



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309725**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 L 25/02, C 08 F 2/20

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19960299	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.01.25	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1996.01.25	(30) Prioritet	1995.01.26, DE, 19502435
(41) Alm. tilgj.	1996.07.29		
(45) Meddelt dato	2001.03.19		

(71) Patenthaver	National Starch and Chemical Investment Holding Corp, P.O. Box 6500, Bridgewater, NJ 08807-0500, US
(72) Oppfinner	Robert Koelliker, Nottwil, CH Harald Bachler, Buchs, CH
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** **Kjemisk sammensetning som er redispergerbar i vandig medium, inneholdende en kopolymer og et beskyttende kolloid, fremgangsmåte for dens fremstilling og anvendelse derav**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** Det blir beskrevet en kjemisk sammensetning som er redispergert i vandig medium, inneholdende a) en kopolymer basert på styren og/eller minst ett alkyl-(met)akrylat, på mengden av styren og/eller alkyl-(met)akrylat er ≥ 50 vekt-%, basert på de totale monomere og minst én ytterligere komonomer, b) et vannoppløselig polymert beskyttende kolloid, hvor omkring 2 til 30 vekt-deler vannoppløselig polymert beskyttende kolloid er tilstede i ved hver 100 vekt-deler av kopolymeren og c) eventuelt ytterligere tilsetningsstoffer etter behov. Kopolymeren inneholder omkring 0,1 til 50 vekt-% enheter av en epoksyd-gruppeinneholdende etylenisk umettet komonomer. Slike enheter viser reaktive epoksydgrupper. Polymere akrylbeskyttende kolloider som har monomerenheter med minst én aldehyd- eller ketongruppe, er ekskludert.

Det blir også beskrevet en vandig polymerdispersjon av nevnte kjemiske sammensetning, produksjonen av samme og en spesiell fremgangsmåte for oppnåelse av den kjemiske sammensetningen fra den polymere dispersjonen og spesielle anvendelser av den vandige polymerdispersjonen og den kjemiske sammensetningen.

Foreliggende oppfinnelse angår en kjemisk sammensetning, som er redispergerbar i vandige media, inneholdende a) en kopolymer basert på styren og/eller minst ett alkyl(met)-akrylat hvis alkylgruppe har en kjedelengde fra 1 til 14 karbonatomer, hvor mengden av styren og/eller alkyl(met)-akrylat er ≥ 50 vekt-%, basert på de totale monomerene, samt minst én ytterligere komonomer og b) et vannoppløselig polymert beskyttende kolloid, hvor 2 til 30 vektdeler av det vannoppløselige polymere beskyttende kolloidet er tilmålt per 100 vektdeler av kopolymeren, samt c) eventuelle ytterligere tilsetningsstoffer. Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av denne kjemiske sammensetningen samt anvendelse derav.

Kjent teknikk av ovenfor beskrevne type fremgår f.eks fra EP 0.538.571 A (Hüls AG). Her beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av beskyttende kolloid-stabiliserte emulsjonsfrie, vandige plastdispersjoner på basis av > 50 vekt-% styren og/eller C_1 - C_8 -alkyl-(met)akrylat, på basis av de totale monomerene, ved halvkontinuerlig polymerisasjon av monomerene, i vandig fase som dispersjonsmedium i nærvær av en vannoppløselig polyvinylalkohol som beskyttende kolloid og en radikalinitiator, eller av et initiatorsystem omfattende en radikalinitiator og et vandig reduksjonsmiddel. Polymerisasjonen blir utført i en monomertilsetningsoperasjon, den totale polyvinylalkoholmengden blir tatt inn i mottageren. Kravet ifølge denne kjente teknikk, dvs. å arbeide uten emulgeringsmiddel, er å unngå problemene som ellers opptrer ved anvendelse av beskyttende kolloid-stabiliserte plastdispersjoner. Således er emulgeringsmidler ansett å være uønskede på grunn av at de f.eks. har en negativ påvirkning på filmdannelsen. Som fordelaktig er nevnt at ifølge slik lære, har den vandige polymerdispersjonen et relativt lavt innhold av gjenværende monomer på mindre enn 10 ppm. Fremgangsmåten ifølge EP 0.538.571 A1 er lite fleksibel, da den ved siden av kravene til fravær av et emulgeringsmiddel, har den et stort antall sterke begrensninger. Således må det

f.eks. gåes frem strengt halvkontinuerlig. Det er også ufordelaktig at et spesielt beskyttende kolloid i form av en vannoppløselig polyvinylalkohol obligatorisk må benyttes. Det samme er tilfelle for polyetylenoksyd som ellers
5 obligatorisk må benyttes i fremgangsmåten ifølge EP 0.538.572 A1. Selv om dette fører til en fordelaktig prosess-sekvens og også til ønsket redispergerbarhet av stoffet oppnådd fra vandig plastdispersjon, kan det imidlertid ha en ufordelaktig innvirkning under senere tilfeller av anvendelse av plast-
10 dispersjonen eller sammensetningen fremstilt derfra. I enkelte tilfeller er det også ønskelig å erstatte polyvinylalkoholen med andre passende polymere, beskyttende kolloider på grunn av deres relativt høye pris.

15 Kjent teknikk ifølge EP 0.062.106 B1 (Wacker-Chemie GmbH) er også relevant. Her beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av vandige dispersjoner på basis av polymerer, som består av minst 60 vekt-% (met)akrylesterenheter og/eller styrenenheter, og faststoffinnholdet av hvilke utgjør fra
20 omkring 30 til 70 vekt-%. Fremgangsmåten utføres på en slik måte at 4 til 20 vekt-% polyvinylalkohol, basert på monomere, er tilstede i den vandige dispersjonen under fremstillingen. Videre blir den totale vekten av monomerkonsentrasjonen holdt under 20 vekt-% under hele varigheten
25 av reaksjonen, og massen av monomere blir dosert inn under reaksjonen i form av en pre-emulsjon. Den kjente metoden viser også en mangel på fleksibilitet, som nevnt ovenfor under henvisning til EP 0.538.571 A1. Dessuten må det anses å være ufordelaktig at en pre-emulsjon må dannes på en
30 teknisk komplisert måte. Innholdet av gjenværende monomer i den oppnådde vandige dispersjonen utgjør omkring 500 ppm hvilket er dårlig med hensyn til den ovenfor beskrevne teknikk ifølge EP 0.538.571. Et høyt innhold av gjenværende monomer har en ufordelaktig effekt i forhold til flere
35 synspunkter. Således vil f.eks. monomeren fordampe under senere anvendelse, noe som er skadelig, spesielt av toksisi-

tetshensyn. Det må derfor være fordelaktig å holde gjenværende monomerinnhold så lavt som mulig.

Ifølge JP-02018466 blir det fremstilt en emulsjonspolymer (A) fra en blanding av umettede monomerer som er sammensatt av 0,3-20 vekt-% av en monomer som har en epoksygruppe, 0,3 - 20 vekt-% av en umettet monomer som har minst én aldehyd eller ketongruppe i dets molekyl og 99,4-60 vekt-% av en annen umettet monomer. For anvendelse blir emulsjonspolymeren blandet med en vandig polyhydrazinforbindelse (B) og/eller en aminoforbindelse (C) med aktivt hydrogen. Det er ikke gjort noen referanse til idéen å fremstille et redispergerbart materiale fra dispersjon (A), f.eks. ved sprøytetørking eller andre midler. Faktisk er den klare idé at (A) kun skal benyttes i kombinasjon med (B) og/eller (C). Ved fjerning av vann fra et slikt blandet system, ville den reagere på en kjemisk irreversibel måte og vil ikke ha noe til felles med et redispergerbart materiale. JP-02108466 anvender også beskyttende kolloider. Detaljer på naturen til de beskyttende kolloidene viser at den er bygget opp av minst tre forskjellige monomerenheter, inkludert en karbonylgruppeinnholdende monomer med minste en aldehyd- eller ketongruppe og en dobbelbinding, en mono-olefinisk umettet karboksylsyre og en alkylester av akryl- eller metakrylsyre. Kjemisk spesifikt er vanoppløselige beskyttende kolloid ikke kun meget komplekst, men inneholder nødvendigvis en monomerenhet, et aldehyd og/eller ketongruppe. Slike aldehyd- og ketongrupper kan være sterkt skadelige i de ønskede polymerisasjonsprosesser i hvilke de fungerer som kjedeoverføringsmidler.

Den kjente teknikk ifølge JP-63156871 er rettet mot en emulsjonspolymer ifølge kjerne/skallprinsippet. Det er spesielt rettet mot en bestemt forskjell mellom kjerne- og skallmaterialet hva angår glassomdanningstemperaturen. I kjernen er glassomvandlingstemperaturen 20°C eller lavere, mens i skallet er den 40°C eller høyere. Denne kopolymeren er tilstede i en vandig emulsjon. Det er ikke fastslått at dette

materialet eller vandige dispersjon skal bli fridd fra dets vandige fraksjon. Således er et redispergerbart materiale eller pulver ikke beskrevet. Faktisk er det betraktninger ifølge hvilken redispergerbarhet er ekskludert. Det blir påpekt at flertrinnspolymerisasjonen utført i vandig medium skjer i fravær av et emulgeringsmiddel. Dispergeringsmidler, bl.a. polynorylat, karboksymetylcellulose og "Poval" (= polyvinylalkohol) osv., er kun tilsatt etter avslutning av polymerisasjonen for å stabilisere den oppnådde dispersjonen.

JP-58-162611 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av akrylpolymeremulsjoner, hvori akrylmonomerer blir emulsjonspolymerisert i fravær av fullstendig hydrogenert polyvinylalkohol som inneholder forbindelser som har sulfonsyre- eller svovelsyregrupper bundet til polyvinylgruppene i polyvinylalkoholen. Glycidylmetakrylat kan bli benyttet blant andre monomerer. Det er generelt akseptert at nærværet av sulfonsyre eller svovelsyregrupper gjør den produserte emulsjonspolymeren mer hydrofil. Den økende hydrofilisiteten til polymeren kan føre til en ufordelaktig økning i vannsensitiviteten i den endelige anvendelsen.

Det er et mål ved foreliggende oppfinnelse å utvikle kjemiske sammensetninger produsert ifølge de ovenfor beskrevne fremgangsmåter, slik at de på den ene side i det minste beholder sine fordelaktige egenskaper av nevnte kjente produkter, eller i spesielle tilfeller til og med forbedrede egenskaper, hvor imidlertid produksjonen i lys av prosessregimet og valget av startmaterialer, spesielt det vannoppløselige beskyttende kolloid, kan bli gjort mer fleksibelt. I tillegg må de kjemiske sammensetningene bli forbedret, slik at de vil produsere sine endelige anvendelser, slik som plastinneholdende sekentbundne systemer, forbedrede produkter på basis av ønskede sekvensielle reaksjoner. Slike generelle mål omfatter også en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av slik kjemisk sammensetning og mer fordelaktig

anvendelsesmuligheter slik som f.eks. forbedringen av den adhesive vedheften til visse materialer, slik som flislim.

Emulsjonspolymerer tilveiebringes vanligvis som vandige dispersjoner med en mengde vandig fraksjon på mer eller mindre enn 50%. Ved transport av dispersjonene over lange distanser eller hvis fremstillingen av tørre forblandinger er ønsket, er høye andeler av vann i slike dispersjoner ufordelaktig. Det er derfor et behov for tørre kjemiske sammensetninger, spesielt i pulverform, som etter rekonstitusjon i vann gjenopptar egenskapene til de initielle dispersjonene. Følgelig må den kjemiske sammensetningen, spesielt i pulverform, bli redispersert i et vandig medium. Reaktiviteten til funksjonelle monomerenheter må også bli opprettholdt. Foreliggende oppfinnelse er rettet mot å fremskaffe en kjemisk sammensetning med de ønskede egenskapene.

Målene ovenfor oppnås ifølge foreliggende oppfinnelse ved at det er tilveiebragt en kjemisk sammensetning som er redisperserbar i vandige media inneholdende a) en kopolymer basert på styren og/eller minst ett alkyl(met)akrylat hvis alkylgruppe har en kjedelengde fra 1 til 4 karbonatomer, hvor mengden av styren og/eller alkyl(met)akrylat er ≥ 50 vekt-%, basert på de totale monomere, samt minst én ytterligere komonomer og b) et vannoppløselig polymert beskyttende kolloid, hvor 2 til 30 vektdeler av det vannoppløselige polymere beskyttende kolloidet er tilmålt per 100 vektdeler av kopolymeren, samt c) eventuelle ytterligere tilsetningsstoffer, kjennetegnet ved at kopolymeren omfatter 0,1 til 50 vekt-% enheter av en epoksydgruppeholdig etylenisk umettet komonomer og nevnte enheter inneholder reaktive epoksydgrupper, hvor polymere akrylbeskyttende kolloider som har monomerenheter med minst én aldehyd- eller ketongruppe er ekskludert.

Fordelaktige trekk ved denne sammensetningen fremgår fra de medfølgende krav 2-9.

Sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder således en kopolymer basert på styren og/eller minst ett alkyl-(met)akrylat og minst én ytterligere komonomer. Nevnte minst ene ytre komonomer er en epoksydgruppeinnholdende etylenisk umettet komonomer som kan være en ester eller en eter. Slik ester er fortrinnsvis et alkenoksydmetakrylat, spesielt et glycidyl-(met)akrylat, og eteren er en alkenoksydvinyleter eller allyleter, spesielt en glycidylvinyleter og/eller en glysidylallyleter.

For å oppnå de ovenfor nevnte mål er det meget viktig at de reaktive epoksydgruppene i nevnte polymeriserte komonomer for det meste blir konserveret under polymerisasjonsprosessen. Epoksydfunksjonaliteten til komonomeren polymerisert inn i kopolymeren utgjør fortrinnsvis minst omkring 30%, spesielt opptil omkring 60%, eller helt opp til 90% og mer.

Mengden av slik komonomer i den ønskede kopolymer basert på styren og/eller minst ett alkyl-(met)akrylat, utgjør som nevnt ovenfor 0,1 til 50 vekt-%. Fortrinnsvis blir det justert til dette området 1 til 25 vekt-%, spesielt 2 til 20 vekt-%.

Styren og/eller alkyl(met)akrylatmengden i kopolymeren utgjør minst 50 vekt-%, fortrinnsvis 70 til 80 vekt-%, basert på de totale monomerene. Fagmannen vil forstå det faktum at han også kan benytte substituerte styrenforbindelser, spesielt slike som er modifisert med alkylsulfonyl- og karboksylgrupper i stedet for styrenforbindelser. Uttrykket "alkyl(met)akrylat" er også ment å omfatte blandinger av akrylater og metakrylater eller også blandinger av forskjellige alkylakrylater og metakrylater. Innen denne rammen skal også uttrykket "alkylgruppe" forståes å inneholde rettkjedet, forgrenet og cykliske alkylgrupper. Blant de cykliske gruppene kan det nevnes f.eks. cykloheksyl, fenyl, alkylfenyl, isobornyl, furfuryl, tetrahydrofurfuryl eller dicyklopentylgrupper. Fortrunkket er imidlertid rettkjededet

eller forgrenede alkylgrupper, spesielt de med en kjedelengde på fra 1 til 18 karbonatomer, fortrinnsvis 1 til 8 karbonatomer. Blant slike kan det spesielt nevnes metyl(met)akrylat, etyl(met)akrylat, butyl(met)akrylat og/eller 2-etyl-heksyl(met)akrylat.

I visse tilfeller kan det være fordelaktig for modifisering av egenskapene til den kjemiske sammensetningen ifølge oppfinnelsen, fakultativt å polymerisere inn ytterligere komonomerer i tillegg til de ovenfor nevnte obligatoriske komonomerene. Som foretrukne eksempler kan bli nevnt innen rammen: (met)akrylsyre, (met)akrylamid og derivater derav slik som N,N-dialkyl(met)akrylamid, N-metylol(met)akrylamid og (met)akrylnitril, ved alkylkjeden funksjonalisert akryl(met)akrylater, spesielt hydroksyalkyl(met)akrylater, slik som hydroksyetyl(met)akrylat, oligo og polyetylenglykol(met)akrylat, aminoalkyl(met)akrylat og N,N-derivater derav, trialkylammonium-alkyl(met)akrylater, itakonsyre, maleinsyre og fumarsyre og estere derav, amider, funksjonaliserte amider og nitriler. Således er det f.eks. mulig å kontrollere hydrofilisiteten til de kjemiske sammensetningene ved anvendelse av noen slike komonomerer. En høy hydrofilisitet resulterer i en forbedring av redispergerbarheten under standardbetingelser.

Også tverrbundne monomerer inneholdende to eller flere polymeriserbare dobbelbindinger kan bli benyttet. Som eksempler kan nevnes: Divinylbenzen, diallylftalat, triallylcyanurat, etylenglukol-di(met)akrylat, butandiol-di(met)akrylat, heksandiol-di(met)akrylat, dietylenglykol-di(met)akrylat, allyl(met)akrylat, med divinylbenzen, etylenglukol-di(met)akrylat og allyl(met)akrylat er foretrukket.

Foretrukket er komonomerer med aldehyd- eller ketongrupper i deres molekyl tilstede i en mengde mindre enn 5 vekt-%, basert på de totale monomerene, spesielt mindre enn 1 vekt-%, spesielt mindre enn 0,3 vekt-%.

En essensiell bestanddel av den kjemiske sammensetningen er også det polymere beskyttende kolloid. Det vil si, på den ene side, essensielt for fremstillingen av den vandige polymere dispersjonen, på den andre siden også i det minste ansvarlig for den ønskede redispergerbarheten til den kjemiske sammensetningen i vandige systemer.

Uttrykket "redispergerbar" eller "redispergerbarhet" benyttet her er ment å bety at sammensetningen, hvis tilstede i tørr form, spesielt i tørt pulver, er redispergerbart i vandig medium, spesielt i vann selv. Dette krav på redispergerbarhet er tatt hånd om ved en gjendannbar dispersjon som er stabil i fortrinnsvis minst omkring 2 timer, spesielt ved minst omkring 12 timer, og under ideelle betingelser mer enn 24 timer. Med andre ord vil det ikke opptre en signifikant utfelling. For bestemmelsen av slik redispergerbarhet, kan den følgende metoden fortrinnsvis bli benyttet: 50 g av hovedsakelig klumpfritt pulver blir blandet med 50 g vann i et beger med en diameter på 8 cm og et maksimalt fyllingsvolum på 300 cm³. Omnummerering blir utført med en propellblander (3 propeller og en standard diameter på 60 mm) med 1.000 omdr.pr.min. Den oppnådde dispersjonen blir visuelt evaluert etter 2, 12 og 24 timer.

Vanligvis er den primære partikkelstørrelsen i en kopolymerdispersjon oppnådd med emulsjonspolymerisering slik at 98% av partiklene har en diameter på under omkring 3,5 µm. I et ideelt redispergerbart pulver etter 15 minutters omrøring, gjenvinner omkring 50% av partiklene den opprinnelige lave partikkelstørrelsen, mens resten er tilstede i delvis oppbrukne agglomerater som disintegrerer ved ytterligere omrøring.

Den polymere beskyttende kolloid må derfor være vannoppløselige i første hånd. Vannoppløseligheten blir effektuert ved mer eller mindre polare grupper som er tilstede i det

polymere beskyttende kolloid. Det er mulig å forklare deres funksjon under produksjonen av den kjemiske sammensetningen og som angår den ovenfor nevnte redispergerbarheten, f.eks. på en måte som er et resultat av doktor-tesen til K. Bruger:

5 "Zum Einfluss des Polymerisationsgrades reilverseifter Polyvinylacetate auf die Stabilität der Suspensionspolymerisierung von Styrol" (Contribution to the Influence of the Degree of Polymerization of Partly Saponified Polyvinylacetates on the Stability of Suspension Polymerization of Partly Saponified Polyvinylacetates on the Stability of Suspension Polymerization og Styrene), TU Munich, Tyskland, 1993, sidene 12/13. Selvom denne tesen behandler suspensjonspolymerisering, kan effektene bli overført til emulsjonspolymerisering uten problemer, da polymerisasjonspolymerisatene

10 primært kun skiller seg i partikkelstørrelse og den beskyttende kolloiddelen. Derved må det kunne antas at det beskyttende kolloid blir adsorbert på monomeroverflaten for å gi en sterisk stabilisering.

20 Foreliggende oppfinnelse er hovedsakelig ubegrenset hva angår valg av det vannoppløselige polymere beskyttende kolloid, hvor forklaringen ovenfor av polyakrylater eller polymetakrylater har monomerenheter med minst en aldehyd- eller metongruppe. Således kan f.eks. de følgende beskyttende

25 kolloidene bli benyttet: Polyetylenoksyd (kfr. EP 538.572), stivelse og stivelsesderivater (kfr. EP 131.899 og litteratur nevnt der), gelatin, kasein og andre vannoppløselige proteiner (kfr. EP 134.450 og litteratur nevnt der), vannoppløselige cellulosederivater slik som hydroksyetylcellulose (kfr. EP 99.463), polysakkarider (kfr. JP 1-131447), vannoppløselige polyakrylater, slik som akrylsyrekopolymerisater, etylenoksyd-propylenoksydkopolymerer, funksjonalisert polyvinylalkohol slik som acetoacetalisert polyvinylalkohol (kfr. JP 6-19057), polyvinylalkohol og/eller

30 polyvinylpyrrolidon. Polyvinylalkohol og/eller polyakrylater og/eller polyvinylpyrrolidon er foretrukket som vannoppløselig beskyttende kolloid. Polyvinylalkoholen har fortrinns-

vis en gjennomsnittlig molekylvekt på 10.000 til 250.000, spesielt 20.000 til 200.000 og en hydrolysegrad på 80 til 95%, spesielt 83 til 92%. Polyvinylpyrrolidon blir fortrinnsvis karakterisert ved en gjennomsnittlig molekylvekt på 1.00
5 til 1.000.000, spesielt 7.000 til 700.000.

Som allerede fastslått, må komponentene a) og b) i foreliggende oppfinnelse oppfylle den kvantitative generelle betingelsen, ifølge hvilken 2 til 30 vekt-deler vannoppløselig polymert beskyttende kolloid b), spesielt 5 til 15
10 vekt-deler, blir benyttet for hver 100 vekt-deler av kopolymer a).

For kontroll av egenskapene til den kjemiske sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse, kan den inneholde, i tillegg til komponentene a) og b), eventuelt enda andre tilsetningsstoffer. Slike er f.eks. ytterligere beskyttende kolloider, spesielt også i form av et vannoppløselig polymert beskyttende kolloid som kan være lik eller forskjellig fra den
15 allerede diskuterte komponenten b). Videre kan de følgende tilsetningsstoffene bli tilsatt: Myknere, filmdannende hjelpemidler, konserveringsmidler, emulgeringsmidler, fuktingsmidler, skummingsmidler, tykningsmidler, reologiske modifiseringsmidler, tverrbindingsmidler, harpikser, adhesive
20 adjuvanter, fyllstoffer, anti-blokkeringsmidler og pigmenter.

Da den kjemiske sammensetningen ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis ble dannet ved emulsjonspolymerisering, kan ved dets produksjon fordelaktig også forskjellige emulgeringsmidler bli benyttet som også er effektive for redispersjon.
30 Slike emulgeringsmidler kan være ikke-ioniske emulgeringsmidler slik som f.eks. alkylfenol EO 10 eller EO 50 (EO = grad av etoksylering), spesielt nonylfenol EO 10 eller EO 50, alkylalkohol EO 15 eller 25, spesielt C13-alkohol EO 15 eller
35 25, sorbitanfatteddikester, etoksylerede fettsyreestere, glycerinfettsyreestere, etoksylerede alkylaminer, anioniske emulgeringsmidler slik som spesielt ammonium-, natrium- eller

kalsiumsalter av forskjellige fettsyrer, alkylarylsulfon-
syrrer, alkylsulfonater, alkyletersulfater, alkylsulfatestere,
alkylsulfonater, etoksylerte alkyletersulfonater, etoksylerte
alkylallylersulfoneddikestere, alkylfenoletersulfater,
5 dialkylsulfosuksinater, kationiske emulgeringsmidler slik som
spesielt alkylaluminiumacetat eller kvaternære ammonium- og
pyridiniumforbindelser, amfotere emulgeringsmidler slik som
alkylbetainer, kopolymeriserbare emulgeringsmidler slik som
natriumdodecylallylsulfosuksinat. Også blandinger av
10 emulgeringsmidler kan bli benyttet.

Den kjemiske sammensetningen ifølge oppfinnelsen kan bli
oppnådd fra en vandig polymerdispersjon som blir fremstilt
ved hjelp av fremgangsmåten som beskrevet i ytterligere
15 detaljer nedenfor. Anvendelige fremgangsmåter for separering
av det vandige medium er filtrering, sentrifugering og/eller
tørkingsmetoder, spesielt sprøytetørking. Ved den foretrukne
sprøytetørkingen blir det produsert et pulverprodukt som
senere fordelaktig kan bli benyttet. Dersom faste, kompakte
20 sammensetninger blir dannet ved separering av det vandige
mediumet, kan det fordelaktig bli anbefalt å male dem før
vanlige maleprosedyrer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det også tilveiebragt en
25 fremgangsmåte for fremstilling av dispersjoner som har en
kjemisk sammensetning som definert ovenfor og i hvilket som
helst av de medfølgende krav 1-9, og denne fremgangsmåten er
kjennetegnet ved at den omfatter:

- 30 1) polymerisering av monomerer i en mengde på ≥ 50 vekt-
%, basert på de totale monomerene, av styren og/eller
alkyl(met)akrylat, 0,1 til 50 vekt-%, basert på de
totale monomerene, av en epoksydgruppeholdig
etylenisk umettet komonomer, og, eventuelt, ytter-
35 ligere additiver, i en vandig fase som dispergerings-
medium i nærvær av det vannoppløselige polymere
beskyttende kolloidet og en radikalinitiator hvor

pH-verdien holdes ved 4 til 9, for dannelselse av en vandig polymerdispersjon,

- ii) sprøytetørking av den vandige dispersjonen for dannelselse av en fast sammensetning i pulverform, hvor dispersjonspartiklene holdes ved en temperatur på ikke over 100°C.

Fordelaktige trekk ved denne fremgangsmåten fremgår fra de medfølgende krav 11-17.

Polymerisasjonen av monomerene blir utført i vandige faser som dispersjonsmedium i nærvær av en fri radikal initiator. Kvalitative og kvantitative generelle betingelser som forklart innen rammen av den kjemiske sammensetningen ifølge oppfinnelsen, gjelder gjensidig for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og vice versa, noe som må påpekes her for å unngå gjentakelser. Således må f.eks. mengden av benyttet epoksygruppeinnholdende etylenisk umettet komonomer utgjøre 0,1 til 50 vekt-% basert på de totale monomerene.

Tilsetningen av den epoksydgruppeinnholdende etyleniske umettede komonomeren blir fordelaktig utført på en slik måte at det dannes en kjerne/skall-struktur i polymeren, i hvilken andelen av komonomeren er større i skallet enn i kjernen. Derved kan den kostbare komonomeren selektivt bli arrangert på overflaten av latekspartiklen. Derved deltar en betydelig høyere del av epoksydgruppene i en påfølgende tverrbindingsreaksjon.

Det er funnet at ved ekspertobservasjon av de generelle betingelsene ifølge oppfinnelsen, er gjenværende monomerinnhold neglisjerbart. Det kan også være lavere enn 150 ppm, dersom mulig, totalt ekskluderer gjenværende monomerer.

Polymerisasjonen blir fortrinnsvis utført mellom 50 og 100°C, spesielt mellom 60 og 90°C. I enkelte tilfeller er den

initielle temperaturen omkring 70°C. Varmeutviklingen som resultat fra eksoterm reaksjon, kan bli benyttet for å nå en reaksjonstemperatur mellom 80 og 90°C, hvor avkjøling er nødvendig for ikke å overskride det angitte temperatur-
5 området. Det er også mulig å fjerne den totale varmen utviklet for å opprettholde den initielle temperaturen på omkring 70°C under reaksjonen eller også redusere den.

I enkelte tilfeller kan også en autoklav bli benyttet, noe
10 som gir muligheten for å utføre polymerisasjon over 100°C. Da må betingelsene bli satt slik at epoksydfunksjonaliteten i komonomerene, som gjenstand for foreliggende oppfinnelse, i den endelige polymeren hovedsakelig blir opprettholdt.

15 En spesielt viktig egenskap under prosessen ifølge oppfinnelsen er at epoksydfunksjonaliteten av allerede diskutert epoksydgruppeinnholdende, etylenisk umettet komonomer stort sett blir konserveret. Dette betyr at epoksydgrupper ikke går inn i en reaksjon under prosessen. Således kan f.eks. for
20 høy eller for lav pH-verdi ha effekten at epoksydgruppene ikke lenger er tilgjengelige etter polymeriseringen på grunn av en kjemisk reaksjon. Det er derfor fordelaktig at pH-verdien i det vandige emulsjonsmediet holder ved 4 til 10, spesielt 5 til 9, fortrinnsvis 7, under polymerisasjonen.
25 Dette blir f.eks. utført ved et passende buffersystem, slik som natriumbikarbonat. Prinsipielt er det mulig å benytte et hvilket som helst buffersystem som er passende for de respektive ønskede pH-verdier.

30 I tilfeller hvor de beskyttende kolloidstabiliserte dispersjonene blir beskyttet direkte, har tilsetning av vannblandbare organiske væsker, slik som metanol, etanol og propanol i polymerisasjonsprosessen, visse fordeler ved at det således oppnås mere vanntette systemer.

35 Med hensyn til tilsetningen av det beskyttende kolloidet, er fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse ikke begrenset

som beskrevet ovenfor i sammenheng med kjent teknikk. Således kan tilsetningen av beskyttende kolloid bli utført ifølge kjent teknikk ifølge EP 0.538.571 A1 ved tilsetning av den totale mengden beskyttende kolloid i mottakeren. Det er også
5 mulig å tilsette deler, f.eks. 85%, i mottak av resten av de resterende 15% i løpet av en periode på omkring 30 minutter. I en annen utførelsesform kan f.eks. 50% bli tilsatt i mottageren og resten av 50% under hele perioden av tilsetning av monomeren. Slik del av beskyttende kolloid som tilsatt
10 under reaksjonen, kan bli tildosert i form av en vandig oppløsning eller i form av en blanding av vandig oppløsning med deler av, eller hele mengden, av monomeren.

Prinsipielt kan fremgangsmåten ifølge foreliggende opp-
15 finnelse utføres kontinuerlig, halvkontinuerlig eller som en batch-prosess. Videre vil fagmannen forstå at han må ta i betraktning de basiske prinsippene for en emulsjonspolymerisering for utføring av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Som allerede påpekt, kan friradikalinitiatorer
20 bli benyttet for utførelse av polymerisasjonen. Radikalinitiatorene er enten vannoppløselige eller hovedsakelig ikke-vannoppløselige, men i såfall monomeroppløselige. Passende vannoppløselige initiatorer er natrium, kalium og ammonium-peroksodisulfat, hydrogenperoksyd og vannoppløselige
25 azoforbindelser slik som 2,2'-azobis(2-amidinopropan)-dihydroklorid. Peroksodisulfater er foretrukket. Passende monomeroppløselige initiatorer omfatter organiske hydroperoksyder slik som tert-butylhydroksyperoksyd, dibutylperoksyd, pinanhydroperoksyd, p-metanhydroperoksyd, kumenhydroperoksyd
30 og diisopropylfenylhydroperoksyd, organiske peroksyder slik som dibenzoylperoksyd, dilaurylperoksyd og dicacetylperoksyd og monomeroppløselige azoforbindelser, slik som azoisobutyronitril. Tert-butylhydroperoksyd er foretrukket. Også
35 blandinger av initiatorer kan benyttes.

I steden for en radikal initiator, kan også et initiatorsystem omfattende en radikal initiator som beskrevet ovenfor og

et vannoppløselig reduksjonsmiddel, bli benyttet. De vannoppløselige reduksjonsmidlene har effekten som aktivatorer for initiatorene. Passende reduksjonsmidler er askorbinsyre, natrium-, kalium- og ammoniumsulfitt, -bisulfitt og -meta-
5 bisulfitt, natriumformaldehydsulfoksydat, vinsyre, sitronsyre og glukose. De kan bli benyttet i kombinasjon med et tungmetallsalt. Reduksjonsmidlene blir vanligvis benyttet i en mengde på 0,01 til 2 vekt-% basert på de totale monomerene. De blir vanligvis dosert til under polymeriseringen.

10 Den faktiske friradikalinitiatoren blir dannet under polymerisasjonen som kan opptre f.eks. ved termisk disintegrering av initiatoren ovenfor, men også ved reaksjon av initiatoren med et vandig reduksjonsmiddel. Initiatorene
15 eller initiatorkombinasjonene blir vanligvis benyttet i en mengde på 0,01 til 2 vekt-% basert på de totale monomerene.

Det kan også være fordelaktig dersom vannoppløselige viskositetsregulerende midler blir benyttet under fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. De vannoppløselige viskositetsregulerende midlene virker som radikaloverføringsmidler under podingen av monomerene på polyvinylalkoholen. Passende viskositetsregulerende midler er lavmolekylære organiske
20 svovelforbindelser, slik som f.eks. tioglykolsyre og lavmolekylære ikke-overflateaktive aminoalkoholforbindelser, slik som f.eks. trietanolamin, såvel som aldehyder, slik som acetaldehyd, halogenerte hydrokarboner med 1 til 8 karbonatomer slik som metylenklorid. Trietanolamin er foretrukket. De viskositetsregulerende midlene blir som regel benyttet i
30 en mengde på 0,01 til 2 vekt-% basert på de totale monomerene. En foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter utførelsen av polymerisasjonen i nærvær av et peroksodisulfat og et viskositetsregulerende middel. Peroksodisulfatet kan bli plassert i mottakeren
35 eller dosert i under polymeriseringen for å oppnå den således redispergerbare dispersjonen med en høy hydrofilisitet.

Polymeriseringen kan bli utført i en monomertilsetningsprosess med muligheten til å variere tilsetningsmåten av det beskyttende kolloid. Monomerene blir dosert til under polymeriseringen. Deler av monomerene kan bli plassert i mottageren. Men deler av monomerblandingen kan også bli plassert i mottakeren og bli polymerisert i en batchoperasjon for derved å produsere en kimlateks. Polymeriseringen blir deretter utført i en monomertilsetningsprosess. Viskositeten til dispersjonen kan bli kontrollert bl.a. ved perioden for indosering av monomerene. Faststoffinnholdet i dispersjonen kan utgjøre mellom 30 og 70%.

De kjemiske sammensetningene og de vandige polymerdispersjonene ifølge foreliggende oppfinnelse kan finne mange forskjellige anvendelser.

Således er det ifølge oppfinnelsen også tilveiebragt anvendelse av den kjemiske sammensetningen ifølge de medfølgende krav 1 til 9, i sementbundne systemer inneholdende plast, fortrinnsvis i mørtler, sementmalinger og adhesiver, og plastbundne sementfrie bindemidler, fortrinnsvis i gipsmørtler, gipsavstøpninger, teppe-, tre- og gulvadhesiver samt tapetlim, dispersjonsmalinger og glassfiberforsterkede komposittsystemer.

De kjemiske sammensetningene ifølge foreliggende oppfinnelse passer for anvendelse i plastinneholdende, sementbundne systemer, spesielt i mørtler, sementmalinger og adhesiver, og plastbundne, sementfrie bindemidler, spesielt i gipsmørtler, gipsavstøpninger, teppe-, tre-, pulver og gulvadhesiver og i tapetklister, i dispersjonspulvermalinger og i glassfiberkomposittsystemer. I en fast form kan den kjemiske sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse bli inkludert i pulverformige ferdiglagede blandinger som skal omrøres av brukeren i vann eller andre væsker før anvendelsen. Det er også mulig at den vandige dispersjonen av den kjemiske sammensetningen (oppnådd ved emulsjonspolymerisering eller

også rekonstituert fra den faste kjemiske sammensetningen) og en blanding inneholdende de andre bestanddelene blir levert i form av separate komponenter og blir blandet umiddelbart før anvendelse.

5

De ønskede forbedrede egenskapene til systemene omfattende den kjemiske sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse, er basert på en reaksjon av epoksydgrupper med passende reaktanter eller epoksydgrupper med dem selv. Således, i 10 hydrauliske bindemidler, kan f.eks. en reaksjon av epoksydgrupper skje med frie hydroksylgrupper av silikatbestanddelene inneholdt deri, i dispersjonsmalinger med amino- eller hydroksygrupper av pigmenter inneholdt deri. Det må også bli notert at den høye pH-verdien som generelt fremhersker i 15 hydrauliske bindemidler øker nukleofilisiteten til de nevnte hydroksy og/eller aminogruppene. I fravær av passende reaktanter i påføringsmediet, kan en tverrbinding bli oppnådd ved innlemmelse av et tverrbindingsmiddel eller herdere. Passende herdesystemer er f.eks. di-, tri-, oligo- og 20 polyamider, deprotonerte di-, tri-, oligo- og polykarboksylsyrer og hydroksyfunksjonaliserte forbindelser slik som alkoholer eller silanoler. Fordelaktig kan også dispersjoner eller pulver av amino og/eller karboksylfunksjonaliserte polymerer bli benyttet. Alkalier, slik som natriumhydroksyd og 25 kaliumhydroksyd, jordalkaliforbindelser slik som kalsiumhydroksyd eller syrer slik som H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl etc. kan også bli benyttet for å optimalisere pH-verdien, da både en høy pH-verdi og en lav pH-verdi forårsaker selvtverrbindingen av epoksydgruppene. Videre kan overgangsmetallforbindelser 30 slik som $AlCl_3$, $SbCl_5$, $FeBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $Al(Oi-C_3H_7)_3$ og også BF_3 eller BCl_3 , bli benyttet.

35

Herderne kan bli inkludert i tørre blandinger, bli levert som separate komponenter eller bli tilsatt til blandingen ovenfor.

Fordelene forbundet med oppfinnelsen er mange. Således har fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen en overraskende fleksibilitet hva angår kvantitative og kvalitative generelle betingelser, i motsetning til de initielt nevnte komparative lærene. Det er ikke nødvendig å gi avkall på anvendelsen av emulgeringsmidler, og likevel viser de fremstilte produktene fordelaktige egenskaper, også hva angår den ovenfor nevnte filmdannelsen. En spesiell fordel ligger i det faktum at et produkt blir oppnådd som fører til kjemiske systemer som har spesielt verdifulle egenskaper i de uttalte endelige egenskapene på grunn av opptreden av tverrbindingsreaksjoner. For anvendelse av oppfinnelsens kjemiske sammensetninger i flislimsformuleringen, blir for eksempel både adhesjonen av flisen og kohesjonen av mørtelen kraftig forbedret. Hva dette angår, viser nevnte tverrbinding en uttalt forbedring overalt hvor vannbestandighet skal bli oppnådd. Innholdet i gjenværende monomer i produktene ifølge oppfinnelsen, er omkring 150 ppm eller mindre, ned til hovedsakelig fullstendig ekskludering. Det er derfor neglisjerbart. Dessuten kan produktene ifølge oppfinnelsen bli benyttet i mange forskjellige anvendelsesområder som ikke er relatert til hverandre.

Oppfinnelsen blir nedenfor forklart i ytterligere detaljer ved hjelp av eksempler som ikke er ment å være begrensende.

EKSEMPEL 1

65 g polyvinylalkohol (PVA) med en hydrolysegrad på 88% og en viskositet på 4 mPas (i form av 4% vandig oppløsning) oppløst i 570 g vann, ble plassert i en 2 liters glassreaktor utstyrt med en rører og en temperaturkontrollanordning. pH-verdien ble justert til omkring 7,5 ved anvendelse av natriumbikarbonat. Oppløsningen ble termostatstyrt på 75°C. 5,3 g tert-butylhydroperoksyd ble tilsatt. Deretter ble 764 g monomerblanding omfattende 363 g styren, 363 g butylakrylat og 38 g glycidylmetakrylat tilsatt kontinuerlig i løpet av

3,5 timer, og parallelt med dette ble 4,5 g natriumformaldehydsulfoksydat i form av en 10% vandig oppløsning, dosert inn i reaktoren i løpet av 5 timer. En halv time etter starten av monomertilsetningen, ble 11,5 g PVA (samme
5 hydrolysegrad og samme viskositet som ovenfor) oppløst i 46 g vann, kontinuerlig dosert inn i reaktoren. Reaksjonstemperaturen steg til 80°C. Ved slutten av monomertilsetningen ble 1,5 g tert-butylhydroperoksyd tilsatt til reaksjonsblandingen. Etter en total reaksjonstid på 5,5 timer, ble den
10 oppnådde dispersjonen avkjølt og analysert. Faststoffet utgjorde 55,8%, pH-verdi var 7,1, viskositeten var 8230 mPas (ifølge Epprecht, beger D og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,6 µm.

15 EKSEMPEL 2

Eksempel 1 ble gjentatt, men monomerblandingen bestod av kun 382 g styren og 382 g butylakrylat. Faststoffet var 56,0%, pH-verdien var 7,0, viskositeten var 6320 mPas (ifølge Epprecht, beger D og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,5 µm.
20

EKSEMPEL 3

Eksempel 1 ble gjentatt, men før start av reaksjonen ble kun 34 g PVA oppløst i 570 g vann fylt i reaktoren. Faststoffet
25 utgjorde 55,3%, pH-verdien var 7,4, viskositeten var 1575 mPas (ifølge Epprecht, beger C og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,7 µm.

EKSEMPEL 4

30 Eksempel 1 ble gjentatt, men før start av reaksjonen, ble 50 g PVA oppløst i 570 g vann fylt i reaktoren. I tillegg ble 5,0 g av en blanding av etoksylerede lineære fettalkoholer rørt inn i mottageren. Ingen PVA-oppløsning ble tilsatt. Faststoffet utgjorde 55,6%, pH-verdien var 7,2, viskositeten
35 var 2810 mPas (ifølge Epprecht, beger C og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,9 µm.

EKSEMPEL 5

Eksempel 1 ble gjentatt, men før start av reaksjonen ble 61 g PVA oppløst i 570 g vann fylt i reaktoren. I tillegg ble 7,6 g av et nonylfenoletoksyilat rørt inn i mottageren. Mono-
5 merblandingen ble kontinuerlig dosert inn i løpet av 2,5 time, reaksjonstemperaturen steg til 850V. Natriumformaldehydsulfoksylatoppløsningen ble dosert inn i 4 timer. Ingen PVA-oppløsning ble tilsatt. Den totale varigheten av reaksjonen var 4,5 timer. Faststoffet utgjorde 55,6%, pH-
10 verdien var 8,0, viskositeten var 2810 mPas (ifølge Epprecht, beger C og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,7 μm .

EKSEMPEL 6

15 Eksempel 1 ble gjentatt, men før start av reaksjonen ble 38 g PVA oppløst i 525 g vann fylt i reaktoren. I tillegg ble 3,8 g nonylfenoletoksyilat rørt inn i mottageren. Monomerblandingen ble kontinuerlig dosert inn i løpet av 2,5 timer, reaksjonstemperaturen steg til 85°C. Natriumformaldehydsulfoksylat-
20 oppløsningen ble dosert inn i 4 timer. Med starten av monomertilsetningen ble 38 gPVA oppløst i 153 g vann kontinuerlig dosert inn i reaktoren parallelt med monomertilsetningen og i løpet av 2,5 timer. Den totale varigheten av reaksjonen var 4,5 timer. Faststoffet utgjorde 54,0%, pH-
25 verdien var 7,2, viskositeten var 3330 mPas (ifølge Epprecht, beger C og trinn 13) og den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen 1,1 μm .

EKSEMPEL 7

30 Eksempel 5 ble gjentatt, men intet nonylfenoletoksyilat ble tilsatt. Monomerblandingen bestod av 363 g styren og 363 g butylakrylat ble kontinuerlig dosert inn i løpet av 2,5 timer. 38 g glysidylmetakrylat ble tilsatt til reaksjonsblandingen en halv time etter avslutning av monomertilsetningen i løpet av kort tid. Faststoffene utgjorde 55,9%, pH-
35 verdien var 7,4, viskositeten var 7200 mPas (ifølge Epprecht,

beger D og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse 1,0 μm .

EKSEMPEL 8

5 Eksempel 7 ble gjentatt, imidlertid ble det i stedet for PVA tilsatt den samme mengden polyvinylpyrrolidon (gjennomsnittlig molekylvekt omkring 8000 g/mol). Faststoffene utgjorde 55,4%, pH-verdien var 7,9, viskositeten var 80 mPas (ifølge Epprecht, beger B og trinn 13) og gjennomsnittlig partikkelstørrelse 0,4 μm .
10

EKSEMPEL 9

Dispersjonene fra eksemplene 1 og 2, i det følgende kalt dispersjon 1 eller dispersjon 2 (komparativ dispersjon) ble
15 spraytørket ifølge vanlig fremgangsmåte ved sprøyting av dispersjonene gjennom to-stoff-dyser (dual-fluid-nozzle). Atomiseringsmediet var luft, trykket var 4 bar; de dannede dråpene ble tørket i luft ved 125°C.

20 Dispersjonene 1 og 2 og i vann redispersert dispersjonspulver 1 (oppnådd fra dispersjon 1) ble deretter frysetørket. Deretter ble de oppløselige delene oppløst ved hjelp av kloroform. En ^{13}C -NMR (i CDCl_3) av ekstraktene fra dispersjon 1 og dispersjonspulver 1, viste at begge karbonatomene i
25 epoksyderingen var ved henholdsvis 48,9 og 44,6 ppm. Slike bånd ble ikke observert i ekstraktet i dispersjon 2 (komparativ dispersjon). Dette viser klart at epoksydgruppene fremdeles er tilstede både før og etter polymerisering og etter sprøytetørking.

30 De oppnådde dispersjonspulvrene 1 og 2 ble blandet hver med 5 deler kvartssand 0,1-0,3 mm (59,9 deler), Portland-sement PZ45 (31,8 deler), kalsiumhydroksyd (2,9 deler) og metylcellulose har en viskositet på 6000 mPas (som 2% vandig
35 oppløsning; 0,4 deler) og blandet med vann (22 deler). Den således oppnådde mørtelen ble påført på en sementplate og deretter ble stentøysfliser (5 x 5 cm) lagt i mørtelsengen.

Etter 28 dagers lagring i normalt klima (23°C og 50% rel. fuktighet i luft) eller 7 dagers lagring i normalt klima og 21 dagers lagring i vann, ble adhesiv styrke ifølge DIN 18'156, del 2, målt. De således oppnådde verdiene (tabell 1) viser
 5 klart at mørtelsystemer som inneholder dispersjonspulveret ifølge oppfinnelsen øker flisenes adhesivstyrke.

TABELL 1: Adhesiv strekkstyrke etter tørr og våt lagring:

10 Lagringsmåte	Dispersjonspulver 1 (iflg. oppfinnelsen)	Dispersjonspulver 2 (komparativt)
Tørr lagring	1,25 N/mm ²	1,0 N/mm ²
Våt lagring	0,85 N/mm ²	0,7 N/mm ²

15

EKSEMPEL 10 - Redispergerbarhetstest

Dispersjonen fra eksempel 1 ble sprøytetørket som beskrevet i eksempel 9 ovenfor. Et frittflytende pulver ble oppnådd uten oppbygging av vegger i sprøytetørkingstårnet. 50 g av dette
 20 pulveret ble plassert i et beger (8 cm diameter, maksimalt fyllingsvolum 300 cm³) og 50 g vann ble tilsatt. Omrøring ble utført med en propellblander (3 propeller og en standard diameter 60 mm) med 1000 omdr.pr.min. Etter 15 minutter ble omrøringen avbrutt, og en stabil dispersjon var oppnådd. I
 25 løpet av 24 timer kunne ingen koagulering eller utfelling bli sett.

Til sammenligning ble en kommersiell emulgeringsbeskyttet styrenakrylatkopolymerdispersjon blandet med polyvinylalko-
 30 hol (kfr. kjent teknikk ifølge JP-63156871, diskutert ovenfor). Sprøytetørking ble utført som i eksempel 9 ovenfor. Under sprøytetørking ble en stor del av det tørkede stoffet avsatt på veggen i sprøytetårnet, noe som reduserte utbyttet betydelig. Resten av det oppnådde pulveret dannet umiddelbart
 35 klumper. Klumpematerialet ble siktet. 25 g av pulveret som gitt gjennom sikten, ble blandet med vann. For å oppnå en oppslemming var tre ganger mengden vann nødvendig. Deretter

ble vann/polymerblandingen omrørt som beskrevet ovenfor. Det partikkelformige materialet var fremdeles tilstede i form av ikke-dispergerbare baller. Partikkelstørrelsen forandret seg ikke under røring. Ingen redispergering opptrådte. Etter to
5 timer hadde de fleste av partiklene satt seg for å danne en utfelling.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Kjemisk sammensetning som er redispergerbar i vandige media,
5 inneholdende a) en kopolymer basert på styren og/eller minst
ett alkyl(met)akrylat hvis alkylgruppe har en kjedelengde fra
1 til 14 karbonatomer, hvor mengden av styren og/eller alkyl-
(met)akrylat er ≥ 50 vekt-%, basert på de totale monomere,
samt minst en ytterligere komonomer, og b) et vannoppløselig
10 polymert beskyttende kolloid, hvor 2 til 30 vekt-deler av det
vannoppløselige polymere beskyttende kolloidet er tilmålt per
100 vekt-deler av kopolymeren samt c) eventuelle ytterligere
tilsetningsstoffer, k a r a k t e r i s e r t v e d at
kopolymeren omfatter 0,1 til 50 vekt-% enheter av en epoksyd-
15 gruppeholdig etylenisk umettet komonomer og nevnte enheter
inneholder rekative epoksydgrupper, hvor polymere akryl-
beskyttende kollodier som har monomerenheter med minst én
aldehyd- eller ketongruppe er ekskludert.

20 2.

Kjemisk sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den kjemiske sammensetningen inneholder
et vannoppløselig beskyttende kolloid i form av polyvinylal-
kohol, polyvinylpyrrolidon og/eller polyakrylat.

25

3.

Kjemisk sammensetning ifølge krav 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at nevnte polyvinylalkohol har en gjennem-
snittlig molekylvekt på 10.000 til 200.000 og en hydrolyse-
30 grad på 80 til 95%, og at polyvinylpyrrolidonet har en
gjennomsnittlig molekylvekt på 1.000 til 1.000.000.

4.

Kjemisk sammensetning ifølge et av kravene 1 til 3,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at alkyl(met)akrylatet er
butyl(met)akrylat, 2-etylheksyl(met)akrylat og/eller etyl-
(met)akrylat.

5.

Kjemisk sammensetning ifølge ett av kravene 1 til 5, karakterisert ved at den epoksydgruppeholdige etylenisk umettet komonomeren er en ester eller en eter.

6.

Kjemisk sammensetning ifølge krav 5, karakterisert ved at esteren er et glysidyl(met)akrylat, og eteren er glysidylvinyleter og/eller glysidylallyleter.

7.

Kjemisk sammensetning ifølge et av de foregående krav, karakterisert ved at mengden styren og/eller alkyl(met)akrylat er 70 til 80 vekt-%.

8.

Kjemisk sammensetning ifølge et av de foregående krav, karakterisert ved at kopolymeren inneholder 1 til 25 vekt-% enheter av den epoksydgruppeholdige etylenisk umettede komonomeren.

9.

Kjemisk sammensetning ifølge et av de foregående krav, karakterisert ved at epoksydfunksjonaliteten til den epoksydgruppeholdige etylenisk umettede komonomeren som er polymerisert inn i kopolymeren er minst 30%.

30 10.

Fremgangsmåte for fremstilling av dispersjoner som har en kjemisk sammensetning ifølge et av kravene 1 til 9, karakterisert ved at den omfatter:

35 i) polymerisering av monomerer i en mengde på ≥ 50 vekt-%, basert på de totale monomerene, av styren og/eller alkyl(met)akrylat, 0,1 til 50 vekt-%, basert på de

totale monomerene, av en epoksydgruppeholdig etylenisk umettet komonomer, og, eventuelt, ytterligere additiver, i en vandig fase som dispergeringsmedium i nærvær av det vannoppløselige polymere beskyttende kolloidet og en radikalinitiator hvor pH-verdien holdes ved 4 til 9, for dannelse av en vandig polymerdispersjon,

ii) sprøytetørking av den vandige dispersjonen for dannelse av en fast sammensetning i pulverform, hvor dispersjonspartiklene holdes ved en temperatur på ikke over 100°C.

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, karakterisert ved at mengden av den epoksydgruppeholdige etylenisk umettede monomeren er 1 til 25 vekt-%.

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 10 eller 11, karakterisert ved at polymeriseringen utføres mellom 50 og 100°C.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, 11 eller 12, karakterisert ved at polymeriseringen utføres i nærvær av et emulgeringsmiddel.

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 13, karakterisert ved at emulgeringsmidlet er et anionisk, et kationisk og/eller et ikke-ionisk emulgeringsmiddel.

15.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 10 til 14, karakterisert ved at et ytterligere polymert

beskyttende kolloid tilsettes til den vandige dispersjonen før sprøytetørking.

16.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 15, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det tilsatte ytterligere polymere beskyttende
kolloidet er polyvinylalkohol og/eller polyvinylpyrrolidon.

17.

10 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 10 til 16, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at tilsetningen av den epoksyd-
gruppeholdige etylenisk umettede komonomeren finner sted
hvorved kjerne/skall-struktur opptrer i kopolymeren, hvor
andelen av monomeren som er tilstede i skallet er høyere enn
15 den i kjernen.

18.

Anvendelse av den kjemiske sammensetningen ifølge et av
kravene 1 til 9, i sementbundne systemer inneholdende plast,
20 fortrinnsvis i mørtel, sementmalinger og adhesiver, og
plastbundne sementfrie bindemidler, fortrinnsvis i gips-
mørtel, avstøpninger, teppe-, tre- og gulvadhesiver samt i
tapetlim, dispersjonsmalinger og glassfiberforsterkede
komposittsystemer.

25

30

35