CH 694 859 A8

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 694 859 A8

(51) Int. Cl.[7]: C 08 L 031/00
C 09 D 131/00
C 09 J 131/00

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

(12) PATENTSCHRIFT A8

(21) Gesuchsnummer: 00162/01

(22) Anmeldungsdatum: 30.01.2001

(30) Priorität: 01.02.2000 DE 100 04 319.4

(24) Patent erteilt: 15.08.2005

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.08.2005

(48) Berichtigung veröffentlicht: 14.10.2005

(73) Inhaber:
Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Klaus Kohlhammer, Seidl-Ainöder-Strasse 7
84533 Marktl (DE)
Dr. Herbert Eck, Krettnerweg 9
83646 Bad Tölz (DE)
Dr. Klaus Adler, Lindenweg 13
84489 Burghausen (DE)
Dr. Herman Lutz, Goethestrasse 33
84547 Emmerting (DE)

(74) Vertreter:
Bovard AG, Patentanwälte, Optingenstrasse 16
3000 Bern 25 (CH)

(54) Vernetzbare Polymerzusammensetzung.

(57) Die vernetzbaren Polymerzusammensetzungen in Form von deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern enthalten:
A) ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, Epoxidgruppen enthaltender Comonomere, und
B) eine oder mehrere nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen.

Die Polymerzusammensetzungen sind lagerstabil. Sie sind nützlich für die Herstellung von homogenen Filmen mit hohem Vernetzungsgrad.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Polymerzusammensetzungen in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Herstellung von Epoxygruppen enthaltenden Polymerisaten durch Copolymerisation von Epoxygruppen enthaltenden Monomeren ist bekannt. Die WO-A 95/04 767 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen beziehungsweise daraus erhältliche Polymerpulver bei dem ein hydrophobes, gegebenenfalls mit Epoxygruppen substituiertes Copolymer in Gegenwart eines niedermolekularen, mit Carboxylgruppen substituierten, wasserlöslichen Polymers hergestellt wird. Aus der WO-A 93/22 353 ist die Herstellung von Polymeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver bekannt, wobei Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 11 bis 15 C-Atomen, unter anderem auch mit epoxidfunktionellen Comonomeren wie Glycidylmethacrylat copolymerisiert werden. Gegenstand der EP-A 72 1004 sind vernetzbare, in Wasser redispergierbare Polymerpulver, welche aus einer filmbildenden Polymerkomponente mit funktionellen Gruppen wie Hydroxygruppen und einer Vernetzerkomponente, beispielsweise Epoxidharze, zusammengesetzt sind.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass die zweite reaktive Komponente erst nach der Herstellung des vernetzbaren Polymers der Polymerdispersion oder dem Polymerpulver zugemischt wird. Dadurch kann zwar eine Vorvernetzung verhindert werden, aber bei schlecht verträglichen Komponenten resultieren nur geringe Vernetzungsgrade und inhomogene Produkte.

Es bestand somit die Aufgabe, vernetzbare und lagerstabile Polymerzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche homogene Filme mit hohem Vernetzungsgrad bilden.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Polymerzusammensetzungen in Form von deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern enthaltend ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, Epoxidgruppen enthaltender Comonomere, und eine oder mehrere nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Polymerzusammensetzungen in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer, ethylenisch ungesättigter, Epoxidgruppen enthaltender Comonomere, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersionen in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, wobei vor, während oder nach der Emulsionspolymerisation eine oder mehrere nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen zugegeben werden.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α-verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^{R} oder VeoVa10^{R} (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird üblicherweise Vinylchlorid eingesetzt.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester; sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid,

N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können.

Geeignete Epoxidgruppen enthaltende Comonomere sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, Vinylcyclohexenoxid, Limonenoxid, Myrcenoxid, Caryophyllenoxid, mit einem Glycidylrest im Aromaten substituierte Styrole und Vinyltoluole sowie mit einem Glycidrest im Aromaten substituierte Vinylbenzoate. Bevorzugt werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether. Vorzugsweise beträgt der Anteil der epoxidfunktionellen Comonomereinheiten 0.1 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere.

Am meisten bevorzugt sind die nachfolgend genannten Copolymere, welche noch die eben genannten Epoxidgruppen enthaltenden Comonomereinheiten, in den eben beschriebenen Mengen aufweisen. Die Angaben in Gew.-% addieren sich mit dem Anteil an Epoxidgruppen enthaltenden Comonomereinheiten jeweils auf 100 Gew.-%.

Aus der Gruppe der Vinylester-Polymerisate:

Vinylacetat-Polymerisate;

Vinylester-Ethylen-Copolymere, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymere, mit einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 20 bis 90 Gew.-%, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (VeoVa9®, Veo-Va10®), enthalten sind;

Vinylacetat-Copolymere mit 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesonders Versaticsäure-Vinylester (Veo-Va9®, VeoVa10®), welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit 30 bis 90 Gew.-% Vinylester, insbesonders Vinylacetat, und 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester, insbesonders n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyllaurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesonders Versaticsäure-Vinylester, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester, insbesonders n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten.

Aus der Gruppe der (Meth)acrylsäurepolymerisate: Copolymerisate mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat; Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, und/oder 1,3-Butadien.

Aus der Gruppe der Vinylchlorid-Polymerisate, neben den obengenannten Vinylester/Vinylchlorid/Ethylen-Copolymerisaten, Vinylchlorid-Ethylen-Copolymere und Vinylchlorid/Acrylat-Copolymere.

Aus der Gruppe der Styrol-Polymerisate Styrol-1,3-Butadien-Copolymere und Styrol-Acrylsäureester-Copolymere wie Styrol-n-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 1 bis 70 Gew.-%.

Die nicht radikalisch polymerisierbaren Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül können aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Natur sein. Geeignete nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen sind beispielsweise solche vom Bisphenol-A-Typ, das heisst Kondensationsprodukte von Bisphenol-A und Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin. Derartige Epoxidvernetzer sind im Handel beispielsweise unter den Handelsnamen Epicote und Eurepox erhältlich. Geeignet sind auch Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-F, welche im Allgemeinen eine Mischung von Bisglycidyloxyphenylmethanen enthalten. Weitere Beispiele sind aliphatische Epoxidverbindungen wie Gylcidylether von aliphatischen Polyolen, insbesondere der Butyldiglycidylether; cycloaliphatische Epoxidharze wie Vinylcyclohexandioxid, Dicyclopentadiendioxid und 3,4-Epoxy-6-methyl-cyclohexyl-methyl; und heterocyclische Epoxidverbindungen wie Triglycidyl-Isocyanurat.

Bevorzugt werden die Epoxidverbindungen vom Bisphenol-A-Typ, das heisst Kondensationsprodukte von Bisphenol-A und Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin. Die Epoxidverbindungen sind in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Copolymer A) und Epoxidverbindung B), in der Polymerzusammensetzung enthalten.

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt mit dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Diese wird im offenen Reaktionsgefäss oder in Druckgefässen, in einem Temperaturbereich von 0°C bis 100°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid; Kaliumperoxodiphosphat, Azobisisobutyronitril. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Alkaliformalde-

hydsulfoxylate und Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Als Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren eingesetzt werden. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren. Vorzugsweise werden die Emulgatoren in einer Menge bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Die Herstellung wird vorzugsweise in Gegenwart von Schutzkolloiden durchgeführt. Beispiele für geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 100 Mol-%, bevorzugt 78 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einem Molekulargewicht von vorzugsweise 5000 bis 200 000; Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400 000; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, vorzugsweise Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgrad von 1.5 bis 3; Proteine wie Casein, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im Allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8, liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen und übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

Die Polymerisation kann, unabhängig vom gewählten Polymerisationsverfahren, diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Die nicht radikalisch polymerisierbaren Epoxidverbindungen B) können vor, während oder nach der Polymerisation des Copolymers A) zugegebenen werden. Bei der Herstellung von pulverförmigen Polymerzusammen-Setzungen beispielsweise auch während oder nach der Trocknung der entsprechenden Polymerdispersion.

In bevorzugten Ausführungsformen werden das Epoxid-funktionelle Comonomer und die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung vor oder kurz nach dem Polymerisationsbeginn zugegeben. Bevorzugt ist auch die Zugabe des Epoxid-funktionellen Comonomers vor oder kurz nach dem Reaktionsbeginn, während die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung mit den letzten 5 bis 40 Gew.-% der übrigen Comonomere zudosiert wird. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die, dass sowohl das Epoxid-funktionelle Comonomer, als auch die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung mit den letzten 5 bis 40 Gew.-% der übrigen Comonomere zudosiert werden. Die genannten Varianten führen zu Polymerzusammensetzungen, welche sich bei der Anwendung vor allem durch eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit auszeichnen und zu Polymerzusammensetzungen führen, die bei der Anwendung zu wasserfesten Filmen führen.

Der Festgehalt der so erhältlichen Dispersion beträgt 20 bis 70%. Die mittlere Teilchengrösse beträgt 0.1 bis 10 mm, vorzugsweise 0.2 bis 5 mm.

Die Trocknung der Dispersion kann mittels Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Wirbelschichttrocknung erfolgen. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im Allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 65°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad gewählt.

Zur Sprühtrocknung wird die Dispersion des Copolymers A) mit einem Festgehalt von vorzugsweise 20% bis 60% gemeinsam mit Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe versprüht und getrocknet.

Als Schutzkolloide können dabei die oben genannten eingesetzt werden, wobei die Schutzkolloide der wässrigen Dispersion vor dem Sprühtrocknen, in Form einer wässrigen Lösung, zugegeben werden können. Bevorzugt werden bei diesem Verfahrensschritt 5 bis 20 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf Copolymer A), zugesetzt.

Gegebenenfalls kann die Pulverzusammensetzung noch mit weiteren Zusatzstoffen modifiziert werden. Beispiele hierfür sind Antiblockmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Verfilmungshilfsmittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel, Haftmittel und Emulgatoren, wobei diese, falls sie im Originalzustand flüssig sind, vor dem Zumischen in einen pulverförmigen Zustand übergeführt werden müssen.

Die Dispersionspulverzusammensetzung kann in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemischen Produkten in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips, Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fussbo-

denspachtelmassen, Fugenmörtel und Farben. Ferner als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel, beispielsweise Dispersionsfarben und Pulverfarben, und als Alleinbindemittel in Klebemitteln, beispielsweise für Holz, Pappe, Papier und Fasermaterialien, insbesondere in Holzklebstoffen, Parkettklebstoffen, Verpackungsklebstoffen, Buchbindeklebstoffen. Eine weitere Anwendung ist die als Bindemittel für Textilien und Papier.

Für diese Anwendungen können die Dispersionen bzw. Pulver mit den entsprechenden Zusatzstoffen modifiziert werden. Geeignete Zusatzstoffe sind Füllstoffe wie Kreide oder Gips. Weiter können Netzmittel, Dispergiermittel, Verdicker, Entschäumer und/oder Konservierungsstoffe zugegeben werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

In einem 16-l-Autoklaven wurden unter Stickstoff 3.26 kg entionisiertes Wasser, 2.33 kg einer 20%-igen Polyvinylalkohollösung (Höpplerviskosität: 4 mPas; Verseifungszahl: 140), 675 g Vinylacetat und 1.65 kg Ethylen vorgelegt. Die Rührerdrehzahl wurde auf 300 UpM eingestellt und die Mischung auf 50°C aufgeheizt. Dann wurden die Katalysatorlösungen, eine 4%-ige Natriumformaldehydsulfoxylat-Lösung und eine 6%-ige Natriumpersulfatlösung eingefahren. 15 Minuten später wurde mit der Vinylacetatdosierung (3.95 kg) begonnen. In die letzten 900 g Vinylacetat wurden 170 g Glycidylmethacrylat eingemischt. Die gesamte Dosierdauer betrug 4 Stunden.

Es resultierte eine Dispersion mit folgenden Daten: Festgehalt = 50.6%; pH = 6.7 (während der Polymerisation um 5); Brookfield-Viskosität (20 UpM) = 180 mPas; K-Wert = 111.8; MFT = –0.5°C; Tg = –7°C.

Zur Herstellung eines in Wasser redispergierbaren Polymerpulvers wurde die Dispersion in einem Nubilosa-Sprühtrockner, der mit einer 2-Stoffdüse ausgerüstet war, bei einer Austrittstemperatur von 90°C getrocknet. Vor dem Trocknungsvorgang wurden der Dispersion 8 Gew.-%, bezogen auf Festgehalt, Polyvinylalkohol (Höpplerviskosität: 4 mPas; Verseifungszahl: 140) zugesetzt, sowie 240 g Epoxidharz (Epicote 828) in Form einer Emulsion vor der Verdüsung beigemischt. Dem Pulver wurden schliesslich 11 Gew.-% Aluminiumsilicat als Antiblockmittel zugegeben.

Vergleichsbeispiel 1:

Zur Herstellung des Pulvers wurde analog Beispiel 1 polymerisiert, aber der zu verdüsenden Dispersion kein Epoxidharz zugemischt.

Beispiel 2:

Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, nur wurde das Glycidylmethacrylat in das gesamte, zu dosierende Vinylacetat eingemischt.

Es resultierte eine Dispersion mit folgenden Daten: Festgehalt = 50.8%; pH = 6.5 (während der Polymerisation um 5); Brookfield-Viskosität (20 UpM) = 194 mPas; K-Wert = 106.5; MFT = 0°C; Tg = –8°C. Die Herstellung des Pulvers erfolgte analog Beispiel 1.

Beispiel 3:

Es wurde wie im Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden mit den letzten 900 ml Vinylacetat 160 g Glycidylmethacrylat und zusätzlich noch 240 g eines Epoxidharzes (Epicote 828) zudosiert.

Es resultierte eine Dispersion mit folgenden Daten: Festgehalt = 51.2%; pH = 6.4 (während der Polymerisation um 5); Brookfield-Viskosität (20 UpM) = 224 mPas; K-Wert = 112; MFT = < 0°C; Tg = –3°C.

Die Herstellung des Pulvers erfolgte analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass kein Epoxidharz vor der Verdüsung beigemischt wurde.

Beispiel 4:

Es wurde wie im Beispiel 1 vorgegangen, nur wurden mit den ersten 3 kg Vinylacetat 240 g eines Epoxidharzes (Epicote 828) und mit den letzten 900 g Vinylacetat 160 g Glycidylmethacrylat dosiert. Es resultierte eine Dispersion mit folgenden Daten: Festgehalt = 48%; pH = 6.6 (während der Polymerisation um 5); Brookfield-Viskosität (20 UpM) = 740 mPas; K-Wert = 117; MFT = < 0°C; Tg = –1°C.

Die Herstellung des Pulvers erfolgte analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass kein Epoxidharz vor der Verdüsung beigemischt wurde.

Beispiel 5:

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen, wobei im Unterschied zu Beispiel 4 die doppelte Menge, nämlich 480 g Epoxidharz (Epicote 828), zudosiert wurde.

Es resultierte eine Dispersion mit folgenden Daten: Festgehalt = 50.6%; pH = 6.4 (während der Polymerisation um 5); Brookfield-Viskosität (20 UpM) = 915 mPas; MFT = < 0°C; Tg = –2°C.

Die Herstellung des Pulvers erfolgte analog Beispiel 4.

Zur Testung der Klebeeigenschaften wurden die Dispersionspulver in der folgenden Fliesenkleber-Rezeptur verarbeitet. Die Trockenbestandteile wurden dazu in einem Mörtelmischer vorgelegt, der Wasseranteil zugegeben und das Gemisch anschliessend verrührt.

Fliesenkleber-Rezeptur:

350 Gew.-Teile	Zement
58 Gew.-Teile	Quarzsand Nr. 9a
578 Gew.-Teile	Quarzsand Nr. 12
4 Gew.-Teile	Verdickungsmittel (Walocel MKX 40000PF50)
10 Gew.-Teile	Dispersionspulver
240 Gew.-Teile	Wasser

Bestimmung der Haftzugfestigkeiten:

Zur Prüfung der Haftzugfestigkeit wurden die Fliesenkleber mit einer 5 mm Zahnspachtel auf Betonplatten aufgezogen. Danach wurden 5 × 5 cm^2 Steinzeugfliesen eingelegt und 30 Sekunden lang mit einem 2 kg schweren Gewicht beschwert. Anschliessend wurden die Fliesen unter den folgenden Bedingungen gemäss DIN CEN 1897 gelagert:

A: 28 Tage Normklima (DIN 50014, 23°C, 50% Luftfeuchte).

