CH 617 949 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 L 31/02
C 09 D 3/74
C 09 J 3/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **617 949**

(21) Gesuchsnummer: 16936/74

(22) Anmeldungsdatum: 19.12.1974

(30) Priorität(en): 22.12.1973 DE 2364364

(24) Patent erteilt: 30.06.1980

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.06.1980

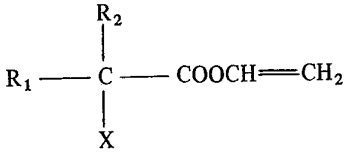
(73) Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Knut Henning Becker, Darmstadt (DE)
Dr. Karl-Josef Rauterkus, Kelkheim/Taunus (DE)
Dr. Detlev Seip, Kelkheim/Taunus (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Vernetzbare wässrige Vinylestercopolymerisatdispersionen.

(57) Wässrige Copolymerisatdispersionen auf der Basis von 70 bis 30 Gew.-% Wasser und 30 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisats aus 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylesters einer gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit 1 bis 18 C-Atomen, 0,1 bis 15 Gew.-% eines α-Halogenalkancarbonsäurevinylesters und 0 bis 49,9 Gew.-% mindestens eines weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren sind vernetzbar. Der α-Halogenalkancarbonsäurevinylester hat die Formel

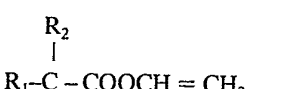


(I),

worin R_1 Wasserstoff, ein Halogenatom einer einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen, R_2 Wasserstoff, ein Halogenatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Halogenatom bedeuten. Diese wässrigen Copolymerisatdispersionen können zur Herstellung von Ueberzugsmitteln, Klebstoffen oder als Bindemittel für Fasermaterialien verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion auf der Basis von 70 bis 30 Gew.-% Wasser und 30 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisats aus 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylesters einer gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit 1 bis 18 C-Atomen, 0,1 bis 15 Gew.-% eines α-Halogenalkancarbonsäurevinylesters der Formel I



(I),

worin R_1 Wasserstoff, ein Halogenatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen, R_2 Wasserstoff, ein Halogenatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Halogenatom bedeuten, und 0 bis 49,9 Gew.-% mindestens eines weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren.

2. Vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Bestandteile 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, mindestens eines Emulgators und/oder Schutzkolloids enthält.

3. Vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion nach Patentanspruch 1 oder 2, daduch gekennzeichnet, dass sie als weiteren Bestandteil bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, mindestens eines Weichmachers enthält.

4. Vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die vorliegende Gesamtmischung, eines Aminoplastharzes, eines Polyamins, eines Polyamidoamins oder eines Gemisches aus Formaldehyd und Ammoniak und /oder Aminen enthält.

5. Vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% Hexamethylentetramin, bezogen auf die vorliegende Gesamtmischung, enthält.

6. Verwendung von vernetzbaren wässrigen Copolymerisatdispersionen nach Patentanspruch 1 als Bindemittel in Überzugsmitteln.

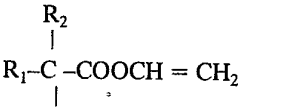
7. Verwendung von vernetzbaren wässrigen Copolymerisatdispersionen nach Patentanspruch 1 als Bindemittel für Klebezwecke.

8. Verwendung von vernetzbaren wässrigen Copolymerisatdispersionen nach Patentanspruch 1 als Bindemittel für Fasermaterialien.

Die Erfindung betrifft vernetzbare wässrige Copolymerisatdispersion wobei die Copolymerisate aus Einheiten aufgebaut sind, die von Vinylestern, einem α-Halogenalkancarbonsäurevinylester und gegebenenfalls weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren stammen.

Wässrige Dispersionen aus vernetzbaren Copolymerisaten sind bekannt. Man unterscheidet dabei zwei Methoden der Vernetzung: Vernetzung während der Herstellung durch Einpolymerisieren von polyfunktionellen Monomeren wie Diallylverbindungen, Diacrylaten oder Dimethacrylaten oder nachträgliche Vernetzung durch Einpolymerisieren von reaktiven Monomeren wie Hydroxy-, Epoxy-, Halogenhydrin- oder aktivierten Halogenverbindungen. Bei der ersteren Art der Vernetzung erhält man Copolymerisate mit bestimmtem nachträglich nicht mehr beeinflussbarem Vernetzungsgrad. Ausserdem sind bei einer stärkeren Vorvernetzung die Latexpartikel weniger fliessfähig, so dass eine genügende Filmbildung nicht gewährleistet ist. Die nachträgliche Vernetzung von Copolymerisaten mit eingebauten reaktiven Monomeren bietet den Vorteil, dass man den Vernetzungsgrad in kontrollierter Weise einstellen kann. Als Beispiele seien die Vernetzung von N-Methylolgruppenhaltigen Polymerisaten durch Säuren oder Wärme und die von Epoxidgruppen enthaltenden Copolymerisaten mit Diaminen erwähnt. Auch der Einbau von aktivierten chlorhaltigen Monomeren in Copolymerisate zwecks nachträglicher Vernetzung ist bereits mehrfach beschrieben worden, so z.B. in der deutschen Patentschrift 1 204 407, der französischen Patentschrift 2 007 881 und der deutschen Offenlegungsschrift 2 110 190. In allen diesen Fällen wurde jedoch das Copolymerisat zunächst isoliert und nach Zusatz von Vernetzungsmitteln, Katalysatoren oder Beschleunigern, Füllstoffen und weiteren Zusätzen bei höherer Temperatur vernetzt, wobei elastomere Formmassen erhalten wurden. Alkalisch vernetzbare Acrylester-Copolymerisatdispersionen mit eingebauten Halogenalkancarbonsäurevinylestergruppen sind in der deutschen Offenlegungsschrift 2 223 630 beschrieben. Diese Art der Vernetzung ist jedoch z.B. bei vinylacetatreichen Polymeren ungünstig, da bei Einwirkung von Alkali sehr leicht eine Verseifung der Estergruppen eintritt. Über 50 Mol.% enthaltende Copolymerisate von Halogenalkancarbonsäurevinylestern sind in den deutschen Offenlegungsschriften 1 472 797, 1 597 513, 1 914 057 und 1 914 558 beschrieben worden. Diese Polymeren wurden z.T. durch nachträgliche Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren mit Halogencarbonsäuren, zum Teil durch Copolymerisation mit Halogenalkancarbonsäurevinylestern hergestellt. Nachteilig bei der Copolymerisation von Halogenalkancarbonsäurevinylestern in grösserer Menge ist die Molekulargewichtsreduzierende Wirkung der Halogenkomponente.

Es wurde nun gefunden, dass wässrige Copolymerisatdispersionen auf der Basis von 70–30 Gew.-% Wasser und 30–70 Gew.-% eines Copolymerisats aus 50–99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylesters einer gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit 1–18 C-Atomen, 0,1–15 Gew.-% eines α-Halogenalkancarbonsäurevinylesters der Formel I



(I),

worin R_1 Wasserstoff, ein Halogenatom oder einen Alkylrest mit 1–16 C-Atomen, R_2 Wasserstoff, ein Halogenatom oder einen Alkylrest mit 1–13 C-Atomen und X ein Halogenatom bedeuten, und 0 bis 49,9 Gew.-% mindestens eines weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren sich in Form ihrer getrockneten Polymerisatfilme vorteilhaft vernetzen lassen, wenn sie vorzugsweise 0,05–10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, beispielsweise eines Aminoplastharzes, eines Polyamins, eines Polyamidoamins oder Gemisches aus Formaldehyd und Ammoniak und/oder Aminen enthalten.

Die in den Copolymerisatdispersionen enthaltenen Copolymere sind solche im allgemeinen überraschend hohem Molekulargewicht. Sie sind mit und ohne Zusatz von Weichmachern oder Filmkonsolidierungsmitteln filmbildend. In der Dispersion liegen die Copolymerisate in unvernetzter Form vor. Die Vernetzung erfolgt erst bei der Filmbildung, teilweise bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Vernetzte Copolymerisatfilme aus der getrockneten Dispersion besitzen eine hohe Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit und einen sehr geringen Schmelzindex im Vergleich zu Filmen aus der getrockneten Dispersion ohne Vernetzungsmittel.

Die wässrigen Copolymerisatdispersionen enthalten Copolymerisate aus 50–99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylesters einer gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit 1–18 C-Atomen, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylester einer verzweigten gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit 9–11 C-Atomen, Vinyllaurat oder Vinylstearat, vorzugsweise Vinylacetat. Als reaktives Monomeres enthalten die Copolymerisate 0,1–15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–10 Gew.-%, eines einpolymerisierten α-Halogenalkancarbonsäurevinylesters der Formel (I), beispielsweise Mono-, Di- oder Trihalogenessigsäurevinylester oder α-Halogenpropionsäurevinylester, vorzugsweise Monochloressigsäurevinylester. Die Copolymerisate können weiterhin 0–49,9 Gew.-% mindestens eines weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, beispielsweise Olefine wie Äthylen oder α-Monoolefine mit 3–18 C-Atomen wie Isobutylen, Hexen- (1) oder Octen- (1), vorzugsweise Äthylen; Acryl-, Methacryl-, Malein- oder Fumarsäureester von gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1–8 C-Atomen wie n-Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat oder Di-n-butylmaleinat; äthylenisch ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid; oder stickstoffhaltige Monomere wie Acrylamid oder Acrylnitril. Geringe Mengen stabilisierend wirkende äthylenisch ungesättigte Monomere wie Äthensulfonate, Acryl- oder Methacrylsäure können ebenfalls einpolymerisiert sein.

Die erfindungsgemässen wässrigen Copolymerisatdispersionen können weiterhin 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, mindestens eines Emulgators und/oder Schutzkolloids enthalten. Geeignete bekannte Emulgatoren sind nichtionogene Emulgatoren, z.B. Oxäthylierungsprodukte von Alkylphenolen, aliphatischen Alkoholen oder aliphatischen Carbonsäuren oder Blockcopolymerisate von Äthylenoxid und Propylenoxid, ferner iogene Emulgatoren wie Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate oder -sulfonate oder Sulfobernsteinsäureester. Als Schutzkolloide können bekannte wasserlösliche Polymere wie Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Copolymerisate des N-Vinylmethylacetamids, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylalkohol enthalten sein.

Die Copolymerisatdispersionen können auch in emulgator- und schutzkolloidfreier Form vorliegen. Diese können durch Einsatz höherer Mengen an hydrophilen Monomeren, wie beispielsweise Acrylamid oder Acrylsäure oder durch Verwendung höherer Mengen an Alkalipersulfaten als Initiatoren hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Dispersionen können weiterhin Weichmacher wie Dibutylphthalat oder Benzylbutylphthalat in Mengen von 0–20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, enthalten. Ferner können Lösungsmittel, Filmbildehilfsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel und andere Hilfsstoffe in geringen Mengen anwesend sein.

Als Vernetzungsmittel können die erfindungsgemässen wässrigen Copolymerisatdispersionen beispielsweise Aminoplastharze wie plastifizierte oder nichtplastifizierte Harnstoff-Formaldehydharze oder Melamin-Formaldehydharze, die gegebenenfalls teilweise oder voll veräthert sein können, ferner acyclische Polaymine wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetramethylendiamin oder Hexamethylendiamin, cyclische Polyamine wie Tricrotonylidentetramin oder Hexamethylentetramin, Polyamidoamine oder Gemische aus Formaldehyd und Ammoniak und/oder Aminen in Mengen von 0,05–10 Gew.-%,vorzugsweise 0,5–5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, enthalten. Der Vorzug wird Hexamethylentetramin gegeben. Der Zusatz des Vernetzungsmittels kann unmittelbar nach der Herstellung der wässrigen Copolymerisatdispersion oder kurz vor der Verarbeitung der Dispersion erfolgen.

Das Vernetzungsmittel wird dabei im allgemeinen der wässrigen Copolymerisatdispersion als solches oder in Form einer ca. 1–10%igen wässrigen Lösung zugesetzt. Das Vermischen der wässrigen Dispersion mit dem Vernetzungsmittel bewirkt noch keine Vernetzung, die Mischungen sind längere Zeit stabil. Die Vernetzung erfolgt erst während der Filmbildung und kann durch Trocknung der Copolymerisatfilme bei höheren Temperaturen beschleunigt werden. Die vernetzten Filme sind je nach dem verwendeten Vernetzungsmittel und der Vernetzungstemperatur farblos bis schwach gefärbt. Insbesondere in Gegenwart von Hexamethylentetramin werden farblose vernetzte Polymerisatfilme erhalten. Die Vernetzung der Filme lässt sich leicht durch Schmelzindex-Messungen sowie durch die Unlöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln feststellen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen wässrigen vernetzbaren Copolymerisatdispersionen kann in bekannter Weise durch Polymersation der Monomeren in wässriger Emulsion in Gegenwart von radikalischen Initiatoren erfolgen. Dabei kann nach einem «batch»-, einem «Monomerenzulauf»- und einem «Emulsionszulauf-Verfahren » vorgegangen werden. Beim «batch-Verfahren» werden alle Ingredientien im Reaktionsgefäss vorgelegt und die Polymerisation durch Wärme oder Zugabe eines Katalysators gestartet, beim «Monomerenzulauf-Verfahren» wird die Hauptmenge des Monomeren über eine bestimmte Zeit der Polymerisationsflotte zugesetzt, beim «Emulsionszulauf-Verfahren» erfolgt die Zudosierung des Monomeren in wässriger Emulsion. Bei Herstellung der Vinylester/Äthylen-Copolymerdispersionen kann ebenfalls nach den erwähnten Verfahren gearbeitet werden, die Polymerisation kann bei konstantem, steigendem oder fallendem Äthylendruck im Bereich von etwa 5 bis 150 Atmosphären erfolgen. Die wässrigen Coolymerisatdispersionen haben einen Copolymerisatgehalt von 30–70 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Sie eignen sich besonders zur Herstellung von Überzügen auf Metallen, Papier, Holz, Kunststoffen und Mauerwerk, als Pigmentbindemittel in Anstrichstoffen und im Bauwesen, als Bindemittel für gewebte oder nichtgewebte Fasermaterialien sowie für Spezialklebstoffe, z.B. Möbelfolienklebstoffe oder Beflokkungskleber.

Die Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einen 30 l-Druckautoklav aus rostfreiem Stahl mit Ankerrührer wurde eine Polymerisationsflotte aus folgenden Bestandteilen eingegeben:

144	g	oxäthyliertes Nonylphenol mit 30 Mol Äthylenoxyd pro Nonylphenol
21,6	g	Natriumäthensulfonatlösung (25%ig)
15	g	Natriumacetat
54	g	Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol% und einer Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20° C von 18 cP und
2500	g	Wasser

Nachdem die Lösung auf 70° C erwärmt worden war, wurden 10% einer Monomerenmischung aus 2,7 kg Vinylacetat und 0,3 kg Monochloressigsäurevinylester schnell zugegeben und ein Äthylendruck von 20 at eingestellt. Dann pumpte man die Restmenge des Monomerengemisches und eine Katalysatorlösung von 18 g Ammoniumpersulfat in 0,8 kg Wasser gleichmässig zu und liess bei 80° C zwei Stunden nachreagieren, während man den Druck auf 20 at hielt. Als Reaktionsprodukt wurde eine homogene stabile wässrige, 50 Gew.-%ige Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester-/Äthylen-Copolymerisat-Dispersion mit einem Äthylengehalt des Polymerisats von ca. 10 Gew.-% erhalten. Die Dispersion wurde in einer Schichtdicke von ca. 0,5 mm Nassfilmdicke auf Glasplatten aufgegossen und bei Raumtemperatur 1–2 Tage getrocknet. Ein getrockneter

Polymerisatfilm aus der Dispersion war nach Lagerung bei Raumtemperatur und nach Temperung bei 100° C in organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid, Trichloräthylen und Aceton löslich. Der Schmelzindex des Filmes $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag bei 100 g/10 Min. Wurde der Originaldispersion mit einem pH-Wert von etwa 5 oder der mit Ammoniak oder Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellten Dispersion Hexamethylentetramin in einer Menge von 10 g einer 10 proz. wässrigen Lösung zu 100 g Dispersion zugesetzt, so wurden nach Trocknung bei Raumtemperatur vernetzte, farblose Filme erhalten. Die Filme waren unlöslich in den erwähnten organischen Lösungsmitteln, der $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag unterhalb 0,1 Min.

Beispiel 2

100 Gewichtsteile einer wie in Beispiel 1 hergestellten Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion wurde nach Einstellen mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 mit 10 Gewichtsteilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Hexamethylendiamin versetzt. Der Film aus der Dispersion war nach Trocknung und Temperung bei 80° C während 4 Std. vernetzt und unlöslich in organischen Lösungsmitteln, z.B. Aceton und Dimethylsulfoxid, der $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag unterhalb 0.1 g/10 Min.

Beispiel 3

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 2.55 kg Vinylacetat, 0.3 kg Vinylchlorid und 0.15 kg Monochloressigsäurevinylester bei 20 Atm. Äthylendruck eine wässrige Vinylacetat/Vinylchlorid/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Dispersion hergestellt. Die Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-%, der Äthylengehalt des Polymerisats betrug ca. 9%. Der Film aus der Dispersion war unvernetzt. Durch Zusatz von 10 Gewichtsteilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Hexamethylentetramin zu 100 Gewichtsteilen Dispersion und Aufgiessen der Mischung auf eine Glasplatte in 0,5 mm Schichtdecke wurde nach dem Trocknen ein vernetzter Polymerisatfilm mit einem Schmelzindex $J\frac{120°\,C}{21.6}$ von unter 0.1 g/10 Min. erhalten.

