(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 143761 B

(21) Ansøgning nr. 3559/76
(22) Indleveringsdag 6. aug. 1976
(24) Løbedag 6. aug. 1976
(41) Alm. tilgængelig 9. feb. 1977
(44) Fremlagt 5. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 8. aug. 1975, 2535372, DE 26. jun. 1976, 2628760, DE

(51) Int.Cl.³ C 08 F 220/18
// C 09 D 3/80

(71) Ansøger HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, 6230 Frankfurt/Main 80, DE.

(72) Opfinder Helmut Braun, DE: Helmut Rinno, DE: Werner Stelzel, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af vandige kunststofdispersioner.

Problemet med dispersionsfarvers vådhæftning på glatte, ikke sugedygtige underlag har i lang tid begrænset anvendelsen af bestemte dispersionsfarver. Lavtpigmenterede dispersionsfarver, og blandt disse igen især sådanne, som tørrer op til glinsende eller silkematte film, hæfter dårligt på glatte, ikke sugedygtige underlag, når udstrygningerne fugtes igen efter tørringen. Særlig dårlig er vådhæftningen ved friske udstrygninger, der endnu ikke er ældet.

Lavtpigmenterede dispersionsfarver vælges i de tilfælde, hvor udstrygningen skal kunne afvaskes. På grund af det høje bindemiddelindhold i disse farver dannes en lukket, afvaskbar film. Glinsende eller silkematte dispersionsfarver har ligeledes en pigmentvolumenkoncentration på under 40% og som regel på ca. 10 - 25%.

DK 143761 B

Til forbedring af glans, flydeevne og "åben tid" (den tid, hvor en friskpåført film stadigvæk er våd på overfladen, dvs. der har endnu ikke dannet sig en lukket film) og som filmkonsolideringsmiddel (middel, som letter dannelsen af en sammenhængende film ud fra de dispergerede polymerpartikler) indeholder de desuden organiske opløsningsmidler i større mængde, ca. mellem 3 og 15%. Glans, flydeevne og "åben tid" påvirkes f.eks. ved hjælp af polyvalente, vandblandbare alkoholer med op til 6 carbonatomer, især ethylen- og propylenglycol eller monomethyl- til monobutylethere deraf. Til forbedring af filmkonsolideringen anvendes begrænset vandopløselige opløsningsmidler, såsom monoglycolethere af carboxylsyrer og især estere af carboxylsyrer med monoalkylethere af glycoler eller oligoglycoler. Butyldiglycolacetat er en af de mest udbredte repræsentanter for denne gruppe. Kombinationen af lav pigmentering og højere opløsningsmiddelindhold har en ganske særlig negativ virkning på dispersionsfarveudstrygningernes vådhæftning.

Mangelfuld vådhæftning fører til, at de udstrygninger, der er beregnet til at være afvaskbare, ikke mere er i besiddelse af denne egenskab, når de er påført glatte, ikke sugedygtige underlag, f.eks. på gamle alkydharpiks- eller oliefarveudstrygninger. I fugtige rum, såsom køkkener eller badeværelser og mange industrilokaler, hvor der skal regnes med dannelse af kondensvand, kan den nye udstrygning løsne sig fra underlaget, når der ikke er sørget for en tilstrækkelig vådhæftning. Endelig vanskeliggør en mangelfuld vådhæftning udstrygningsarbejdet. Hvis f.eks. sokkel og den øverste væghalvdel eller væg og loft udføres i forskellige farver, kan det ske, at den første udstrygning tilsmudses med en anden farve på grund af unøjagtig penselføring. Principielt kan man fjerne disse tilsmudsninger med en fugtig klud. Ved mangelfuld vådhæftning bliver den første udstrygning imidlertid let beskadiget eller skubbet helt af derved.

Af disse grunde har det ikke skortet på forsøg på at modificere kunststofdispersioner således, at de med disse fremstillede dispersionsfarver har den ønskede vådhæftning. Især fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.595.501 er det kendt ved fremstillingen af kunststofdispersioner ved polymerisation af egnede monomere i vandig emulsion at indbygge 0,2 - 15 vægtprocent, beregnet

på den samlede mængde af de monomere, forbindelser med oxirangrupper som comonomere i polymerisatet og dernæst lade ammoniak eller aminer indvirke på copolymerisatet ved stuetemperatur. Egnede oxiranforbindelser er først og fremmest glycidylestere af acryl- eller methacrylsyre, men også allylglycidylether eller vinylglycidylether.

Dispersionsfarver, der er fremstillet med sådanne kunststofdispersioner, har allerede en temmelig god vådhæftning. Til mange formål i praksis er vådhæftningen alligevel langt fra tilstrækkelig.

Det har nu vist sig, at det er muligt at fremstille dispersioner, der bibringer de dermed fremstillede udstrygningsmidler en særlig god vådhæftning på et ikke eller lidet sugedygtigt underlag. Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af vandige kunststofdispersioner, der er egnede til fremstilling af farver med høj vådhæftning, ved copolymerisation af nedenstående comonomere:

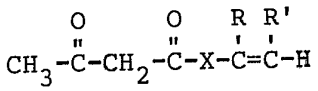
A) 20-79,4 vægtprocent, fortrinsvis 40-60 vægtprocent, beregnet på den samlede mængde af de monomere, af de hårdgørende monomere methylmethacrylat, styren og/eller vinyltoluen,

B) 20-79,4 vægtprocent, fortrinsvis 40-60 vægtprocent, beregnet på den samlede mængde af de monomere, blødgørende monomere fra gruppen af de acrylsyreestere, der i alkoholgruppen bærer en lineær eller forgrenet alkylgruppe med 2-8 carbonatomer, eller konjugerede diener med 4-8 carbonatomer, der eventuelt kan være substituerede med halogen,

C) 0,1-5 vægtprocent, fortrinsvis 1-3 vægtprocent, acrylsyre, methacrylsyre, acrylamid og/eller methacrylamid,

og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der ved polymerisationen yderligere som comonomer medanvendes

D) 0,5-10 vægtprocent af en aceteddikesyreester med den almene formel



hvor X betyder -O-, -O-CH_2- eller -O-CH_2-CH_2-O-C-, R betyder H eller CH_3, og R' betyder H eller CH_3, eller en aceteddikesyreester af hydroxypropylacrylat eller -methacrylat.

Hårdgørende monomere af den under A) nævnte art er methylmethacrylat, styren eller vinyltoluen, og de virker hårdgørende i den polymere, og er på grund af deres copolymerisationsparametre copolymeriserbare med acrylsyreestere eller konjugerede diener med 4-8 carbonatomer, der eventuelt kan være substituerede med halogen, af den under B) angivne art.

Blødgørende virkende monomere af den under B) nævnte art er f.eks. ethylacrylat, isopropylacrylat, butylacrylat, isobutylacrylat, 2-ethylhexylacrylat eller butadien, isopren eller chloropren.

Vandopløselige monomere af den under C) nævnte art er f.eks. acrylsyre, methacrylsyre, acrylamid eller methacrylamid.

Monomere af den under D) nævnte art er f.eks. aceteddikesyrevinylester, aceteddikesyreallylester eller aceteddikesyreestere af β-hydroxyethyl-acrylat eller -methacrylat eller hydroxypropylacrylat eller -methacrylat. Der anvendes fortrinsvis aceteddikesyreallylester som aceteddikesyreester, da de bedste resultater opnås med denne, og dette er også grunden til, at der fortrinsvis medanvendes 1-5 vægtprocent af aceteddikesyreesteren D) ved polymerisationen.

Til forøgelse af opbevaringsstabiliteten og til lettelse af farvefremstillingen er det hyppigt fordelagtigt ved dispersioner, der fremstilles i det sure område, at indstille en pH-værdi på mellem 7,5 og 10 med ammoniak eller egnede aminer, f.eks. vandopløselige tertiære aminer.

Kunststofdispersioner er overordentlig komplekse systemer. Fremstillingen ifølge den foreliggende opfindelse af de meget værdifulde dispersioner forudsætter anvendelse af de erfaringer, der foreligger inden for området for emulsionspolymerisation, også selv om de ikke er specielt beskrevet her. Ignorering af de regler, der er kendte for en fagmand inden for emulsionspolymerisationen, kan derfor påvirke vigtige egenskaber, f.eks. vandbestandigheden af dispersionsfilmene eller udstrygningsfilmene i ugunstig retning. Beregnet på indholdet af polymerisat bør dispersionerne derfor ikke overskride de gængs anvendte mængder på op til 3%, fortrinsvis op til 2%, ioniske emulgatorer eller op til 6%, fortrinsvis op til 4%, ikke-ioniske emulgatorer væsentligt.

Som ikke-ioniske emulgatorer anvendes f.eks. alkylpolyglycolethere, f.eks. ethoxyleringsprodukterne af lauryl-, oleyl- eller stearylalkohol eller af blandinger, såsom kokosfedtalkohol, alkylphenolpolyglycolethere, såsom ethoxyleringsprodukterne af octyl- eller nonylphenol, diisopropylphenol, triisopropylphenol eller af di- eller tri-tert.butylphenol, eller ethoxyleringsprodukterne af polypropylenoxid.

På tale som ionogene emulgatorer kommer i første række anioniske emulgatorer. Det kan her dreje sig om alkalimetal- eller ammoniumsaltene af alkyl-, aryl- eller alkyl-aryl-sulfonater, -sulfater, -phosphater, -phosphonater eller forbindelser med andre anioniske endegrupper, idet der også kan befinde sig oligo- eller polyethylenoxidenheder mellem carbonhydridgruppen og den anioniske gruppe. Typiske eksempler er natriumlaurylsulfat, natriumoctylphenolglycolethersulfat, natriumdodecylbenzensulfonat, natriumlauryldiglycolsulfat, ammonium-tri-tert.butylphenolpenta- eller -octaglycolsulfat.

Som beskyttelseskolloider anvendes eventuelt naturstoffer, såsom gummiarabicum, stivelse, alginater eller modificerede naturstoffer, såsom methyl-, ethyl-, hydroxyalkyl- eller carboxymethylcellulose eller syntetiske forbindelser, såsom polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, eller blandinger af sådanne forbindelser. Der kan fortrinsvis anvendes modificerede cellulosederivater og syntetiske beskyttelseskolloider.

Som det er kendt for en fagmand, er anvendelsen af disse beskyttelseskolloider imidlertid kun begrænset mulig ved anvendelse af de beskrevne monomersystemer. De anvendelige mængder er hyppigt ringe, 0,001 - 1%, og foreneligheden samt tilsætningsarten skal afprøves fra tilfælde til tilfælde. Når anvendelsen af beskyttelseskolloider er nødvendig, kan man f.eks. anvende de i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.570.312 beskrevne retningslinier.

Til igangsætning og videreføring af polymerisationen betjener man sig af olie- og/eller fortrinsvis vandopløselige radikaldannere eller redoxsystemer. Egnede er f.eks. hydrogenperoxid, kalium- eller ammoniumperoxydisulfat, dibenzoylperoxid, laurylperoxid, tri-tert.butylperoxid, bis-azodiisobutyronitril, alene eller sammen med reducerende komponenter, f.eks. natriumbisulfit, rongalit, glucose, ascorbinsyre og andre forbindelser med reducerende virkning.

De ifølge opfindelsen fremstillede dispersioner har den særlige fordel, at de både er egnede til fremstilling af dispersionsglansfarver med god vådhæftning på ikke sugedygtige underlag, og at de har en høj forsæbningsbestandighed.

Eksempel 1

Der fremstilles først en monomeremulsion med nedenstående sammensætning:

310 vægtdele vand
6 vægtdele natriumsalt af laurylalkoholdiglycolethersulfat
12 vægtdele methacrylsyre
6 vægtdele acrylsyre
300 vægtdele butylacrylat
300 vægtdele styren og
12 vægtdele aceteddikesyreallylester.

Komponenterne omrøres med en hurtigtgående omrører, indtil der fremkommer en stabil emulsion.

I en 2 liters trehalset kolbe, der befinder sig i et varmebad, og som er udstyret med omrører, tilbagesvaler, tildrypningstragt og termometer, opvarmes en blanding af

303 vægtdele vand
3 vægtdele natriumsalt af laurylalkoholdiglycolethersulfat og
60 vægtdele af monomeremulsionen

til 81°C, og der tilsættes en opløsning af 0,45 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 15 vægtdele vand. Dernæst påbegyndes tildoseringen af den resterende monomeremulsion, og polymerisationen føres til ende. Den samlede tildoseringstid er 2 timer, og polymerisationstemperaturen og temperaturen under efteropvarmningstiden ligger mellem 81 og 83°C. Efter endt monomertildosering tilsættes 0,15 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 5 vægtdele vand, der opvarmes yderligere i 60 minutter og afkøles dernæst. pH-Værdien indstilles på 9,5 med 15 ml 25%'s NH_3. Faststofindholdet er ca. 50%.

Sammenligningseksempel 2

Der gås frem på nøjagtig samme måde som beskrevet i eksempel 1, idet der dog ikke medanvendes aceteddikesyreallylester ved polymerisationen.

Eksempel 3

Der fremstilles først en monomeremulsion.

310 vægtdele vand
9 vægtdele ammonium-tri-tert.butylphenolpolyglycolethersulfat med ca. 8 ethylenoxidenheder
12 vægtdele methacrylsyre
6 vægtdele acrylsyre
300 vægtdele 2-ethylhexylacrylat
300 vægtdele methylmethacrylat og
18 vægtdele aceteddikesyreallylester

omrøres med en hurtigtgående omrører, indtil der fremkommer en stabil emulsion.

I et apparatur som det i eksempel 1 beskrevne opvarmes en blanding af

306 vægtdele vand
3 vægtdele ammonium-tri-tert.butylphenolpolyglycolethersulfat med ca. 8 ethylenoxidenheder og
60 vægtdele af monomeremulsionen

til 81°C, og en opløsning af 0,45 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 15 vægtdele vand tilsættes. Dernæst påbegyndes tildoseringen af den resterende monomeremulsion, og polymerisationen føres til ende. Den samlede tildoseringstid er 2 timer, og polymerisationstemperaturen og temperaturen under efteropvarmningstiden ligger mellem 81 og 83°C. Efter endt monomertildosering tilsættes 0,15 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 5 vægtdele vand, der opvarmes yderligere i 1 time og afkøles dernæst. pH-Værdien indstilles på 9,3 med 15 ml 25%'s NH_3. Faststofindholdet er ca. 50%.

Sammenligningseksempel 4

Der gås frem på nøjagtig samme måde som beskrevet i eksempel 3, idet der dog ikke medanvendes aceteddikesyreallylester ved polymerisationen.

Eksempel 5

Der fremstilles først en monomeremulsion.

380 vægtdele vand
6 vægtdele ammonium-tri-tert.butylphenolpolyglycolethersulfat med ca. 8 ethylenoxidenheder

12 vægtdele methacrylsyre
6 vægtdele acrylsyre
12 vægtdele acrylamid
450 vægtdele ethylacrylat
150 vægtdele vinyltoluen og
18 vægtdele aceteddikesyreallylester
omrøres med en hurtigtgående omrører, indtil der fremkommer en stabil emulsion.

I et apparatur som det i eksempel 1 beskrevne opvarmes en blanding af
390 vægtdele vand
3 vægtdele ammonium-tri-tert.butylphenolpolyglycolethersulfat med ca. 8 ethylenoxidenheder
3 vægtdele nonylphenolpolyglycolether med ca. 30 ethylenoxidenheder og
60 vægtdele af monomeremulsionen
til 81°C, og der tilsættes en opløsning af 0,45 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 15 vægtdele vand. Dernæst påbegyndes tildoseringen af den resterende monomeremulsion, og polymerisationen føres til ende. Den samlede tildoseringstid er 2 timer, og polymerisationstemperaturen og temperaturen under efteropvarmningstiden ligger mellem 81 og 83°C. Efter endt monomertildosering tilsættes 0,15 vægtdele ammoniumperoxydisulfat i 5 vægtdele vand, der opvarmes yderligere i 60 minutter og afkøles dernæst. pH-Værdien indstilles på 9,5 med 15 ml NH_3 (25%'s). Faststofindholdet er ca. 45%.

Sammenligningseksempel 6

Der gås frem på nøjagtig samme måde som beskrevet i eksempel 5, idet der dog ikke medanvendes aceteddikesyreallylester ved polymerisationen.

Til fremstilling af dispersionsfarverne med høj vådhæftning blandes dispersionerne op med en pigmentopslæmning. Sådanne pigmentopslæmninger, også kaldet pigmentdeje eller pigmentpastaer, som er egnede til anvendelse i lavtpigmenterede dispersionsfarver og især glansfarver, består f.eks. af titandioxid, der er ensartet dispergeret i vand. De indeholder som regel beskyttelseskolloider, såsom cellulosederivater, f.eks. hydroxyethylcellulose, og disper-

geringsmidler, f.eks. salte af poly(meth)acrylsyre eller natriumpolyphosphat. Gængse bestanddele i pigmentopslæmningen er endvidere antimikrobielle konserveringsmidler, antiskummidler, pH-værdistabilisatorer og fyldstoffer. Særlig egnede titandioxidpigmenter er rutil og anatas. For glansfarver er det vigtigt, at den gennemsnitlige partikeldiameter af pigmentet ligger i nærheden af den nedre grænse for lysbølgelængden, dvs. ved fra ca. 0,4 til 0,2 µ. Til fremstillingen af lavtpigmenterede matte farver kan man f.eks. medanvende specielle overfladerige silicatpigmenter. Bindemiddelrige matte farver giver udstrygninger, der er lette at rengøre. Pigmentpastaen kan naturligvis også indeholde farvede pigmenter, men den ønskede farvetone kan lige så godt indstilles ved aftoning af den med hvidtpigment konfektionerede dispersionsfarve.

Pigmentopslæmningen kan fremstilles ved de kendte metoder, f.eks. ved dispergering af pigmentet i en dissolver eller på kugle- eller sandmøller. Til anvendelse i glansfarver må pigmentopslæmningen ikke indeholde væsentlige mængder pigmentaggregater, fordi disse påvirker glansen ugunstigt.

Til enten dispersionen eller den færdige dispersionsfarve kan der tilsættes hjælpestoffer, f.eks. blødgørere, tværbindende midler, pufferstoffer, fortykningsmidler, thixotroperingsmidler, rustbeskyttelsesmidler, alkydharpikser eller tørrende olier. Blødgøringsmidler er her ikke de indledningsvis som filmkonsolideringsmidler nævnte opløsningsmidler med kun temporær virkning, men forbindelser, såsom dibutylphthalat, der sænker filmdannelsestemperaturen og forbliver i polymerisatet i længere tid.

Til afprøvning af vådhæftningen fremstilles glansfarver efter nedenstående recepter.

Recept I

1.	Vand	41,0 vægtdele
	3%'s vandig opløsning af "Tylose H 20"®	15,6 vægtdele
	"Calgon N"® (fast)	0,4 vægtdele
	Dispergeringsmiddel	3,0 vægtdele
	Ammoniak, 25%'s	1,0 vægtdel
	Konserveringsmiddel	2,0 vægtdele

Antiskummiddel	3,0 vægtdele	
Titandioxid	175,0 vægtdele	kornstørrelse 0,2 - 0,4 µ
1,2-Propylenoxid	10,0 vægtdele	

dispergeres, og dernæst anvendes

2. dispersionen (ved 50% faststofindhold) 710 vægtdele

hvortil der sættes 2,0 vægtdele 25%'s ammoniak, hvis pH-værdien ikke ligger over ca. 7.

Under omrøring tilsættes dernæst langsomt en blanding af

3. Butyldiglycolacetat	10,0 vægtdele	
1,2-Propylenglycol	27,0 vægtdele.	

De under 1. angivne flydende eller opløselige bestanddele med undtagelse af 1,2-propylenglycolen anbringes først i nævnte rækkefølge i en rørebeholder, og deri dispergeres pigmentet med en dissolver. Dernæst tilsættes 1,2-propylenglycol. Af denne pigmentpasta fremstilles en større mængde for at sikre de samme betingelser, f.eks. med hensyn til pigmentdispergeringen, for blandingen med de forskellige dispersioner, der skal afprøves.

Recept II

Recept II adskiller sig fra recept I ved en anden sammensætning af den til den ellers færdige farve satte opløsningsmiddelblanding (fremgangsmådetrin 3 ved farvefremstillingen), til farven sættes nemlig en blanding af 36,5 vægtdele 1,2-propylenglycol, 13,5 vægtdele butyldiglycolacetat og 20 vægtdele 2,2,4-trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat-1 (handelsnavn "Texanol").

Recept III

Recept III adskiller sig fra de to første recepter ligeledes ved en anden sammensætning af den til den ellers færdige farve satte opløsningsmiddelblanding, til farven sættes nemlig en blanding af 51,1 vægtdele 1,2-propylenglycol, 18,9 vægtdele butyldiglycolacetat og 20 vægtdele 2,2,4-trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat-1 (handelsnavn "Texanol").

Til fremstilling af de enkelte farver udtages fra pigmentpastaen en tilsvarende andel, som ved den i ovenstående recepter nævnte fremgangsmåde blandes med de ca. 1 dag gamle dispersioner under en langsomtgående omrører. Dernæst tilsættes de under 3. nævnte opløsningsmidler. Efter endt konfektionering sigtes farverne.

Efter 1 dags henstand påføres disse glansfarver på glasplader og på stålplader, på hvilke der i forvejen er sprøjtet en lufttørrende, pigmenteret, glinsende alkydharpikslak, som er blevet ældet ved 100°C i 24 timer efter tørringen. Der anvendes en filmpåfører med en spaltehøjde på 200 µ. Efter 24 timers tørretid for glansfarverne afprøves disse med hensyn til vådhæftning ved de to, nedenfor beskrevne metoder.

1) Nedslidningsforsøg

På en sådan mekanisk nedslidningsmaskine, som f.eks. er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.262.956, der ligner Gardner's vaskbarheds- og nedslidningsmaskine, dog med en ca. 1,20 m lang løbestrækning, anbringes de forberedte glasplader på en sådan måde, at de påførte dispersionsfarvefilm ligger vinkelret på børstens løberetning. På grund af løbestrækningens længde kan ca. 15 farver undersøges samtidigt i én forsøgsgang. Der anvendes en svinehårsbørste, der ved afprøvningens begyndelse fugtes med destilleret vand. Under afprøvningen dryppes der ligeledes destilleret vand på børstens løbestrækning, således at børstebanen til stadighed er dækket med en vandfilm. Ved utilstrækkelig vådhæftning skubbes dispersionsfarven efter få børstegange væk fra underlaget af børsten og går af ved grænsen mellem fugtet og tør film. Vådhæftningen er desto bedre, jo længere børsten løber inden filmens afskubning. Der foreligger optimal vådhæftning, når filmen efter 5000 børstegange (1 børstegang er et frem- og tilbageløb) endnu ikke er skubbet af i den fugtede børstebane.

2) Kondensationsforsøg

Her anvendes en retvinklet termostat, der er fyldt halvt op med vand med en temperatur på 50°C, og i hvis gasrum over vandoverfladen der er monteret en ventilator. Den øverste åbning belægges med de forberedte stålplader - med forsøgsfladen nedad - og lukkes derved. Termostaten står i et værelse, der holdes på 23°C.

Ved temperaturforskellen kondenserer vanddamp på pladernes underside og indvirker på glansfarvefilmene. Efter 15 minutters indvirkningstid i hvert tilfælde tages pladerne op og bedømmes.

Utilstrækkelig vådhæftning viser sig ved dannelsen af blærer mellem dispersionsfarven og alkydharpikslakken samt i filmens lette afskubbarhed, f.eks. med fingerspidsen. Ved god vådhæftning er filmen endnu blærefri og ikke afskubbar selv efter 6 timer.

Forsøgsresultaterne er angivet i tabel I.

Tabel I

Sammenstilling af forsøgsresultater

Eksempel nr.	Recept nr.	Afgnidningsforsøg antal af dobbeltbørstestrøg	Bestandighed ved kondensationsforsøget
1	I	>5000	>6 timer
2+	I	110	<15 minutter
3	I	>5000	>6 timer
	II	>5000	>6 timer
	III	>5000	>6 timer
4+	I	70	<15 minutter
5	I	>5000	>6 timer
6+	I	50	<15 minutter

+ sammenligningseksempler, ikke ifølge opfindelsen

Eksempel 7

I en 16 liters trykbeholder med propelomrører anbringes først en flotte bestående af

3090 g vand
80,5 g natriumdodecylbenzensulfonat
15 g kaliumpersulfat og
3 g NaOH (fast).

Flotten og det samlede apparatur skylles med nitrogen, og de øvrige operationer gennemføres også under atmosfæren af beskyttelsesgas.

Fra en depotbeholder pumpes en blanding af
1200 g butadien
1560 g styren og
90 g aceteddikesyreallylester
ind i trykbeholderen.

Omrøreren sættes i gang (ca. 300 omdrejninger pr. minut), og opvarmningen begyndes. Ved 70°C (trykket i beholderen er ca. 10 bar) polymeriseres i ca. 2 1/2 time, og dernæst tilpumpes en opløsning af
40 g natriumdodecylbenzensulfonat i
750 g vand

Efter yderligere 2 timers polymerisation ved 70°C tilsættes en opløsning af
15 g kaliumpersulfat i
250 g vand
og dernæst tildoseres i løbet af ca. 15 minutter en blanding af
180 g styren og
60 g acrylsyre.

Efterreaktionstiden er 3 timer (ligeledes ved 70°C). Dernæst afkøles beholderen, den ventileres, og produktet filtreres.

Faststofindholdet er ca. 42%. Koagulatmængden er ringe.

Eksempel 8

Der gås frem på samme måde som beskrevet i eksempel 7, idet dog den samlede mængde styren (1740 g) er erstattet af vinyltoluen.

Eksempel 9

Der gås frem på samme måde som beskrevet i eksempel 7, idet dog halvdelen af styrenet (780 g i første blanding og 90 g ved efterdoseringen) er erstattet af vinyltoluen.

Sammenligningseksempel 10 (ikke ifølge opfindelsen)

Der gås frem på samme måde som beskrevet i eksempel 7, idet der dog ikke medanvendes aceteddikesyreallylester, og idet vandmængden i dispersionsflotten reduceres med 90 g til 3000 g.

Til fremstilling af dispersionsfarverne med høj vådhæftning blandes dispersionerne op med en pigmentopslæmning. Sådanne pigmentopslæmninger, også kaldet pigmentdeje eller pigmentpastaer, som er egnede til anvendelse i lavtpigmenterede dispersionsfarver og især glansfarver, består f.eks. af titandioxid, der er ensartet dispergeret i vand. De indeholder som regel beskyttelseskolloider, såsom cellulosederivater, f.eks. hydroxyethylcellulose, og dispergeringsmidler, f.eks. salte af poly(meth)acrylsyre eller natriumpolyphosphat. Gængse bestanddele i pigmentopslæmningen er endvidere antimikrobielle konserveringsmidler, antiskummidler, pH-værdistabilisatorer og fyldstoffer. Særlig egnede titandioxidpigmenter er rutil og anatas. For glansfarver er det vigtigt, at den gennemsnitlige partikeldiameter af pigmentet ligger i nærheden af den nedre grænse for lysbølgelængden, dvs. ved fra ca. 0,4 til 0,2 µ. Til fremstillingen af lavtpigmenterede matte farver kan man f.eks. medanvende specielle overfladerige silicatpigmenter. Bindemiddelrige matte farver giver udstrygninger, der er lette at rengøre. Pigmentpastaen kan naturligvis også indeholde farvede pigmenter, men den ønskede farvetone kan lige så godt indstilles ved aftoning af den med hvidtpigment konfektionerede dispersionsfarve.

Pigmentopslæmningen kan fremstilles ved de kendte metoder, f.eks. ved dispergering af pigmentet i en dissolver eller på kugle- eller sandmøller. Til anvendelse i glansfarver må pigmentopslæmningen ikke indeholde væsentlige mængder pigmentaggregater, fordi disse påvirker glansen ugunstigt.

Til enten dispersionen eller den færdige dispersionsfarve kan der tilsættes hjælpestoffer, f.eks. blødgørere, tværbindende midler, pufferstoffer, fortykningsmidler, thixotroperingsmidler, rustbeskyttelsesmidler, alkydharpikser eller tørrende olier. Blødgøringsmidler er her ikke de indledningsvis som filmkonsolideringsmidler nævnte opløsningsmidler med kun temporær virkning, men for-

bindelser, såsom dibutylphthalat, der sænker filmdannelsestemperaturen og forbliver i polymerisatet i længere tid.

Til afprøvning af vådhæftningen fremstilles glansfarver efter nedenstående recept.

1.	Vand	41,0 vægtdele	
	3%'s vandig opløsning af "Tylose H 20" ®	15,6 vægtdele	
	"Calgon N" ® (fast)	0,4 vægtdele	
	Dispergeringsmiddel PA 30	3,0 vægtdele	
	Ammoniak, 25%'s	1,0 vægtdele	
	Konserveringsmiddel	2,0 vægtdele	
	Antiskummiddel	3,0 vægtdele	
	Titandioxid	175,0 vægtdele	kornstørrelse 0,2 - 0,4 µ
	1,2-Propylenglycol dispergeres, og dernæst anvendes	10,0 vægtdele	
2.	dispersionen (ved 42% faststofindhold)	843,0 vægtdele	

hvortil der sættes 2,0 vægtdele 25%'s ammoniak, når pH-værdien ikke ligger over ca. 7.

Under omrøring tilsættes dernæst langsomt en blanding af

3.	Butyldiglycolacetat	10,0 vægtdele
	1,2-Propylenglycol	27,0 vægtdele.

De under 1. angivne flydende eller opløselige bestanddele med undtagelse af 1,2-propylenglycolen anbringes først i nævnte rækkefølge i en rørebeholder, og deri dispergeres pigmentet med en dissolver. Dernæst tilsættes 1,2-propylenglycol. Af denne pigmentpasta fremstilles en større mængde for at sikre de samme betingelser, f.eks. med hensyn til pigmentdispergeringen, for blandingen med de forskellige dispersioner, der skal afprøves.

Til fremstilling af de enkelte farver udtages fra pigmentpastaen en tilsvarende andel, som ved den i ovenstående recept nævnte fremgangsmåde blandes med de ca. 1 dag gamle dispersioner under en langsomtgående omrører. Dernæst tilsættes de under 3. nævnte opløsningsmidler. Efter endt konfektionering sigtes farverne.

Efter 1 dags henstand påføres disse glansfarver på glasplader og på stålplader, på hvilke der i forvejen er sprøjtet en lufttørrende, pigmenteret, glinsende alkydharpikslak, som er blevet ældet ved 100°C i 24 timer efter tørringen. Der anvendes en

filmpåfører med en spaltehøjde på 200 µ. Efter 24 timers tørretid for glansfarverne afprøves disse med hensyn til vådhæftning ved de to, nedenfor beskrevne metoder.

1) Nedslidningsforsøg

På en sådan mekanisk nedslidningsmaskine, som f.eks. er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.262.956, der ligner Gardner's vaskbarheds- og nedslidningsmaskine, dog med en ca. 1,20 m lang løbestrækning, anbringes de forberedte glasplader på en sådan måde, at de påførte dispersionsfarvefilm ligger vinkelret på børstens løberetning. På grund af løbestrækningens længde kan ca. 15 farver undersøges samtidigt i én forsøgsgang. Der anvendes en svinehårsbørste, der ved afprøvningens begyndelse fugtes med destilleret vand. Under afprøvningen dryppes der ligeledes destilleret vand på børstens løbestrækning, således at børstebanen til stadighed er dækket med en vandfilm. Ved utilstrækkelig vådhæftning skubbes dispersionsfarven efter få børstegange væk fra underlaget af børsten og går af ved grænsen mellem fugtet og tør film. Vådhæftningen er desto bedre, jo længere børsten løber inden filmens afskubning. Der foreligger optimal vådhæftning, når filmen efter 3000 børstegange (1 børstegang er et frem- og tilbageløb) endnu ikke er skubbet af i den fugtede børstebane.

2) Kondensationsforsøg

Her anvendes en retvinklet termostat, der er fyldt halvt op med vand med en temperatur på 50°C, og i hvis gasrum over vandoverfladen der er monteret en ventilator. Den øverste åbning belægges med de forberedte stålplader - med forsøgsfladen nedad - og lukkes derved. Termostaten står i et værelse, der holdes på 23°C. Ved temperaturforskellen kondenserer vanddamp på pladernes underside og indvirker på glansfarvefilmene. Efter 15 minutters indvirkningstid i hvert tilfælde tages pladerne op og bedømmes.

Utilstrækkelig vådhæftning viser sig ved dannelsen af blærer mellem dispersionsfarven og alkydharpikslakken samt i filmens lette afskubbarhed, f.eks. med fingerspidsen. Ved god vådhæftning er filmen endnu blærefri og ikke afskubbar selv efter 4 timer.

Forsøgsresultaterne er angivet i tabel II.

Tabel II

Sammenstilling af forsøgsresultater

Eksempel nr.	Nedslidningsforsøg antal af dobbeltbørstestrøg	Bestandighed ved kondensationsforsøget
7	>3000	>4 timer
8	>3000	>4 timer
9	>3000	>4 timer
10+	170	<15 minutter

+ sammenligningseksempel, ikke ifølge opfindelsen.

Eksempel 11

Eksempel 1 gentages, idet der dog anvendes 2-(acetoacetyl)--oxyethylmethacrylat i stedet for aceteddikesyreallylester.

Eksempel 12

Eksempel 1 gentages, idet der dog anvendes 2-(acetoacetyl)--oxypropylcrotonat i stedet for aceteddikesyreallylester.

Eksempel 13

Eksempel 5 gentages, idet der dog anvendes 12 vægtdele 2--(acetoacetyl)-oxypropylacrylat i stedet for 18 vægtdele aceteddikesyreallylester.

Eksempel 14

Eksempel 1 gentages, idet der dog anvendes 18 vægtdele 2--(acetoacetyl)-oxopropylmethacrylat i stedet for 12 vægtdele aceteddikesyreallylester, og vandmængden i monomeremulsionen er 316 vægtdele.

Eksempel 15

Eksempel 3 gentages, idet der dog anvendes 2-(acetoacetyl)--oxyethylcrotonat i stedet for aceteddikesyreallylester.

Eksempel 16

Eksempel 5 gentages, idet der dog anvendes 2-(acetoacetyl)--oxyethylacrylat i stedet for aceteddikesyreallylester.

Forsøgsresultater.

Som beskrevet ovenfor efter eksempel 10 fremstilles der glansfarver ud fra de ifølge eksemplerne 11-16 fremstillede dispersioner. Resultaterne af forsøg med disse farver fremgår af tabel III.

Tabel III

Eks. nr.	Recept nr.	Nedslidningsforsøg antal af dobbeltbørstestrøg	Bestandighed ved kondensationsforsøget
11	I	>5000	>6 timer
	III	>5000	>6 timer
12	II	>5000	>6 timer
13	I	>5000	>6 timer
	II	>5000	>6 timer
14	III	>5000	>6 timer
15	I	>5000	>6 timer
16	I	>5000	>6 timer

Patentkrav.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af vandige kunststofdispersioner, der er egnede til fremstilling af farver med høj vådhæftning, ved copolymerisation af nedenstående comonomere

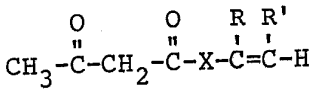
A) 20 - 79,4 vægtprocent, fortrinsvis 40 - 60 vægtprocent, beregnet på den samlede mængde af de monomere, af de hårdgørende monomere methylmethacrylat, styren og/eller vinyltoluen,

B) 20 - 79,4 vægtprocent, fortrinsvis 40 - 60 vægtprocent, beregpå den samlede mængde af de monomere, blødgørende monomere fra gruppen af de acrylsyreestere, der i alkoholgruppen bærer en lineær eller forgrenet alkylgruppe med 2 - 8 carbonatomer, eller konjugerede diener med 4 - 8 carbonatomer, der eventuelt kan være substituerede med halogen,

C) 0,1 - 5 vægtprocent acrylsyre, methacrylsyre, acrylamid og/eller methacrylamid,

kendetegnet ved, at der ved polymerisationen yderligere som comonomer medanvendes

D) 0,5 - 10 vægtprocent af en aceteddikesyreester med den almene formel



hvor X betyder -O-, $-O-CH_2-$ eller $-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, R betyder H eller CH_3 og R' betyder H eller CH_3, eller en aceteddikesyreester af hydroxypropylacrylat eller -methacrylat.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at der medanvendes 1 - 5 vægtprocent af aceteddikesyreesteren ved polymerisationen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at der som aceteddikesyreester anvendes aceteddikesyreallylester.

Fremdragne publikationer:
