



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 158247

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 158 247

(44) 05.01.83

3(51) C 08 F 220/18

(21) WP C 08 F / 229 381 6

(22) 22.04.81

(71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD

(72) Häußler, Gerhard, Dipl.-Chem.; Steffers, Frans, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Harry Schließ, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau

(54) Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyacrylatdispersionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyacrylatdispersionen, die insbesondere für die Herstellung von Flexodruckfarben für Papier, Tapete und als Glanzschicht geeignet sind. Sie weisen eine gute Haftung, einen hohen Glanz und eine ausgezeichnete Mischbarkeit mit Alkoholen auf. Erfindungsgemäß wird dazu eine Mischung von äthylenisch ungesättigten Verbindungen mit 8 bis 15 Gew.-% Methakrylsäure und 0,5 bis 1,5 Gew.-%, berechnet auf Gesamtmonomergehalt, eines Merkaptans als Molekulargewichtsregler nach bekannten Verfahren polymerisiert. Vorzugsweise soll die Monomerenmischung eine Filmbildungstemperatur von 0 °C oder darunter aufweisen.

- 1 -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyakrylatdispersionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyakrylatdispersionen, die bei einem pH-Wert von 7 oder höher gut löslich sind. Solche Dispersionen sind insbesondere als Bindemittel in Flexodruckfarben für Papier, Tapete und Lacke geeignet. Sie besitzen einen hohen Glanz, gute Haftung auf dem Untergrund und sind alkoholverträglich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen.

Die Herstellung von Polyakrylatdispersionen wird in zahlreichen Patentschriften und Veröffentlichungen beschrieben; z. B. durch Professor Harold Naidus in seinem Beitrag auf der 39. Versammlung der Federation für Farbtechnologie (Federation of Societies for Paint Technology) in Washington-D.C., USA, am 4. November 1961.

Es ist bekannt, daß durch die große Anzahl von Roh- und Hilfsstoffen der Emulsionspolymerisation praktisch jede vom Anwender gewünschte Eigenschaft erreicht werden kann. Trotzdem stellt jede Dispersion einen Kompromiß zwischen den gewünschten und mindestens noch notwendigen Eigenschaften dar. So ist es z. B. möglich, einen Dispersionsfilm nicht klebrig zu machen, indem Monomere eingesetzt werden, die eine sogenannte hohe Filmtemperatur aufweisen, d. h. eine Mindesttemperatur, bei der ein geschlossener Film gebildet wird. Ein typisches Beispiel dafür sind z. B. Polymerisate, die überwiegend mit Methylmethakrylat hergestellt wurden. Solche Produkte zeigen jedoch eine schlechte Haftung.

Um nicht klebende und gut haftende Schichten zu bekommen, muß man auf eine Kombination von z. B. Methylmethakrylat und Monomere mit einer sehr niedrigen Filmtemperatur, wie z. B. Butylakrylat oder Hexylmethakrylat zurückgreifen. Hieraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß Homopolymerisate bei den zur Zeit handelsüblichen Produkten kaum, bzw. überhaupt nicht mehr angewendet werden.

Ferner ist es bekannt, Akrylatkopolymerisatdispersionen nach einem sogenannten Redoxverfahren herzustellen, wie es z. B. in DD-PS 80 143 oder nach dem sogenannten

Zugabeverfahren, wie es u. a. in DD-PS 107 303 beschrieben ist.

Da die meisten Ester der Akrylsäure und/oder Methakrylsäure nicht sehr lagerstabil sind, werden ihnen polymerisationshemmende Substanzen zugemischt. Beispiele solcher Substanzen sind: Hydrochinon, Monomethyläther von Hydrochinon, tert. Butylcatechol u. a. Um Polyakrylatkopolymerisationsdispersionen mit den entsprechend der eingesetzten Monomeren gewünschten Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, solche Inhibitoren vor der Polymerisation aus den Monomeren zu entfernen, da dies sonst zu einem ungleichmäßigen Einbau der verschiedenen Monomeren oder unerwünschten Eigenschaften des Endproduktes führt, wie z. B. Verfärbung oder erhöhter Gehalt an feinem Koagulat. Wie in Brockhaus ABC Chemie, Band 2 L-Z des VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig 1971 auf Seite 1326 unter "Stabilisatoren" beschrieben wird, können solche Monomerstabilisatoren durch Destillation der Monomeren oder mittels Ionenaustauscher entfernt werden. Die Möglichkeit der Alkaliwäsche wird u. a. in Ugilor Merkblatt R. C. Paris 55 B 3073-1.1 000.11.69 angegeben.

Eine ausführliche Diskussion über wässrige Kunststoffdispersionen wird durch H. Fikentscher in Kunststoffe - Bd. 53 - 1963, Heft 10 ab Seite 734 gegeben. Auf Seite 737 wird zum Einbau hydrophiler Gruppen ausgeführt: "Mit steigenden Mengen Akrylsäure im Polymerisat nimmt die Verdickung der Dispersion in alkalischer Einstellung zu, wovon technisch Gebrauch gemacht wird." Auf Seite 739 heißt es zu "Hydrophile Gruppen im Polymerisat" u. a.: "Tatsächlich führt eine weitere Erhöhung der hydrophilen Gruppen im Polymerisat zur völligen Löslichkeit in Wasser."

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, alkalilösliche Polyakrylatdispersionen herzustellen, die als Bindemittel in wäßrigen bzw. wäßrig-alkoholischen Lösungen für Flexodruckfarben geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyakrylatdispersionen zu entwickeln, die den obengenannten Anforderungen genügen.

Die Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß in an sich bekannter Weise äthylenisch ungesättigte Verbindungen und Derivate α, β -ungesättigter Methylenmonocarbonsäuren in wäßriger Dispersion in Gegenwart von Emulgatoren, Katalysatoren und anderen Zusätzen copolymerisiert werden, wobei als Comonomer 8 bis 15 Gew.-% Methakrylsäure und als Molekulargewichtsregler 0,5 bis 1,5 Gew.-%, berechnet auf Gesamtmonomergehalt, eines Mercaptans eingesetzt wird.

Der Einsatz eines Reglers ist bei der Emulsionspolymerisation von Akrylatestern nach bekanntem Stand der Technik nicht üblich.

Überraschend ist auch, daß als Monocarbonsäure nur Methakrylsäure geeignet ist, da in der Patentliteratur bei der Herstellung von Akrylatkopolymerisatdispersionen überwiegend von Monocarbonsäuren im allgemeinen, d. h. sowohl von Akrylsäure als auch von Methakrylsäure gesprochen wird.

Die Herstellung von verdickend wirkenden Polymerisaten ist bekannt. Hierbei wird jedoch immer ausgegangen von Mengen an carboxylgruppenhaltigen Monomeren, die bedeutend über der erfindungsgemäß eingesetzten Höchstmenge von 15 Gew.-% liegen. Außerdem ist nach den genannten Veröffentlichungen von H. Fikentscher einer Quellung der Latexteilchen (Verdickung) eine Grenze gesetzt. Er schreibt weiter: "Tatsächlich führt eine weitere Erhöhung der Konzentration der hydrophilen Gruppen im Polymerisat zur völligen Löslichkeit in Wasser."

Es war daher nicht zu erwarten, daß eine verhältnismäßig niedrige Methacrylsäuremenge in der Monomermischung mit einem Mercaptanregler zu den erfindungsgemäßen Dispersionen führen würde.

Für die Herstellung der alkalilöslichen Dispersionen gemäß der Erfindung können alle bekannten Herstellungsverfahren angewendet werden. Bevorzugt wird das sogenannte Emulsions-Zugabe-Verfahren, wobei ein Teil der Roh- und Hilfsstoffe in den Polymerisationskessel vorgelegt wird und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur der Rest der Rohstoffe unter Rühren und Aufrechterhaltung der Reaktion zugegeben wird.

Unter den genannten erfindungsgemäßen Bedingungen können copolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die als Homopolymerisate oder als aus solchen Verbindungen hergestellte Copolymerisate hydrophob sind, wie nichtionische, monoäthylenisch ungesättigte Monomere, z. B. aromatische Alkenylverbindungen, d. h. Styrolverbindungen, Derivate von -Methylenmonocarbonsäuren, wie Akrylester, Akrylnitrile und Methakrylester eingesetzt werden. Spezielle Beispiele solcher äthylenisch ungesättigten Verbindungen sind Methylmethakrylat, Äthylakrylat, Butylakrylat, Hexylakrylat, 2-Äthyl-

hexylakrylat, Laurylmethakrylat, Phenylakrylat, 2-Hydroxybutylakrylat, 2-Hydroxybutylmethakrylat, 4-Hydroxybutylakrylat, 4-Hydroxybutylmethakrylat, Styrol, α , β -Methylstyrol, (ar = Aryl) ar-Methylstyrol, ar-Äthylstyrol, ar-Dimethylstyrol, ar, ar-Dimethylstyrol, ar, ar-Diäthylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, Hydroxystyrol, Methoxystyrol, Cyanostyrol, Acetylstyrol, Monochlorstyrol, Dichlorstyrol, und andere Halogenstyrole, weiter Akrylnitril, Methakrylnitril, Akrylanilid, Äthylchlorakrylat, Diäthylmaleinat, Dimethylfumarat, Diäthylitaconat, Vinylacetat und andere Verbindungen.

Erfindungsgemäß werden ein oder mehrere anionische Emulgatoren mit oder ohne bekannte nichtionische Emulgatoren eingesetzt. Vertreter anionischer Emulgatoren sind z. B. Alkylarylsulfonate, Alkalimetallalkylsulfate, sulfonierte Alkylester und unter bestimmten Bedingungen Fettsäureseifen. Spezielle Beispiele dieser bekannten Emulgatoren sind Laurylbenzolsulfonat, Natriumbutyl-naphthalinsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Dinatriumdodecyldiphenylätherdisulfonat, n-Octadecyldinatriumsulfosuccinat und Dioctylnatriumsulfosuccinat.

Typische nichtionische Emulgatoren sind Verbindungen, die durch Umsetzung eines Alkylenoxids, wie Äthylenoxid, Propylenoxid oder Butyloxid, mit langkettigen Fettalkoholen, langkettigen Fettsäuren, alkylierten Phenolen und langkettigen Alkylmerkaptanen erhalten werden. Die Alkylenoxide werden z. B. im Verhältnis von 5 bis 20 Mol oder mehr, z. B. bis zu 50 Mol, pro Mol des Reaktionspartners umgesetzt.

Ähnlich wirksame Verbindungen sind Monoester, wie die Reaktionsprodukte eines Polyäthylenglykols mit langkettigen Fettsäuren, z. B. Glycerinmonostearat, Sorbit-

antriolate und Teil- oder Vollester langkettiger Carbonsäuren mit Polyglykoläthern mehrwertiger Alkohole. Der Begriff "langkettig" bedeutet in der vorstehenden Beschreibung gewöhnlich einen aliphatischen Rest mit 6 bis 20 oder mehr Kohlenstoffatomen. Es können auch mehrere Emulgatoren, die einer oder mehreren Typen angehören, verwendet werden, falls dies zur Erzielung spezieller Effekte wünschenswert ist.

Die bei der erfindungsgemäßen Polymerisation eingesetzte Emulgatormenge beträgt gewöhnlich, berechnet auf Basis waschaktive Substanz, nicht mehr als 7 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmonomeren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden freie Radikale liefernde Katalysatoren in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 3 Prozent, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt. Üblicherweise sind solche Katalysatoren Persauerstoffverbindungen, z. B. anorganische Persulfatverbindungen, wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid und tert. Butylhydroperoxid, organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Peressigsäure und Perbenzoesäure manchmal durch wasserlösliche, reduzierende Verbindungen, wie Eisen(II)-Verbindungen, Natriumbisulfit oder Hydroxylamin-hydrochlorid, aktivierte und andere freie Radikale liefernde Verbindungen, wie 2,2-Azobisisobutyronitril.

Übliche Zusätze in geringen Mengen und in bekannter Weise können ebenfalls eingesetzt werden. Solche Zusätze sind z. B. Kettenüberträger, Puffer, Antischaummittel, Chelatbildner, anorganische Salze, Weichmacher, Färbemittel, Bakterizide und andere Konservierungsmittel.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß solche Monomermischungen, die einschließlich der eingesetzten Methakrylsäure eine Filmbildungstemperatur von 0 °C oder darunter aufweisen. Beispiele solcher Monomerkombinationen sind:

- 1) 8 Gew.-% Methakrylsäure, 40 Gew.-% 2-Äthylhexylakrylat, 12 Gew.-% Methylakrylat, 20 Gew.-% Methylmethakrylat und 20 Gew.-% Äthylakrylat.
- 2) 12 Gew.-% Methakrylsäure, 35 Gew.-% Methakrylsäureester und 53 Gew.-% Butylakrylat.
- 3) 15 Gew.-% Methakrylsäure, 15 Gew.-% Methylakrylat, 22 Gew.-% Hexylakrylat, 28 Gew.-% 2-Äthylhexylakrylat und 21 Gew.-% Methylmethakrylat.

Durch Zugabe bekannter Verdicker können die hergestellten Dispersionen auf eine dem zu beschichtenden Untergrund angepaßte Viskosität gebracht werden.

Im folgenden Beispiel wird die Bereitung einer Druckfarbe beschrieben bestehend aus Methakrylsäure, Äthylakrylat und Methylmethakrylat.

Eine Flexo-Druckfarbe kann wie folgt hergestellt werden:
Akrylatdispersion aus dem

Ausführungsbeispiel	30 Gew.-%)	
Äthylalkohol	5 Gew.-%)	berechnet
Wasser	10 Gew.-%)	als
Morpholin	1,25 Gew.-%)	Feststoff
Antischaummittel	0,25 Gew.-%)	
Pigmentpaste	52,5 Gew.-%)	
Glyoxaldialdehyd 40 %	1 Gew.-%)	
Feststoffgehalt	40 %	
pH	7,5 bis 8,0	

Diese Farbmischung zeigt eine hohe Viskosität und ist daher ausgezeichnet als Druckfarbe auf porösem Unter-

grund, wie z. B. saugfähigem Papier für Servietten, geeignet. In verdünnter Form kann die Druckfarbe für alle Sorten Papier eingesetzt werden. Für Drucksysteme mit verzögerter Trocknungszeit kann zusätzlich Äthylglykol zugegeben werden.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden. Die angeführten Teile sind Gewichtsteile.

Ausführungsbeispiel

In einem Rührbehälter wurden folgende Rohstoffe gut gemischt:

Wasser	620 Teile
Natriumlaurylsulfat	80,5 Teile
Ammoniak 28 %	2,5 Teile
Methakrylsäure	107,75 Teile
tert. Dodecylmerkaptan	9,25 Teile
Ammoniumpersulfat	3,67 Teile
Äthylakrylat	577 Teile
Methylmethakrylat	264 Teile

In einem Reaktionskessel, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, wurden vorgelegt:

Wasser	573 Teile
Natriumlaurylsulfat	25,25 Teile
Ammoniumpersulfat	1,08 Teile
5 % der obigen Mischung.	

Der Reaktionskessel wurde auf 88 °C erhitzt, wonach innerhalb von 45 Minuten die restliche Menge der Mischung zugegeben wurde.

Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur auf 95 °C gebracht und ca. 30 Minuten gehalten.

Nach Abkühlung wurden 15 Liter 5 % Formaldehydlösung zugegeben.

Die erhaltene Akrylatkopolymerisattdispersion hatte einen Feststoffgehalt von ca. 42 %.

Wie bereits beschrieben, wurde mit dieser Dispersion eine Druckfarbe für Flexodruck hergestellt. Im Vergleich mit handelsüblicher Flexodruckfarbe zeigte die Farbe mit der erfindungsgemäßen Dispersion eine verbesserte Haftung und stärkeren Glanz.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Polyakrylatdispersionen durch Copolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen und Derivaten von α, β -Methylenmonocarbonsäuren in wäßriger Dispersion in Gegenwart von Emulgatoren, Katalysatoren und anderen Zusätzen, gekennzeichnet dadurch, daß als Comonomer 8 bis 15 Gew.-% Methakrylsäure und als Molekulargewichtsregler 0,5 bis 1,5 Gew.-%, berechnet auf Gesamtmonomergehalt, eines oder mehrerer Merkapthane eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Monomerenmischung einschließlich der Methakrylsäure vorzugsweise eine Filmbildungstemperatur von 0 °C oder darunter aufweist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Copolymerisation nach dem Emulsions-Zugabe-Verfahren durchgeführt wird.