Beispiel 4

100 Gewichtsteile einer nach Beispiel 1 hergestellten Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion wurden mit 10 Gewichtsteilen einer 40 proz. wässrigen Formaldehydlösung und anschliessend mit der äquivalenten Menge wässriger, 25%iger Ammoniaklösung versetzt. Der getrocknete farblose Polymerisatfilm aus dieser Mischung war nicht mehr in Aceton löslich, der Schmelzindex $J\frac{120°\,C}{21.6}$ lag unterhalb 0.1 g/10 Min.

Beispiel 5

Es wurde eine 50 gewichtsprozentige wässrige Copolymerisatdispersion aus Vinylacetat und Monochloressigsäurevinylester mit einem Monomeren-Gewichtsverhältnis von 97:3 hergestellt. Der getrocknete Polymeristfilm aus der Dispersion war nicht löslich in Aceton, der Schmelzindex $J\frac{120°\,C}{21.6}$ lag bei 50 g/10 Min. Nach Zugabe von 20 g einer 10%igen wässrigen Hexamethylentetraminlösung zu 100 g der auf pH 7 eingestellten Dispersion war der dann erhaltene Film vernetzt, eine Löslichkeit in Aceton war nicht mehr gegeben, der $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag unterhalb 0,1 g/10 Min.

Beispiel 6

Eine 50 gewichtsprozentige wässrige Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Di-n-butylmaleinat-Copolymerisatdispersion mit einem Monomeren-Gewichtsverhältnis von 59:2:39, deren Film in Aceton löslich war, wurde durch Zusatz von 10 g einer 10%igen wässrigen Hexamethylentetraminlösung zu 100 g der Dispersion vernetzt. Der farblose Film aus der Dispersion liess sich nicht mehr in Aceton lösen, der $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag unterhalb 0.1 g/10 Min.

Beispiel 7

100 g einer 50 gewichtsprozentigen wässrigen Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Acrylsäure-n-butylester-Copolymerisatdispersion mit einem Monomeren-Gewichtsverhältnis von 65:5:30 wurden durch Zusatz von 5 g einer 10%igen wässrigen Hexamethylentetraminlösung vernetzt. Der vorher in Aceton lösliche Film aus der Dispersion war nach der Amin-Zugabe in Aceton nicht mehr löslich, der $J\frac{120°\,C}{21.6}$-Wert lag unterhalb 0.1 g/10 Min.

Beispiel 8

Es wurde eine 50 gewichtsprozentige wässrige Dispersion aus Vinylacetat, Monochloressigsäurevinylester und dem Vinylester einer verzweigten gesättigten Monocarbonsäure mit ca. 10 C-Atomen mit einem Monomeren-Gewichtsverhältnis von 62:5:34 verwendet. Ein getrockneter Polymerisatfilm aus dieser Dispersion war löslich in Aceton, der Schmelzindex $J\frac{120°\,C}{21.6}$ des farblosen Filmes lag bei 50 g/10 Min. Nach Zusatz von 20 g einer 10%igen wässrigen Hexamethylentetraaminlösung zu 100 g Dispersion war eine Löslichkeit des dann erhaltenen Filmes nicht mehr gegeben, der Schmelzindex $J\frac{120°\,C}{21.6}$ des farblosen Filmes lag unterhalb 0.1 g/10 Min.

Beispiel 9

a) Herstellung einer Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit einem höheren Äthylenanteil

In ein 30 l-Druckreaktionsgefäss mit Temperaturregeleinrichtung und Rührwerk wurde eine auf pH 5 eingestellte Polymerisationsflotte, bestehend aus 5700 g Wasser, 44 g des Oxäthylierungsproduktes aus 1 Mol Stearylalkohol und 20 Mol Äthylenoxid, 115 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung von 18 cP und einem Verseifungsgrad von 88 Mol%, 15 g wasserfreiem Natriumacetat und 12.5 g Natriumdisulfit eingebracht. Der Reaktor wurde mit Stickstoff und Äthylen gespült, um weitgehend allen Sauerstoff zu entfernen. Anschliessend wurde das Rührwerk auf 150 U/Min. eingestellt, 790 g einer Mischung aus 24 g Monochloressigsäurevinylester und 766 g Vinylacetat zugegeben, der Kesselinhalt auf 60° C erwärmt und eine Lösung von 6 g Ammoniumpersulfat in 175 g Wasser zugegeben. Während des Aufheizvorganges wurde Äthylen bis zu einem Druck von 45 Atmosphären zugegeben. Nach Einsetzen der Polymerisation wurde bei einer Innentemperatur von 60° C und einem Äthylendruck von 45

