



(10) **DE 698 25 289 T3** 2012.07.05

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 003 819 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 289.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/16859**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 93 9943.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/009104**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.08.1998**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.02.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.05.2000**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**
(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **18.04.2012**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.07.2012**

(51) Int Cl.: **C09D 5/02 (2006.01)**
C09D 7/12 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
911701 **15.08.1997** **US**

(73) Patentinhaber:
Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538, München, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE

(72) Erfinder:
COLLINS, Martha, Jean, Blountville, US; MARTIN, Richard, Alvin, Kingsport, US; STOCKL, Rebecca, Reid, Kingsport, US

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON TENSIDEN ALS WEICHMACHER ZUR VERMINDERUNG DER FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN IN WÄSSRIGEN POLYMEREN ÜBERZUGSZUSAMMENSETZUNGEN**

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Tensiden als Weichmacher in Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis, um das Erfordernis für herkömmliche Hilfslösungsmittel zu verringern oder auszuschalten und die gesamten flüchtigen organischen Verbindungen ["volatile organic compounds"] (VOCs) der Beschichtungsmasse zu verringern.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Sowohl gesetzgeberische als auch Markt-Entwicklungen drängen zu Verringerungen von flüchtigen organischen Emissionen in einer Anzahl von Industriezweigen. In einer zunehmenden Zahl von Industriezweigen ersetzen wässrige Beschichtungsmassen weiterhin Beschichtungsmassen auf Lösungsmittel-Basis mit der Bemühung, flüchtige organische Emissionen signifikant zu verringern. Beispielsweise wird eine Vielfalt von Anstrichmitteln, Druckfarben/Tinten, Dichtungsmitteln und Klebstoffen, die früher mit organischen Lösungsmitteln formuliert wurden, nun als wässrige Zusammensetzungen formuliert. Emissionen aus Beschichtungsmassen sind üblicherweise das Ergebnis von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) in den Zusammensetzungen. Die Mengen an VOCs in einer Beschichtungsmasse werden als Gramm pro Liter (g/l) ausgedrückt.

[0003] Während der Übergang von Zusammensetzungen auf organischer Lösungsmittel-Basis zu wässrigen Zusammensetzungen Umwelt-, Sicherheits- und Gesundheitsvorteile mit sich bringt, müssen wässrige Beschichtungsmassen immer noch die Leistungsstandards erfüllen oder übertreffen, die von Beschichtungsmassen auf Lösungsmittel-Basis erwartet werden. Die Überzüge oder Filme müssen sich bei Umgebungstemperaturen (1,7–71,1°C (35 bis 160°F)) bilden, jedoch nach der Härtung gute Verhaltenseigenschaften aufweisen. Beispielsweise sollte eine Beschichtungsmasse eine gute Abdruck- und Blockingbeständigkeit zeigen und eine gute Haftung und gute Zugfestigkeitseigenschaften liefern. Wenn die Schichtung gehärtet ist, erfordern die meisten Anwendungen, dass sie von Umgebungsbedingungen wie Wasser, Feuchtigkeit und Endverwendungs-Temperaturschwankungen unbeeinflusst bleibt.

[0004] Wässrige Beschichtungsmassen können von über zehn bis zwanzig Komponenten enthalten, die im Allgemeinen anhand ihrer Funktion identifiziert werden. Beispielsweise kann eine wässrige Beschichtungsmasse zusätzlich zu einem Harz oder Harzen (auch als Latizes oder Bindemittel bezeichnet) Pigmente, Streckmittel, Antiabsetzmittel, Dispergiermittel, Tenside (wie Benetzungsmittel, Entschäumungsmittel und Schaumverhütungsmittel), Viskositätsveränderer, Koaleszenzlösungsmittel, Weichmacher, Wasser, Glycole, Katalysatoren, Biozide, Vernetzer und Färbemittel aufweisen. Glycole sind Komponenten, die wegen ihrer Gefrier-Tau-Beständigkeit, offenen Eigenschaften und als Hilfsmittel bei der Niedertemperaturkoaleszenz zugesetzt werden. Repräsentative Glycole, die für diese Zwecke verwendet werden, schließen Ethylenglycol und Propylenglycol ein. Da die Glycole im Allgemeinen bei Umgebungsbedingungen verdampfen, tragen sie zu VOCs bei, die in wässrigen Beschichtungsformulierungen gefunden werden. Ein typischer Beitrag zu VOCs durch Glycole wäre 100 bis 200 Gramm pro Liter. Glycole sind eine der ersten Komponenten, welche die Hersteller von wässrigen Beschichtungsmitteln in einer Bemühung, Emissionen zu verringern, zu vermindern oder auszuschalten versuchen. Jedoch kann der resultierende Überzug dann hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften der Niedertemperaturkoaleszenz, Gefrier/Tau-Beständigkeit und offenen Zeit beeinträchtigt werden.

[0005] Hilfslösungsmittel (auch als Koaleszenzlösungsmittel bekannt) werden üblicherweise in wässrigen Zusammensetzungen verwendet, um die Filmbildung (oder das Zusammenbinden) von harten Latex-Teilchen zu unterstützen. Diese Härte kann als Anfangs-Filmbildungstemperatur oder als Glasübergangstemperatur des hergestellten Latex-Feststoffes gemessen werden. Wenn eine Trocknung stattfindet, verdampfen die Hilfslösungsmittel aus dem Überzug, und die Glasübergangstemperatur des Überzugs nähert sich derjenigen des Ausgangsharzes an. Der Zusatz von Hilfslösungsmitteln ermöglicht, dass sich die Beschichtung während des Trocknens wie ein weiches filmbildendes Material verhält und sich dann nach dem Trocknen als härterer, beständiger Film darstellt. Beispiele für Hilfslösungsmittel umfassen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone und Glycolether. Eine typische Hilfslösungsmittelmenge liegt im Bereich von 50 bis 300 oder mehr Gramm pro Liter Beschichtungsmasse. Beschichtungsmassen auf der Basis von Hilfslösungsmitteln sind beispielsweise in Paint Handbook, 1–12 bis 1–24 (Harold B. Crawford & Beatrice E. Eckes Hsg., 1981) beschrieben, welches hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird. Da Hilfslösungsmittel, die in der Beschichtungsformulierung vorliegen, beträchtlich zu dem Gehalt an VOCs beitragen und dazu neigen, zum Geruch des Überzugs beizutragen, werden Hilfslösungsmittel in wässrigen Beschichtungsmitteln unerwünscht. Jedoch hat in vielen wässrigen Beschichtungssystemen die Weglassung

des oder der Hilfslösungsmittel(s) entweder eine fehlende Filmbildung oder eine so schlechte Filmbildung zum Ergebnis, dass der Überzug ein schlechtes Aussehen und schlechte Beständigkeitseigenschaften aufweist. In einigen Fällen können den wässrigen Beschichtungsformulierungen Weichmacher zugesetzt werden, um einen Teil oder das Ganze der Hilfslösungsmittel zu ersetzen. Weichmacher sind typisch organische Verbindungen, die bei Umgebungsbedingungen nicht signifikant verdampfen, sondern in dem Überzug verbleiben. Beispiele für typische Weichmacher wären Chemikalien aus der Phthalat-, Adipat- und Benzoat-Familie. Sie erweichen das Polymer und werden verwendet, um einem ansonsten harten und spröden Polymer Flexibilität zu verleihen. Jedoch können Weichmacher insbesondere in hohen Mengen schädliche Auswirkungen auf Überzugsleistungseigenschaften aufweisen. Da der Überzug weich bleibt, kann er eine schlechte Blocking- und Abdruckbeständigkeit, schlechte Fleckenbeständigkeit und ein klebriges Anfühlen aufweisen.

[0006] Viele der oben erörterten Komponenten, die verwendet werden, um wässrige Beschichtungsmittel zu formulieren, weisen geringe Mengen an flüchtigen Verbindungen auf, die zusammen mit den Komponenten vorliegen. Einige Beispiele sind die Lösungsmittel, in denen Färbemittel dispergiert sind, die Lösungsmittel, in denen Katalysatoren dispergiert sind, und selbst die Glycole oder Lösungsmittel, die in vielen herkömmlichen Tensiden, Bioziden, Entschäumungsmitteln oder Viskositätsveränderern vorliegen. Beispielsweise entsteht die geringe Menge an VOC, die für die in den nachstehenden Beispielen 1–6 verwendete Formulierung berechnet wird (11 g/l), aus einer speziellen Komponente: den Lösungsmitteln, die in dem verwendeten Cobalt-Katalysator vorliegen.