B: 7 Tage Normklima und 21 Tage Nasslagerung in Wasser (20°C).

C: 14 Tage Normklima, 14 Tage Trockenschrank bei 70°C, 1 Tag Normklima.

Die Haftzugfestigkeit wurde gemäss DIN 18156 nach der Lagerung mit einem Abzugsgerät der Firma Herion mit einer Laststeigerungsrate von 250 N/s bestimmt. Die Messwerte in N/mm^2 sind in Tabelle 1 angegeben und stellen Mittelwerte aus 5 Messungen dar.

K1 = Bruch im Kleber nahe der Fliese; K2 = Bruch in der Mitte des Klebers; K3 = Bruch nahe am Untergrund.

Tabelle 1:

Beispiel	Lagerung A [N/mm^2]	Lagerung B [N/mm^2]	Lagerung C [N/mm^2]
Beispiel 1	1.68 K1/K3	0.96 K1	1.74 K1/K3
Beispiel 4	1.84 K1/K3	0.95 K1	2.12 K1/K3
Vergl.bsp. 1	0.99 K1/K2	0.55 K1	0.93 K1/K3

Bei der Zugabe des Epoxidharzes zur Polymerzusammensetzung (Beispiele 1 und 4) erhält man Klebemittel mit wesentlich besserer Klebefestigkeit als bei Epoxidharz-freien Polymerzusammensetzungen (Vergleichsbeispiel 1). Insbesondere bei Zugabe des Epoxidharzes während der Polymerisation (Beispiel 4) wird die Klebefestigkeit nach Nasslagerung (Lagerung A) im Vergleich zur nachträglichen Zugabe (Beispiel 1) deutlich verbessert.

Patentansprüche

1. Vernetzbare Polymerzusammensetzungen in Form von deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern enthaltend

A) ein Copolymer aus einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und aus 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, Epoxidgruppen enthaltender Comonomere, und

B) eine oder mehrere nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen.

2. Vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidgruppen enthaltenden Comonomere ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, Vinylcyclohexenoxid, Limonenoxid, Myrcenoxid, Caryophyllenoxid, mit einem Glycidylrest im Aromaten substituierte Styrole und Vinyltoluole sowie mit einem Glycidrest im Aromaten substituierte Vinylbenzoate, sind.

3. Vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht radikalisch polymerisierbaren Epoxidverbindungen B) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro

Molekül ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Epoxidharze vom Bisphenol-A-Typ, Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-F, Gylcidylether von aliphatischen Polyolen, cycloaliphatische Epoxidharze und heterocyclische Epoxidverbindungen, sind.

4. Vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidverbindungen B) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Copolymer A) und Epoxidverbindung B), in der Polymerzusammensetzung enthalten sind.

5. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Polymerzusammensetzungen in Form von deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern durch Emulsionspolymerisation von

a) einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, und von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer, ethylenisch ungesättigter, Epoxidgruppen enthaltender Comonomere, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersionen in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, wobei

b) vor, während oder nach der Emulsionspolymerisation eine oder mehrere nicht copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen zugegeben werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung von pulverförmigen Polymerzusammensetzungen die nicht copolymerisierbaren Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen während oder nach der Trocknung der entsprechenden Polymerdispersion zugegeben werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-funktionelle Comonomer und die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung vor oder kurz nach dem Polymerisationsbeginn zugegeben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung mit den letzten 5 bis 40 Gew.-% der übrigen Comonomere zudosiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl das Epoxid-funktionelle Comonomer, als auch die nicht copolymerisierbare Epoxidverbindung mit den letzten 5 bis 40 Gew.-% der übrigen Comonomere zudosiert werden.

10. Verwendung der vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in bauchemischen Produkten in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen, Gips, Wasserglas.

11. Verwendung der vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fussbodenspachtelmassen, Fugenmörtel und Farben.

12. Verwendung der vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel.

13. Verwendung der vernetzbare Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in oder als Bindemittel für Textilien und Papier.