Atmosphären mit der sechsstündigen Dosierung einer Mischung aus 205 g Monochloressigsäurevinylester und 6880 g Vinylacetat, einer Lösung aus 190 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung von 18 cP und einem Verseifungsgrad von 88 Mol% in 2000 g Wasser und einer Lösung von 14.4 g Ammoniumpersulfat in 420 g Wasser begonnen. Nach beendeter Zudosierung wurde der Ansatz mit einer Lösung von 3.6 g Ammoniumpersulfat in 105 g Wasser versetzt und 1.5 Std. bei einer Innentemperatur von 75° C nachgeheizt. Anschliessend wurde die Äthylenzufuhr abgestellt. Nach dem Abkühlen wurde eine 55 gewichtsprozentige Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit einer Latexviskosität von 12 Poise, einer durchschnittlichen Teilchengrösse der Latexpartikel von ca. 0,9 µ und einem Äthylengehalt des Polymerisates von ca. 20 Gew.-% erhalten. Die Eigenschaften des Dispersionsfilmes sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

b) Kombination der Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit vernetzend wirkenden Substanzen

Der Copolymerisatdispersion wurden verschiedene vernetzend wirkende Substanzen in reiner Form oder in Form ihrer wässrigen Lösungen zugesetzt. Von diesen Kombinationen wurden Filme gegossen und deren Eigenschaften. z.B. der Schmelzindex $J\frac{120°\ C}{21.6}$ nach Temperung bei Raumtemperatur und bei 100° C untersucht. Die Ergebnisse mit den Dispersionen aus den Beispielen 9 bis 12 und den beiden Vergleichsbeispielen 1 und 2 werden in Tabelle 1 wiedergegeben. Bei Messung der Schmelzindices der Zusatz-freien Polymerisate aus den Beispielen 9 bis 12 und der Vernetzungsmittel enthaltenden Polymerisate aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 fliessen die Polymerisate gleichmässig aus dem Gerätekessel, eine Vernetzung ist nicht erkennbar. Ein völlig anderes Verhalten weisen die Copolymerisate der erfindungsgemässen Dispersionen nach Kombination mit den vernetzend wirkenden Substanzen auf. Bei der Messung fliessen die Copolymerisate nicht mehr gleichmässig aus dem Gerätekanal, sie verlassen das Gerät in der Form bröckeliger Produkte, wie es von vernetzten Produkten bekannt ist. Beim Zusatz von Melaminharzen erfolgt ein Teil der Vernetzung offenbar während der Messung, es verlassen den Kanal während der Messung zunehmend kleinere Mengen. Besonders vorteilhaft ist die Vernetzung durch Hexamethylentetramin. Die Vernetzung wird nicht nur deutlich durch die Schmelzindexmessung, sondern auch durch Löslichkeitsprüfungen. Während Copolymerisatfilme aus den erfindungsgemässen Dispersionen ohne Zusatz in Dimethylformamid löslich sind, werden nach Zusatz der vernetzenden Substanzen zu den Dispersionen unlösliche Filme erhalten.

c) Herstellung von PVC-Folien/Buchenholz-Verklebungen

Die Copolymerisatdispersion und Kombinationen der Copolymerisatdispersion mit verschiedenen vernetzend wirkenden Substanzen wurden zur Herstellung von Verklebungen von PVC-Möbelfolien auf Buchenholz eingesetzt. Dabei wurde einmal die unkonfektionierte und einmal die konfektionierte Dispersion als Kleber verwendet. Die Konfektionierung wurde nach folgender Rezeptur duchgeführt: 100 Gewichtsteile der 50 gewichtsprozentigen Dispersion wurden in die vorher angeteigte Mischung aus 45 Gewichtsteilen Leichtspat und 15 Gewichtsteilen Wasser eingerührt. Nach 5 Min. kräftigem Rühren wurde in diese Mischung eine Lösung aus 5 Gewichtsteilen Kolophonium in 5 Gewichtsteilen Toluol langsam eingerührt. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Verklebung der 2.5 cm breiten Hart-PVC-Folien auf Buchenholz durchgeführt. Nach viertägiger Konditionierung der Verklebungen bei 23° C und 50% rel. Luftfeuchte wurde die Schälfestigkeit der Verklebungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten mit einer Zugprüfmaschine gemessen. (Tabelle 2). Die Schälfestigkeit der Verklebungen unter Verwendung der erfindungsgemässen Dispersionen ohne Zusatz und der Vergleichsdispersionen mit und ohne Zusatz lagen bei Einsatz der unkonfektionierten Dispersion bei 0.7 kp/2.5 cm, bei Einsatz der konfektionierten Dispersion als Kleber bei 0.4 kp/2.5 cm. Diese Werte konnten durch Zusatz der Vernetzungsmittel zu den erfindungsgemässen Dispersionen, insbesondere durch Zusatz von Hexamethylentetramin, um z.T. mehr als 300% gesteigert werden.

Beispiel 10

Die Herstellung der wässrigen Copolymerisatdispersion erfolgte wie in Beispiel 9 a) beschrieben, jedoch wurde eine andere Monomerenmischung eingesetzt und bei einem Äthylendruck von 10 Atm. polymerisiert. Bei Raumtemperatur wurde der wässrigen Polymerisationsflotte eine Mischung aus 764 g Vinylacetat und 38 g Monochloressigsäurevinylester zugesetzt, nach Einsetzen der Polymerisation wurde während 6 Std. eine Mischung aus 6880 g Vinylacetat und 344 g Monochloressigsäurevinylester zugepumpt. Es wurde eine stabile 55 gewichtsprozentige Dispersion mit einer Latexviskosität von 19 Poise und einem Äthylengehalt des Polymerisats von ca. 5 Gewichtsprozent erhalten.

Vergleichsversuch 1

Die Herstellung der Dispersion erfolgte wie in Beispiel 9 a) beschrieben, jedoch wurde kein Monochloressigsäurevinylester verwendet. Bei Raumtemperatur wurden der wässrigen Polymerisationsflotte 764 g Vinylacetat zugesetzt, während der sechsstündigen Dosierphase wurden 6880 g Vinylacetat der Polymerisationsmischung zudosiert. Es wurde eine 55 gewichtsprozentige wässrige Vinylacetat/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit einer Latexviskosität von 28 Poise erhalten.

Beispiel 11

In das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäss wurde eine auf pH 5 eingestellte Polymerisationsflotte, bestehend aus 9200 g Wasser, 247 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wässrigen Lösung von 8 cP und einem Verseifungsgrad von 88 Mol.%, 247 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wässrigen Lösung von 18 cP und einem Verseifungsgrad von 88 Mol.%, 15 g wasserfreiem Natriumacetat und 12.5 g Natriumdisulfit eingebracht. Der Reaktor wurde mit Stickstoff und Äthylen gespült, anschliessend wurde das Rührwerk auf 150 U/Min. eingestellt, 790 g einer Mischung aus 8 g Monochloressigsäurevinylester und 764 g Vinylacetat zugegeben, der Kesselinhalt auf 60° C erwärmt und eine Lösung von 6 g Ammoniumpersulfat in 250 g Wasser zugesetzt. Während des Aufheizvorganges wurde Äthylen bis zu einem Druck von 45 Atmosphären zugegeben, nach Einsetzen der Polymerisation wurde bei einer Innentemperatur von 60° C und einem Äthylendruck von 45 Atmosphären mit der sechsstündigen Dosierung einer Mischung aus 68 g Monochloressigsäurevinylester und 6880 g Vinylacetat und einer Lösung aus 14.4 g Ammoniumpersulfat in 600 g Wasser begonnen. Nach beendeter Zudosierung wurde der Ansatz mit einer Lösung von 3.6 g Ammoniumpersulfat in 150 g Wasser versetzt und 1.5 Std. bei einer Innentemperatur von 75° C nachgeheizt. Anschliessend wurde die Äthylenzufuhr abgestellt, und nach dem Abkühlen wurde eine 50 gewichtsprozentige Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit einer Latexviskosität von 15 Poise, einer durchschnittlichen Teilchengrösse von ca. 1 µ und einem Äthylengehalt des Polymerisats von etwa 21 Gew.-% erhalten.

Beispiel 12

Die Herstellung der wässrigen Copolymerisatdispersion erfolgte wie in Beispiel 11, jedoch wurde mit einer abgeänderten Monomerenmischung bei einem Äthylendruck von 5 Atm. polymerisiert. Bei Raumtemperatur wurde der wässrigen Polymerisationsflotte eine Mischung aus 764 g Vinylacetat und 76 g Monochloressigsäurevinylester zugesetzt, nach Einsetzen der Polymerisation wurde während 6 Std. eine Mischung aus 6880 g Vinylacetat und 688 g Monochloressigsäurevinylester zugepumpt. Die erhaltende Vinylacetat/Monochloressigsäurevinylester/Äthylen/Copolymerisatdispersion hatte einen Festgehalt von 51 Gew.-% und eine Latexviskosität von 23 Poise.

Vergleichsversuch 2

Die Herstellung der Dispersion erfolgte wie in Beispiel 11 beschrieben, jedoch wurde kein Monochloressigsäurevinylester verwendet. Bei Raumtemperatur wurde der wässrigen Polymerisationsflotte 764 g Vinylacetat zugesetzt und während der sechsstündigen Dosierphase wurden 6880 g Vinylacetat der Polymerisationsmischung zudosiert. Es wurde eine 50 gewichtsprozentige wässrige Vinylacetat/Äthylen-Copolymerisatdispersion mit einer Latexviskosität von 19 Poise erhalten.

Tabelle 1:

Schmelzindices von Copolymerisatfilmen

Dispersion aus Beispiel	Vernetzend wirkender Zusatz		Schmelzindex $J\frac{120°}{21.6}$ (g/10 Min.)	
	Art[x])	Menge (g) bez. auf 100g Dispersionsfeststoff	Temperung bei 20° C	Temperung bei 100° C während 12 Std.
9	–	–	44	25
9	A	2.7	0.02	0.01
9	A	5.4	0.01	0.01
9	B	0.5	0.12/0.04/0.01	
9	C	0.5	2.9/1.2/0.6	0.04
9	D	0.5	1.2/0.6/0.3	0.08
10	A	2.7	0.01	0.01
Vergleichsversuch 1	–	–	3.5	2.3
Vergleichsversuch 1	A	2.7	4.2	2.7
Vergleichsversuch 1	B	0.5	3.2	1.2
11	–	–	2	8.8
11	A	2.7	0.01	0.1
11	B	0.5	0.2/0.1/0.03	0.03
12	–	–	30	25
12	A	5.4	0.3	0.1
Vergleichsversuch 2	–	–	2.5	2.3
Vergleichsversuch 2	D	1.5	3.6	1.9

x) A = Hexamethylentetramin
B = Teilverätherte Tetramethylolmelamin-Kondensationsprodukt mit 2.5 Methyläther-Gruppen pro Mol Melamin
C = Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt aus 1 Mol Melamin und 2.6 Mol Formaldehyd
D = Pentamethylolmelamintetramethyläther

Tabelle 2:

Schälfestigkeiten von PVC-Folienverklebungen auf Buchenholz

Dispersion aus Beispiel	Vernetzend wirkender Zusatz		Schälfestigkeit bei 70° C u. 0.1 cm/Min. Abzugsgeschwindigkeit/kp/2.5 cm	
	Art[x])	Menge (g) bez. auf 100 g Dispersionsfeststoff	reine Dispersion	konfekt. Dispersion
9	–	–	0.7	0.4
9	A	2.7	1.4	1.3
9	A	5.4	1.5	1.6
9	E	3.5	1.2	1.1
9	F	2.0	1.5	0.9
9	B	0.5	0.9	0.7
10	A	2.7	1.3	1.4
Vergleichsversuch 1	–	–	0.65	0.3
Vergleichsversuch 1	A	2.7	0.7	0.3
11	A	2.7	1.6	1.3
11	G	1.8	1.3	1.3
12	–	–	0.6	0.25
12	A	5.4	1.7	2.2
12	D	1.5	0.9	0.6
Vergleichsversuch 2	–	–	0.7	0.4
Vergleichsversuch 2	A	2.5	0.65	0.35

x) A = Hexamethylentetramin
B = Teilverätherte Tetramethylolmelamin–Kondensationsprodukt mit 2,5 Methyläther-Gruppen pro Mol Melamin
D = Pentamethylolmelamintetramethyläther
E = Diäthylentriamin
F = Gemisch aus einem mit einem aliphatischen Glycidyläther modifizierten Polyamidoamin und dem Umsetzungsprodukt aus einem araliphatischen Diamin mit Formaldehyd und Phenol
G = Tetramethylendiamin