[0007] In Beschichtungsformulierungen werden üblicherweise Tenside verwendet, um die Benetzung des Substrats durch das Beschichtungsmittel und die Benetzung des Pigments durch das Harz zu verbessern. Sie können auch die Formulierungsbreite durch Verhinderung des Verklumpens der Beschichtungsmasse verbessern, wenn verschiedene Komponenten zugesetzt werden, und können die Gebrauchsdauer des Beschichtungsmittels durch Erhöhung der Lagerstabilität verlängern. Typisch werden geringe Mengen an Tensiden verwendet, um diese Ziele zu erreichen, und Mischungen von Tensiden können verwendet werden, um eine oder mehrere der oben angeführten Eigenschaften zu verleihen. Tenside sind im Allgemeinen keine flüchtigen Materialien unter Umgebungsbedingungen und verbleiben während des Trocknungsverfahrens in dem Überzug. Jedoch wird bei den niedrigen Konzentrationen, die typisch verwendet werden, wenig Auswirkung auf die Polymerhärte oder das Überzugsverhalten beobachtet. Wenn zuviel Tensid in der wässrigen Beschichtungsmasse verwendet wird, könnte das nasse Beschichtungsmittel ein übermäßiges Schäumen und eine schlechte Verdickungswirkung mit Verdickungsmitteln zeigen, während der gehärtete Überzug Probleme mit Wasserempfindlichkeit, schlechter äußerer Haltbarkeit und schlechter Blocking-, Flecken- und Abdruckbeständigkeit aufweist. So werden Tenside typisch in den niedrigsten Mengen verwendet, die erforderlich sind, um ihre vorteilhaften Eigenschaften zu erzielen, während jegliche schädliche Wirkungen vermieden werden.

[0008] Wie oben erörtert, besteht ein Bedarf, VOCs in wässrigen Beschichtungsmassen zu verringern oder auszuschalten, ohne die Eigenschaften des nassen Beschichtungsmittels oder des Endverwendungsverhaltens zu beeinflussen. Die Erfindung erfüllt diesen Bedarf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Es wurde entdeckt, dass Tenside in Mengen, die denjenigen ähnlich sind, die von herkömmlichen Hilfslösungsmitteln verwendet werden, verwendet werden und als Weichmacher in dem Beschichtungsmittel wirken können, was so das Erfordernis für herkömmliche Hilfslösungsmittel beseitigt und die VOCs ausschaltet, die mit den Hilfslösungsmitteln verbunden sind. Die Tenside der Erfindung können verwendet werden, um den Überzug weich zu machen, die Niedertemperatur-Filmbildung zu unterstützen und zu den typischen Eigenschaften beizutragen, die mit Tensiden in Beschichtungsmitteln verbunden sind, während sie nicht auf schädliche Weise zum Endgleichgewicht an Eigenschaften in dem fertigen Überzug beitragen.

[0010] Die Erfindung betrifft eine verbesserte Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasser-Basis, die ein Polymerharz, Wasser und ein spezielles Tensid umfasst. Als Verbesserung gegenüber früheren Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis ist ein nichtionisches Tensid, wie in Anspruch 1 definiert, in einer Menge anwesend, die wirksam ist, um den Überzug, der aus der Masse gebildet wird, weich zu machen. Eine Polymer-Beschichtungsmasse der Erfindung auf Wasser-Basis ist auch im Wesentlichen frei von Hilfslösungsmitteln und hat eine VOC unter 50 g/l. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats und ein Substrat, das mit einer Beschichtungsformulierung der Erfindung überzogen ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die Erfindung betrifft eine verbesserte Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasser-Basis, die ein Polymerharz, Wasser und Tensid umfasst. Das wie oben definierte nichtionische Tensid liegt in einer Menge vor, die wirksam ist, um den Überzug, der aus der Masse gebildet wird, weich zu machen. Dies verbessert frühere Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis durch Verringern oder Ausschalten des Hilfslösungsmittels und Verringern der Menge an VOCs in der Beschichtungsmasse. Eine Polymer-Beschichtungsmasse der Erfindung auf Wasser-Basis ist auch im Wesentlichen frei von Hilfslösungsmitteln und hat einen VOC von unter 50 g/l, bevorzugt weniger als 25 g/l, und am bevorzugtesten sind keine VOCs vorhanden.

[0012] Wässrige Emulsionspolymere oder Latizes sowohl in klarer als auch in pigmentierter Form sind wohl bekannt. Beispiele für ihre Verwendungen schließen Innen- und Außenarchitekturanstriche, allgemeine Metallanstriche, Klebstoffe und dergleichen ein. Beispiele schließen die wässrigen Beschichtungsmassen ein, die in Technology of Paints, Varnishes and Lacquers, Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, NY 1974, den U.S. Patenten Nr. 5,002,998 und 5,185,397 und im GB Patent Nr. 2,206,591 beschrieben sind, welche alle hierin durch Bezugnahme aufgenommen werden. Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis enthalten herkömmlich etwa 10 bis etwa 40 Volumen% Feststoffe.

[0013] Synthetische Latizes sind wohlbekannt und können durch Emulsionspolymerisationstechniken aus Styrol-Butadien-Copolymer, Acrylatharzen, Polyvinylacetat und ähnlichen Materialien hergestellt werden. Beispielsweise können Latizes durch wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Styrol, Butylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Acrylsäure, Acrylnitril, Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und dergleichen, gebildet werden. Bevorzugte Latizes zur Verwendung in der Erfindung schließen diejenigen ein, die im U.S. Patent Nr. 5,539,073 und in den mitanhängigen Anmeldungen Serial No. 08/861,431; 08/061,433; 60/047,324; 08/861,437; 08/861,436 beschrieben sind, die alle hierin durch Bezugnahme aufgenommen werden.

[0014] Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis können in der Technik bekannte Pigmente (organische oder anorganische) und/oder andere Zusätze und Füllstoffe umfassen. Beispielsweise kann eine Latex-Anstrichmittelzusammensetzung ein Pigment und einen oder mehrere Zusätze oder Füllstoffe umfassen, die in Latex-Anstrichmitteln verwendet werden. Solche Zusätze oder Füllstoffe umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Egalisiermittel, Fließverbesserer und Verlaufmittel, wie Silicone, Fluorkohlenstoffe, Urethane oder Cellulose-Derivate; Streckmittel; Härtungsmittel, wie multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Carbonate, multifunktionelle Epoxide oder multifunktionelle Acrylate; reaktive Koaleszenzhilfsmittel, wie diejenigen, die im U.S. Patent Nr. 5,349,026 beschrieben sind (welches hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird); Mattierungsmittel; Pigmentbenetzungs- und Dispergiermittel und Tenside; Ultraviolett-(UV-)Absorptionsmittel; UV-Lichtstabilisatoren; tönende Pigmente; Streckmittel; Entschäumungs- und Schaumverhütungsmittel; Antiabsetz-, Lackläuferverhinderungs- und Eindickungsmittel; Hautverhütungsmittel; Aufschwimm- und Auschwimmverhütungsmittel; Fungizide und Schimmelverhütungsmittel; Korrosionsinhibitoren; Verdickungsmittel; Weichmacher; reaktive Weichmacher; Trocknungsmittel; Katalysatoren; Vernetzungsmittel oder Koaleszenzmittel. Spezielle Beispiele für derartige Zusätze können in Raw Materials Index, (veröffentlicht von der National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D. C. 20005) gefunden werden, welcher hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0015] Wie oben erörtert, sind herkömmlicherweise wegen ihrer Tensid-Eigenschaften geringe Mengen an Tensiden in Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis verwendet worden. Vorteilhaft wurde entdeckt, dass Tenside in Mengen, die denjenigen von herkömmlichen Hilfslösungsmitteln ähnlich sind, verwendet werden und als Weichmacher in dem Überzug wirken können. Dies beseitigt das Erfordernis für herkömmliche Hilfslösungsmittel und verringert die VOCs in der Beschichtungsmasse signifikant oder schaltet diese bevorzugt aus, insbesondere VOCs, die mit den Hilfslösungsmitteln verbunden sind. Weitere Probleme, wie ein Blocking, schlechte Abdruck- und Fleckenbeständigkeit, die mit Weichmachern verbunden sind, sind ausgeschaltet.

[0016] Das nonionische Tensid nach Anspruch 1 wird in einer Polymer-Beschichtungsmasse der Erfindung auf Wasser-Basis verwendet. Das Tensid liegt in einer Menge, die wirksam ist, um einen Überzug weich zu machen, der aus der Masse gebildet ist, im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 Gew.-% des trockenen Polymers vor.

[0017] Das nichtionische Tensid der vorliegenden Erfindung gehört der Gruppe von Verbindungen wie in Anspruch 8 definiert an.

[0018] SURFYNOL® 420 weist 1,3 Mol Ethylenoxid auf, SURFYNOL® 440 weist 3,5 Mol Ethylenoxid auf, SURFYNOL® 465 weist 10 Mol Ethylenoxid auf und SURFYNOL® 485 weist 30 Mol Ethylenoxid auf.

[0019] Nach der Formulierung kann eine Beschichtungsformulierung der Erfindung, die ein Polymer oder eine wässrige Polymer-Zusammensetzung enthält, dann auf eine Vielfalt von Oberflächen, Substraten oder Gegenständen aufgetragen werden, z. B. Papier, Kunststoff, Stahl, Aluminium, Holz, Holznebenprodukte, Gipsbrett, Textilprodukte, Beton, Ziegel, Mauerwerk oder galvanisiertes Folienmaterial (entweder mit oder ohne Grundanstrich). Die Art von zu beschichtender Oberfläche, zu beschichtendem Substrat oder Gegenstand bestimmt im Allgemeinen die Art der verwendeten Beschichtungsformulierung. Die Beschichtungsformulierung kann unter Verwendung von in der Technik bekannten Mitteln aufgebracht werden. Beispielsweise kann eine Beschichtungsformulierung durch Aufsprühen, Aufbürsten, Aufwalzen oder jedes andere Auftragsverfahren zur Beschichtung eines Substrats aufgebracht werden. Allgemein kann der Überzug durch Erwärmen getrocknet werden, bevorzugt wird er aber an Luft trocknen gelassen. Vorteilhaft kann ein Überzug, der ein Polymer der Erfindung verwendet, thermisch oder umgebungsgehärtet werden. Als weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen gestalteten oder geformten Gegenstand, der mit einer Beschichtungsformulierung der Erfindung überzogen worden ist.

[0020] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht beschränken. Die Beispiele für verschiedene Beschichtungsmassen der Erfindung verwenden die folgenden, oben nicht beschriebenen Materialien: TAMOL 1124 ist ein Dispergiermittel, das von Rohm and Haas verkauft wird.

ROPAQUE OP-62LO ist ein opakes Polymer, das von Rohm and Haas verkauft wird.

ACRYSOL RM-5 ist ein Viskositätsveränderer (Verdickungsmittel), der von Rohm and Haas verkauft wird.

COBALT HYDROCURE II (Cobaltneodecanoat, 45% Feststoffe) ist ein Cobalt-Trockner, der von Mooney Chemical, Inc., Cleveland, Ohio verkauft wird.

FOAMASTER AP und VF sind Entschäumungsmittel, die von Henkel Corporation, Ambler, PA verkauft werden.

TRITON CF-10 ist ein Tensid, das von Union Carbide Chemicals and Plastics, Corp. verkauft wird.

CELLOSIZ 4400 H ist ein Viskositätsveränderer, der von Union Carbide, Bound Brook, NJ verkauft wird.

DOWICIL 75 ist ein Konservierungsmittel, das von DOW Chemical Company, Midland, MI verkauft wird.

TI-PURE R-900, R-746 und R-760 sind Titandioxid-Pigmente, die von Du Pont, Wilmington, DE verkauft werden.

OMYACARB UF ist ein Calciumcarbonat-Pigment, das von Omya Inc., Proctor, Vermont, verkauft wird.

RHEVOIS CR2 ist ein Viskositätsveränderer, der von Allied Colloids, Suffolk, Virginia verkauft wird.

TAFIGEL PUR 45 ist ein Viskositätsveränderer, der von King Industries, Norwalk, CT vertrieben wird.

TREM LF-40 ist ein polymerisierbares Tensid, das von Henkel Corporation, Ambler, PA verkauft wird.

HITENOL HS-20 ist ein polymerisierbares Tensid, das von Daiichi Kogy Seiyako erhältlich ist.

POLYMIN-G ist ein Poly(alkylethylenimin), das von BASF Corporation erhältlich ist.

TERGITOL 15-S-40 und TERGITOL NP-40 sind Tenside, die von Union Carbide Chemicals and Plastics, Corp. erhältlich sind.

AEROSOL 18 und AEROSOL OT-75 sind anionische Tenside, die von Cytec Industries, Inc. erhältlich sind.

PROXEL GXL ist ein Konservierungsmittel, das von Zeneca Biocides, Wilmington, DE verkauft wird.

DURAMITE ist ein Calciumcarbonat-Pigment, das von ECC America, Atlanta, GA verkauft wird.

NYTAL 300 ist ein Talk-Pigment, das von RT Vanderbilt, Norwalk, CT verkauft wird.

[0021] Die folgenden Verfahren wurden verwendet, um die Überzüge zu bewerten, die gemäß der Erfindung hergestellt wurden.

Raum mit konstanter Temperatur und Feuchtigkeit:

[0022] Bei ASTM-Standardbedingungen für Labortests von $73,5 \pm 3,5^{\circ}\text{F}$ ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) und $50 \pm 5\%$ relativer Feuchtigkeit wurden Filme hergestellt und Filmmessungen durchgeführt.

Minimale Filmbildungstemperatur (MFBT):

[0023] Die minimale Filmbildungstemperatur (MFBT) wird bestimmt, indem man einen nassen Latexfilm mit einem 0,10 mm-(4 Mil-)Applikator auf einen MFBT-Stab gießt, der bei einem Temperaturbereich eingestellt ist, in dem der Film während des Trocknens koalesziert, nach 30 Minuten den Film visuell auf dem MFBT-Stab betrachtet und die Temperatur aufzeichnet, bei welcher der Film augenscheinlich koalesziert ist und frei von Rissen und Filmdefekten ist.

Zugfestigkeit:

[0024] Zugfestigkeitstests werden in dem KTF-Raum auf einem United Tensile Tester durchgeführt, der eine Maschine mit konstanter Geschwindigkeit der Dehnung aufweist. Filmproben werden erhalten, indem man die Probe mit einem 0,18 mm-(7 Mil-)Fernlenkstab auf Trennpapier gießt, den Film über die gewünschte Zeit bei den angeführten Bedingungen trocknet und mit einem 1" breiten Werkzeug eine Hundeknochen-geformte Dünnschichtprobe ausschneidet. Dieser Film wird bezüglich Filmdicke gemessen, in die Backen des Zugfestigkeitstesters eingespannt und unter Verwendung einer 2,27 kg-(5 lb-)Kraft-Lastszelle bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1"/Minute getestet. Zehn Proben werden getestet, und die fünf Proben mit der größeren Bruchspannung werden bezüglich aller Zugfestigkeitswerte gemittelt, die gemäß ASTM mitgeteilt werden.

Glasübergang:

[0025] Die Anfangs- und Mittelpunktstemperaturen wurden unter Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters (DSC) in Stickstoffatmosphäre bei einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/Minute bei Filmproben bestimmt. Die angeführten Werte stammen aus der Wiederaufwärmungskurve ab.

Anstrichmittelviskosität:

[0026] Die Anstrichmittelviskosität (in Krebs-Einheiten) wurden nach 24 Stunden unter Verwendung eines Krebs-Stormer-Viskosimeters gemessen.

Glanz:

[0027] Der Glanz wurde an 0,15 mm (6 Mil) (nassen) dicken Filmen, die auf Leneta 2B-Opazitätspapier gegossen waren, nach 24 Stunden unter Verwendung eines Micro-Tri-Glossmeter von BYK-Gardner gemäß dem ASTM-Verfahren D 523 Testverfahren für Spiegelglanz gemessen.

Blockingbeständigkeit:

[0028] Die Blockingbeständigkeit wurde unter Verwendung von 0,15 mm-(6 Mil-)(nassen)Filmen auf Leneta 2B-Opazitätspapier gemäß ASTM 4946 Testverfahren für Blockingbeständigkeit von Architekturanstrichen unter Verwendung von 7 kPa (1 psi) Druck bestimmt, nachdem der Film über festgelegte Zeiten getrocknet war. Die erwärmte Blockingbeständigkeit wurde in einem Umluftofen bei 48,9°C (120°F) bei angestrichenen Oberflächen Fläche auf Fläche unter 7 kPa (1 psi) Druck über 30 Minuten bestimmt. Die Tests wurden numerisch bewertet, wobei eine Bewertung von 10 100% Bestehen darstellt, wobei die angestrichenen Oberflächen sich ohne Geräusch voneinander abtrennen lassen; eine Bewertung von 9-4 den Grad des Geräuschs darstellt, wenn die angestrichenen Oberflächen getrennt werden; eine Bewertung von 3-1 den Grad der Zerstörung der angestrichenen Oberflächen darstellt, wenn die zwei Oberflächen getrennt werden; und eine Bewertung von 0 100%-iges Versagen darstellt, wenn die angestrichenen Oberflächen vollständig zusammenfließen und bei der Trennung eine vollständige Zerstörung der Filme stattfindet.

Abdruckbeständigkeit:

[0029] Die Abdruckbeständigkeit wurde unter Verwendung von 0,15 mm-(6 Mil-)(nassen)Filmen auf Leneta 2B-Opazitätspapier gemäß ASTM D 2064-91 Testverfahren für Abdruckbeständigkeit von Architekturanstrichen unter Verwendung eines 1,8 kg-(4 Pfund-)Gewichts bestimmt, das auf einen schwarzen Gummistopfen Nr. 6 gegeben wurde, welcher auf vier Lagen Mull gegeben wurde, nachdem der Film über festgelegte Zeiten getrocknet war. Die erwärmte Abdruckbeständigkeit wurde in einem Umluftofen bei 48,9°C (120°F) mit gefaltetem Mull (wie oben) unter einem Druck von 1,8 kg (4 Pfund) über 30 Minuten bestimmt. Die Tests wurden numerisch wie bei ASTM D2064-91 bewertet.

Reibbeständigkeit:

[0030] Die Reibbeständigkeit wurde gemäß ASTM D2486 Testverfahren für die Reibbeständigkeit von Architekturanstrichen bestimmt. Der Überzug wird zu 0,18 mm (7 Mil) nass auf Scrub Test Charts Form P121-10N aufgetragen und über die angegebene Zeitspanne trocknen gelassen. Die Platte wird in eine Gardco Scrub Machine, Model D-10V, gegeben, 10 g standardisiertes Reibmedium (Abriebtyp) für ASTM D2486 und D3450 werden auf die Reibbürste gegeben, die Platte wird mit 5 ml dest. Wasser befeuchtet, der Testmaschinen-Zähler wird auf null eingestellt, und der Test wird bei der maximalen Testgeschwindigkeit auf der Maschine

durchgeführt. Nach 400 Zyklen vor Versagen wird die Bürste entfernt, und weitere 10 g Reibmedium werden gleichmäßig auf die Borsten gegeben, die Bürste wird wieder an ihren Ort gegeben, 5 ml dest. Wasser werden auf die Platte gegeben, und der Test wird fortgesetzt. Der Test wird bis zum Versagen durchgeführt. Versagen ist als die Zahl von Zyklen definiert, um den Anstrichfilm vollständig in einer zusammenhängenden Linie über die Breite der Unterlegplatte zu entfernen.

Nasshaftungstest:

[0031] Dieses Verfahren testet die Überzugshaftung an einem gealterten Alkyd-Substrat unter nassen Reibbedingungen. Dieses Verfahren ist in "VYNATE™ (Union Carbide Chemicals and Plastics Corporation) – Vinyl Emulsion Vehicles for Semigloss Interior Architectural Coatings", M. J. Collins et al., präsentiert beim 19. Jährlichen "Water-Borne High-Solids and Powder Coating Symposium", 26.–28. Februar 1992, New Orleans, Louisiana, USA, beschrieben.

[0032] Auf eine "Leneta"-Reibplatte wird ein 0,25 mm-(10 Mil-)Überzug eines kommerziellen Glanz-Alkydanstrichmittels aufgetragen (die Haftung variiert von Alkyd zu Alkyd – ein Glidden Industrial Enamel wurde verwendet). Man lässt den Alkydfilm eine Woche bei Umgebungsbedingungen altern, dann wird er 24 Stunden bei 43,3°C (110°F) erwärmt und dann mindestens eine weitere Woche bei Umgebungsbedingungen gealtert. Ein 0,18 mm-(7 Mil-)Überzug des Testanstrichmittels wird dann über dem gealterten Alkyd aufgetragen und drei Tage an Luft trocknen gelassen. (Um zwischen Proben, die diesen Test bestehen, zu unterscheiden, können die Trocknungszeiten verkürzt werden. Sieben Tage ist eine übliche Zeitspanne, und gelegentlich werden 5 Stunden Trocknungszeit verwendet. Normalerweise werden konstante Temperatur/Feuchtigkeitsbedingungen, 22,2°C (72°F)/50%, für das Trocknen verwendet.) Auf dem Testanstrich wird dann mit einer Rasierklinge ein Gitterschnitt angebracht, und er wird 30 Minuten in Wasser eingetaucht. Der Anstrichfilm wird bezüglich Blasenbildung betrachtet und mit dem Fingernagel angekratzt, um die Haftung abzuschätzen. Während sie noch nass ist, wird die Platte auf eine "Gardner"-Reibmaschine gegeben. 10 ml einer 5%-igen "LAVA™"-Seifenaufschlammung werden dazugegeben, und die Nylon-Reibbürste (WG 2000NB) wird über die eingeritzte Anstrichfilmfläche geführt. Wasser wird wie benötigt dazugegeben, um den Anstrichfilm nass (überflutet) zu halten. Die Anzahl der Bürstenzyklen für ein anfängliches Abschälen und 10%-iges Abschälen werden vermerkt. Die Anzahl der Zyklen für eine vollständige Entfernung des Films wird häufig ebenfalls vermerkt.

Fleckentest:

[0033] Man trage Testanstrichmittel mit einem 0,15 mm-(6 Mil-)Auftragungsstab auf, Nach dem Auftragen lasse man den oder die Testanstrich(e) 21 Tage bei 22,2°C (72°F) \pm 2 und einer relativen Feuchtigkeit von 50% \pm 2 härten. Man setze den Anstrichfilm schwarzem Schuhputzmittel, Ketchup, TOP JOB®, Buntstift, Traubensaft, rotem KOOL AID® und PINE SOL® über eine Gesamtzeit von 5 Stunden aus. Man setze den Anstrichfilm Senf, Kaffee und Nigrosin über insgesamt 30 Minuten aus. Man setze den Film roter Tinte und schwarzer Tinte über insgesamt 5 Minuten aus. Man setze den Anstrichfilm Iod über 30 Sekunden aus. Man bedecke alle Flecken mit einem 3,8 cm-(1 1/2 Inch-)Uhrglas während der angegebenen Einwirkungszeiten. Man entferne den Flecken mit einem weichen Tuch, das mit einer milden Detergenslösung vollgesaugt ist. Man bewerte den Grad des Fleckens unter Verwendung einer Skala von 1–5, wobei 1 = kein Fleck und 5 = extremer Fleck oder Film zerstört.

Niedertemperaturkoaleszenz:

[0034] Die Niedertemperaturkoaleszenz wurde gemäß ASTM D3793-89 bestimmt.

BEISPIELE

[0035] Die folgenden Polymerharze wurden zur Verwendung in den Polymer-Beschichtungsmassen auf Wasser-Basis der Erfindung hergestellt:

HARZ A

[0036] In einen 18,9 l-(5 Gallonen-)Harzkessel, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr über der Oberfläche ausgestattet war, wurden 4176,6 g Wasser, 57,55 g Natriumcarbonat, 22,65 g TREM LF-40 (40% Feststoffe in Wasser), 10,82 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 138,3 g Methylmethacrylat, 228,4 g Styrol, 266,4 g 2-Ethylhexylacrylat und 1,3 g Trimethylolpropantriacyrlat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht.

Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 60,8 g Natriumpersulfat, gelöst in 343,4 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 2597,7 g Wasser, 65,56 g TREM LF-40, 57,2 g TERGITOL NP-40, 849,5 g Methylmethacrylat, 1402,8 g Styrol, 1636,6 g 2-Ethylhexylacrylat und 7,8 g Trimethylolpropantriacyrat zusammengesetzt war, gefolgt von 100 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 125 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem man mit der Emulsionseinspeisung begonnen hatte, wurde eine Initiatorlösung, die aus 34,4 g Natriumpersulfat, gelöst in 884,9 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 1725,7 g Wasser, 121,0 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 48,2 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 2371,0 g Styrol, 1654,7 g 2-Ethylhexylacrylat, 378,2 g Allylmethacrylat, 189,1 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 40,2 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat und 189,1 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) zusammengesetzt war, über 71 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 117,4 g demineralisiertem Wasser, 27,0 g Natriumformaldehydsulfoxylat und 49,8 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 29,01 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 117,4 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 48,08%; DSC-Wiedererwärmungs-Mittelpunkts-Glasübergang 15°C.

HARZ B

[0037] In einen 18,9 l-(5 Gallonen-)Harzkessel, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr über der Oberfläche ausgestattet war, wurden 4176,6 g Wasser, 57,6 g Natriumcarbonat, 22,65 g TREM LF-40 (40% Feststoffe in Wasser), 10,82 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 138,3 g Methylmethacrylat, 228,4 g Styrol, 266,4 g 2-Ethylhexylacrylat und 1,3 g Trimethylolpropantriacyrat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 60,8 g Natriumpersulfat, gelöst in 343,4 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 2597,7 g Wasser, 65,56 g TREM LF-40, 57,2 g TERGITOL NP-40, 849,5 g Methylmethacrylat, 1402,8 g Styrol, 1636,6 g 2-Ethylhexylacrylat und 7,8 g Trimethylolpropantriacyrat zusammengesetzt war, gefolgt von 100 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 125 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem man mit der Emulsionseinspeisung begonnen hatte, wurde eine Initiatorlösung, die aus 34,3 g Natriumpersulfat, gelöst in 884,9 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 1617,9 g Wasser, 121,0 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 48,2 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 2276,4 g Styrol, 1654,7 g 2-Ethylhexylacrylat, 378,2 g Allylmethacrylat, 189,1 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 40,2 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat, 378,2 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) und 13,2 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat (50%-ig in Wasser) zusammengesetzt war, über 71 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 117,4 g demineralisiertem Wasser, 27,0 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 49,8 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 29,01 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 117,4 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 47,25%; DSC-Wiedererwärmungs-Mittelpunkts-Glasübergang 14°C.

HARZ C

[0038] In einen 189 l-(50 Gallonen-)Reaktor wurden 41765,9 g Wasser, 575,5 g Natriumcarbonat, 226,6 g TREM LF-40 (40% Feststoffe in Wasser), 108,2 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 1382,8 g Methylmethacrylat, 2283,6 g Styrol, 2664,2 g 2-Ethylhexylacrylat und 12,7 g Trimethylolpropantriacyrat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 607 g Natriumpersulfat, gelöst in 3433,6 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 2597,7 g Wasser, 655,6 g TREM LF-40, 572,1 g TERGITOL NP-40, 8494,7 g Methylmethacrylat, 14027,8 g Styrol, 16365,9 g 2-Ethylhexylacrylat und 77,9 g Trimethylolpropantriacyrat zusammengesetzt war, gefolgt von 1000 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 125 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem mit der Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 343,4 g Natriumpersulfat, gelöst in 8848,5 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 15178,5 g Wasser, 1210,1 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 481,6 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 22764,

2 g Styrol, 16547,5 g 2-Ethylhexylacrylat, 3782,2 g Allylmethacrylat, 1891,1 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 401,9 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat, 3782,2 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) und 132,1 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat (50%-ig in Wasser) zusammengesetzt war, gefolgt von 1000 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, über 71 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 1174,0 g demineralisiertem Wasser, 269,6 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 497,5 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 290,1 g t-Butylhydroperoxid (70% in Wasser), gelöst in 1174,0 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 47,8%; DSC-Wiedererwärmungs-Mittelpunkts-Glasübergang 20°C.

HARZ D

[0039] In einen 189 l-(50 Gallonen-)Reaktor wurden 37589,3 g Wasser, 518 g Natriumcarbonat, 203,9 g TREM LF-40 (40% Feststoffe in Wasser), 97,4 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 1244,6 g Methylmethacrylat, 2055,3 g Styrol, 2397,8 g 2-Ethylhexylacrylat und 11,4 g Trimethylolpropantriacyrlat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 546,7 g Natriumpersulfat, gelöst in 3090,2 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 23379,4 g Wasser, 590,0 g TREM LF-40, 514,9 g TERGITOL NP-40, 7645,2 g Methylmethacrylat, 12625,0 g Styrol, 14729,3 g 2-Ethylhexylacrylat und 70,14 g Trimethylolpropantriacyrlat zusammengesetzt war, gefolgt von 900 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 95 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem mit der Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 309,0 g Natriumpersulfat, gelöst in 7963,7 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 13660,7 g Wasser, 1089,1 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 433,4 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 20487,8 g Styrol, 14892,7 g 2-Ethylhexylacrylat, 3404,0 g Allylmethacrylat, 1702,0 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 361,7 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat, 3404,0 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) und 118,8 g 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonat (50%-ig in Wasser) zusammengesetzt war, gefolgt von 900 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, über 95 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 1056,6 g demineralisiertem Wasser, 242,7 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 447,8 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 261,1 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 1056,6 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 45,5%; DSC-Wiedererwärmungs-Mittelpunkts-Glasübergang 15°C.

HARZ E

[0040] In einen 18,9 l-(5 Gallonen-)Harzkessel, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr über der Oberfläche ausgestattet war, wurden 4176,6 g Wasser, 57,6 g Natriumcarbonat, 22,65 g TREM LF-40 (40% Feststoffe in Wasser), 10,82 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 138,3 g Methylmethacrylat, 228,4 g Styrol, 266,4 g 2-Ethylhexylacrylat und 1,3 g Trimethylolpropantriacyrlat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 60,8 g Natriumpersulfat, gelöst in 343,4 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 2597,7 g Wasser, 65,56 g TREM LF-40, 57,2 g TERGITOL NP-40, 849,5 g Methylmethacrylat, 1402,8 g Styrol, 1636,6 g 2-Ethylhexylacrylat und 7,8 g Trimethylolpropantriacyrlat zusammengesetzt war, gefolgt von 100 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 125 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem mit der Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 34,3 g Natriumpersulfat, gelöst in 884,9 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 1631,1 g Wasser, 121,0 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 48,2 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 2276,4 g Styrol, 1654,7 g 2-Ethylhexylacrylat, 378,2 g Allylmethacrylat, 189,1 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 40,2 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat und 378,2 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) zusammengesetzt war, über 71 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 117,4 g demineralisiertem Wasser, 27,0 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 49,8 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 29,01 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 117,

4 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 46,9%.

HARZ F

[0041] In einen 189 l-(50 Gallonen-)Reaktor wurden 40364,1 g Wasser, 503,8 Natriumcarbonat, 1151,61 g HITENOL HS-20 (9,7%-ige Lösung in Wasser), 133,2 g TERGITOL NP-40 (70% Feststoffe in Wasser), 431,9 g Methylmethacrylat, 714,4 g Styrol, 833,1 g 2-Ethylhexylacrylat und 4,0 g Trimethylolpropantriacyrat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 125 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 531,7 g Natriumpersulfat, gelöst in 3005,0 g demineralisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Eine emulgierte Monomer-Mischung, die aus 23973,4 g Wasser, 237,4 g AEROSOL OT-75 (75%-ige Lösung in Wasser), 705,4 g TERGITOL NP-40, 8212,4 g Methylmethacrylat, 13562,1 g Styrol, 15823,9 g 2-Ethylhexylacrylat und 7,52 g Trimethylolpropantriacyrat zusammengesetzt war, gefolgt von 899,7 g Leitungsspülung mit demineralisiertem Wasser, wurde über 95 Minuten eingespeist. Fünf Minuten nachdem mit der Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 300,5 g Natriumpersulfat, gelöst in 7744,6 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, über 255 Minuten eingespeist. Nach dem Spülen wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 15334,5 g Wasser, 754,0 g AEROSOL 18 (35%-ige Lösung in Wasser), 351,3 g TERGITOL NP-40 (70%-ig), 20347,6 g Styrol, 14202,6 g 2-Ethylhexylacrylat, 3244,3 g Allylmethacrylat, 1619,5 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 345,0 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat und 1622,2 g ROHAMERE 6852-0 (50%-ige Lösung in Wasser) zusammengesetzt war, über 95 Minuten in den Reaktor eingespeist. Nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 1034,7 g demineralisiertem Wasser, 236,0 g Natriumformaldehydsulfoxylat, 435,4 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) wurde in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Lösung von 253,9 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 1034,7 g demineralisiertem Wasser, über 40,6 Minuten eingeführt, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt und aus dem Reaktor gepumpt. Feststoffgehalt 45,9%.

HARZ G

[0042] In einen 3000 ml-Harzkessel, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr unter die Oberfläche ausgestattet war, wurden 480 g Wasser, 1,296 g HITENOL HS-20, 1,59 g TERGITOL 15-S-40 (68%-ig), 5,8 g Natriumcarbonat, 4,85 g Methylmethacrylat, 7,8 g Styrol, 9,86 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,23 g Trimethylolpropantriacyrat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 400 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschickung, die aus 6,164 g Natriumpersulfat, gelöst in 34,84 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Man begann mit einer Emulsionseinspeisung mit 5,248 g/Minute, die aus 208 g Wasser, 2,752 g AEROSOL OT-75, 8,408 g TERGITOL 15-S-40 (68%-ig), 92,16 g Methylmethacrylat, 148,50 g Styrol, 187,37 g 2-Ethylhexylacrylat und 4,37 g Trimethylolpropantriacyrat zusammengesetzt war. Fünf Minuten nachdem mit der ersten Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 3,48 g Natriumpersulfat, gelöst in 89,7 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, mit 0,336 g/min eingespeist. Nachdem die erste Emulsionseinspeisung beendet war, wurden 64 g Wasser mit 52,48 g/min durch die Monomer-Einspeisungsleitung eingespeist, und der Reaktor wurde 25 Minuten bei Temperatur gehalten. Nach dem Halten wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 138 g Wasser, 8,74 g AEROSOL 18, 4,22 g TERGITOL 15-S-40 (70%-ig), 203,52 g Styrol, 172,71 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,77 g 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat, 95,95 g Acetacetylmethacrylat und 4,80 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat (50%-ig in Wasser) zusammengesetzt war, mit 8 g/min in den Reaktor eingespeist. Zehn Minuten nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 0,8 g Isoascorbinsäure in 16 g Wasser und 1,6 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) in Wasser wurden in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Initiatorlösung von 1,04 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 16 g Wasser, mit 0,38 g/min eingespeist, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde abgekühlt, dann durch einen 100 Mesh-Drahtsieb filtriert. Feststoffgehalt 47,1%.

HARZ H

[0043] In einen 3000 ml-Harzkessel, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr unter die Oberfläche ausgestattet war, wurden 720,4 g Wasser, 39,2 g HITENOL HS-20, 1,08 g TERGITOL 15-S-40 (68%-ig), 5,8 g Natriumcarbonat, 25,52 g Methylmethacrylat, 35,2 g Styrol, 26,4 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,88 g Trimethylolpropantriacyrat gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, dann wurde der Inhalt des Reaktors bei 400 U/min auf 80°C gebracht. Nach Erreichen von 80°C wurde eine Initiatorbeschi-

ckung, die aus 6,032 g Natriumpersulfat, gelöst in 34,84 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, in den Reaktor gegeben. Man begann mit einer Emulsionseinspeisung mit 5,248 g/Minute, die aus 158,4 g Wasser, 15,72 g AEROSOL OT-75, 11,004 g TERGITOL 15-S-40 (68%-ig), 107,81 g Methylmethacrylat, 148,70 g Styrol, 111,53 g 2-Ethylhexylacrylat und 3,72 g Trimethylolpropantriacyrlat zusammengesetzt war. Fünf Minuten nachdem mit der ersten Emulsionseinspeisung begonnen worden war, wurde eine Initiatorlösung, die aus 3,41 g Natriumpersulfat, gelöst in 87,2 g deionisiertem Wasser, zusammengesetzt war, mit 0,336 g/min eingespeist. Nachdem die erste Emulsionseinspeisung beendet war, wurden 60 g Wasser mit 52,84 g/min durch die Monomer-Einspeisungsleitung eingespeist, und der Reaktor wurde 25 Minuten bei Temperatur gehalten. Nach dem Halten wurde eine zweite Emulsionseinspeisung, die aus 138,4 g Wasser, 9,72 g AEROSOL 18, 6,99 g TERGITOL 15-S-40 (70%-ig), 191,90 g Styrol, 43,25 g Methylmethacrylat, 143,93 g 2-Ethylhexylacrylat, 95,95 g Acetacetylmethacrylat und 9,448 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat (50%-ig in Wasser) zusammengesetzt war, mit 5,248 g/min in den Reaktor eingespeist. Zehn Minuten nach der letzten Einspeisung wurde die Temperatur auf 65°C abgekühlt, und eine Lösung von 1,04 g Isoascorbinsäure in 16 g Wasser und 1,6 g einer 0,5%-igen Lösung von Eisen(II)-sulfat mal sieben Wasser (chelatisiert mit EDTA) in Wasser wurden in den Reaktor eingeführt. Dann wurde eine Initiatorlösung von 1,04 g t-Butylhydroperoxid (70%-ig in Wasser), gelöst in 16 g Wasser, mit 0,38 g/min eingespeist, während das Erwärmen fortgesetzt wurde. Die Emulsion wurde auf weniger als 35°C abgekühlt, dann durch 100 Mesh-Drahtsieb filtriert. Feststoffgehalt 47,1%.

HARZ I

[0044] Zu 752,0 g Harz H wurden unter Rühren 56,1 g einer 50%-igen Lösung von POLYMIN-G in Wasser gegeben.

HARZ J

[0045] Diese Harzmischung wurde hergestellt, indem man 556,5 g Harz G in einen Glasharzkessel gab. Bei Umgebungstemperatur wurden unter Rühren zuerst 199,5 g Harz 1, dann 10,5 g einer 0,3 molaren Lösung von Ammoniumcarbonat in Wasser dazugegeben.

BEISPIEL 1 (Referenzbeispiel)

[0046] SURFYNOL® 104 wurde, wie in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt, mit zunehmenden Prozentsätzen, bezogen auf das Gewicht des Tensids pro Gewicht Harzfestkörper, zu Harz A gegeben. SURFYNOL® 104 ist bei Raumtemperatur ein Festkörper und musste vor der Zugabe zu dem Latex zur Verflüssigung auf 60°C (140°F) erwärmt werden. Die Erniedrigung sowohl der minimalen Filmbildungstemperatur (MFBT) als auch des Glasübergangs (Tg) sind für ein Weichmachungsverhalten charakteristisch.

Tabelle 1: Minimale Filmbildungstemperatur- (visuell) und Glasübergangs- (Tg °C) Messungen von Latexharz bei zunehmenden Mengen an SURFYNOL® 104:

| % | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| MFBT (°C) | 14. | 11 | 114 | 9,3 | 8,7 |
| Tg-Mittelpunkt | 14. | 129 | 11 | 8,4 | 7,2 |

BEISPIEL 2 (Referenzbeispiel)

[0047] SURFYNOL® 104 oder 420 wurde zu 3,4 Gewichts% Tensidfeststoff pro Gewicht Harzfeststoff zu Harz B gegeben, wie in der nachstehenden Tabelle 2 gezeigt. Die Erniedrigung der Anfangs- und Mittelpunkts-Tg °C der Proben mit jedem SURFYNOL® gegenüber dem reinen Harz zeigt ein Weichmachungsverhalten an.

Tabelle 2: Anfangs-Mittelpunkts-Glasübergangs-(Tg °C) Messungen bei vier Latexharzen mit und ohne zugesetztes SURFYNOL® 104 oder 420:

| Latexprobe | Tg °C* ohne Tensid | Tg °C* mit SURFYNOL® 104 | Tg °C* mit SURFYNOL® 420 |
|------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| HARZ B | 6/15 | 1/9 | 2/9 |

| | | | |
|--------|------|------|------|
| HARZ C | 9/18 | 3/11 | -3/8 |
| HARZ D | 7/16 | -1/8 | 3/10 |
| HARZ E | 5/13 | -3/5 | -1/7 |

* Anfangs/Mittelpunkt

BEISPIEL 3 (Referenzbeispiel)

[0048] Eine Weichmachung kann auch unter Verwendung der Zugfestigkeitseigenschaften von Emulsionsfilmen demonstriert werden. Wie in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt, gab es, wenn SURFYNOL® 104 zu Harz A gegeben wurde (3,4 Gewichts% Tensidfeststoff pro Gewicht Harzfeststoff) eine Verringerung des Bruchs, der Arbeit und des Moduls zusammen mit einer Erhöhung der Dehnung. Dies ist für eine Änderung des Verhaltens, das bei einem weichgemachten Film beobachtet wird, typisch.

Tabelle 3: Zugfestigkeitseigenschaften von klarem Harz A-Film mit und ohne SURFYNOL® 104:

| Probe | Bruchfestigkeit | | Bruchdehnung (%) | Arbeit | Anfänglicher Modul (ksi) |
|----------|-----------------|-------|------------------|--------|--------------------------|
| | (psi) | (kPa) | | | |
| - Tensid | 1106 | 7742 | 370 | 1841 | 7,8 |
| + Tensid | 780 | 5460 | 536 | 1318 | 0,7 |

BEISPIEL 4

[0049] In diesem Beispiel wurde ein glänzender Latexüberzug mit wenig VOC (< 11 g/l) mit und ohne Tensid hergestellt.

Herstellung von Vermahlung mit null flüchtiger organischer Verbindung (VOC):

[0050] Eine 66 l-(15 Gallonen-)Vermahlung (Vermahlung 1) wurde unter Verwendung eines Premier-Dispergierers wie nachstehend hergestellt, und ein Teil der Vermahlung wurde verwendet, um jedes spezielle Anstrichmittel zu formulieren.

| Material: | Volumen, Liter (Gallonen): |
|--------------|----------------------------|
| Wasser | 181 (48,00) |
| TAMOL 1124 | 15 (4,00) |
| TRITON CF-10 | 7,6 (2,00) |
| FOAMASTER AP | 7,6 (2,00) |
| DOWICIL 75 | 3,8 (1,00) |

Man dispergiere gut, dann gebe man unter Rühren dazu:

| | |
|---------------|--------------|
| TI-PURE R-900 | 757 (200,00) |
|---------------|--------------|

[0051] Der Ansatz wurde mit hoher Geschwindigkeit dispergiert, bis die Dispersion 7 auf einem Hegman-Messgerät passierte, dann wurden 8,6 kg (19 lb) Wasser dazugegeben. Das Bad wurde dann durch ein Fulflo-Filter filtriert und aufbewahrt.

Herstellung von wässrigen Latexüberzügen mit 18 Pigment-Volumenkonzentration (PVC):

[0052] Die folgenden vier Anstrichmittelformulierungen wurden unter Verwendung der Vermahlung mit null VOC (oben) und den gezeigten Emulsionen hergestellt.

Anstrichmittelformulierung (Gewicht in g):

| | | | | |
|--|------|-----|------|------|
| Anstrichprobe (siehe Tabelle 4): | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Material: | | | | |
| Vermahlung 1 mit null VOC | 490 | 140 | 140 | 140 |
| Harz B | 819 | 234 | 234 | 234 |
| FOAMASTER AP) Vormischung | 7,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| FOAMASTER VF) | 10,9 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| HYDROCURE II) | 15,9 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| SURFYNOL 104A) | - | 1,3 | 2,6 | 3,9 |
| Wasser | 210 | 56 | 58 | 59 |
| Dann gebe man dazu: | | | | |
| ACRYSOL RM-5-Lösung | 182 | 52 | 52 | 52 |
| Dann gebe man dazu: | | | | |
| CELLOSIZ 4400H-Lösung | 35 | 10 | 11,2 | 11,2 |
| Dann stelle man unter Verwendung von 28%-igen Ammoniak unten auf pH 8,3 bis 8,7 ein: | | | | |
| NH ₄ OH | 0,83 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |

Tabelle 4: Beschichtungsformulierungen von Beispiel 4 mit und ohne Tensid

| Probe | Menge |
|-------|-------|
| 1 | 0 |
| 2 | 1,1 |
| 3 | 2,3 |
| 4 | 3,4 |

Tabelle 5: Glanz-, Niedertemperaturkoaleszenz-, Flecken- und Reibeigenschaften von Beschichtungsformulierungen von Beispiel 4 mit und ohne Tensid:

| Probe | 60° Glanz | 20° Glanz | Niedertemperaturkoaleszenz | Gesamt-Fleck | 8 Tage Reibung | 15 Tage Reibung | 21 Tage Reibung |
|-------|-----------|-----------|----------------------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 65 | 22 | Versagte | 37 | 78 | 71 | 98 |
| 2 | 75 | 40 | Versagte | 31 | 73 | 115 | 84 |
| 3 | 77 | 42 | Versagte | 33 | 86 | 101 | 84 |
| 4 | 79 | 41 | Bestand – 2 Opazität | 34 | 75 | 99 | 58 |

Tabelle 6: Durchbruchs- und Totalversagen-Nasshaftungseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | 1 Tag Nasshaftung: Durchbruch/Totalversagen | 8 Tage Nasshaftung: DB/TV | 15 Tage Nasshaftung: DB/TV | 21 Tage Nasshaftung: DB/TV |
|-------|---|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 57/151 | 142/516 | 200/549 | 544/2081 |
| 2 | 45/118 | 163/661 | 107/593 | 259/1126 |
| 3 | 41/130 | 239/816 | 169/848 | 369/1214 |
| 4 | 38/151 | 100/344 | 166/514 | 1210/2925 |

Tabelle 7a: Blockingbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 1 | 6 | 7 | 7 | 9 | 3 | 3 | 6 | 8 |
| 2 | 6 | 5 | 7 | 8 | 2 | 3 | 9 | 9 |
| 3 | 8 | 4 | 7 | 9 | 1 | 3 | 6 | 9 |
| 4 | 4 | 4 | 5 | 8 | 1 | 3 | 8 | 6 |

Tabelle 7b: Nass-Blockingbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 4 | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 |

Tabelle 7c: Abdruckbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 1 | 4 | 4 | 6 | 8 | 4 | 6 | 6 | 6 |
| 2 | 6 | 6 | 6 | 6 | 2 | 8 | 8 | 8 |
| 3 | 6 | 4 | 6 | 8 | 2 | 8 | 8 | 6 |
| 4 | 6 | 4 | 4 | 8 | 4 | 6 | 8 | 6 |

Tabelle 7d: Erwärmte Blocking- und Abdruckbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen von Beispiel 4 mit und ohne Tensid:

| Probe | ASTM erwärmtes Blocking | ASTM erwärmtes Blocking |
|-------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 8 | 8 |
| 2 | 4 | 8 |
| 3 | 7 | 8 |
| 4 | 4 | 8 |

BEISPIEL 5

[0053] In diesem Beispiel wurden seidenmatte Latexüberzüge mit wenig VOC (< 11 g/l) mit und ohne Tensid hergestellt.

Herstellung von Calciumcarbonat-Vermahlung:

| Material: | Gewicht (g): |
|--------------|--------------|
| Wasser | 100 |
| TAMOL 1124 | 8,0 |
| TRITON CF-10 | 4,0 |
| FOAMASTER AP | 30,0 |
| DOWICIL 75 | 10,0 |

Man mische 5 Minuten lang gut bei hoher Geschwindigkeit

| | |
|-------------|--------|
| OMYACARB UF | 400,00 |
| Wasser | 24,00 |

Man dispergiere 15 Minuten lang mit hoher Geschwindigkeit:

| | |
|--------|----|
| Wasser | 50 |
|--------|----|

Formulierung von seidenmatten Beschichtungsmitteln:

| | Probe 5: | Probe 6: |
|---------------------------------------|----------|----------|
| Calciumcarbonat-Vermahlung | 30,1 | 30,1 |
| Man gebe langsam unter Rühren dazu | | |
| HARZ F | 220,2 | 220,2 |
| R-746 TiO ₂ -Aufschlämmung | 83,0 | 83,0 |
| Ropaque OP-62LO | 50,0 | 50,0 |
| Wasser | 77,0 | 77,0 |

Vormischung:

| | | |
|------------------------|------|------|
| SURFYNOL 420 | - | 3,45 |
| FOAMASTER AP | - | 1,15 |
| FOAMASTER VF | - | 1,0 |
| 5% COBALT HYDROCURE II | - | 2,0 |
| TAFIGEL PUR 45-Lösung | 10,0 | 10,0 |

Man stelle die Viskosität mit dem Folgenden auf 85 KE +/- 3 ein:

| | | |
|--------------------|------|------|
| RHEOVIS CR2-Lösung | 20,0 | 20,0 |
| Ammoniak (28%-ig) | 0,5 | 0,5 |

Tabelle 8: Seidenmatte Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid

| Probe | Menge |
|-------|-------|
| 5 | 0 |
| 6 | 3,8 |

Tabelle 9: Glanz-, Niedertemperaturkoaleszenz-, Fleck- und Reibeeigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | 60° Glanz | 20° Glanz | Niedertemperaturkoaleszenz | Gesamt-Fleck | 8 Tage Reibung | 15 Tage Reibung | 21 Tage Reibung |
|-------|-----------|-----------|----------------------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 5 | 36 | 7 | Versagte | 32 | 354 | 660 | 629 |
| 6 | 45 | 9 | Bestand, – 2 Opazität | 31 | 758 | 814 | 873 |

Tabelle 10: Durchbruchs- und Totalversagens-Nasshaftungseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | 1 Tag Nasshaftung: Durchbruch/Totalversagen | 8 Tage Nasshaftung: DB/TV | 15 Tage Nasshaftung: DB/TV | 21 Tage Nasshaftung: DB/TV |
|-------|---|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 5 | 1058/3000+ | 3000+/3000+ | 1827/3000+ | 3000+/3000+ |
| 6 | 1660/3000+ | 3000+/3000+ | 2223/3000+ | 3000+/3000+ |

Tabelle 11a: Blockingbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 5 | 8 | 6 | 7 | 6 | 6 | 5 | 7 | 6 |
| 6 | 4 | 4 | 8 | 7 | 5 | 4 | 7 | 7 |

Tabelle 11b: Nass-Blockingbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 5 | 1 | 6 | 6 | 6 | 1 | 3 | 6 | 5 |
| 6 | 0 | 5 | 5 | 6 | 1 | 2 | 6 | 6 |

Tabelle 11c: Abdruckbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 5 | 4 | 6 | 6 | 8 | 4 | 6 | 8 | 8 |
| 6 | 0 | 4 | 4 | 8 | 2 | 4 | 6 | 6 |

Tabelle 11d: Erwärmte Blocking- und Abdruckbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | ASTM erwärmtes Blocking | ASTM erwärmter Abdruck |
|-------|-------------------------|------------------------|
| 5 | 7 | 8 |
| 6 | 6 | 8 |

[0054] Die Beispiele 4 und 5 demonstrieren, dass der Zusatz von SURFYNOL® 104 oder 420 zu 3,6% oder mehr auf den nicht-flüchtigen Harzgehalt zu Anstrichmitteln mit sehr geringer VOC (11 g/l berechnet) die folgende Ausgewogenheit von Anstrichmitteleigenschaften zum Ergebnis hatte: Bestehen der Niedertemperaturkoaleszenz (Tabellen 5 und 9), verbesserte Reibbeständigkeit (Tabellen 5 und 9), höherer Glanz ohne signifikanten Verlust der Blocking-, Abdruck-, Nasshaftungs- oder Fleckenbeständigkeitseigenschaften (Tabelle 5–11).

BEISPIEL 6

[0055] In diesem Beispiel wurde eine Beschichtungsmasse, die SURFYNOL® 420 zu 5,6% enthielt, mit einer verglichen, welche die Hilfslösungsmittel-Mischung Eastman EB-Lösungsmittel/Eastman DB-Lösungsmittel enthielt. Der Einsatz von SURFYNOL® 420 zu 5,6% auf den nicht-flüchtigen Harzgehalt in Probe 8, um ein Anstrichmittel mit sehr geringer VOC herzustellen (weniger als 25 g/l VOC) anstelle eines Hilfslösungsmittelhaltigen Anstrichmittels (Eastman EB-Lösungsmittel/Eastman DB-Lösungsmittel zu 100 g/l VOC), das in Probe 7 gefunden wird, hatte die folgende Ausgewogenheit von Anstrichmitteleigenschaften zum Ergebnis: Probe 8 bestand die Niedertemperaturkoaleszenz über einen Bereich von relativen Feuchtigkeiten, während dies bei der Probe 7 nicht der Fall ist (Tabelle 13), und äquivalente Reibbeständigkeit (Tabelle 14), Blockingbeständigkeit, Abriebbeständigkeit und Nasshaftung (Tabellen 14, 15 und 16).

Herstellung von Vermahlung:

[0056] Eine 66 l-(15 Gallonen-)Vermahlung wurde unter Verwendung eines Premier-Dispergierers wie nachstehend hergestellt, und ein Teil der Vermahlung wurde verwendet, um jedes angegebene Anstrichmittel zu formulieren.

| Material: | Gewicht (g): |
|--|--------------|
| 10%-ige Lösung von Ammoniumcarbonat in Wasser: | 200 |
| PROXEL GXL | 2,6 |
| TAMOL 1124 | 10,4 |
| TRITON CF-10 | 5,2 |
| FOAMASTER AP | 6,0 |
| DURAMITE | 320,0 |
| NYTAL 300 | 200,0 |

Man dispergiere gut.

Herstellung der VORMISCHUNG 1:

| | |
|--------------------------|------|
| Eastman EB-Lösungsmittel | 15,0 |
| Eastman DB-Lösungsmittel | 15,0 |
| FOAMASTER AP | 6,7 |
| FOAMASTER VF | 3,2 |
| AEROSOL OT-75 | 1,0 |

Herstellung der VORMISCHUNG 2:

| | |
|---------------|------|
| SURFYNOL® 420 | 11,2 |
| FOAMASTER AP | 6,7 |
| FOAMASTER VF | 3,2 |
| AEROSOL OT-75 | 1,0 |

Herstellung von seidenmatten Latexbeschichtungsmitteln:

[0057] Die folgenden zwei Anstrichmittelformulierungen wurden unter Verwendung der Vermahlung (oben) und der gezeigten Emulsionen hergestellt.

Anstrichmittelformulierung (Gewicht in g):

| | | |
|----------------------------------|-------|-------|
| Anstrichprobe (siehe Tabelle 8): | 7 | 8 |
| Material: | | |
| Vermahlung | 83,0 | 83,0 |
| HARZ J | 217,5 | 217,5 |
| TIPURE R-746-Aufschlammung | 124,0 | 124,0 |
| Vormischung 1 | 20,5 | - |
| Vormischung 2 | - | 11,0 |
| Deionisiertes Wasser | 23,5 | 33,0 |
| TAFIGEL PUR 45-Lösung | 15,2 | 15,0 |

Man stelle die Viskosität mit dem Folgenden auf 89 (+/- 3) KE ein:

| | | |
|------------|------|------|
| CR2-Lösung | 14,0 | 15,0 |
|------------|------|------|

Dann stelle man unter Verwendung von 0,3 molarem Ammoniumcarbonat den pH auf 8,7 bis 9,1 ein:

| | | |
|---|-----|-----|
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,0 | 1,0 |
|---|-----|-----|

Seidenmatte Beschichtungsformulierungen mit Harz J mit SURFYNOL® 420 oder Hilfslösungsmitteln:

[0058]

Tabelle 12: Beschichtungsformulierungen mit Koaleszenzmittel oder mit Tensid

| Probe | SURFYNOL® 420-Menge | Eastman EB/Eastman DB Menge | 85/60/20° Glanz |
|-------|---------------------|-----------------------------|-----------------|
| 7 | 0 | 7,3/7,3 | 18/17/3 |
| 8 | 5,6 | 0 | 16/15/3 |

Tabelle 13: Niedertemperaturkoaleszenz mit Koaleszenzmittel oder Tensid:

| Probe | Niedertemperaturkoaleszenz: 50% relative Feuchtigkeit und 4,4°C (40°F) | Niedertemperaturkoaleszenz: 50% relative Feuchtigkeit und 4,4°C (40°F) | Niedertemperaturkoaleszenz: 50% relative Feuchtigkeit und 4,4°C (40°F) |
|-------|--|--|--|
| 7 | Versagte | Versagte | Versagte |
| 8 | Bestand | Bestand | Bestand |

Tabelle 14: Durchbruchs-Nasshaftungs- und Reibbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | 1 Tag Nasshaftungs-durchbruch | 8 Tage Reibbeständigkeit | 15 Tage Reibbeständigkeit | 21 Tage Reibbeständigkeit |
|-------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 7 | 3000 | 1000 | 1409 | 1885 |
| 8 | 3000 | 1000 | 1238 | 1952 |

Tabelle 15: Blockingbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 7 | 4 | 6 | - | 8 | 6 | 7 | - | 10 |
| 8 | 8 | 8 | - | 10 | 7 | 8 | - | 10 |

Tabelle 16: Abdruckbeständigkeitseigenschaften von Beschichtungsformulierungen mit und ohne Tensid:

| Probe | Ein Tag Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | | Sieben Tage Fläche-auf-Fläche-Blockingbeständigkeit | | | |
|-------|---|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken | 1 Tag trocken | 2 Tage trocken | 7 Tage trocken | 21 Tage trocken |
| 7 | 8 | 8 | - | 10 | 8 | 8 | - | 8 |
| 8 | 8 | 8 | - | 10 | 8 | 8 | - | 8 |

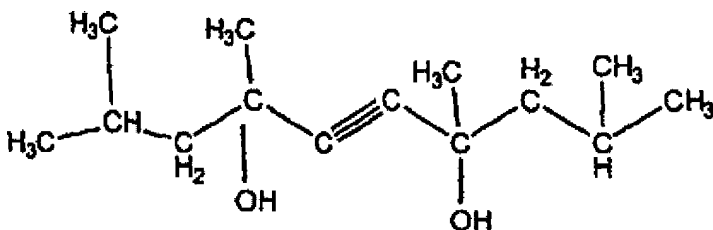
[0059] Die obigen Beispiele demonstrieren, dass Tenside als Weichmacher in dem Überzug wirken, was so das Erfordernis für herkömmliche Hilfslösungsmittel beseitigt und die VOCs beseitigt, die mit den Hilfslösungsmitteln verbunden sind. Vorzugsweise wirken gemäß der Erfindung Tenside so, dass sie einen Überzug weich machen, die Niedertemperaturfilmbildung unterstützen und zu typischen Eigenschaften beitragen, die früher für Tenside in Überzügen nicht bekannt waren, während sie nicht auf schädliche Weise die Endausgewogenheit der Eigenschaften im fertigen Überzug beeinflussen.

Patentansprüche

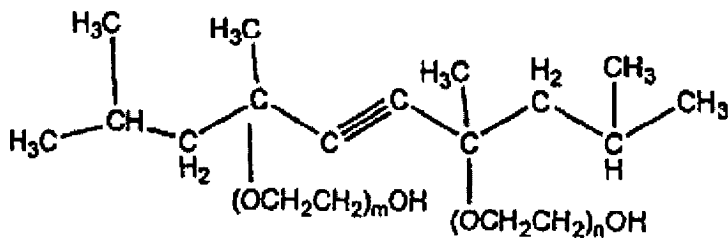
1. Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasserbasis, umfassend ein Polymerharz, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt ist, Wasser und Tensid, mit einer Verbesserung worin:

(A) das Tensid zu der Zusammensetzung in einer Menge gegeben wird, die wirksam ist, eine Beschichtung zu plastifizieren, die aus der Zusammensetzung gebildet ist, und wobei die wirksame Menge an Tensid im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 Gew.-% des trockenen Polymers liegt und nach der Emulsionspolymerisation des Polymerharzes zugesetzt wird und wobei das Tensid ein nichtionisches Tensid ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus

(i) mindestens einer Verbindung der Formel:



(ii) mindestens einer Verbindung der Formel:



worin die Summe von m und n die Anzahl Mol Ethylenoxid ist und der Ethylenoxidgehalt 1,3, 3,5, 10 oder 30 mol Ethylenoxid ist; und

(iii) Mischungen derselben besteht; und

(B) die Beschichtungsmasse im Wesentlichen frei von Hilfslösungsmitteln ist und eine VOC unter 50 g/l hat.

2. Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasser-Basis nach Anspruch 1, weiter umfassend ein Additiv, das aus einem Lösungsmittel, einem Pigment, einem Egalisiermittel, einem Fließverbesserer, einem Verlaufmittel, einem Streckmittel, einem reaktiven Koaleszenzhilfsmittel, einem Mattierungsmittel, einem Pigment-Benetzungsmittel, einem Dispergiermittel, einem Tensid, einem Ultraviolett-(UV-)Absorptionsmittel, einem UV-Lichtstabilisator, einem Entschäumungsmittel, einem Schaumverhinderungsmittel, einem Antiabsetzmittel, einem Lackläuferverhinderungsmittel, einem Eindickungsmittel, einem Hautverhütungsmittel, einem Ausschwimmverhütungsmittel, einem Aufschwimmverhütungsmittel, einem Fungizid, einem Schimmelverhütungsmittel, einem Korrosionsinhibitor, einem Verdickungsmittel, einem Weichmacher, einem reaktiven Weichmacher, einem Härtungsmittel, einem Koaleszenzmittel und deren Mischungen ausgewählt ist.

3. Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasser-Basis nach Anspruch 1, in der das Tensid in einer Menge im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 Gew.-% an trockenem Polymer vorhanden ist.

4. Substrat, beschichtet mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 1.

5. Substrat nach Anspruch 4, in dem das Substrat aus Holz, Holznebenprodukten, Gipsbrett, Kunststoff-, Metall- und Textilprodukten ausgewählt ist.

6. Verfahren zum Beschichten eines Substrats, umfassend die Schritte: Beschichten des Substrats mit einer Polymer-Beschichtungsmasse auf Wasser-Basis nach Anspruch 1 und Härtenlassen der Beschichtung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das Substrat aus Holz, Holznebenprodukten, Gipsbrett, Kunststoff-, Metall- und Textilprodukten ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen