und den darin enthaltenen Literaturstellen beschrieben sind, kann z.B. ein Komplex aus einem mehrwertigen Kation und einem polaren Monomer in die wässrige Phase dieser Polymerisationen einbezogen werden, wenn sie dazu verwendet werden, ein säurehaltiges Polymer (mit hohen oder niedrigen Säurekonzentrationen) herzustellen. Inverse Emulsionspolymerisationsverfahren können zu Polymeren oder Copolymeren mit hohem Molekulargewicht auf der Basis der wasserlöslichen Monomere und Gemischen, welche diese umfassen, führen. Eine wässrige Lösung dieser Monomere kann in einer Ölphase mittels eines Wasser-in-Öl-Emulgators dispergiert und anschließend unter Radikalbildungsbedingungen polymerisiert werden.

[0041] Die wässrigen Polymerlatexdispersionen der vorliegenden Erfindung können z.B. als Beschichtungen, Polituren, Versiegelungsmittel, Abdichtmassen, Haftmittel und Kunststoffadditive geeignet sein. Die Beschichtungszusammensetzungen, die wässrige Polymerlatexdispersionen umfassen, können verbesserte Eigenschaften, wie z.B. eine Blockierungs-, Druck- und Schmutzaufnahmebeständigkeit, verbesserte Barriereigenschaften, eine verbesserte Scheuerbeständigkeit, Zähigkeit, Scherfestigkeit und Verschleißfestigkeit aufweisen. Geeignete Anwendungen für die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können Bauwerksbeschichtungen (insbesondere Anwendungen mit einem niedrigen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen für einen Halbglanz und Glanz), industriell aufgetragene Beschichtungen (Metall und Holz, thermoplastisch und wärmehärtend), Instandhaltungsbeschichtungen (z.B. auf Metall), Kraftfahrzeugbeschichtungen, Betondachziegelbeschichtungen, elastomere Dachbeschichtungen, elastomere Wandbeschichtungen, Außenisierungsfinishsysteme und Tinten umfassen. Die wässrigen Polymerlatexdispersionen der vorliegenden Erfindung können als Additive, Dispergiermittel, alkalilösliche Harze, säurefunktionelle Verdickungsmittel geeignet sein. Es ist ferner vorgesehen, dass die wässrigen Polymerlatexdispersionen, wenn sie als Additiv für eine Beschichtungsanwendung bereitgestellt werden, eine Härte verleihen können. Weitere nicht-beschränkende Beispiele für Anwendungen der wässrigen Polymerlatexdispersionen: Polituren, Bindemittel (wie z.B. Bindemittel für Vliese, Papierbeschichtungen, Pigmentdrucken oder Tintenstrahlanwendungen), Haftmittel (wie z.B. druckempfindliche Haftmittel, Beflockungshaftmittel oder andere Haftmittel auf Wasserbasis), Kunststoffadditive, Ionenaustauscherharze, Haarfestiger, Abdichtmassen und Versiegelungsmittel. Die wässrige Polymerlatexdispersion kann bei den vorstehend genannten Anwendungen eine Festigkeit und Zähigkeit verleihen. Ferner können Politurzusammensetzungen, die wässrige Polymerlatexdispersionen umfassen, verbesserte Eigenschaften wie z.B. Lösungsmittelbeständigkeit und Ablösbarkeit zeigen. Ferner können druckempfindliche Haftmittelzusammensetzungen, die wässrige Polymerlatexdispersionen umfassen, verbesserte Eigenschaften wie z.B. optische Klarheit und Wasserbeständigkeit aufweisen.

[0042] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die wässrigen Polymerlatexdispersionen beim Trocknen Filme bilden (z.B. Beschichtungen und Haftmittel). In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -80°C bis 50°C aufweisen. Glasübergangstemperaturen können unter Verwendung der Fox-Gleichung berechnet werden (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Band 1, Ausgabe Nr. 3, Seite 123 (1956)).

[0043] In einer zusätzlichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. Die Beschichtungszusammensetzung dieser Erfindung kann z.B. Beschichtungs- oder Anstrichmittelzusammensetzungen umfassen, die in dem Fachgebiet als Bauwerksbeschichtungen, Instandhaltungsbeschichtungen, industriell aufgetragene Beschichtungen, Kraftfahrzeugbeschichtungen, elastomere Wand- oder Dachbeschichtungen, Außenisierungsfinishsystembeschichtungen, Papier- oder Pappebeschichtungen, Überdrucklacke, Gewebebeschichtungen und Rückseitenbeschichtungen, Lederbeschichtungen, zementartige Dachziegelbeschichtungen und Anstrichmittel, die im Verkehrswesen verwendet werden, beschrieben sind. Alternativ können die Beschichtungs- oder Anstrichmittelzusammensetzungen als klare Beschichtungen, matte Beschichtungen, Satinbeschichtungen, halbgänzende Beschichtungen, glänzende Beschichtungen, Haftvermittler, texturierte Beschichtungen und dergleichen beschrieben werden. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen aufweisen, die im Bereich von 0°C bis 70°C liegen.

[0044] Die Beschichtungszusammensetzung kann ferner Pigmente und/oder Füllstoffe wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Magnesiumsilikat, Calciumcarbonat, organische und anorganische farbige Pigmente und Ton umfassen. Solche pigmentierten Beschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise 3 bis 70 Gew.-% Pigment auf einer Volumenbasis und mehr bevorzugt 15 bis 60% Titandioxid auf einer Volumenbasis.

[0045] Die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können mit verschiedenen Techniken hergestellt werden, die in dem Fachgebiet der Beschichtungen bekannt sind. In bestimmten Ausführungsformen wird mindestens ein Pigment in einem wässrigen Medium unter Mischen mit hoher Scherung gut dispergiert, wie z.B. mit einem COWLESTM-Mischer, oder alternativ kann mindestens ein vordispersiertes Pigment verwendet werden. Dann wird die wässrige Polymerlatexdispersion dem wässrigen Pigmentgemisch unter Rühren mit geringer Scherung gegebenenfalls zusammen mit anderen Beschichtungszusätzen zugesetzt. Alternativ kann die wässrige Polymerlatexdispersion in dem optionalen Pigmentdispersierschritt einbezogen werden. Die Beschichtungszusammensetzung kann auch herkömmliche Beschichtungszusätze enthalten, wie z.B. klebrigmachende Mittel, Emulgatoren, Koaleszenzmittel, Weichmacher, Puffer, Neutralisierungsmittel, Verdickungsmittel oder Rheologiemodifizierungsmittel, Feuchthaltemittel, Vernetzungsmittel, einschließlich Wärme-, Feuchtigkeits-, Lichthärtbare und andere, durch Chemikalien oder Energie härtbare Mittel, Benetzungsmittel, Biozide, Schaumdämpfer, Farbmittel, Wachse, wasserabweisende Mittel, Gleit- oder Kratzfestigkeitshilfsmittel, Antioxidationsmittel und dergleichen. Die Beschichtungszusammensetzung kann zusätzlich zu der hier beschriebenen wässrigen Polymerlatexdispersion auch mindestens ein oder mehrere zusätzliche(s) Polymer(e) enthalten. Diese zusätzlichen Polymere sind vorzugsweise Emulsionspolymere, die sowohl aus filmbildenden als auch aus nicht-filmbildenden Emulsionspolymeren ausgewählt sind, die feste oder hohle polymere Pigmente umfassen und in einer Menge von 0 bis 200%, bezogen auf das Trockengewicht des gesamten Trockenpolymergewichts, in der Polymerlatexdispersion vorliegen können.

[0046] Der Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung kann 10 bis etwa 70 Vol.-% betragen. Die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung kann 0,05 bis 100 Pascalsekunden (Pa·s) oder 50 bis 100000 centipoise (cP), gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, betragen. Die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung kann abhängig von dem Verfahren des Aufbringens der Beschichtung variieren.

[0047] Die Beschichtungszusammensetzung kann mit herkömmlichen Aufbringverfahren aufgebracht werden, wie z.B. Bürst- und Sprühverfahren, wie z.B. Walzenbeschichten, Rakelbeschichten, Druckverfahren, Luftzerstäubungssprühen, luftunterstütztes Sprühen, Airless-Sprühen, Sprühen bei hohem Volumen und niedrigem Druck, luftunterstütztes Airless-Sprühen, Luft rakelbeschichten, Walzenbeschichten mit Schlepp rakel, Vorhangbeschichten und Extrusion.

[0048] Die Beschichtungszusammensetzung kann auf Substrate wie z.B. Papier oder Pappe, verfestigte Holzprodukte, Glas, Kunststoff, Holz, Metall, mit einem Haftvermittler versehene oder im Vorhinein bestrichene Oberflächen, verwitterte Oberflächen, asphaltierte Substrate, Keramiken, Leder und hydraulische Substrate, wie z.B. Zement in „nicht ausgehärteter“ oder ausgehärteter Form, Beton, Gips und Stuck, aufgebracht werden. Die Beschichtungszusammensetzung, die auf das Substrat aufgebracht wird, wird typischerweise bei einer Temperatur von 10°C bis 95°C getrocknet oder trocknen gelassen.

[0049] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung wird eine Haftmittelzusammensetzung bereitgestellt, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält. Die verschiedenen Komponenten, Verfahren und Anwendungen der vorstehend genannten Beschichtungszusammensetzungen sind im Wesentlichen auf diese Polymerlatex-enthaltenden Haftmittelzusammensetzungen anwendbar.

[0050] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung werden Abdichtmasse- und Versiegelungsmittelzusammensetzungen, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthalten, bereitgestellt. Die verschiedenen Komponenten, Verfahren und Anwendungen der vorstehend genannten Beschichtungszusammensetzungen sind vorzugsweise auf diese Polymerlatex-enthaltenden Abdichtmasse- und Versiegelungsmittelzusammensetzungen anwendbar. Darüber hinaus weisen Abdichtmasse- und Versiegelungsmittelzusammensetzungen vorzugsweise eine pastenartige oder gelartige Konsistenz und vorzugsweise höhere Viskositäten als Beschichtungen auf. Demgemäß können Abdichtmassen und Versiegelungsmittel unter Verwendung der wässrigen Polymerlatexdispersionen der vorliegenden Erfindung gemäß den allgemeinen Formulierungen, die in dem Fachgebiet der Herstellung von Abdichtmassen und Versiegelungsmitteln aus Emulsionspolymeren bekannt sind, hergestellt werden. In dieser Ausführungsform können Abdichtmassen und Versiegelungsmittel durch Mischen von Füllstoffen mit den wässrigen Polymerlatexdispersionen gemäß bekannter Verfahren hergestellt werden.

[0051] In einigen Ausführungsformen dieser Erfindung bilden die wässrigen Polymerlatexdispersionen vorzugsweise beim Trocknen Filme, und zwar mit oder ohne die Zugabe von Weichmachern oder Koaleszenzmitteln (z.B. Beschichtungen und Haftmittel). In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von -80°C bis 50°C aufweisen.

[0052] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist eine Haftmittelzusammensetzung vorgesehen, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält. Die Haftmittelzusammensetzungen können z.B. solche umfassen, die in dem Fachgebiet als druckempfindliche Haftmittel, Laminierhaftmittel, Verpackungshaftmittel, Heißschmelzhaftmittel, reaktive Haftmittel, Beflockungshaftmittel und flexible oder starre Industriehaftmittel bekannt sind. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von -80°C bis 80°C aufweisen. Die Haftmittel werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen optionalen Zusätze hergestellt. Die Haftmittelzusammensetzungen werden typischerweise auf Substrate, einschließlich Kunststoffsubstrate, wie z.B. Filme, Folien und verstärkte Kunststoffverbundmaterialien, Metallfolien, Gewebe, Metalle, Glas, zementartige Substrate und Holz oder Holzverbundmaterialien, aufgebracht. Das Aufbringen auf die Substrate wird typischerweise auf einer Maschine, wie z.B. durch eine Transferwalzenbeschichtungsvorrichtung, oder durch manuelle Aufbringvorrichtungen bewirkt.

[0053] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist eine Abdichtmasse- oder Versiegelungsmittelzusammensetzung, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von -80°C bis 0°C aufweisen. Die Abdichtmasse- oder Versiegelungsmittelzusammensetzungen werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen, geeigneten optionalen Zusätze hergestellt. Die Abdichtmasse- oder Versiegelungsmittelzusammensetzungen werden typischerweise bei einem hohen Feststoffgehaltniveau wie z.B. 70 Gew.-% und höher hergestellt, um die Schrumpfung beim Trocknen zu minimieren, und können folglich eine gelartige oder pastenartige Konsistenz aufweisen. Abdichtmasse- oder Versiegelungsmittelzusammensetzungen werden typischerweise eingesetzt, um Verbindungen von Substraten, einschließlich Metalle, Glas, zementartige Substrate, Holz oder Holzverbundmaterialien und Kombinationen davon zu füllen und/oder zu versiegeln, und sie werden typischerweise unter Umgebungsbedingungen getrocknet.

[0054] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist eine Tintenzusammensetzung, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. Die Tintenzusammensetzungen können beispielsweise diejenigen umfassen, die in dem Fachgebiet als flexographische Tinten, Tiefdrucktinten, Tintenstrahlntinten und Pigmentdruckpasten bekannt sind. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von -50°C bis 50°C aufweisen. Die Tinten werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente, vordispersierter Pigmente oder von Farbstoffen und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen, optionalen Zusätze hergestellt. Die Tintenzusammensetzungen werden typischerweise auf Substrate, einschließlich Kunststoffsubstrate, wie z.B. Filme, Folien und verstärkte Kunststoffverbundmaterialien, Papier oder Pappe, Metallfolien, Gewebe, Metalle, Glas, Stoff und Holz oder Holzverbundmaterialien, aufgebracht. Das Aufbringen auf diese Substrate wird typischerweise auf einer Maschine durch flexographische Drucktücher, Tiefdruckwalzen, Siebdruckmittel bewirkt.

[0055] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung für die digitale Bildgebung, die eine wässrige Polymerlatexdispersion und/oder Polymerlatexteilchen enthält, vorgesehen. Der Ausdruck „digitale Bildgebung“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich allgemein auf Zusammensetzungen, welche die Wiedergabe eines Bilds auf einem Substrat ermöglichen. Geeignete Anwendungen für Zusammensetzungen für die digitale Bildgebung umfassen Toner für die Elektrophotographie, wie z.B. die Xerographie, oder Zusammensetzungen für Tintenstrahl drucker oder entsprechende Anwendungen. Die T_g und die Teilchengröße für Zusammensetzungen für die digitale Bildgebung variieren abhängig von deren Verfahren oder Anwendungssystem. Im Allgemeinen können Zusammensetzungen für die digitale Bildgebung für Tintenstrahlanwendungen verglichen mit der Teilchengröße und T_g für Zusammensetzungen für die digitale Bildgebung für elektrophotographische Anwendungen eine geringere Teilchengröße und T_g aufweisen. Beispielsweise können typische T_g -Werte für Tintenstrahlanwendungen im Bereich von 45°C bis 60°C liegen, wohingegen T_g -Werte für elektrophotographische Anwendungen im Bereich von 55°C bis 85°C liegen können. Ferner können nicht-beschränkende Variablen, wie z.B. die Viskosität, die Oberflächenspannung und der pH-Wert der Zusammensetzung für die digitale Bildgebung auf der Basis der Endanwendung der Zusammensetzung eingestellt werden.

[0056] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist ein Bindemittel für ein Vlies, das eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. Die Bindemittelzusammensetzungen für ein Vlies können beispielsweise diejenigen umfassen, die in dem Fachgebiet als Bindemittel für Vliese für den Endverbraucher und industrielle Vliese, wie z.B. Wischtücher und Einlagen, Bindemittel für isolierende Vliese, wie z.B. Faserfüllstoffe und Glasfasern, und Bindemittel/Verstärkungsmittel für Vliese und Papier, wie z.B. ÖlfILTERpapier, bekannt sind. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangs-

temperaturen im Bereich von -60°C bis 50°C aufweisen. Die Bindemittel für ein Vlies werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen, geeigneten optionalen Zusätze hergestellt. Die Bindemittelzusammensetzungen für ein Vlies werden typischerweise auf Substrate, einschließlich Vliese, die aus Cellulosefasern, wie z.B. Papier und Reyon, synthetischen Fasern, wie z.B. Polyester, Aramid und Nylon, Glasfasern und Gemischen davon ausgebildet sind, aufgebracht. Das Aufbringen auf die Substrate wird typischerweise auf einer Maschine durch ein Sättigungsbad, eine Walzenbeschichtungsvorrichtung, Sprühen oder dergleichen bewirkt.

[0057] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist eine Politur, die eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. Die Politurzusammensetzungen können beispielsweise diejenigen umfassen, die in dem Fachgebiet als Fußbodenpolituren, Möbelpolituren und Kraftfahrzeugpolituren bekannt sind. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von 0°C bis 50°C aufweisen. Die Polituren werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen, geeigneten optionalen Zusätze, insbesondere Wachse, hergestellt. Die Politurzusammensetzungen werden typischerweise auf Substrate, einschließlich Holz, Vinyl- oder Polyurethanbodenbeläge, Keramikfliesen, Metalle mit Anstrich und dergleichen aufgebracht. Das Aufbringen auf die Substrate wird typischerweise durch Sprühen, eine Walze, einen Mop oder dergleichen bewirkt.

[0058] In einer anderen Ausführungsform dieser Erfindung ist ein Kunststoffadditiv, das eine wässrige Polymerlatexdispersion enthält, vorgesehen. Die Kunststoffadditivzusammensetzungen können beispielsweise diejenigen umfassen, die in dem Fachgebiet als Verarbeitungshilfsmittel und schlagzähmachende Mittel bekannt sind. In diesen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Polymere der Polymerlatizes Glasübergangstemperaturen im Bereich von -50°C bis 50°C aufweisen. Die Kunststoffadditive werden typischerweise durch Zumischen optionaler Pigmente und der hier vorstehend als Beschichtungszusätze angegebenen, geeigneten optionalen Zusätze, und typischerweise Trocknen der Zusammensetzung zu einer Pulverform hergestellt. Die Kunststoffadditivzusammensetzungen werden typischerweise mit dem Kunststoff, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat und Polypropylen, durch eine Mischwalzwerkbehandlung oder eine Extrusion gemischt.

[0059] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Emulsionspolymer des Polymerlatex durch ein mehrstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden, bei dem mindestens zwei Stufen, die sich bezüglich der Zusammensetzung unterscheiden, in einer aufeinander folgenden Weise polymerisiert werden. Ein solches Verfahren resultiert üblicherweise in der Bildung von mindestens zwei gegenseitig unverträglichen Polymerzusammensetzungen, was zur Bildung von mindestens zwei Phasen innerhalb der Polymerteilchen führt. Solche Teilchen sind aus zwei oder mehr Phasen mit verschiedenen Geometrien zusammengesetzt, wie z.B. Kern/Hülle- oder Kern/Mantel-Teilchen, Kern/Hülle-Teilchen mit Hülle-Phasen, die den Kern unvollständig einkapseln, Kern/Hülle-Teilchen mit einer Mehrzahl von Kernen und Teilchen mit interpenetrierendem Netzwerk. In allen diesen Fällen wird der größte Teil der Oberfläche des Teilchens von mindestens einer äußeren Phase eingenommen und der größte Teil des Inneren des Teilchens wird von mindestens einer inneren Phase eingenommen. Jede der Stufen des mehrstufigen Emulsionspolymers kann die gleichen Monomere, grenzflächenaktiven Mittel, Kettenübertragungsmittel, usw., enthalten, wie es vorstehend für das Emulsionspolymer beschrieben ist. In dem Fall eines mehrstufigen Polymerteilchens wird die T_g für die Zwecke dieser Erfindung durch die Fox-Gleichung unter Verwendung der Gesamtzusammensetzung des Emulsionspolymers ohne Berücksichtigung der Anzahl von Stufen oder Phasen darin berechnet. Die Polymerisationstechniken, die zur Herstellung solcher mehrstufigen Emulsionspolymere verwendet werden, sind in dem Fachgebiet bekannt, wie z.B. gemäß den US-Patenten 4,325,856, 4,654,397 und 4,814,373.

[0060] In anderen Aspekten der vorliegenden Erfindung kann das Emulsionspolymer des Polymerlatex durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden, das derart ausgeführt wird, dass eine bimodale oder multimodale Teilchengrößenverteilung erzeugt wird, wie es in den US-Patenten 4,247,438, 4,657,966 und 5,498,655 gelehrt wird, dass eine bimodale oder multimodale Molekulargewichtsverteilung erzeugt wird, wie es in den US-Patenten 4,501,845 und 5,990,228 gelehrt wird, oder dass nicht-sphärische Teilchen, wie z.B. Stäbchen, wie es in dem US-Patent 5,369,163 gelehrt wird, und mehrlappige Teilchen erzeugt werden, wie es in dem US-Patent 4,791,151 gelehrt wird.

[0061] In anderen Aspekten der vorliegenden Erfindung kann das Emulsionspolymer des Polymerlatex durch ein Verfahren hergestellt werden, das Teilchen erzeugt, die in einer Weise anstelle der Bereitstellung einer Bindemittelfunktionalität oder zusätzlich dazu wirken können. Es sind Emulsionspolymere vorgesehen, die als Pigmentdispersionierungsmittel oder Verdickungsmittel/Rheo-logiemodifizierungsmittel wirken, wie z.B. alkalilösliche, säu-

relösliche und hydrophobmodifizierte Emulsionspolymere.

[0062] In bestimmten Aspekten der vorliegenden Erfindung können die wässrigen Polymerlatexdispersionen in Polymerzusammensetzungen verwendet werden, die hohe Konzentrationen einer Säurefunktionalität aufweisen. Diese Polymerzusammensetzungen sind als Additive in Systemen auf Wasserbasis als Verdickungsmittel (vgl. z.B. das US-Patent 4,421,902 und darin zitierte Literatur), Dispergiermittel (vgl. z.B. die US-Patente 5,326,843 und 3,037,952 und darin zitierte Literatur) und Bindemittel (vgl. z.B. die US-Patente 5,326,843 und 4,876,313 und darin zitierte Literatur) sowie als Beschichtungsmittel, Tinten, Haftmittel und dergleichen geeignet. Wenn die Polymerlatexzusammensetzungen, die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind, in Polymerzusammensetzungen mit hohem Säuregehalt einbezogen werden, kann die Härte des resultierenden Polymers zunehmen. Dies verleiht Eigenschaften wie z.B. eine erhöhte Blockierbeständigkeit (d.h. die Beschichtung wird nicht an sich selbst oder an anderen Gegenständen kleben), wenn sie in einer Anstrichmittelzusammensetzung verwendet wird. Tintenbindemittel, die vollständig oder teilweise aus Polymeren mit hohem Säuregehalt bestehen, werden eine verbesserte Heißsiegelbeständigkeit (Blockierungsbeständigkeit bei einer erhöhten Temperatur) und Zähigkeit aufweisen, wenn die Polymerlatexzusammensetzungen der Bindemittelzusammensetzung zugesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform, bei der Polymere mit hohem Säuregehalt verwendet werden, können die Polymerlatexzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als Polymerzementmodifizierungsmittel in Form eines trockenen Pulvers eingesetzt werden (wie es z.B. in EP 0 654 454 und darin zitierter Literatur beschrieben ist).

Beispiele

Beispiel 1 (Zugabereihenfolge 0,18% $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0063] Ein Latex wurde mit dem folgenden Verfahren hergestellt: Ein leerer Reaktorbehälter wurde mit 612,00 g entionisiertem Wasser und 5,08 g anionischem grenzflächenaktiven Mittel (30%ige wässrige Lösung) beschickt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 85°C erhitzt und dann wurde eine Aufschlammung mehrwertiger Ionen, die 1,84 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 5,00 g entionisiertem Wasser enthielt, dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Als nächstes wurde dem Behälter eine Menge von 7,55 g Methacrylsäure („MAA“) zugesetzt, worauf 3,10 g Natriumcarbonat zugesetzt wurden (es wurde ein Schäumen festgestellt). In einem separaten Behälter wurde eine Monomeremulsion hergestellt, die 426,60 g Wasser, 36,90 g anionisches grenzflächenaktives Mittel (30%ige wässrige Lösung), 662,00 g Butylacrylat („BA“), 342,70 g Methylmethacrylat („MMA“) und 7,55 g Methacrylsäure („MAA“) enthielt. Eine Menge von 55,80 g der Monomeremulsion wurde dem Reaktionsgemisch zur Bildung eines Polymerkeims zugesetzt. Dann wurde dem Reaktionsgemisch eine Menge von 4,03 g Ammoniumpersulfat, die in 28 g Wasser gelöst waren, zugesetzt, um eine Polymerisation zu initiieren. Die Monomeremulsion wurde derart in den Behälter eingespeist, dass eine Reaktortemperatur von 85°C aufrechterhalten wurde. Nachdem die Monomereinspeisungen abgeschlossen waren, wurde die Charge auf 65°C gekühlt und nach dem Erreichen von 65°C wurden dem Reaktor 5,58 g Eisen(II)sulfat (0,15%, wässrig) zugesetzt. Dann wurde eine Menge von 1,12 g 70%iges tert-Butylhydroperoxid in 20,00 g Wasser zusammen mit einer Menge von 0,56 g Isoascorbinsäure in 20,00 g Wasser zugesetzt. Die Temperatur wurde auf unter 45°C gesenkt. Der pH-Wert der Charge wurde unter Verwendung von Ammoniumhydroxid (28%, wässrig) auf 7,5 erhöht und ein Bakterizid (4,77 g Kathon LX (1,4%, wässrig) mit 6,20 g Wasser) wurde zugesetzt. Die Probe wurde durch ein 100 mesh-Sieb filtriert, um jedwede große Stücke an koagulierte Material zu entfernen.

Beispiel 2 (Zugabereihenfolge 0,09% $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0064] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde ein Gewichtsprozentsatz von 0,09% Calciumhydroxid, bezogen auf das Gewicht des Monomergehalts, verwendet.

Beispiel 3 (Zugabereihenfolge 0,05% $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0065] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde ein Gewichtsprozentsatz von 0,05% Calciumhydroxid, bezogen auf das Gewicht des Monomergehalts, verwendet.

Beispiel 4 (Zugabereihenfolge 0,07% $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0066] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde ein Gewichtsprozentsatz von 0,07% Magnesiumhydroxid (bezüglich des Gehalts an zweiwertigen Ionen äquimolar zu dem Beispiel 2), bezogen auf das Gewicht des Monomergehalts, verwendet.

Beispiel 5 (Zugabereihenfolge 0,04% $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0067] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde ein Gewichtsprozentsatz von 0,04% Magnesiumhydroxid (bezüglich des Gehalts an zweiwertigen Ionen äquimolar zu dem Beispiel 3), bezogen auf das Gewicht des Monomergehalts, verwendet.

Beispiel 6 (Zugabereihenfolge 0,17% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0068] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 5 hergestellt, jedoch wurde ein Gewichtsprozentsatz von 0,04% Magnesiumsulfatheptahydrat (bezüglich des Gehalts an zweiwertigen Ionen äquimolar zu den Beispielen 3 und 5), bezogen auf das Gewicht des Monomergehalts, verwendet.

Vergleichsbeispiel 7 (Zugabereihenfolge 0,18% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /verminderte MAA-Stufe/ Na_2CO_3)

[0069] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde der Prozentsatz des säurehaltigen Monomers oder MAA, das dem Reaktionsbehälter zu Beginn der Reaktion zugesetzt wurde, von 50% auf 14% vermindert.

Vergleichsbeispiel 8 (Zugabereihenfolge 0% $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0070] Ein Latex wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde kein zweiwertiges Ion zugesetzt und der Prozentsatz des säurehaltigen Monomers, das dem Behälter zu Beginn der Reaktion zugesetzt wurde, von 50% auf 0% vermindert.

Vergleichsbeispiel 9 (Zugabereihenfolge 0,18% $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MAA}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

[0071] Eine Menge von 0,18 Gew.-% Calciumhydroxid, bezogen auf die Menge des einspeisten Monomers, wurde dem im Vergleichsbeispiel 8 hergestellten Latex zugesetzt. Dieses Beispiel stellt den bekannten Ansatz der Bildung ionischer Vernetzungen durch Vereinigen eines bereits gebildeten Polymers, das Säuregruppe-Seitenketten enthält, mit einem zweiwertigen Metallsalz dar.

Zugfestigkeitstest

[0072] Die Polymere der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 7 bis 9 wurden zu Probenfilmen von nicht-formulierten Beschichtungen ausgebildet und bezüglich der Zugeigenschaften der maximalen Zugfestigkeit getestet. Die Testdaten für jeden Film wurden auf einer Tinius Olsen Universal-Tischtestmaschine (von Tinius Olsen Testing Machine Company, Willow Grove, Pennsylvania, hergestellt) aufgenommen. Die Probenfilme wurden mit einer Geschwindigkeit von 5,08 cm/min gezogen. Die Testmaschine wurde bezüglich der Filmdicke, -breite und dem Gewicht jedes Probenfilms kalibriert. Der anfängliche Abstand zwischen den Klammern, welche die zu testende Probe halten, beträgt 2,54 cm. Die Tests wurden in einem Raum mit kontrollierten Umgebungsbedingungen mit einer Temperatur von 22°C und einem Feuchtigkeitsniveau von 50% durchgeführt. Die Zugmessungen für jeden Film sind in der nachstehenden Tabelle I angegeben.

[0073] Wie es die Ergebnisse in der Tabelle I veranschaulichen, verbesserte die Zugabe einer Aufschlammung mehrwertiger Ionen, die Ca oder Mg enthielt, die Gesamtzugeigenschaften des Polymers im Vergleich zu Polymeren ohne die Zugabe der Aufschlammung mehrwertiger Ionen von Beispiel 8C. Höhere Zugfestigkeitsmesswerte ergeben sich auch durch ein schrittweises Zugeben des säurehaltigen Monomers. In einigen Fällen, wie z.B. im Beispiel 1, beträgt die Zugfestigkeit des resultierenden Polymers nahezu das 4-fache der Zugfestigkeit des Polymers ohne die Zugabe der Aufschlammung mehrwertiger Ionen oder des schrittweise zugegebenen säurehaltigen Monomers. Ferner führt die Bereitstellung eines höheren Prozentsatzes des säurehaltigen Monomers in dem Reaktionsbehälter, oder 50% MAA im Beispiel 1 gegenüber 14% im Beispiel 7C, vor der Zugabe des Monomerkeims zu dem Reaktionsbehälter ebenfalls zu einer erhöhten Zugfestigkeit. Schließlich führt das Zugeben der Aufschlammung mehrwertiger Ionen vor der Polymerisation des Monomers innerhalb des Reaktionsbehälters, wie z.B. im Beispiel 1, zu einem Polymer mit höherer Zugfestigkeit als bei der Zugabe der Aufschlammung mehrwertiger Ionen nach der Polymerisation, wie z.B. im Beispiel 9C.

Tabelle I: Zugeigenschaften im Hinblick auf das Verfahren der Kation- und Säurezugabe

Bsp. #	Beschreibung	Zweiwertiges Ion und Konzentration	Schrittweise zugegebene Säure ¹	Zugfestigkeit _{max} ²
1	Vorzusammensetzung	0,18 % Ca(OH) ₂	50 % MAA	351 psi
2	Vorzusammensetzung	0,09 % Ca(OH) ₂	50 % MAA	206 psi
3	Vorzusammensetzung	0,05 % Ca(OH) ₂	50 % MAA	138 psi
4	Vorzusammensetzung	0,09 % Mg(OH) ₂	50 % MAA	199 psi
5	Vorzusammensetzung	0,05 % Mg(OH) ₂	50 % MAA	136 psi
6	Vorzusammensetzung	0,05 % MgSO ₄	50 % MAA	182 psi
7C	Verminderte MAA-Stufe	0,18 % Ca(OH) ₂	14 % MAA	110 psi
8C	Kontrolle	keines	keine	88 psi
9C	Nachher zugesetzt	0,18 % Ca(OH) ₂	keine	98 psi

¹ – Prozentsatz der gesamten Säurebeschickung, der unmittelbar nach der Zugabe des zweiwertigen Ions zugesetzt wird. Die Gesamtzusammensetzung der Proben ist: 65,0 BA/33,5 MMA/1,5 MAA

² – Zugfestigkeit_{max}-Werte sind ± 5 psi

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Polymers, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:
das Bereitstellen eines Reaktionsgemisches, welches einen Teil mindestens eines polaren Monomers und mindestens ein mehrwertiges Kation umfaßt, das Zugabe eines Gemisches, welches den verbleibenden Teil des polaren Monomers umfaßt, zu dem Reaktionsgemisch und
das Emulsionspolymerisieren des Monomers, um das Polymer zu bilden.

2. Verfahren zum Herstellen eines Polymers, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:
das Bereitstellen eines Reaktionsgemisches, welches mindestens ein polares Monomer, mindestens ein mehrwertiges Kation und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfaßt,
das Bereitstellen eines Monomergemisches, welches mindestens ein polares Monomer und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfaßt,
das Zugabe des Monomergemisches zu dem Reaktionsgemisch und das Emulsionspolymerisieren des Monomergemisches, um das Polymer zu bilden.

3. Verfahren zum Herstellen eines Polymers, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:
das Bereitstellen eines Reaktionsgemisches, welches mindestens ein polares Monomer, mindestens ein mehrwertiges Kation und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfaßt, wobei das mindestens eine mehrwertige Kation in einem Lösungsmittel löslich ist,
das Bereitstellen eines Monomergemisches, welches mindestens ein polares Monomer und gegebenenfalls mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfaßt,
das Zugabe eines Teils des Monomergemisches zu dem Reaktionsgemisch, um einen Polymerkeim zu bilden,
das schrittweise Zugabe des Restes des Monomergemisches zu dem Reaktionsgemisch und
das Emulsionspolymerisieren des Monomergemisches, um das Polymer zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Reaktionsgemisch in dem Bereitstellungsschritt mindestens 25 Gew.-% oder größer, vorzugsweise mindestens 50% oder größer, der Gesamtmenge des polaren Monomers umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Menge des polaren Monomers, bezogen auf die Menge des mehrwertigen Kations, mindestens zwei Moläquivalente des polaren Monomers beträgt, wobei die Menge des polaren Monomers, bezogen auf die Menge des mehrwertigen Kations, vorzugsweise ausreichend ist, um die Ladung des mehrwertigen Kations zu neutralisieren.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das polare Monomer ein säurehaltiges Monomer umfaßt, wobei das säurehaltige Monomer vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Methacrylsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Acryloxypropionsäure, (Meth)acryloxypropionsäure, Styrolsulfonsäure, Ethylmethacrylat-2-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Phosphoethylmethacrylat, den korrespondierenden Salzen des säurehaltigen Monomers und Kombinationen davon, ausgewählt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das polare Monomer ein polares Oligomer oder ein polymeres Stabilisationsmittel mit niedrigem Molekulargewicht umfaßt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das mehrwertige Kation mindestens ein zweiwertiges oder dreiwertiges Kation umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Reaktionsgemisch weiter mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfaßt, wobei das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₁₈-Alkyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Acrylsäure, Itaconsäure, Methacrylsäure, Butadien, Vinylacetat, Vinylversat, Styrol, vinylaromatischen Monomeren, Divinylbenzol, Divinylpyridin, Divinylnol, Diallylphthalat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylxylol, Divinylethylbenzol, Divinylsulfon, Divinylketon, Divinylsulfid, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylsuccinat, Diallylcarbonat, Diallylmalonat, Diallyloxalat, Diallyladipat, Diallylsebacat, Divinylsebacat, Diallyltartrat, Diallylsilicat, Triallyltricarbalylat, Triallylitaconitat, Triallylcitrat, Triallylphosphat, N,N-Methyldimethacrylamid, N,N-Methyldimethacrylamid, N,N-Ethylendiacylamid, Trivinylbenzol, und den Polyvinylethern von Glykol, Glycerol, Pentaerythritol, Resorcinol, Monothio- und Dithioderivaten von Glykolen und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei der Polymerisationsschritt Miniemulsionspolymerisation umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Glasübergangstemperatur des Polymers in dem Bereich von -80°C bis 140°C, vorzugsweise von -80°C bis 50°C, liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mehrwertige Kation wasserlöslich ist.
13. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Lösungsmittel Wasser umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen