



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 305914

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 09 D 143/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19890448	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	03.02.1989	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	03.02.1989	(30) Prioritet	05.02.1988, DE, 3803450
(41) Alm. tilgj.	07.08.1989		
(45) Meddelt dato	16.08.1999		

(73) Patenthaver	Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main, DE
(72) Oppfinner	Ernst Nölken, Bad Soden am Taunus, DE Helmut Braun, Kriftel, DE Michael Lonitz, Trechtingshausen, DE
(74) Fullmektig	Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Emmisjonsfattig dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss samt anvendelse derav**

(56) Anførte publikasjoner DE B 2148457, US 3729438

(57) Sammendrag Fremstilling av emisjonsfattig dispersjonsmaling, påføringsmidler og plastdispersjonspuss i form av vandige preparater på basis av vandige plastdispersjonskopolymerisater av olefinisk umettede monomerer, med en pigmentvolumkonsentrasjon (PVK) på minst 60%, inneholdende vann, fyllstoffer, pigmenter, plastdispersjonskopolymerisater og vanlige hjelpemidler, hvorved plastdispersjonskopolymerisatene har et innhold på 0,05-2 vekt-% av monomerenheter av spesielle umettede hydrolyserbare organiske silisiumforbindelser, og de vandige kopolymerisatdispersjonene oppviser en laveste filmdannelsestemperatur (MFT) på mindre enn 10°C, fortrinnsvis <5°C, spesielt <2°C, og hvor innholdet i de vandige preparatene av flyktige, ikke-vandige bestanddeler utgjør mindre enn 0,1 vekt-%, beregnet på basis av den samlede ikke-flyktige andelen av preparatet, og pH-verdien for de vandige preparatene ligger i området 5,5 til 10.

De fremstilte emisjonsfattige vandige preparatene er spesielt frie for flyktige organiske oppløsningsmidler, flyktige organiske filmdannelses-hjelpemidler, lavmolekylære myknere, restmonomerer av dispersjonskopolymerisatfremstillingen, øvrige lett flyktige, ikke-vandige bestanddeler og biprodukter med forstyrende lukt.

Videre beskrives anvendelse av de fremstilte dispersjonsmalingerne, påføringsmidlene og plastdispersjonspussene som bygnings-beskyttelsesmidler hhv. som bygningsmaterialer, spesielt i rom med utilstrekkelig lufting og i bebodde rom.

Foreliggende oppfinnelse vedrører emmisjonsfattig dispersjonsmalning, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss i form av et vandig preparat på basis av vandige plastdispersjonspolymerisater av polefinisk umettede monomerer, med en pigmentvolumkonsentrasjon (PVK) på minst 60%, som er frie for organiske oppløsningsmidler, hhv. flyktige organiske filmdannelseshjelpemidler og lavmolekylære myknere, og som er frie for lett flyktige ikke-vandige bestanddeler, og frie for biprodukter med forstyrrende lukt, og anvendelse av preparatene som bygnings-beskyttelsesmidler, hhv. som byggematerialer, spesielt i rom med utilstrekkelig luftning og i bebodde rom.

For reduksjon av miljøbelastningene med skadelige stoffer, er det ofte ønskelig at vandige dispersjonsmalinger, beleggingsmidler og plastdispersjonspusser ved anvendelse i det frie, eller spesielt i lukkede rom, bortsett fra vann, ikke kan avgi ikke-vandige flyktige organiske eller uorganiske bestanddeler.

Ifølge teknikkens stand inneholder imidlertid bygningsbeskyttelsesmidlene som f.eks. dispersjonsmalinger, pusser, sparkelmasser og flyteklebemidler, større eller mindre mengder oppløsningsmidler. De her som oppløsnings- hhv. finkonsoliderings-, hhv. filmdannelses-hjelpemidler, eller også som myknere anvendte lett flyktige eller middels- til tungtflyktige tilsatsstoffene, er generelt nødvendige for å oppnå de påkrevde anvendelsestekniske egenskapene, for bygnings-beskyttelsesmidlene. For å oppnå høy våtavrivningsfasthet, mekanisk bestandighet, lav tendens til å oppta smuss og lav blokkdannelsestendens ved de anvendte midlene, har det hittil ikke vært mulig å anvende dispersjonspolymerisater med en innfrysnings- eller glassdannelsestemperatur (T_g), hhv. en laveste filmdannelsestemperatur (MFT) av vandige dispersjoner på nær 0°C . Disse bruksegenskapene kunne følgelig bare oppnås ved anvendelse av polymerdispersjoner med en T_g hhv. MFT på tydelig over 0°C , under samtidig anvendelse av

filmdannelses-hjelpemidler, som er istand til å nedsette Tg hhv. MFT, slik at en anvendelse også ved 5°C og evt. lavere muliggjøres. Filmdannelses-hjelpemidler og temporære myknere går imidlertid ved tørking av midlet over i den omgivende luft, hvilket spesielt er forstyrrende ved interiørmaling, f.eks. på grunn av lukten, eller kan være toksikologisk betenkelig ved innånding hos ømfintlige mennesker.

Tidligere ble det også anvendte permanente myknere. Ulemper kan herved oppstå ved forhøyet klebrighet, myknervandring, og også ved evt. flyktighet.

Det er også foretatt forsøk på å anvende vinylacetat dispersjonskopolymerisater, spesielt vinylacetat/etylenkopolymerisat-dispersjoner, som har en Tg hhv. MFT nær 0°C.

Det har imidlertid vist seg at pigment-bindeevnen av slike dispersjoner er begrenset sammenlignet med systemer med bindemidler av hårdere dispersjonskopolymerisater, med tilsatser av filmkonsolideringsmidler.

Til grunn for foreliggende oppfinnelse lå følgelig den oppgaven å tilveiebringe slike vandige dispersjonsmalinger, beleggingmidler og pusser, som ved siden av vann ikke inneholder nevneverdige andeler av ikke-vandige flyktige forbindelser, og som, som bindemiddel, inneholder plastdispersjoner, som er frie for filmdannelses-hjelpemidler, og som per se har en høy pigment-bindeevne, og hvis filmer videre har en lav tendens til å oppta smuss, og lav blokkdannelses-tendens, også ved lav Tg hhv. lav MFT for dispersjonen.

Det er overraskende funnet at man kan overvinne de ovenfor nevnte vanskelighetene når man som dispersjoner anvender plastdispersjons-kopolymerisater hvis kopolymere makromolekyler inneholder lave mengder monomere enheter som umettede hydrolyserbare organiske silisiumforbindelser, og som oppviser de påkrevde Tg- hhv. MFT-verdiene, og hvor dis-

persjonene videre er praktisk talt frie for flyktige, ikke-vandige organiske og/eller uorganiske bestanddeler.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelser er følgelig en
 5 emisjonsfattig dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller
 plastdispersjonspuss i form av et vandig preparat på basis av
 vandige plastdispersjonspolymerisater av olefinisk umettede
 monomerer, med en pigmentvolumkonsentrasjon (PVK) på minst
 60%, inneholdende vann, fyllstoffer, pigmenter, plastdis-
 10 persjonspolymerisater og hjelpemidler fra gruppen fukte-
 midler, dispergeringsmidler, emulgatorer, beskyttelses-
 kolloider, fortykningsmidler, anti-skummemidler, fargestof-
 fer og konserveringsmidler, som er kjennetegnet ved at den
 ikke-flyktige andelen av det vandige preparatet, på basis av
 15 den samlede ikke-flyktige andelen, inneholder
 35 - 94 vekt-% fyllstoff,
 2 - 30 vekt-% pigment,
 0,1- 10 vekt-% hjelpemiddel, og
 4 - 35 vekt-% plastdispersjonskopolymerisat, hvis vandige
 20 dispersjon oppviser en laveste filmdannelsestemperatur (MFT)
 på < 10°C, og hvor plastdispersjonskopolymerisatet har et
 innhold på 0,05 til 2 vekt-% av monomerenheter av umettede
 hydrolyserbare organiske silisiumforbindelser av formel I,



hvor i R står for en i ω -stilling olefinisk umettet organisk
 30 rest, og R¹, R², R³, som kan være like eller forskjellige,
 betyr halogen eller gruppen -OZ, hvor i OZ står for primære
 eller sekundære, evt. med alkoksygrupper substituerte, alkyl-
 eller acylrester eller hydrogen, og fra den vandige plastdis-
 persjonen er etter dens fremstilling flyktige, ikke-vandige
 35 komponenter innbefattende de ikke omsatte restmonomerene og
 de ved hydrolyse av de anvendte komonomerene med formel I
 dannede, flyktige alkoholene fjernet ved destillasjon;

hvor innholdet i det vandige preparatet av flyktige, ikke-vandige bestanddeler utgjør < 0,1 vekt-%, beregnet på basis av den samlede ikke-flyktige andelen, og pH-verdien for det vandige preparatet ligger i området fra 5,5 til 10.

5

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen består i at det anvendte plastdispersjonskopolymerisatet ved siden av monomerenheter av forbindelser av formel I, inneholder monomerenheter fra gruppen vinylester, vinylester/etylen, 10 vinylester/vinylklorid/etylen, vinylester/versaticsyrevinylester, vinylester/akrylester, akrylester/versaticsyrevinylester/etylen.

Foretrukne forbindelser av formel I er f.eks. γ -akryl-15 oksypropyltrimetoksysilan, γ -metakryloksypropyl-trimetoksysilan, vinyl-trimetoksysilan, vinyl-trietoksysilan, vinyl-trimetylglykosilan, vinyl-triacetoksysilan, vinyltriklorsilan, vinylmetyldiklorsilan og γ -metakryloksypropyltris-(2-metoksyetoksy)-silan.

20

En spesiell variant av oppfinnelsen består i at det anvendte plastdispersjonskopolymerisatet består av blandinger av dispersjonskopolymerisater, hvorav en del ikke inneholder noen monomerenheter av formel I, og den andre delen inneholder monomerenheter av formel I, i en slik mengde at det 25 gjennomsnittlige innholdet av monomerenheter av formel I i den samlede dispersjonskopolymerisatblandingen utgjør 0,05-2 vekt-%, fortrinnsvis 0,1-0,4 vekt-%, spesielt 0,05-0,2 vekt-%, beregnet på basis av den samlede plastdispersjonskopolymerisatblandingen. 30

Et spesielt trekk ved oppfinnelsen består videre i at de vandige preparatene ifølge oppfinnelsen er frie for lett flyktige restmonomerer, for laverealkoholer, samt for 35 ammoniakk og/eller flyktige aminer, eller for komponenter som evt. avspalter H_2S eller merkaptaner, og innholdet av det vandige preparatet av flyktige ikke-vandige bestanddeler,

utgjør totalt mindre enn 0,05 vekt-%, beregnet på basis av de samlede, ikke-flyktige bestanddelene.

5 Fremstillingen av plastkopolymerisatdispersjoner hvor monomere kopolymeriseres med hydrolyserbare, umettede, organiske silisiumforbindelser av formel I, er kjent. -

10 Gjenstand for oppfinnelsen er videre anvendelse av vandige preparater som beskrevet ovenfor, som bygnings-beskyttelsesmidler og/eller som bygningsmaterialer.

15 Fra US-PS 3 729 438 er plastdispersjoner på basis av vinylacetat med 0,5 til 1 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monomermengden, av en kopolymeriserbar silan, som f.eks. vinyltrimetoksysilan, γ -metakryloksypropyltrimetoksysilan og vinyl-tris(2-metoksy-etoksy)-silan kjent. Ved tørking tverrbindenes polymeren og det oppnås en klar film med høy glans.

20 I US-PS 3 814 716 beskrives plastdispersjoner på basis av vinylacetat, akrylester, malein- og fumarsyreestere, med 0,5 til 5 vekt-% av en kopolymeriserbar silan. Ved tørking av plastdispersjonene oppnår man klare, tverrbundne filmer med høy glans, med utmerket bestandighet overfor vann og oppløsningsmidler.

30 Fra DE-PS 21 48 457 er anvendelsen av polymere bindemidler i vandige dispersjoner for fremstilling av bygnings-påføringsmidler kjent, hvorved plastdispersjonene inneholder polymerisater av vinylestere, akrylester og butadien/styrenkopolymerer, hvori silanolgruppene er innpolymerisert.

35 Fra DE-PS 21 48 458 er fremstillingen av vandige plastdispersjoner på basis av vinylestere av karboksylsyrer med 2-18 C-atomer, etylen, evt. inntil 25 vekt-% av ytterligere olefinisk umettede monomere, og 0,3-5 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monomermengden, av en umettet hydroly-

serbar organisk silisiumforbindelse kjent. Filmer av de omtalte plastdispersjonene viser ved kopolymerisatene med innhold på 1-2 vekt-% av de ovenfor nevnte Si-forbindelsene høy tørr- og våt-avskallingsfasthet på glass og asbestsement.

5 Den ifølge eksempel 1 av det ovenfor nevnte DE-PS fremstilte plastdispersjonen har imidlertid et innhold av ikke omsatt monomert vinylacetat, på 0,2 vekt-%, de ifølge eksemplene 6 og 10 fremstilte plastdispersjonene innholder 3,8 hhv. 4,8 vekt-% metanol, i begge tilfeller beregnet på basis av

10 polymerisatandelen.

Fra den ovenfor omtalte teknikkens stand fremgår ikke uten videre at silanolgruppeholdige plastdispersjoner ved siden av en høy pigmentbindeevne i dispersjonsmalinger, også kan

15 føre til en forbedring av holdbarheten av de dermed fremstilte malingene og videre, på tross av lav Tg hhv. lav MFT, til en lavere tendens til smussopptak og til lavere blokkdannelsestendens, i filmene hhv. malingene som fremstilles derav.

20 Det var følgelig desto mer overraskende at bindemidler på basis av plastdispersjoner med lav MFT i nærvær av flyktige organiske filmdannelses-hjelpemidler, spesielt oppnår en utpreget forbedring av bindemiddelegenskapene når dispersjonskopolymerisatene bare inneholder meget små mengder

25 monomerenheter med silanolgrupper av forbindelsene av formel I, hvorved mengder på 0,1 til 0,4 vekt-%, på basis av den samlede monomermengen, er foretrukket.

30 En foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse består videre i at plastdispersjonskopolymerisatet som inneholdes i det vandige preparatet, og som bærer silisiumrester på monomerenhetene av formel I, fremstilles ved radikal initiert kopolymerisasjon av finfordelte monomerer med

35 en andel på 0,05 til 2 vekt-%, fortrinnsvis 0,1-0,4 vekt-%, spesielt 0,05 til 0,2 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monomermengden, av monomerer av formel I i vandig

medium, under samtidig anvendelse av hydroksyetylcellulose, ikke-ioniske emulgatorer og monomert natriumvinylsulfonat som emulgator/beskyttelseskolloidsystem, og de ved hydrolyse fra monomerenhetene av formel I i den vandige dispersjonen evt. 5 dannede flyktige alkoholkomponentene, samt evt. tilstedeværende flyktige restmonomerandeler, fjernes etter avsluttet polymerisasjonsreaksjon ved fysikalske fremgangsmåter, fortrinnsvis ved destillasjon under redusert trykk.

10 Ved fremstillingen av plastdispersjons-kopolymerisatene, f.eks. ved emulsjonspolymerisasjon, hydrolyserer alkoksy-, acyloksy- og halogenrestene av de anvendte silisiumforbindelsene av formel I i det minste delvis til hydroksy- 15 gruppeholdige silisiumforbindelser (silanolgrupper), som deretter er inneholdt i kopolymerisatet og kan føre til tverrbinding mellom makromolekylene.

Som hydrolyserbare umettede organiske silisiumforbindelser av formel I, kommer fortrinnsvis slike på tale hvori, i formel 20 I, resten R står for en ω -umettet alkenyl med 2-10 C-atomer, spesielt 2-4 C-atomer, eller en ω -umettet karboksylsyreester av umettede karboksylsyrer med inntil 4 C-atomer, og alkoholene som bærer Si-grupper med inntil 6 C-atomer. Som rester R^1 , R^2 og R^3 kommer fortrinnsvis halogen, spesielt 25 klor, og gruppen -OZ på tale, hvori Z står for primære og/eller sekundære alkylrester med inntil 10 C-atomer, fortrinnsvis inntil 4 C-atomer, eller alkoksygrupper, fortrinnsvis med til og med 3 C-atomer, substituerte alkylrester eller for acylrester med inntil 6 C-atomer, 30 fortrinnsvis inntil 3 C-atomer, eller for hydrogen. Eksempler på slike forbindelser av formel I er vinyltriklor-silan, vinylmetyldiklorsilan, γ -metakryloksypropyltris-(2-metoksyetyl)-silan, vinylmetoksysilan, vinyltrietoksysilan, vinyl dietoksysilanol, vinyl etoksysilandioli, allyl trietoksysilan, vinyl triproppoksysilan, vinyl triisopropoksysilan, vinyl tributoksysilan, vinyl triacetoksysilan, trimetyl glykol- 35 vinylsilan, γ -metakryloksypropyl-trimetyl glykolsilan, γ -

akryloksypropyl-trietoksysilan, γ -metakryloksypropyl-trimetoksysilan.

5 Fjernelsen av restemonomerer i plastkopolymerisatdispersjonene som anvendes ifølge oppfinnelsen kan også foregå ved anvendelse av kjente kjemiske fremgangsmåter, som f.eks. ved radikal-initiert, fortrinnsvis med redokskatalysator initiert, etter-polymerisasjon. Dersom det deretter skulle være tilstede spor av flyktige monomerandeler i dispersjonen, 10 så kan disse enkelt fjernes ved andre fremgangsmåter, fortrinnsvis fysikalske fremgangsmåter, spesielle ved destillasjon, fortrinnsvis under redusert trykk, og ved at det evt. gjennom eller over blandingen ledes inerte slepegasser, som f.eks. luft, nitrogen, CO₂ eller vanndamp.

15

Et spesielt karakteristisk trekk ved foreliggende oppfinnelse består også i at de ved oppfinnelsen anvendte plastkopolymerisatdispersjonene ikke bare er frie for flyktige restmonomerandeler, men at også de ved den ovenfor nevnte etterbehandlingen med kjemiske og/eller fysikalske fremgangsmåter, de 20 fra hydrolysen av de anvendte komonomerene av formel I evt. dannede flyktige alkoholene er fjernet, som f.eks. metanol, metoksyetanol eller isopropanol. Dette kan f.eks. være av avgjørende betydning ved anvendelsen av vinyltrimetoksysilan som komonomer, idet det ved hydrolysen dannede metanolinnholdet i den resulterende dispersjonen, kan tale mot anvendelse 25 av dispersjonen av toksikologiske grunner, dersom metanolinnholdet ikke på forhånd elimineres.

30 De vandige preparatene ifølge oppfinnelsen inneholder i den endelige sammensetning for anvendelsen som bygnings-beskyttelsesmiddel hvv. som bygningsmateriale, i tillegg til bestanddelene av plastkopolymerisatdispersjonen, som ytterligere hjelpemidler, evt. fortrinnsvis også følgende 35 komponenter:

0,1 - 0,6 vekt-% fukte- hvv. dispergeringsmiddel for fyllstoff og pigment,

0,1 - 1 vekt-% fortykningsmiddel,
0,01 - 2 vekt-% konserveringsmiddel, og
0,001 - 0,5 vekt-% avskumningsmiddel,
alt beregnet på basis av den samlede vekten av det vandige
5 preparatet.

De vandige preparatene ifølge oppfinnelsen i form av
dispersjonsmalinger, beleggingsmidler og plastdispersjons-
pusser under anvendelse av plastdispersjonskopolymerlateksene
10 ifølge oppfinnelsen, som er frie for restmonomerer og andre
flyktige bestanddeler, kan fremstilles under anvendelse av
kjente teknikker, som anvendes ved fremstillingen av vanlige
produkter av denne typen, under anvendelse av vanlige
syntetiske polymerlatekser. Avgjørende er imidlertid at det
15 ved valget av de øvrige utgangsmaterialene legges spesiell
vekt på deres ammoniakk-, amin-, ammonium-, alkylammonium-,
opløsningsmiddel-, H₂S-, SO₂- og formaldehydfrihet, samt på
frihet for øvrige flyktige organiske stoffer.

20 Som fyllstoffer foretrekkes f.eks. kalsiumkarbonat, mag-
nesitt, dolomitt, kaolin, glimmer, talkum, silisiumdioksyd,
kalsiumsulfat, feltspat, bariumsulfat og plastperler.

Som hvite pigmenter anvendes f.eks. sinkoksyd, sinksulfid,
25 basisk blykarbonat, antimontrioksyd, litopone, (sinksulfid +
bariumsulfat) og fortrinnsvis titandioksyd.

Som uorganiske fargepigmenter kan det f.eks. anvendes
jernoksyder, sot, grafitt, luminiscente pigmenter, sinkgult,
30 sinkgrønt, pariserblått, ultramarint, mangansort, antimon-
sort, manganfiolett eller schweinfuttergrønt.

Som organiske fargepigmenter foretrekkes f.eks. sepia,
gummigut, kasslerbrunt, toliudinrødt, pararødt, hansagult,
35 indigo, azofargestoffer, antrakinoide og indigoide fargestof-
fer samt dioksazin-, kinakridon-, ftalocyanin-, isoindolinon-
og metallkompleks-pigmenter fra azometinrekken.

Fyllstoffene kan anvendes som enkeltkomponenter. I praksis har fyllstoffblandinger vist seg spesielt egnede, som f.eks. kalsiumkarbonat/kaolin, og kalsiumkarbonat/kaolin/talkum. For forbedring av dekkevnen og for innsparing av titandioksyd, anvendes ofte finfordelte fyllstoffer, som f.eks. finfordelt kalsiumkarbonat, og blandinger av forskjellige kalsiumkarbonater med forskjellige partikkelstørrelsesfordelinger.

10

For innstilling av dekkevnen, fargetonen og fargedybden, blandes fyllstoffene med tilsvarende mengder hvitpigment og uorganiske og/eller organiske fargepigmenter.

15

For dispersjon av fyllstoffene og pigmentene i vann, kan det tilsettes 0,1 - 0,6 vekt-%, på basis av den samlede vekten av det vandige preparatet, av hjelpestoffer på basis av anioniske eller ikke-ioniske fuktemidler, som fortrinnsvis f.eks. natriumpyrofosfat, natriumpolyfosfat, naftalinsulfonat, natriumpolyakrylat, natriumpolymaleinat og polyfosfat samt 1-hydroksyetan-1,1-difosfonsurt natrium, og nitriolo-tris-(metylenfosfonsurt natrium).

20

Fortykningsmidler som kan anvendes er bl.a. fortrinnsvis cellulosederivater som metylcellulose, hydroksyetylcellulose og karboksymetylcellulose. Videre kan det anvendes kasein, gummi arabikum, tragantgummi, stivelse, natriumalginat, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, natriumpolyakrylat og vannoppløselige kopolymerisater på akryl- og metakrylsyrebasis, som akrylsyre/akrylamid- og metakrylsyre/-akrylester-kopolymerisater.

30

Også uorganiske fortykningsmidler, som f.eks. bentonitt eller hektoritt, kan anvendes.

35

Slike fortykningsmidler anvendes generelt i mengder fra 0,1

til 3 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 1 vekt-%, beregnet på basis av den samlede vekten av det vandige preparatet.

5 Fortykningsmidlet kan tilsettes allerede under dispergeringen av fyllstoffene og pigmentene i vann, under tilsats av et dispergeringsmiddel, og evt. et anti-skummiddel, f.eks. ved oppløseren; det kan imidlertid også tilsettes til det ferdige preparatet, dersom vannbalansen for de ferdige bygningsbeskyttelsesmidlet tillater dette.

10

De som bindemidler anvendte plastkopolymerisatdispersjonene ifølge oppfinnelsen kan være tilstede allerede under pigment- og fyllstoffdispergeringen, for det meste tilsettes de fortrinnsvis til den fremdeles varme eller også avkjølte fyllstoff/pigment-pastaen under hurtig eller også langsommere omrøring. Mens pigmentvolumkonsentrasjonen holdes større enn 15 60%, anvendes per 65-95,9 vekt-deler fyllstoff + pigment 4-35 vekt-deler plastdispersjonskopolymerisat.

20

Fremstillingen av kopolymerisatdispersjonen for det vandige bygningsbeskyttelsesmiddel-preparatet med lav emisjon av skadelige stoffer ifølge oppfinnelsen, foregår på kjent måte, og fortrinnsvis ved emisjonspolymerisasjon i nærvær av en radikalinitierende katalysator, og minst en emulgator ved en 25 pH-verdi på 2-6. Som katalysator kan de forskjellige kjente katalysatorene som gir frie radikaler, anvendes, samt også redoks-systemer. Konsentrasjonsområdet for den samlede mengden emulgatorer ligger fortrinnsvis mellom 0,5 og 5 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monomermengden, 30 hvorved det kan dreie seg om anioniske, ikke-ioniske eller evt. kationiske emulgatorer. Det kan også anvendes lateks-stabilisatorer, som f.eks. vannoppløselige polymerer fra gruppen karboksymetylcellulose, hydroksymetylcellulose, polyvinylpyrrolidon, poly-N-vinylacetamid, polyvinylalkohol samt kombinasjoner av emulgatorer og lateks-stabilisatorer, 35 videre de kjente stabiliserende komonomerene på mono- og

dikarboksylysyrer, og deres halvester og amider, samt vinylsulfonsyre og dens salter.

Som monomerer for fremstillingen av plastdispersjonen, er
 5 f.eks. vinylestere, spesielt vinylestere av alifatiske monokarboksylysyrer, med 1-12 C-atomer egnede, f.eks. vinylestere av lavere (C₁-C₆)-karboksylysyrer som vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylkaproat, videre vinyl-
 10 olefinisk umettede forbindelser av formel II,



15

hvor R¹ står for hydrogen, en alkylrest med 1-4 C-atomer, en alkoksyrest med 1-4 C-atomer, en nitrilgruppen, et halogenatom, fortrinnsvis klor, eller en alkoksykarbonylrest med 2-12, fortrinnsvis 2-9, C-atomer, og R² står for hydrogen, en
 20 metyl- eller en vinylgruppe.

Egnede monomerer av formel II er eksempelvis spesielt olefiner, f.eks. etylen og isobutylen, vinylestere, f.eks. vinylmetyleter, vinyletyleter og vinyl-n-butyleter, videre
 25 akrylnitril, metakrylnitril, vinylklorid, akrylsyreester av enverdige alkoholer, f.eks. metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat og 2-etylheksylakrylat, samt metakrylsyreester av enverdige alkanoler, f.eks. metylmetakrylat, etylmetakrylat, butylmetakrylat og 2-etylheksylmetakrylat. Egnede er
 30 også maleinsyrediester, spesielt av enverdige alifatiske alkoholer, med 2-10, fortrinnsvis 3-8, C-atomer, f.eks. dibutylmaleinat, diheksylmaleinat og dioktylmaleinat.

Monomerene hhv. monomerblandingene velges på en slik måte at
 35 det oppstår plastdispersjoner på homo-, ko- eller terpolymerbasis, med MFT på < 10°C, fortrinnsvis < 5°C, spesielt < 0°C. Det vil for fagmannen, på grunn av T_g for polymerene og

polymerisasjonsparametrene, være kjent hvilke monomerer eller monomerblandinger som derved må anvendes. Idet MFT ikke lenger er målbar under 0°C, kan den nedre grensen for MFT bare angis ved hjelp av Tg. Tg bør derved ikke ligge under
5 -20°C, fortrinnsvis -10°C. Egnede kopolymerisater er f.eks. vinylacetat/etylen i forhold 86/14 til 75/25, som kan fremstilles ved et etylentrykk i området 25-60 bar. Videre vinylacetat/vinylklorid/etylen-terpolymerisater i forhold 58,8/25,2/16, fremstilt ved et etylentrykk på 40 bar, med en
10 MFT på 10°C, eller 60,8/15,2/24 og 45,6/30,4/24, som kan oppnås ved et etylentrykk på 50 bar, og med en MFT på mindre enn 0°C, og ved en Tg på -0,5 hhv. +5,5°C. Ved vinylacetat/-butylakrylat-kopolymerisat-dispersjoner, oppnår man det egnede MFT-området ved anvendelse av monomerene i forhold
15 80/20-50/50.

Hovedmonomerene kopolymeriseres med mindre mengder, spesielt foretrukket med 0,05 til 0,3 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monormengden, av silisiumforbindelser med formel I
20 som inneholder olefinisk umettede og hydrolyserbare grupper, hvorved i formel I resten R fortrinnsvis betyr vinyl-, allyl, γ -akryloksypropyl- og γ -metakryloksypropyl- og R¹, R² og R³ fortrinnsvis betyr alkoksy- med 1-8 C-atomer, eller alkoksyalkoksy- med 2-10 C-atomer, acetoksy- eller halogen,
25 spesielt klor.

Spesielt foretrukne forbindelser med formel I er f.eks. vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan, vinyltrimetylglykosilan, vinyltriacetoksysilan, γ -akryloksypropyl-trimetoksysilan, γ -metakryloksypropyl-trimetoksysilan, γ -metakryloksypropyl-tris(2-metoksy-etoksy)-silan, vinyltriklorsilan, vinylmetyldiklorsilan og allyltrimetoksysilan.
30

Silanene av formel I kan ved emulsjonskopolymerisasjonen tilsettes i blanding med hovedmonomeren eller adskilt fra denne. De kan tilsettes jevnt sammen med de andre monomerene under forløpet av polymerisasjonen, eller også tilsettes ved
35

den første eller den andre halvparten av monomermengden. For å oppnå forbedringer ifølge oppfinnelsen av egenskapene for plastdispersjonene, er bare relativt lave mengder av de nevnte silanene påkrevet, fortrinnsvis maksimalt 2 vekt-%, beregnet på basis av den samlede monomermengden, fortrinnsvis 0,1 til 0,4 vekt-%, spesielt 0,05 til 0,2 vekt-%.

Fjernelsen av ikke omsatte monomerer fra plastdispersjonen, kan foretas kjemisk, dvs. f.eks. ved utpolymerisasjon. For dette formålet anvendes katalysatorer som danner frie radikaler. Til disse katalysatorene hører f.eks. peroksyd- og azoforbindelser, som f.eks. azo-bis-(isobutyramidinhydroklorid). Spesielle egnede er også kombinerte typer av katalysatorer, hvori det anvendes både reduksjonsmiddel og oksydasjonsmiddel. Ved anvendelsen av denne typen kombinerte katalysatorer betegnes reduksjonsmidlet generelt som aktivator, og oksydasjonsmidlet som initiator. Egnede aktivatorer er f.eks. bisulfitter, sulfoksylater eller forbindelser med reduserende egenskaper, som f.eks. askorbin-syre og Fe-II-salter. Initiatorene er bl.a. f.eks. hydrogenperoksyd, persulfater som natrium- og kaliumpersulfat, perborater og også andre per-forbindelser. Spesielle kombinasjons-katalysatorer eller redoks-systemer, som kan anvendes for fjernelse av restmonomerene ved polymerisasjonen, er f.eks. hydrogenperoksyd og sinkformaldehyd-sulfoksylat, hydrogenperoksyd og natriummetabisulfitt, natriumpersulfat og natriummetabisulfitt, hydrogenperoksyd og natriumsulfitt, hydrogenperoksyd og rongalitt, natrium- eller kaliumpersulfat og natriumsulfitt, natrium- eller kaliumpersulbutylhydroperoksyd og natriumsulfitt, tert.-butylhydroperoksyd og rongalitt, natriumpersulfat og natriumtiosulfat. Metallsalter, anvendt i store mengder, som f.eks. 1 til 100 ppm pr. monomer ekvivalent av jern- eller kobbersalter, som f.eks. Mohr's salt, kan aktivere redoks-systemet ytterligere. Eksempler er tert.-butylhydroperoksyd/Mohr's salt/rongalitt eller natriumpersulfat/natriumsulfat/natriumtiosulfat/kobbersulfat.

Redoks-katalysatoren anvendes typisk i en mengde mellom 0,1 og 2 vekt-%, fortrinnsvis mellom 0,25 og 0,75 vekt-%, beregnet på basis av monomermengden. Aktivatoren tilsettes normalt i vandig oppløsning, og aktivatormengden utgjør generelt 0,25 - 1 gang initiatormengden.

For fjernelse av resterende monomerer fra plastdispersjonen, kan det også anvendes fysikalske fremgangsmåter, som f.eks. av destillasjon. Videre kan kjemiske og fysikalske fremgangsmåter kombineres. Avdestilleringen av resterende monomerer kan foretas under forhøyet, men fortrinnsvis under redusert trykk. Ved avdestillering av de resterende monomerene ved 760 torr eller et lavere trykk, kan det, for å akselerere fjernelsen av monomerene, føres vanndamp eller en bærergass, f.eks. luft, nitrogen eller karbondioksyd, over overflaten av plastdispersjonen. Fordelaktig ledes imidlertid bærergassen inn i apparaturen for monomerfjernelse ved bunnen av denne, gjennom plastdispersjonen. De resterende monomerene som fjernes fra plastdispersjonen ved fysikalske fremgangsmåter, kondenseres for tilbakevinning i en kjøler. Ved anvendelse av en bærergass ved fjernelse av monomerene, anvendes generelt lavere tempererte kjølemidler enn vann på 0-30°C, f.eks. kjølesoler eller aceton/tørris. Videre kan de resterende monomerene fjernes under vakuum med tilbakevinning av monomerene fra plastdispersjonen ved anvendelse av dreieskivepumper. Innholdet av resterende monomerer og andre evt. flyktige organiske stoffer som stammer fra utgangsstoffene, eller av flyktige organiske bestanddeler dannet under polymerisasjonen og av alkoholen som oppstår ved hydrolysen av den kopolymeriserte silisiumforbindelsen av formel I, i plastkopolymerisatdispersjonen som anvendes ifølge oppfinnelsen, utgjør mindre enn 0,1 vekt-%, fortrinnsvis 0,05 til 0,001 vekt-%, beregnet på basis av dispersjonskopolymerisatet.

Overraskende fører allerede kopolymerisasjonen med spor av kopolymeriserbare silaner av formel I ved bindemidler med lav MFT, til dispersjonskopolymerisater med så høy pigmentbinderkraft som ellers bare kan oppnås med dispersjons(ko)polymerisater av høy MFT, som f.eks. styren/akrylat, under tilsats av store mengder oppløsningsmiddel til plastdispersjonen, eller en dermed fremstilt dispersjonsmaling.

Ved siden av vann, fyllstoff, pigment, dispergeringsmiddel, fortykningsmiddel, anti-skummemidler og konserveringsmiddel, anvendes for de vandige bygnings-beskyttelsesmiddelpreparatene med lav lukt- og skadestoffemisjon ifølge oppfinnelsen, fortrinnsvis plastkopolymerisatdispersjoner på basis av vinylacetat/etylen og vinylacetat/vinylklorid/etylen. De sistnevnte må man velge etylentrykket for å oppnå en lav MFT høyt sammenlignet med vinylacetat/etylen, på grunn av den høyere innfrysningstemperaturen for polyvinylklorid. De derved oppnådde dispersjonskopolymerisatene hhv. deres vandige dispersjoner, har den fordel at det kan tilveiebringes kopolymerisatdispersjoner som viser den ifølge oppfinnelsen påkrevde lave MFT.

Derved fremstilte plastdispersjoner har på grunn av de lave kokepunktene for de anvendte monomerene, videre store fordeler sammenlignet med styren/akrylat- og styren/butadienkopolymerisater, med deres uønskede ledsagende stoffer som f.eks. kan dannes ved Diels-Alder-reaksjon.

Vinylacetat/etylen-dispersjonskopolymerisatene, samt de tilsvarende terpolymerisatene med vinylklorid kan fordelaktig fremstilles ved kopolymerisasjon i vann ved hjelp av anioniske, ikke-ioniske eller kationiske emulgatorer, som vandige dispersjoner. Derved kan det anvendes vannoppløselige, stabiliserende polymerer som karboksymetylcellulose, hydroksyetylcellulose, polyvinylpyrrolidon, poly-N-vinylmetylacetamid, og polyvinylalkohol, videre de kjente stabiliserende komonomerene på mono- og dikarboksylysbasis,

samt deres halvestere og amider. Videre kan det med fordel anvendes kjente initiatorsystemer som f.eks. persulfater, natriumpersulfat/sulfitt, samt tert.-butylhydroperoksyd/ Fe_2^+ /rongalitt for polymerisasjonen.

5

I mangel av egnede autoklaver, som vanligvis er påkrevet for kopolymerisasjon med etylen og/eller vinylklorid, kan dispersjonskopolymerisatene ifølge oppfinnelsen med den påkrevde MFT, også oppnås ved kopolymerisasjon av vanlige monomerer med slike monomerer som er istand til å senke MFT i sterk grad, som f.eks. 2-etylheksylakrylat, dioktyl-maleinat, versaticsyrevinylester eller butadien. Videre består ved ko-og ter-polymerene på basis av vinylacetat/etylen og vinylacetat/vinylklorid/etylen den helt spesielle fordelen at disse, på grunn av de lave kokepunktene for deres utgangsmonomerer, lett kan befris for den ved polymerisasjonen ikke omsatte restmonomerandelen.

10

15

Ved valg av egnede tekniske betingelser, kan videre de tilbakevunnede restmonomerene anvendes for ytterligere polymerisasjoner.

20

De nevnte dispersjonskopolymerisatene på basis av vinylacetat/etylen og vinylacetat/vinylklorid/etylen, med komonomerer av formel I, er ifølge oppfinnelsen spesielt foretrukket.

25

Ved kombinasjonen av redoks- og splitteprosess, hhv. ved splitteprosessen alene for fjernelse av restmonomerene, fremsettes her, i forbindelse med fremstillingen av emisjonsfattige bygnings-beskyttelsesmidler ifølge oppfinnelsen, og anvendelsen av hydrolyserbare og kopolymeriserbare silaner av formel I, for første gang forslag for fjernelse av de for det mest lett flyktige alkoholene som dannes ved hydrolysen av silaner. En spesiell og foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen, som medfører uventet og stort teknisk fremskritt, er basert på følgende arbeidsmåte. Det fremstilles plastkopolymerisatdispersjoner som, som beskyttelseskol-

30

35

loider, f.eks. inneholder hydroksyetylcellulose eller poly-N-vinylmetylacetamid, og som ved siden av disse beskyttelses-kolloidene fortrinnsvis inneholder ikke-ioniske emulgatorer, hhv. ved siden av ikke-ioniske, bare inneholder små mengder
5 av ioniske, som anioniske eller kationiske, emulgatorer. Fordelaktig er derved for ytterligere stabilisering - av kopolymerisatdispersjonen, samtidig anvendelse av umettede hydrofile og kopolymeriserbare monomerer, som f.eks. umettede mono- og dikarboksylsruer hhv. deres halvestere og amider,
10 samt metakrylamido-2-metyl-2-propansulfonsurt Na, eller Na-vinylsulfonat. Det oppnås derved plastkopolymerisatdispersjoner med partikkelstørrelser som ikke er meget liten, som f.eks. mindre enn eller lik $0,1\mu\text{m}$, men derimot med gjennomsnittlige partikkelstørrelser på minst $0,1\mu\text{m}$, fortrinnsvis
15 større enn eller lik $0,15\mu\text{m}$, spesielt større enn eller lik $0,2\mu\text{m}$. Disse utmerker seg ved utmerkede bruksegenskaper, som f.eks. ved at plastdispersjonene er problemløst blandbare med tørre fyllstoffer og pigmenter, og de derav fremstilte bygnings-beskyttelsesmidlene er meget bestandige ved vanlig
20 langtidslagring.

Innenfor dette fagfeltet har man i mange år resultatløst forsøkt å fremstille dispersjoner som er så fordelaktige når det gjelder brukstekniske egenskaper, som de på basis av
25 vinylacetat/etylen og vinylacetat/vinylklorid/etylen, som også har meget høy pigmentbindeevne. Denne oppgaven har nå kunnet løses på uventet fordelaktig måte ved hjelp av foreliggende oppfinnelser, under anvendelse av dispersjonskopolymerisater som inneholder små mengder av komonomerenheter av silisiumforbindelser av formel I, som bærer
30 hydrolyserbare silisiumholdige rester, hhv. komonomerenheter av silisiumforbindelser av formel I, som danner $\text{Si}(\text{OH})_x$ -grupper ($x = 1-3$), og hvis vandige dispersjoner oppviser en $\text{MFT} < 10^\circ\text{C}$. Overraskende uteblir ved anvendelse av disse
35 dispersjonskopolymerisatene som bindemiddel i de aktuelle vandige bygningsbeskyttelsesmidlene, på tross av utelatelsen av oppløsnings- hhv. filmkonsolideringsmidler, ved bedømmelse

av vaske- og skurebestandigheten av malinger ifølge DIN 53778, den såkalte utbrekkingen av den tørkede malingen, hhv. det tørkede belegget, allerede etter kort tørketid for preparatet, dvs. malingen hhv. belegget har ikke, som man
5 ellers ofte observerer ved farger av polymerdispersjoner, utilstrekkelig mekanisk fasthet etter kort tørketid.

Spesielt egnet og foretrukket er de vandige bygningsbeskyttelsesmiddel-preparatene ifølge oppfinnelsen som, som
10 bindemiddel, inneholder oppløsningsmiddel-frie plastkopolymerisatdispersjoner med lav MFT, og hvis kopolymerisater totalt bare inneholder små mengder av monomerenheter av silisiumforbindelser av formel I, som bærer kopolymeriserbare og hydrolyserbare silisiumholdige rester, hhv. monomerenheter
15 av silisiumforbindelser av formel I, som danner Si(OH)_x -grupper, ($x = 1-3$), og som fortrinnsvis inneholder 0,05-2 vekt-%, spesielt 0,1-0,4, spesielt foretrukket 0,05-0,2 vekt-%, beregnet på basis av kopolymerisatet, og hvor kopolymerisatet er fremstilt ved emulsjonskopolymerisasjon av komonomerkombinasjoner som gir de påkrevde lave MFT-verdiene, i
20 nærvær av hydroksyetylcellulose, ikke-ioniske emulgator, små mengder monomert vinylsulfonat, under tilsats av totalt bare små mengder komonomerer av formel I.

25 For å avbalansere dispersjonsmalinger og dispersjonspusser, anvendes ofte fargepastaer som er tilgjengelige i handelen. Disse fargepastaene inneholder av stabilitetsgrunner, hhv. deres fremstillingsmåte, generelt oppløsningsmidler. Også for å overvinne de herav følgende problemene, velges det
30 ifølge oppfinnelsen en ny vei. På grunn av den høye stabiliteten for den ifølge oppfinnelsen anvendte plastkopolymerisatdispersjonen og dens kompatibilitet med tørre pigmenter, overflødiggjøres fremstillingen hhv. anvendelsen av oppløsningsmiddelholdige fargepastaer, idet det farge-givende midlet evt. kan tilsettes i tørr tilstand til
35 plastdispersjonen hhv. den hvite dispersjonsfargen hhv. dispersjonspussen.

Det ved innholdet av små mengder av monomerenheter av silisiumforbindelser av formel I i dispersjonskopolymerisater med MFT-verdier for de vandige dispersjoner på mindre enn 5 10°C, oppnåelige spranget i egenskaper for de derav fremstilte vandige bygningsbeskyttelsesmiddelpreparatene ifølge oppfinnelsen, var meget overraskende for fagmannen, idet dette muliggjør utnyttelsen av en rekke ytterligere fordeler i kombinert form, nemlig en uproblematisk dispersjonsfremstilling, den høye stabiliteten for plastpolymerisatadisper- 10 sjonen som anvendes ifølge oppfinnelsen og dens uventet høye pigmentbindeevne. Først kombinasjonen av disse uventede fordelaktige egenskapstrekkene har muliggjort fremstillingen av de oppløsningsmiddel-, filmkonsolideringsmiddel- og 15 myknerfrie dispersjonsmalingerne, beleggingsmidlene og plastdispersjonspussene ifølge oppfinnelsen. Hertil kommer at det ved fremstillingen av plastkopolymerisatdispersjonen kan gis avkall på anvendelsen av ammonium- og aminsalter, som f.eks. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, og istedet anvendes alkalisalter, som 20 f.eks. natriumpersulfat, hvorved det i de alkaliske beleggings- hhv. bygningsbeskyttelsesmidlene ikke kan oppstå ubehagelige ammoniakk- og/eller aminlukt for brukeren og for miljøet. Tilsvarende unngås aminer, som f.eks. di- og 25 trietyl- samt di- og trietanolaminer, som bestanddeler for de vandige bygningsbeskyttelsesmiddelpreparatene. Av samme grunn anvendes som pigmentdispersjonsmiddel også først og fremst natriumsaltene av anioniske dispersjonsmidler. Det samme gjelder for emulgatorene ved polymerisasjonen. Det 30 anvendes ikke NH_4 - og/eller alkylammoniumsalter av f.eks. sulfaterte oksetylerte alkoholer og alkylfenoler, men derimot Na-saltene.

Ved den tekniske fremstillingen av plastkopolymerisatdispersjonene, og fremfor alt ved deres entmonomerisering, 35 samt ved fremstillingen av beleggingsmalinger og av pusser, kan en skumdannelse være meget uheldig. Denne kan forhindres ved anvendelsen av små mengder, fortrinnsvis 0,001-0,5 vekt-%

på basis av dispersjonen, av anti-skummemidler på basis av naturlige fett-typer og oljer, som f.eks. spermaolje og tranoljer, parafinolje, langkjedede alkoholer som cetylalkohol, høypolymere glykoler og blandinger av disse alkoholene med fett-typer, samt fettsyrepolyglykolester, sorbit, monolaurat og silikoner.

Ved anvendelse av dispersjonsmslinger og pusser, er det mest fordelaktig når de anvendes like etter fremstilling. Ifølge oppfinnelsen lagres de ferdige fatene imidlertid ofte i kortere eller lengre tid hos fabrikanten, hos forhandleren og/eller forbrukeren, før de kommer til anvendelse. For å unngå kvalitetsreduksjon, konserveres bygnings-beskyttelsesmidlet i de fleste tilfeller hos fabrikanten. For konservering mot et senere angrep av sopp eller bakterier, anvendes, om mulig, ingen eller meget lave mengder biocide tilsatsstoffer. På den annen side kan det ved oppvarming av det ferdige midlet i 15-120 minutter til temperaturer på 60-120°C oppnås en konservering, som f.eks. ved pasteurisering eller tyndalisering (også betegnet fraksjonert sterilisasjon), videre ved avkjøling samt ved utelukkelse av luft ved lagringen i gasstette fat under inertgass. Også ultralyd, UV-bestråling og høyfrekvens felt kan anvendes for konservering. Videre er tilsatser av minimale mengder antibiotika, som f.eks. terramycin, streptomycin og subtilin er egnet, likeså chinisol (ekvimolar forbindelse av o-oksychinolinsulfat og kaliumsulfat).

Som virksomt middel for konservering kan det videre bl.a. i meget små mengder anvendes: kloracetamid, benzosurt natrium, metyl-, etyl- og propylester av p-hydroksybenzosyre, og dens natriumforbindelser, sorbinsurt natrium, maursurt natrium, natriumborat samt boraks, hydrogenperoksyd, melkesyre, maursyre, propionsyre, nitritter og nitrater, salicylsyre, dehydrazidsyre, thymol (metylisopropylfenol), bariummetaborat, ditiokarbaminat, klormetylisotiazolinon og benzisotiazolinon.

Oppfinnelsen beskrives nærmere ved hjelp av de etterfølgende eksemplene.

5 Sammenligningseksempel 1.

Fremstilling av en anvenbar vinylacetat/etylen-kopolymersat-dispersjon med etterfølgende restmonomereliminering, som ikke hører inn under oppfinnelsen.

10 I en trykkapparat med rør, manteloppvarming og doseringspumpe, innføres det en vandig oppløsning bestående av følgende bestanddeler: 10700 g vann, 142 g natriumacetat x 3 H₂O, 1760 g av en 20% vandig oppløsning av med 30 mol etylenoksyd oksetylert nonylfenol, 13700 g av en 5 vekt-%
15 vandig hydroksyetylcelluloseoppløsning (HEC-oppløsning) (viskositet av den 2% vandige oppløsningen 300 mPa.s), 572 g av en 30 vekt-% vandig natriumvinylnsulfonatoppløsning samt 34,3 g av en 1 vekt-% vandig oppløsning av Fe-II-(SO₄) x 7 H₂O, pH-verdien av oppløsningen utgjør 11,2. Apparaturen
20 befris for luftoksygen og etylenundertrykk innføres i apparaturen. Ved 20 bar etylenrykk tilsettes 5900 g vinylacetat og 10% av en reduksjonsmiddeloppløsning av 27,1 g rongalitt i 2 l vann. Det oppvarmes til en indre temperatur på 60°C, og derved økes etylenrykket til 40 bar. Det
25 tilsettes så 10% initiatroppløsning av 27,1 g tert.-butylhydroperoksyd i 2000 g vann, ved en indre temperatur på 60°C, og det avkjøles for bortføring av reaksjonsvarme. 24600 g vinylacetat, de resterende 90% av reduksjonsmiddeloppløsningen og de resterende 90% av initiatroppløsningen
30 tilsettes deretter, hvorved etylenrykket holdes på 40 bar. Deretter tilsettes en oppløsning av 34,32 g natriumpersulfat i 800 g vann, og den indre temperaturen forhøyes til 80°C, og det holdes i 1 time ved denne temperaturen. Under omrøring avgasses deretter den største delen av det ikke omsatte
35 etylenet, og oppfanges i et gassometer, og det tilsettes 2 l vann. Deretter avdestilleres under påtrykk av vakuum i løpet av 2 timer, 2,6 l vann, hvorved restvinylacetat-innholdet

for dispersjonen reduseres til 0,05 vekt-%, beregnet på basis av dispersjonen. Ved gjentakelse av adskillelsesfremgangsmåten oppnås et restvinylacetatinnhold på 0,012 vekt-%.

5	Karakterisering av den resulterende kopolymerisatdispersjonen	
	Faststoffinnhold (vekt-%)	55
	pH-verdi (elektrodemåling)	4,8
	Viskositet (Pa.s)	0,5
10	Laveste filmdannelsestemperatur (MFT), °C	<0
	Innfrysingstemperatur for polymerisatet (Tg) °C	2

Eksempler 1-4.

15 Fremstilling av ifølge oppfinnelsen anvendelige vinylacetat/-etylen/vinyltrimetoksysilan-kopolymerisat-dispersjoner med etterfølgende eliminering av restmonomerer og øvrige lettflyktige bestanddeler.

20 Det polymeriseres i apparaturen angitt i sammenligningseksempel 1 og ved den der angitte fremgangsmåten, med den endringen at det i den samlede mengden på 30500 g vinylacetat oppløses økende mengder vinyltrimetoksysilan, og den derav resulterende homogene vinylacetatoppløsningen anvendes ved polymerisasjonen i eksemplene 1-4. Det tilsettes derved

25 følgende mengde vinyltrimetoksysilan til vinylacetatet:

	I sammenligningseksempel 1:	0 g	= 0 vekt-%	på basis av	
					kopolymerisatet
	I eksempel 1	: 34,32 g	= 0,1 "	"	"
	I eksempel 2	: 68,64 g	= 0,2 "	"	"
30	I eksempel 3	: 171,6 g	= 0,5 "	"	"
	I eksempel 4	: 343,2 g	= 1,0 "	"	"

35 Parametrene for de resulterende kopolymerisatdispersjonene, som faststoffinnholdet, pH-verdien og viskositeten for dispersjonene, endrer seg i eksemplene 1-4, praktisk talt ikke sammenlignet med sammenligningsforsøk 1. Bare i eksempel 4 synker faststoffinnholdet for den resulterende

dispersjonen til 52,7 vekt-%, og den midlere partikkel-
diameteren øker til 0,9 μm . De vesentlige egenskapene for de
oppnådde dispersjonskopolymerisatene ved økende mengder
anvendt silan, er den reduserte smelteindeksen, reduksjonen
5 hhv. den manglende opptreden av såkalt utdrivning av
malingen, og forbedringen av våtskurebestandigheten for
malingen på basis av en interiørfarge med høyt faststoff-
innhold. Resultatet av sammenligningsforsøkene for bestem-
melse av den karakteristiske parameterene er gjengitt i
10 tabell 1.

Rammesammensetning for de for sammenlignende undersøkelser
fremstilte dispersjonsinteriørfargene:

	Vekt-deler
15 Vann	: 3110
Metylhydroksyetylcellulose (2% vandig oppløsning, viskositet 3000 mPa.s)	: 60
Na-salt av en polyakrylsyre av molekylvekt 2000 (30 vekt-% vandig oppløsning)	: 35
20 Natriumpolyfosfat (10 % vandig oppløsning)	: 150
Natronlut (10 vekt-% oppløsning)	: 20
Konserveringsmiddel	: 15
Anti-skummiddel	: 20
25 Talkum	: 600
Kaolin	: 400
Titandioksyd	: 700
Kalsiumkarbonat (partikkelstr. 90 vekt-% <2 μm)	: 2300
Kalsiumkarbonat (partikkelstr. 50 vekt-% <2 μm)	: 1500
30 Plastdispersjon (55 vekt-%)	: 1090
<hr/>	
Samlet mengde dispersjonsfarge:	10000

35 Fremstilling av dispersjonsinteriørfarger ifølge ovenfor
nevnte rammesammensetning.

Den pulverformige metylhydroksyetylcellulosen strøs i vannet og oppløses under omrøring, deretter tilsettes oppløsningene av Na-salter av polyakrylsyre og polyfosforsyre, og natronlut på 10 vekt-% under omrøring. Den oppnådde viskøse oppløsning-
5 gen tilsettes konserveringsmidlet og anti-skummemidlet. Under omrøring ved hjelp av en oppløsningsinnretning indispergeres så, med en rørehas-
talkum og kaolin, og deretter, under økning av rørehas-
tigheten til 5000 omdr./min., titandioksyd og kalsiumkar-
10 bonattypene. Det dispergeres videre i 20 minutter ved 5000 omdr./min., hvorved temperaturen av pigment/fyllstoffpastaen øker til 60°C. Det avkjøles til 30°C. pH-verdien utgjør 9,3.

15 For å undersøke parametrene for de omtalte plastkopolymerisatdispersjonene, utrøres i hvert tilfelle 891 g av pigment/fyllstoffpastaen med 109 g av plastkopolymerisatdispersjoen på 55 vekt-% som skal undersøkes (3 min. i Lenardrører ved 1500 omdr./min.). Etter 1 dag påføres de
20 derved fremstilte dispersjonsfargene med en 300 µm-sjaber på lenetafolier, malingene avbørstes etter 5 dagers tørking ved 23°C og 50% relativ luftfuktighet med en Gardner-innretning, og antallet dobbeltbørstestrøk (DBS) som malingen tåler, ifølge Gardner, bestemmes. Økende DBS-tall betyr økende
25 malingskvalitet. Resultatene fremgår av tabell 1.

30

35

Tabell 1

Kopolymerisat- dispersjon *) fra eks. nr.	Kopolymerisatets innhold av vinyl- trimetoksysilan, vekt-%	Smelteindeks for kopoly- merisatet i 21,66/120°C	Antall dobbelt- børstestrøk (DBS) ifg. Gardner som malingen tåler	Opprivning av malingen	Gjentagelse av mal- ingene etter varme- behandling av mal- ingen (4t, 60°C) DBS iflg. Utdrivning Gardner av malingen
1	0,1	11,1	348	middels	275 noe
2	0,2	4,8	658	ingen	591 ingen
3	0,5	2,1	659	ingen	607 ingen
4	1	0,3	449	ingen	296 ingen
Smlgn. eks. 1	0	18,4	217	sterk	145 sterk

*) Med plastkopolymerisatdispersjonene fra eksemplene 1 og 4 anvendes ifølge oppfinnelsen avmonomeriserte kopolymerisatdispersjoner med et restvinyllacetatinnhold på 0,05 vekt-%, beregnet på basis av kopolymerisatet. Faststoffinnholdet for dispersjonsmalingene bestemmes ifølge DIN 53189 og utgjør 62,75 vekt-%. De flyktige bestanddelene av dispersjonsmalingene, som tilnærmet utelukkende består av vann, utgjør tilsvarende 37,25 vekt-%. Ved dispersjonsmalingene ifølge oppfinnelsen inneholder de flyktige bestanddelene ved gasskromatografisk bestemmelse ved en overgangstemperatur inntil 250°C, ved siden av vann bare 0,0017 vekt-% flyktige, ikke-vandige stoffer.

Som resultatene i tabell 1 viser, øker ved de emisjonsfattige interiørmalingene, med økende mengde vinyltrimetoksysilan ved økende molekylvekt for kopolymerisatet, (fallende smelteindeks $i_{21,6}$ ved 120°C , svarende til en økende smelteviskositet for kopolymeren, $21,6 =$ vekt av stemplet i kg) pigmentbindeevnen, derved reduseres den såkalte utrivningen. -

Eksemplene 5 til 8.

Eksempel 2 gjentas i eksemplene 5 til 8, med den modifikasjonen at ved fremstillingen av kopolymerisatdispersjonen ifølge eksempel 2 varieres den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen for dispersjonskopolymerisatet av vinylacetat og etylen, under opprettholdelse av et vinyltrimetoksysilannhold på 0,2 vekt-%, ved for fagmannen kjente modifikasjoner av emulgator/beskyttelseskolloidsystemer. Derved viser det seg at pigmentbindeevnen for dispersjonen øker med avtagende partikkelstørrelse. MFT-verdien for dispersjonen ligger på $<0^{\circ}\text{C}$. Ifølge den i eksemplene 1-4 angitte rammesammensetningen for fremstillingen av dispersjonsinteriørfarger med høyt faststoffinnhold, fremstilles under anvendelse av dispersjonene, dispersjonsinteriørfarger ifølge eksemplene 5-8, og på derav oppnådde malingslag utføres dobbelt børstestrøk-undersøkelser ifølge Gardner. Resultatet av disse undersøkelsene, samt enkeltheter vedrørende sammensetningene og egenskapene for kopolymerisatdispersjonene i eksemplene 5-8, fremgår av tabell 2.

Sammenligningseksempel 2.

Som sammenligning med kopolymerisatdispersjonene i eksemplene 5-8, anvendes en handelsvanlig vinylacetat/vinylklorid/etylen-terpolymer-dispersjon med en MFT på 12°C . Som i eksemplene ifølge oppfinnelsen gis det avkall på tilsats av oppløsningsmidler til plastdispersjonen hhv. til dispersjonsfargene. Man oppnår ved sammenlignende anvendelse av denne handelsvanlige dispersjonen i en sammenlignende forsøksrekke med dispersjonen ifølge eksemplene 5-8, dårligere resultater enn med kopolymerisatdispersjonene ifølge oppfinnelsen, med

lavere MFT og lavere innhold av silankomonomerenheter.
Resultatet er oppført i tabell 2.

5

10

15

20

25

30

35

Tabell 2

Eks. nr.	Variasjon av den midlere partikkeldiameteren for kopolymerisatet ifølge eks. 2	Antall dobbelt- børstestrøk (DBS) iflg. Gardner som malingen tåler	Målingstest Utrivning av malingen	Gjentagelse av målingene etter varmebehandling av malingen (4 t, 60°C) DBS iflg. Gardner	Utrivning av malingen
5	0,359	570	ingen	531	ingen
6	0,264	1373	ingen	904	ingen
7	0,218	1266	ingen	946	ingen
8	0,176	1034	ingen	1210	ingen
Smlgn.eks. 2	0,161	593	middels	573	middels

Eksempel 9

I en 2 l kolbe med rører, indre termometer og nitrogentilkobling, plasseres 556,7 g elektrolytfritt vann (E-vann), 40 g av en 20 vekt-% vandig oppløsning av oksetylert nonylfenol (oksetyleringsgrad 30), 8 g natriumlaurylsulfat, 13,3 g 30 vekt-% natriumvinyulsulfonat, og 3,3 g krystallisert natriumacetat, og dette blandes under omrøring. Ved romtemperatur tilsettes 10% av en monomerblanding av 558,9 vinylacetat, 239,5 g butylakrylat og 1,6 g vinyltrimetoksysilan, og blandingen oppvarmes. Ved 35-45°C tilsettes 1,6 g natriumpersulfat, oppløst i 19,2 g vann, og blandingen oppvarmes videre til indre temperatur 70°C. I løpet av 2,5 timer tilsettes de resterende 90% av monomerblanding. 10 minutter etter avslutning av tilsatsen av monomerene, tilsettes 0,8 g natriumpersulfat i 19,2 g vann, og dispersjonen oppvarmes i 2 timer til 85°C. I løpet av denne tiden avdestilleres gjennom en destillasjonskolbe, resterende ikke-omsatt monomer under gjennomføring av en svak N₂-strøm, hvorefter restmonomerinnholdet utgjør 0,05 vekt-%, beregnet på basis av dispersjonskopolymerisatet. Dispersjonen avkjøles og filtreres over en 160 µm-sikt, hvorved det som rest oppstår 0,28 g fuktig koagulat. Dispersjonen har et kopolymer faststoffinnhold på 55,1 vekt-% og en midlere partikkeldiameter på 137 nm og en filmdannelsestemperatur (hvitpunkt/filmriss) på <0,2°C.

Ifølge den i eksemplene 1-4 angitte rammesammensetningen for fremstillingen av dispersjonsinteriørmalinger med høyt faststoffinnhold, ble det fra 891 g pigment/fyllstoffpasta og 109 g 55,1 vekt-% plastkopolymeratdispersjon fra eksempel 9, fremstilt en dispersjonsfarge. En derav oppnådd maling gir etter 5 dagers tørking ved 23°C ved skurefasthetsundersøkelsene ifølge Gardner, en verdi på 500 DBS uten utrivning.

Sammenligningseksempel 3.

Fremgangsmåten fra eksempel 9 følges, med den modifikasjonen av det som monomerblanding anvendes en blanding av 560 g

vinylacetat og 240 g butylakrylat. Den oppnådde plastkopolymerisatdispersjonen har praktisk talt samme MFT som den ifølge eksempel 9 fremstilte kopolymerisatdispersjonen. Den herved oppnådde plastkopolymerisatdispersjonen, som ikke
5 hører inn under oppfinnelsen, gir sammenlignet med den i eksempel 9 fremstilte dispersjonsinteriørfargen, en maling som etter 5 dagers tørking ved 23°C i en skurefasthetstest ifølge Gardner, gir en verdi på 300 DBS ved middels sterk utrivning. Dette resultatet er tydelig dårligere enn
10 resultatet i eksempel 9, med kopolymerisatdispersjonen ifølge oppfinneslen som inneholder silanolenheter.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Emisjonsfattig dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller
 5 plastdispersjonspuss i form av et vandig preparat på basis
 av vandige plastdispersjonspolymerisater av olefinisk
 umettede monomerer, med en pigmentvolumkonsentrasjon (PVK) på
 minst 60%, inneholdende vann, fyllstoffer, pigmenter,
 10 plastdispersjonspolymerisater og hjelpemidler fra gruppen
 fuktemidler, dispergeringsmidler, emulgatorer, beskyttelses-
 kolloider, fortykningsmidler, anti-skummegjelder, fargestof-
 fer og konserveringsmidler, k a r a k t e r i s e r t v e d
 at den ikke-flyktige andelen av det vandige preparatet, på
 basis av den samlede ikke-flyktige andelen, inneholder
 15 35 - 94 vekt-% fyllstoff,
 2 - 30 vekt-% pigment,
 0,1- 10 vekt-% hjelpemiddel, og
 4 - 35 vekt-% plastdispersjonskopolymerisat, hvis vandige
 dispersjon oppviser en laveste filmdannelsestemperatur (MFT)
 20 på < 10°C, og hvor plastdispersjonskopolymerisatet har et
 innhold på 0,05 til 2 vekt-% av monomerenheter av umettede
 hydrolyserbare organiske silisiumforbindelser av formel I,



hvor R står for en i ω-stilling olefinisk umettet organisk
 rest, og R¹, R², R³, som kan være like eller forskjellige,
 30 betyr halogen eller gruppen -OZ, hvor OZ står for primære
 eller sekundære, evt. med alkoksygrupper substituerte, alkyl-
 eller acylrester eller hydrogen, og fra den vandige plastdis-
 persjonen er etter dens fremstilling flyktige, ikke-vandige
 komponenter innbefattende de ikke omsatte restmonomerene og
 35 de ved hydrolyse av de anvendte komonomerene med formel I
 dannede, flyktige alkoholene fjernet ved destillasjon;

hvor innholdet i det vandige preparatet av flyktige, ikke-vandige bestanddeler utgjør < 0,1 vekt-%, beregnet på basis av den samlede ikke-flyktige andelen, og pH-verdien for det vandige preparatet ligger i området fra 5,5 til 10.

5

2.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at plastdispersjonskopolymerisatet inneholder monomerenheter fra gruppen vinylester, vinylester/etylen, vinylester/vinylklorid/etylen, vinylester/versaticsyrevinylester, 10 vinylester/akrylester, akrylester/versaticsyrevinylester/etylen.

15

3.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge krav 1 og/eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at plastdispersjonskopolymerisatet som hydrolyserbare monomerenheter av formel I, inneholder 20 forbindelser fra gruppen γ -akryloksypropyltrimetoksysilan, γ -metakryloksypropyl-trimetoksysilan, vinyl-trimetoksysilan, vinyl-trietoksysilan, vinyltrimetylglykosilan, vinyl-triacetoksysilan, vinyltriklorsilan, vinylmetyldiklorsilan og γ -metakryloksypropyltris-(2-metoksyetoksy)-silan.

25

4.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge et eller flere av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at plastdispersjonskopolymerisatet består av blandinger av dispersjonskopolymeri- 30 sater, hvorav en del ikke inneholder monomerenheter av formel I, og en annen del inneholder monomerenheter av formel I, i en slik mengde at det gjennomsnittlige innholdet av monomerenheter av formel I i den samlede dispersjonskopolymerisatblandingen utgjør 0,05 til 2 vekt-%, beregnet på 35 basis av den samlede plastdispersjonskopolymerisatblandingen.

5.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge et eller flere av kravene 1-4, karakterisert ved at den midlere partikkeldiameteren for plastdispersjonskopolymerisatpartiklene er 0,1 μm eller større.

6.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge et eller flere av kravene 1-5, karakterisert ved at de vandige preparatene er frie for restmonomerer, for laverealkoholer som for ammoniak og/eller flyktige aminer, eller komponenter som evt. avspalter H_2S eller merkaptaner, og innholdet i det vandige preparatet av flyktige ikke-vandige bestanddeler utgjør totalt $< 0,05$ vekt-%, beregnet på basis av den samlede, ikke-flyktige andelen.

7.

Dispersjonsmaling, beleggingsmiddel eller plastdispersjonspuss ifølge et eller flere av kravene 1-6, karakterisert ved at det i det vandige preparatet inneholdte plastdispersjonskopolymerisatet som bærer silisiumrest som monomerenheter av formel I, er fremstilt ved radikal-initiert kopolymerisasjon av de fint fordelte monomerene med en andel på 0,05-2 vekt-%, på basis av den samlede monomermengden, av monomerer av formel I i vandig medium, under samtidig anvendelse av hydroksyetylcellulose, ikke-ioniske emulgatorer og monomert natriumvinylnulfonat som emulgator/beskyttelses-kolloidsystem, og de flyktige alkoholkomponentene som er blandet ved hydrolysen av monomerenhetene av formel I i den vandige dispersjonen, samt tilstedeværende flyktige restmonomerandeler, er fjernet etter avsluttet polymerisasjonsreaksjon ved destillasjon under redusert trykk.

8.

Anvendelse av vandige preparater ifølge et eller flere av kravene 1-7, som bygnings-beskyttelsesmidler og/eller som bygningsmaterialer.

5

10

15

20

25

30

35