



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 20 177 T2** 2009.04.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 371 679 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 20 177.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 253 678.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.12.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 3/07** (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

389043 P **14.06.2002** **US**

414601 P **30.09.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Devonport, Wayne, Doylestown, Pennsylvania
18901, US; Even, Ralph Craig, Blue Bell,
Pennsylvania 19422, US; Hermes, Ann Robertson,
Ambler, Pennsylvania 19002, US; Van Dyk, Antony
Keith, Blue Bell, Pennsylvania 19422, US; Lorah,
Dennis Paul, Lansdale, Pennsylvania 19446, US;
Tanzer, Joseph David, Fort Washington,
Pennsylvania 19034, US**

(54) Bezeichnung: **Wässrige Zusammensetzung, welche Polymernanoteilchen enthält**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung. Insbesondere betrifft diese Erfindung eine wässrige Zusammensetzung, die eine wässrige Dispersion von Polymernanoteilchen (PNP's) mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 Nanometern (nm) umfasst, wobei die Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein wasserlösliches Monomer umfassen. Diese Erfindung betrifft auch wässrige Beschichtungszusammensetzungen, die PNP's umfassen.

[0002] „Beschichtungen“ umfassen hier Zusammensetzungen, die auf verschiedene Substrate aufgebracht werden sollen und üblicherweise als Gebäudebeschichtungen bezeichnet werden, wie z. B. matte Beschichtungen, halbgänzende Beschichtungen, glänzende Beschichtungen, Haftvermittler bzw. Primer, Deckbeschichtungen, Flecken-blockierende Beschichtungen, penetrierende Porenfüller für poröse Substrate, wie z. B. gipsartige Oberflächen, Beton und Marmor, elastomere Beschichtungen, Mastixmaterialien, Abdichtungsmittel und Versiegelungsmittel; industrielle Beschichtungen, wie z. B. Platten- und Deckentäfelungsbeschichtungen, Beschichtungen für Beförderungsmittel, Möbelbeschichtungen und Coilbeschichtungen; Wartungsbeschichtungen, wie z. B. Brücken- und Tankbeschichtungen, und Straßenmarkierungsanstrichmittel; Lederbeschichtungen und -behandlungen; Bodenpflegebeschichtungen; Papierbeschichtungen; Pflegebeschichtungen, wie z. B. für Haar, Haut, Nägel, Beschichtungen für Gewebe bzw. textile Flächengebilde und Vliese und Pigmentdruckpasten; Druckmaterialien, wie z. B. Tinten und Überdrucklacke; und Haftmittelbeschichtungen, wie z. B. druckempfindliche Haftmittel und Nass- und Trockenlaminierhaftmittel. Nach wässrigen Beschichtungszusammensetzungen, die eine verbesserte Topfzeit, eine verbesserte Beschichtungsstabilität, eine verbesserte Einfrier/Huftau-Stabilität und eine verbesserte Härnungszeit aufweisen, wird seit langem gesucht. Mit „verbesserten“ Eigenschaften ist hier gemeint, dass die Eigenschaften relativ zu denjenigen entsprechender wässriger Beschichtungszusammensetzungen, in denen die PNP's durch ein gleiches Gewicht von Polymerpartikeln mit der gleichen Zusammensetzung mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm ersetzt sind, verbessert sind.

[0003] Die veröffentlichte PCT-Patentanmeldung WO 99/01522 beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung, die ein Vernetzungsmittel und Polymerpartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser von insbesondere zwischen etwa 20 und etwa 40 nm aufweist, die in der Gegenwart eines Reaktionsprodukts von einer oder mehreren Fettsäure(n) und Ammoniak und von einem oder mehreren polyfunktionellen aromatischen oder aliphatischen Amin(en) gebildet wird, wobei die getrocknete Zusammensetzung eine wasserbeständige Holzbeschichtung bereitstellt.

[0004] Es ist nach wie vor erwünscht, alternative wässrige Zusammensetzungen mit mindestens einer verbesserten Eigenschaft, wie es hier beschrieben ist, bereitzustellen. Es wurde nunmehr gefunden, dass solche Verbesserungen in wässrigen Beschichtungszusammensetzungen bereitgestellt werden, die eine wässrige Dispersion von Polymerpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm umfassen, wobei die Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein wasserlösliches Monomer umfassen.

[0005] Die vorliegende Erfindung ist in ihren verschiedenen Aspekten in den beigefügten Ansprüchen dargelegt.

[0006] In einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wässrige Dispersion von PNP's (Polymernanoteilchen) mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm umfasst, wobei die Nanoteilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, wasserlösliches Monomer umfassen.

[0007] In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wässrige Dispersion von ersten Polymerpartikeln, bei denen es sich um PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm handelt, wobei die ersten Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, wasserlösliches Monomer umfassen, und eine wässrige Dispersion von zweiten Polymerpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm umfasst.

[0008] In einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die ein Pigment, eine wässrige Dispersion von PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm, wobei die Teilchen eine Aminfunktionalität umfassen und ferner als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, ein anionisch-stabilisiertes Emulsionspolymer mit ei-

nem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm und eine leicht flüchtige Base in einer Menge, die ausreichend ist, um das Amin zu deprotonieren, umfasst.

[0009] In einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die ein Pigment und eine wässrige Dispersion von PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm umfasst, wobei die Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens 2 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts der Teilchen, ionisches, ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen.

[0010] Die wässrige Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst eine wässrige Dispersion von Polymerteilchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 50 nm, wobei die Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes wasserlösliches Monomer umfassen. Der Begriff „Dispersion“ bezieht sich hier auf einen physikalischen Materialzustand, der mindestens zwei unterscheidbare Phasen umfasst, wobei eine erste Phase in einer zweiten Phase verteilt ist, wobei die zweite Phase ein kontinuierliches Medium ist. Mit „wässrig“ ist hier ein Medium gemeint, das 50 bis 100 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Mediums, enthält.

[00111] Die PNP's sind Additionspolymere, die als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes wasserlösliches Monomer enthalten. Mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen di-, tri-, tetra- oder höhere mehrfachfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere, wie z. B. Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Divinylpyridin, Divinyltoluol, Divinylphenylsilan, Divinylphenylsilan, Divinylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Tetravinylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Tetravinylsilan, Dimethylvinylsiloxan, Poly(methylvinylsiloxan), Poly(vinylhydrosiloxan), Poly(phenylvinylsiloxan) und Gemische davon. Der Begriff „(Meth)acryl“ umfasst sowohl Acryl als auch Methacryl und der Begriff „(Meth)acrylat“ umfasst sowohl Acrylat als auch Methacrylat. Entsprechend bezieht sich der Begriff „(Meth)acrylamid“ sowohl auf Acrylamid als auch auf Methacrylamid. „Alkyl“ umfasst geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylgruppen.

[0012] Typischerweise enthalten die PNP's mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PNP's, von mindestens einem polymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer. Bis zu und einschließlich 99,5 Gew.-% polymerisiertes, mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer, bezogen auf das Gewicht der PNP's, werden in den Teilchen der vorliegenden Erfindung effektiv verwendet. Es ist bevorzugt, dass die Menge an polymerisiertem, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer 1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, mehr bevorzugt 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PNP's beträgt.

[0013] Die PNP's enthalten ferner als polymerisierte Einheiten mindestens ein wasserlösliches Monomer. Mit „wasserlösliches Monomer“ ist hier ein Monomer mit einer Löslichkeit in Wasser von mindestens 7 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 9 Gew.-% und insbesondere mindestens 12 Gew.-% bei einer Temperatur von 25°C gemeint. Daten bezüglich der Wasserlöslichkeit von Monomeren finden sich z. B. in „Polymer Handbook“ (zweite Auflage, J. Brandrup, E.H. Immergut, Herausgeber, John Wiley & Sons, New York) und „Merck Index“ (elfte Auflage, Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey). Beispiele für wasserlösliche Monomere umfassen ethylenisch ungesättigte ionische Monomere und ethylenisch ungesättigte wasserlösliche, nichtionische Monomere. Typischerweise beträgt die Menge des polymerisierten wasserlöslichen Monomers mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PNP's. Bis zu und einschließlich 99 Gew.-% polymerisiertes wasserlösliches Monomer, bezogen auf das Gewicht der PNP's, können in den Teilchen der vorliegenden Erfindung effektiv verwendet werden.

[0014] Ein ethylenisch ungesättigtes ionisches Monomer, das hier als „ionisches Monomer“ bezeichnet wird, ist ein Monomer, das in dem wässrigen Medium eine ionische Ladung aufweisen kann, in dem die PNP's dis-

pergiert sind. Geeignete ionische Monomere umfassen z. B. Säure-enthaltende Monomere, Base-enthaltende Monomere, amphotere Monomere, quaternisierte Stickstoff-enthaltende Monomere und andere Monomere, die anschließend in ionische Monomere umgewandelt werden können, wie z. B. Monomere, die durch eine Säure-Base-Reaktion zur Bildung eines ionischen Monomers neutralisiert werden können. Geeignete Säuregruppen umfassen Carbonsäuregruppen und starke Säure-Gruppen, wie z. B. Phosphor-enthaltende Säuren und Schwefel-enthaltende Säuren. Geeignete Basegruppen umfassen Amine. Es ist bevorzugt, dass die Menge an polymerisiertem ionischen Monomer, bezogen auf das Gewicht der PNP's, im Bereich von 0,5 bis 99 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 25 Gew.-% liegt.

[0015] Geeignete Carbonsäure-enthaltende Monomere umfassen Carbonsäuremonomere, wie z. B. (Meth)acrylsäure, Acryloxypropionsäure und Crotonsäure; Dicarbonsäuremonomere, wie z. B. Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Citraconsäure; und Monomere, die Halbester von Dicarbonsäuren sind, wie z. B. Monomere, die eine Carbonsäurefunktionalität und einen C₁₋₆-Ester enthalten. Bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Geeignete starke Säure-Monomere umfassen Schwefelsäuremonomere, wie z. B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfinsäure, Styrolsulfinsäure und Vinylsulfinsäure; und Phosphorsäuremonomere, wie z. B. 2-Phosphoethyl(meth)acrylat, Vinylphosphorsäure und Vinylphosphinsäure. Andere Säuremonomere umfassen endständig ungesättigte Säure-enthaltende Makromonomere, wie sie in dem US-Patent Nr. 5,710,227 beschrieben sind. Phosphorsäuremonomere sind bevorzugt, da sie eine verbesserte Haftung an bestimmten Substraten (wie z. B. Metall) bereitstellen können.

[0016] Geeignete Base-enthaltende Monomere umfassen Monomere mit einer Aminfunktionalität, die N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-t-Butylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, p-Aminostyrol, N,N-Cyclohexylallylamin, Allylamin, Diallylamin, Dimethylallylamin, N-Ethyltrimethylallylamin, Crotylamin und N-Ethylmethallylamin umfassen; Monomere mit einer Pyridinfunktionalität, die 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin umfassen; Monomere mit einer Piperidinfunktionalität, wie z. B. Vinylpiperidine; und Monomere mit einer Imidazolfunktionalität, die Vinylimidazol umfassen. Andere geeignete, Base-enthaltende Monomere umfassen Oxazolidinylethyl(meth)acrylat, Vinylbenzylamine, Vinylphenylamine, substituierte Diallylamine, 2-Morpholinoethyl(meth)acrylat, Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, 2-Trimethylammoniummethylethylmethacrylchlorid und dergleichen.

[0017] Geeignete amphotere Monomere umfassen innere N-Vinylimidazoliumsulfonatsalze und N,N-Dimethyl-N-(3-methacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbetain.

[0018] Geeignete funktionelle Monomere, in denen die Funktionalität anschließend in eine Säure oder Base umgewandelt wird, umfassen Monomere, die eine Epoxidfunktionalität, wie z. B. Glycidyl(meth)acrylat und Allylglycidylether; ein Anhydrid, wie z. B. Maleinsäureanhydrid; einen Ester, wie z. B. Methylacrylat und ein Halogenid enthalten. Geeignete Halogenidenthaltende funktionelle Monomere umfassen vinylaromatische Halogenide und Halogenalkyl(meth)acrylate. Geeignete vinylaromatische Halogenide umfassen Vinylbenzylchlorid und Vinylbenzylbromid. Andere geeignete funktionelle Monomere umfassen Allylchlorid, Allylbromid und (Meth)acrylsäurechlorid. Geeignete Halogenalkyl(meth)acrylate umfassen Chlormethyl(meth)acrylat. Geeignete funktionelle Monomere, in denen die Funktionalität anschließend in eine nichtionische wasserlösliche Gruppe umgewandelt wird, umfassen Vinylacetat. Die Hydrolyse des polymerisierten Vinylacetats stellt Hydroxylgruppen für die PNP's bereit.

[0019] Mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, die auch wasserlösliche Monomere sind, werden alternativ zur Herstellung der PNP's verwendet. In solchen Ausführungsformen werden diese Monomere für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sowohl als mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer als auch als ein wasserlösliches Monomer klassifiziert. Ein Beispiel für ein wasserlösliches, mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer ist Phosphodi(ethylmethacrylat).

[0020] Ethylenisch ungesättigte wasserlösliche, nichtionische Monomere werden hier als „wasserlösliche, nichtionische Monomere“ bezeichnet. Beispiele für wasserlösliche, nichtionische Monomere umfassen Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat; Poly(alkylenoxid)ester von (Meth)acrylsäure, wie z. B. Poly(ethylenoxid)₂₀-methacrylat und Poly(propylenoxid)₁₅₀-acrylat; Acrylamid und Methacrylamid. Es ist bevorzugt, dass die Menge an polymerisiertem wasserlöslichen, nichtionischen Monomer, bezogen auf das Gewicht der PNP's, im Bereich von 0,5 bis 99 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 70

Gew.-% liegt. Wenn die PNP's als polymerisierte Einheiten ionisches Monomer und nichtionisches, wasserlösliches Monomer umfassen, sind niedrigere Gehalte an polymerisiertem nichtionischen, wasserlöslichen Monomer bevorzugt.

[0021] Die PNP's enthalten gegebenenfalls als polymerisierte Einheiten ein oder mehrere dritte(s) Monomer(e), bei dem bzw. denen es sich nicht um mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere handelt und nicht um wasserlösliche Monomere handelt. Geeignete dritte Monomere umfassen C_1 - C_{24} -Alkyl(meth)acrylate, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat und Nonadecyl(meth)acrylat und Gemische davon. Andere geeignete dritte Monomere umfassen Vinylacetat, Vinylversatat, Diisobutylene, Ureido-enthaltende Monomere, wie z. B. N-(Ethylenureidoethyl)-4-pentenamid, N-(Ethylenureidoethyl)-10-undecenamid, Butylethylenureidoethylfumarat, Methylethylenureidoethylfumarat, Benzyl-N-(ethylenureidoethyl)fumarat und Benzyl-N-(ethylenureidoethyl)maleamat, vinylaromatische Monomere, wie z. B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Vinyl-naphthalin, Vinylxylole und Nonylphenoxypropenyl-polyethoxylierter Alkohol. Die vinylaromatischen Monomere umfassen auch deren entsprechend substituierten Gegenstücke, wie z. B. halogenierte Derivate, d. h. die eine oder mehrere Halogengruppe(n) wie Fluor, Chlor oder Brom enthalten, und Nitro, Cyano, $(C_1$ - $C_{10})$ -Alkoxy, Halogen(C_1 - C_{10})-alkyl, $(C_1$ - $C_{10})$ -Alkoxy, Carboxy und dergleichen.

[0022] Die PNP's weisen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 50 nm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 40 nm, mehr bevorzugt von 1 bis 30 nm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 25 nm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 20 nm und insbesondere von 1 bis 10 nm auf. Es ist ferner typisch, dass die PNP's einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1,5 nm, vorzugsweise mindestens 2 nm aufweisen. Ein Verfahren zur Bestimmung der Teilchengröße (mittlerer Teilchendurchmesser) der PNP's besteht darin, Standardtechniken der dynamischen Lichtstreuung zu verwenden, bei denen die Korrelationsfunktionen unter Verwendung von Laplace-Inversionsverfahren, wie z. B. CONTIN, in hydrodynamische Größen umgerechnet werden.

[0023] Typischerweise weisen PNP's, die als polymerisierte Einheiten weniger als 10 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, eine Glasübergangstemperatur von -90°C bis 170°C für die Zusammensetzung in der Abwesenheit des polymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers auf, bestimmt mittels einer modulierten Differentialscanningkalorimetriemessung. Bei PNP's, die als polymerisierte Einheiten mindestens 50 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, wird davon ausgegangen, dass sie Glasübergangstemperaturen von mindestens 50°C aufweisen.

[0024] Die PNP's der vorliegenden Erfindung weisen typischerweise ein „scheinbares Gewichtsmittel des Molekulargewichts“ im Bereich von 5000 bis 1000000, vorzugsweise im Bereich von 10000 bis 500000 und mehr bevorzugt im Bereich von 15000 bis 100000 auf. Das hier verwendete „scheinbare Gewichtsmittel des Molekulargewichts“ gibt die Größe der PNP-Teilchen unter Verwendung von Standard-Gelpermeationschromatographieverfahren wieder, wie z. B. unter Verwendung von THF als Lösungsmittel bei 40°C , 3 Plgel™-Säulen (Polymer Labs, Amherst, MA), 100 Angstrom (10 nm), 10^3 Angstrom (100 nm), 10^4 Angstrom (1 Mikrometer), 30 cm lang, 7,8 mm Innendurchmesser, 1 ml pro Minute, 100 Mikroliter Injektionsvolumen, kalibriert auf enge Polystyrolstandards unter Verwendung von Polymer Labs CALIBRE™-Software.

[0025] Die PNP's werden gegebenenfalls so charakterisiert, dass sie eine geeignete Hydrophilie aufweisen, so dass die PNP's in einem wässrigen Medium dispergiert werden können. Ein Verfahren zur Charakterisierung der Hydrophilie der PNP's besteht darin, den Hansch-Parameter zu berechnen. Der Hansch-Parameter wird unter Verwendung eines Gruppenbeitragsverfahrens berechnet. Den Monomereinheiten, die das Polymer bilden, wird ein Hydrophobiebeitrag zugeordnet und die relative Hydrophobie des Polymers wird auf der Basis des Gewichtsmittels des Monomers in dem Polymer berechnet. Hansch und Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1616–1626 (1964); H. Kubinyi, Methods and Principles of Medicinal Chemistry, Band 1, R. Mannhold et al., Hrsg., VCH, Weinheim (1993); C. Hansch und A. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, New York (1979); und C. Hansch, P. Maloney, T. Fujita und R. Muir, Nature, 194, 178–180 (1962).

[0026] Die Werte der Hydrophobiebeiträge für einige Monomere sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Monomer	Hydrophobiebeitrag
Ethylacrylat	2,11
Butylacrylat	3,19
2-Ethylhexylacrylat	5,22
Styrol	4,29
Methylmethacrylat	1,89
Ethylmethacrylat	2,43
Butylmethacrylat	3,51
Isobornylmethacrylat	5,0
Butadien	4,0
Acrylsäure (hoher pH-Wert)	-2,52
Methacrylsäure (hoher pH-Wert)	-2,2
Maleinsäureanhydrid	-3,5

[0027] PNP's weisen typischerweise einen Hansch-Parameter im Bereich von -2,5 bis 4,0, vorzugsweise von -1,0 bis 3,0 auf.

[0028] Die PNP's enthalten gegebenenfalls andere funktionelle Gruppen, die durch die Polymerisation von Monomeren bereitgestellt werden, die Gruppen wie z. B. methylierte Amide und Silanole oder Vorstufengruppen davon enthalten. Funktionelle Gruppen werden durch Umsetzen der ionischen Gruppe des PNP mit einer geeigneten Verbindung gegebenenfalls an die PNP's gebunden. Beispielsweise werden PNP's, die Carbonsäuregruppen enthalten, durch Umsetzen von Carbonsäuregruppen mit einem geeigneten Alkohol, wie z. B. einem verkappten Polyalkylenoxid, so modifiziert, dass sie gebundene hydrophile Gruppen enthalten. Alternativ werden funktionelle Gruppen durch nicht-Radikalreaktionen, die zur Bildung von ionischen oder kovalenten Bindungen zwischen einer modifizierenden Verbindung, welche die Gruppen enthält, und komplementär reaktiven Gruppen, die kovalent an das PNP gebunden sind, an die PNP's gebunden, wie es in dem US-Patent Nr. 5,270,380 gelehrt wird.

[0029] Die komplementär reaktiven Gruppen in dem PNP und die modifizierende Verbindung stellen ein ionisches oder kovalentes Binden bereit. Das komplementäre ionische Binden umfasst eine Säure-Base-Wechselwirkung und ein Ionenpaarbinden von negativ und positiv geladenen Atomen. Ein kovalentes Binden durch komplementär reaktive Gruppen umfasst z. B. (a) Acetoacetat-Aldehyd, (b) Acetoacetat-Amin, (c) Amin-Aldehyd, (d) Amin-Anhydrid, (e) Amin-Isocyanat, (f) Amin-Epoxy, (g) Aldehyd-Hydrazid, (i) Säure-Epoxy, (j) Säure-Carbodiimid, (k) Säure-Chlormethylester, (l) Säure-Chlormethylamin, (m) Säure-Anhydrid, (n) Säure-Aziridin, (o) Epoxy-Mercaptan und (p) Isocyanat-Alkohol. Die erste oder zweite reaktive Gruppe in jedem Paar liegt entweder in dem PNP oder alternativ in der modifizierenden Verbindung vor.

[0030] Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung, welche die PNP's dispergiert in einem wässrigen Medium enthält, umfasst die Schritte des Herstellens einer nicht-wässrigen PNP-Dispersion, welche die PNP's dispergiert in mindestens einem Lösungsmittel enthält, und des Vereinigens der nicht-wässrigen PNP-Dispersion mit einem wässrigen Medium. Mit „nicht-wässrig“ ist hier ein Medium gemeint, das 0 bis weniger als 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des nicht-wässrigen Mediums, enthält. Wässrige Zusammensetzungen, die PNP's enthalten, die als polymerisierte Einheiten ionische Monomere umfassen, werden vor, während oder nach dem Vereinigen mit dem wässrigen Medium gegebenenfalls partiell oder vollständig neutralisiert.

[0031] Ein geeignetes Polymerisationsverfahren zur Herstellung der nicht-wässrigen PNP-Dispersion ist eine freie Radikale-Lösungspolymerisation von mindestens einem mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer, mindestens einem wasserlöslichen Monomer und gegebenenfalls mindestens einem dritten Monomer. Mit „Lösungspolymerisation“ ist hier eine freie Radikale-Additionspolymerisation in einem geeigneten Lösungsmittel für das Polymer gemeint. Mit „geeignetes Lösungsmittel für das Polymer“ ist hier gemeint, dass lineare, statistische (Co)-Polymere mit im Wesentlichen den PNP's ähnlichen polymerisierten Monomereinheiten in dem Lösungsmittel löslich sind. Ein weiteres Verfahren zum Auswählen eines geeigneten Lösungsmittels oder Gemischs von Lösungsmitteln findet auf der Basis der Verwendung einer Lösungsmittelparameteranalyse statt. Gemäß solcher Verfahren wird die Eignung des Lösungsmittels durch im Wesentlichen Angleichen der Löslichkeitsparameter des PNP und des Lösungsmittels bestimmt, wie z. B. der Van Krevelen-Parameter von δ_d , δ_p , δ_h und δ_v . Vgl. z. B. Van Krevelen et al., Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Elsevier Scientific Publishing Co., 1976, Olabisi et al., Polymer-Polymer Mis-

cibility, Academic Press, NY, 1979, Coleman et al., Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends, Technomic, 1991 und A.F.M. Barton, CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2. Auflage, CRC Press, 1991. Delta d ist ein Maß für die dispersiven Wechselwirkungen, delta p ist ein Maß für die polaren Wechselwirkungen, delta h ist ein Maß für die Wasserstoffbindungswechselwirkungen und delta v ist ein Maß sowohl für disperse als auch für polare Wechselwirkungen. Solche Löslichkeitsparameter werden alternativ z. B. man sich bekannter Weise mit dem Gruppenbeitragsverfahren oder experimentell bestimmt. Ein bevorzugtes Lösungsmittel weist einen delta v-Parameter innerhalb von 5 (Joule pro cm^3)^{1/2}, vorzugsweise innerhalb von 1 (Joule pro cm^3)^{1/2} des delta v-Parameters des Polymers auf. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation umfassen organische Lösungsmittel, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkane, Halogenkohlenwasserstoffe, chlorierte, fluorierte und bromierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Ester, Alkohole und Gemische davon. Besonders geeignete Lösungsmittel umfassen abhängig von der Zusammensetzung des PNP Dodecan, Mesitylen, Xylol, Diphenylether, gamma-Butyrolacton, Ethylacetat, Ethyllactat, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Caprolacton, 2-Heptanon, Methylisobutylketon, Aceton, Methylethylketon, Diisobutylketon, Propylenglycolmonomethylether, Alkylalkohole, wie z. B. Isopropanol, Decanol und t-Butanol, sowie überkritisches Kohlendioxid.

[0032] Die nicht-wässrige PNP-Dispersion wird durch zuerst Einbringen eines Lösungsmittels oder alternativ eines Gemischs aus Lösungsmittel und eines Teils der Monomere in einen Reaktionsbehälter hergestellt. Die Monomerbeschickung ist typischerweise aus Monomeren, einem Initiator und einem Kettenübertragungsmittel zusammengesetzt. Typischerweise liegen Initiierungstemperaturen in dem Bereich von 55°C bis 125°C, obwohl niedrigere oder höhere Initiator Temperaturen unter Verwendung geeigneter bekannter Niedertemperatur- oder Hochtemperaturinitiatoren möglich sind. Nachdem die Basisbeschickung eine Temperatur erreicht hat, die zur Initiierung der Polymerisation ausreichend ist, wird die Monomerbeschickung oder der Rest der Monomerbeschickung dem Reaktionsbehälter zugesetzt. Der Monomerbeschickungszeitraum liegt typischerweise im Bereich von 15 min bis 4 Stunden. Während der Monomerbeschickung wird die Reaktionstemperatur typischerweise konstant gehalten, obwohl es möglich ist, die Reaktionstemperatur zu variieren. Nach dem Ende der Zugabe des Monomergemischs kann der Reaktion zusätzlicher Initiator in Lösungsmittel zugesetzt werden und/oder das Reaktionsgemisch kann für eine Zeit gehalten werden.

[0033] Die Kontrolle der PNP-Teilchengröße und -verteilung wird durch eines oder mehrere von Verfahren wie z. B. Auswahl des Lösungsmittels, Auswahl des Initiators, Konzentration der Gesamtfeststoffe, Initiatorkonzentration, Art und Menge an mehrfachfunktionellem Monomer, Art und Menge an ionischem Monomer, Art und Menge an Kettenübertragungsmittel und Reaktionsbedingungen erreicht.

[0034] Initiatoren, die in der freie Radikale-Polymerisation der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen z. B. eines oder mehrere von Peroxyestern, Alkylhydroperoxiden, Dialkylperoxiden, Azoinitiatoren, Persulfaten, Redoxinitiatoren und dergleichen. Die Menge des verwendeten freie Radikale-Initiators beträgt typischerweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Monomers. Kettenübertragungsreagenzien werden üblicherweise verwendet, um das Ausmaß der Polymerisation der PNP's, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, zu steuern. Geeignete Kettenübertragungsreagenzien umfassen z. B.: Alkylmercaptane, wie z. B. Dodecylmercaptan, aromatische Kohlenwasserstoffe mit aktivierten Wasserstoffatomen, wie z. B. Toluol, und Alkylhalogenide, wie z. B. Bromtrichlorethan.

[0035] In einem Verfahren zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird mindestens ein Teil der polymerisierten ionischen Monomereinheiten der PNP's mit mindestens einem Neutralisationsmittel zur Bildung einer mindestens teilweise neutralisierten, nicht-wässrigen PNP-Dispersion neutralisiert. Die polymerisierten ionischen Monomereinheiten der PNP's können auf verschiedenartige Weise neutralisiert werden. Wenn die polymerisierten ionischen Monomereinheiten sauer sind, ist das Neutralisationsmittel typischerweise eine Base. Entsprechend ist dann, wenn die polymerisierten ionischen Monomereinheiten basisch sind, das Neutralisationsmittel typischerweise eine Säure. Geeignete Basen umfassen anorganische und organische Basen. Geeignete anorganische Basen umfassen den gesamten Bereich der Hydroxid-, Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Acetatbasen von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Geeignete organische Basen umfassen Ammoniak, primäre/sekundäre/tertiäre Amine, Diamine und Triamine. Bevorzugte basische Neutralisationsmittel umfassen Natriumhydroxid und Ammoniumhydroxid. Geeignete Säuren umfassen Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Dicarbonsäuren, (Di)carbon/hydroxylsäuren, aromatische Säuren, wie z. B. Benzoesäure, und verschiedene andere Säuren, wie z. B. Bor-, Kohlen-, Zitronen-, Jodsäure, salpetrige Säure, Salpeter-, Periodsäure, phosphorige Säure, Phosphor-, Schwefelsäure, schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure. Keine der vorstehend genannten Kategorien von Basen und Säuren soll beschränkend aufgefasst werden.

[0036] Die Menge an Neutralisationsmittel, die zur Neutralisation der nicht-wässrigen PNP-Dispersion erforderlich ist, wird typischerweise auf einer molaren Basis des Neutralisationsmittels zu den polymerisierten ionischen Monomereinheiten der PNP's bestimmt. Ohne Bindung an eine bestimmte Theorie wird die Menge der polymerisierten ionischen Monomereinheiten (d. h. das Ausmaß der Ladung), die zur Stabilisierung der PNP's erforderlich ist (d. h. zum Aufrechterhalten der Teilchengröße während der Umwandlung von einem nichtwässrigen in ein wässriges Medium), mit der Variation der PNP-Zusammensetzung und der Eigenschaften variieren. Es wird angenommen, dass die Hydrophobie, die Tg, das Vernetzungsniveau und die Art des Gegenions von dem Neutralisationsmittel des PNP wichtige Variablen sind. Zur Bereitstellung stabiler wässriger PNP-Dispersionen (d. h. bei denen das Ausflocken der PNP's minimiert ist) sind die polymerisierten ionischen Monomereinheiten vorzugsweise zu mindestens 20%, mehr bevorzugt zu mindestens 50%, noch mehr bevorzugt zu mindestens 80% und insbesondere zu mindestens 90% neutralisiert.

[0037] Das Neutralisieren der PNP's wird alternativ in unterschiedlicher Art und Weise durchgeführt. In einem Verfahren wird die nicht-wässrige PNP-Dispersion einer Lösung, die das Neutralisationsmittel enthält, unter Rühren zugesetzt. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel als eine wässrige Lösung im Laufe der Zeit zugesetzt, während die nicht-wässrige PNP-Dispersion gerührt wird, um eine mindestens teilweise neutralisierte nicht-wässrige PNP-Dispersion bereitzustellen.

[0038] In einem Verfahren zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung, die dispergierte PNP's enthält, wird die eine mindestens teilweise neutralisierte, nicht-wässrige PNP-Dispersion mit einem wässrigen Medium vereinigt. Das wässrige Medium enthält gegebenenfalls das bzw. die Neutralisierungsmittel zum Neutralisieren der PNP's, wobei in diesem Fall die nicht-wässrige PNP-Dispersion gleichzeitig neutralisiert und mit einem wässrigen Medium vereinigt werden kann. Das wässrige Medium enthält gegebenenfalls grenzflächenaktive Mittel, welche die Stabilität der PNP's verändern können oder andere Eigenschaften der resultierenden wässrigen PNP-Dispersion verändern können, wie z. B. deren Oberflächenspannung.

[0039] Die Abfolge des Mischens der teilweise neutralisierten, nicht-wässrigen PNP-Dispersion und des wässrigen Mediums ist nicht kritisch. Verschiedene Verfahren und Geräte, die zum Mischen geeignet sind, sind in The Chemical Engineer's Handbook, 5. Auflage, Perry und Chilton, Herausgeber, McGraw-Hill, Kapitel 21, 1973 beschrieben. Typischerweise wird das wässrige Medium kontinuierlich gerührt, während die teilweise neutralisierte, nicht-wässrige PNP-Dispersion dem wässrigen Medium zugesetzt wird, um sicherzustellen, dass das Lösungsmittel innig mit dem wässrigen Medium gemischt wird, was das Ausflocken der PNP's minimiert.

[0040] Geeignete prozentuale Anteile der PNP's in der wässrigen Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung liegen typischerweise bei 1 bis 90 Gew.-%, mehr bevorzugt bei 2 bis 75 Gew.-%, noch mehr bevorzugt bei 4 bis 65 Gew.-%, noch mehr bevorzugt bei 8 bis 55 Gew.-% und insbesondere bei 10 bis 45 Gew.-%.

[0041] Während die Herstellung der wässrigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nicht die Verwendung von grenzflächenaktiven Mitteln erfordert und es typisch ist, dass die nichtwässrigen PNP-Dispersionen im Wesentlichen frei von grenzflächenaktiven Mitteln sind, werden gegebenenfalls grenzflächenaktive Mittel einbezogen. Wenn diese vorliegen, beträgt die Menge an grenzflächenaktiven Mitteln weniger als 3 Gew.-%, typischerweise weniger als 2 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der PNP's.

[0042] Die wässrige Zusammensetzung wird gegebenenfalls behandelt, um mindestens einen Teil des Lösungsmittels und in manchen Fällen Wasser zu entfernen, um den Feststoffgehalt der PNP's zu erhöhen. Geeignete Verfahren zum Konzentrieren der PNP's umfassen Destillationsverfahren, wie z. B. die Bildung von Azeotropen von Wasser und einem geeigneten Lösungsmittel; das Verdampfen von Lösungsmittel oder Wasser; das Trocknen der wässrigen Zusammensetzung durch Gefriertrocknen oder Sprühtrocknen; Lösungsmittel-extraktionstechniken und Ultrafiltrationstechniken. Vorzugsweise werden mindestens 25 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% des Lösungsmittels mit Wasser ausgetauscht. Die Entfernung des Lösungsmittels wird vorzugsweise unter Bedingungen durchgeführt welche die Destabilisierung (d. h. das Ausflocken) der PNP's minimieren.

[0043] In einem alternativen Verfahren wird die wässrige Zusammensetzung dieser Erfindung durch ein Verfahren hergestellt, das die Schritte des Herstellens einer nicht-wässrigen PNP-Dispersion, welche die PNP's dispergiert in mindestens einem Lösungsmittel enthält, das sowohl ein geeignetes Lösungsmittel für die PNP's

und mit Wasser verträglich ist oder damit gemischt werden kann, und des Vereinigens der nicht-wässrigen PNP-Dispersion mit einem wässrigen Medium umfasst. Beispiele für solche geeigneten Lösungsmittel für Acrylenthaltende PNP's, die auch mit Wasser verträglich oder damit mischbar sind, umfassen Isopropanol und Etheralkohole (z. B. Monobutylether von Ethylenglycol und Monoethylether von Diethylenglykol). In diesem Verfahren erfordern die PNP's nicht die Zugabe von Neutralisierungsmitteln, um dem Teilchen eine Stabilität zu verleihen, wenn sie mit Wasser vereinigt werden.

[0044] Alternative Ausführungsformen der wässrigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen einen breiten Bereich des PNP-Gehalts auf. Typischerweise liegen die PNP-Gewichtsanteile im Bereich von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 90 Gew.-%, mehr bevorzugt von 2 bis 75 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung.

[0045] Die wässrigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten gegebenenfalls andere Polymerteilchen, die nicht PNP's sind, wie z. B. Emulsionspolymerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mehr als 50 nm. Die PNP's liegen in der wässrigen Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-% PNP's, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerteilchen in der wässrigen Zusammensetzung, vor. Die funktionelle Rolle der PNP's legt die Menge der vorliegenden PNP's fest. Einige der funktionellen Rollen der PNP's sind z. B. die von Additiven, von Hilfsbindemitteln, von Hauptbindemitteln und als einzige Bindemittel. Die Menge der eingesetzten PNP's liegt im Bereich von einer geringeren Menge für die erstgenannten bis zu einer größeren Menge der letztgenannten.

[0046] In einer Ausführungsform werden die PNP's mit anderen Polymerteilchen bereitgestellt, wobei die anderen Polymerteilchen in der Gegenwart der PNP's hergestellt werden. In solchen Ausführungsformen werden die anderen Polymerteilchen typischerweise durch eine Emulsionspolymerisation in der Gegenwart von PNP's hergestellt. Ohne Bindung an eine spezielle Theorie wird davon ausgegangen, dass die PNP's als Stabilisator der Emulsionspolymerteilchen wirken, der potenziell den Bedarf für eine Verwendung von herkömmlichen grenzflächenaktiven Mitteln in dem Polymerisationsverfahren minimiert oder beseitigt. In dieser Ausführungsform liegen die PNP's in der wässrigen Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 90 Gew.-%, mehr bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers in der wässrigen Zusammensetzung, vor.

[0047] In manchen Ausführungsformen wird die wässrige Zusammensetzung anschließend auf ein Substrat wie z. B. Kunststoff, einschließlich Blätter und Folien, Holz, Metall, Leder, Gewebe bzw. textile Flächengebilde und Vliese, Haare, Haut, Nägel, Papier, im Vorhinein bestrichene Oberflächen, zementhaltige Substrate und asphalthaltige Substrate, und zwar mit oder ohne vorherige Substratbehandlung, wie z. B. mit einem Haftvermittler, aufgebracht. Die Beschichtung auf dem Substrat wird typischerweise bei Temperaturen von 10°C bis 200°C getrocknet oder trocknen gelassen.

[0048] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wässrige Dispersion von ersten Teilchen, bei denen es sich um PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm handelt, wobei die ersten Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes wasserlösliches Monomer umfassen, und eine wässrige Dispersion von zweiten Teilchen umfasst, die einen mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm aufweisen. Solche wässrigen Zusammensetzungen umfassen wässrige Beschichtungszusammensetzungen. Solche wässrigen Zusammensetzungen stellen verglichen mit entsprechenden wässrigen Zusammensetzungen, in denen die PNP's durch ein gleiches Gewicht von Polymerteilchen mit der gleichen Zusammensetzung mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm ersetzt sind, eine längere Topfzeit bereit.

[0049] Wässrige Zusammensetzungen, die eine wässrige Dispersion von zweiten Teilchen enthalten, die einen mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm aufweisen, wie z. B. Anstrichmittel, Beizmittel, Haftmittel, Überdrucklacke und Drucktinten, trocknen verglichen mit Zusammensetzungen auf Lösungsmittelbasis, wie z. B. Alkydanstrichmitteln, schnell. Aufgrund des schnellen Trocknens von wässrigen Beschichtungen steht häufig jedoch nicht genügend Zeit zur Verfügung, um erneut über die frisch aufgetragene nasse Oberfläche zu streichen, um deren Aussehen zu verbessern oder zusätzliche Farbe auf die frisch aufgetragene nasse Oberfläche aufzubringen, ohne Fehler wie z. B. Pinselmarkierungen, einen Verlust an Glanz oder Überlappungslinien in der fertigen, getrockneten Beschichtung zu verursachen. Der hier verwendete Begriff "Überlappung" bezieht sich auf einen Bereich auf einem Substrat, bei dem zusätzliche Beschichtung auf einen Abschnitt eines vorher beschichteten, aber noch nassen angrenzenden Substratbereichs aufgebracht wird. In dem Fall eines An-

strichmittels ist es bevorzugt, die Kanten eines nassen, bestrichenen Bereichs mit neu hinzugefügtem, frischen Anstrichmittel ohne eine sichtbare Überlappung in der getrockneten Beschichtung nahtlos zu verbinden. „Überlappen“ oder „eine Überlappung bewirken“ bezieht sich auf das Vermögen, dieses nahtlose Verbinden von Kanten ohne Zurücklassen einer sichtbaren „Überlappungs“-Linie durchzuführen. In dem Fall von Tinten und Überdrucklacken sind die entsprechenden Probleme ein vorzeitiges Trocknen auf der Presse, eine erneute Abscheidung von trockenem teilchenförmigen Material auf den Drucken und das Reinigen der Presse.

[0050] Der Ausdruck „Topfzeit“ oder „offene Zeit“ bezieht sich hier auf die Zeit, für die eine Beschichtung verarbeitbar bleibt, nachdem sie auf ein Substrat aufgebracht worden ist, um ein erneutes Bestreichen oder „Verlaufen“ der neu aufgetragenen Beschichtung an der Überlappung zu ermöglichen, ohne dass dies zu den vorstehend genannten Fehlern führt. Die Topfzeit ist ein offensichtlicheres Problem in Fällen z. B. mit schimmernenden und glänzenden Anstrichmitteln, d. h. wässrigen Beschichtungszusammensetzungen, die ferner mindestens ein Pigment umfassen, das auf einem Niveau einer Pigmentvolumenkonzentration („PVC“) von weniger als 35% vorliegt, da ein glänzendes Aussehen die Oberflächenfehler in der getrockneten Beschichtung besser sichtbar macht.

[0051] Die herkömmliche Praxis zur Berücksichtigung des schnellen Trocknens von wässrigen Beschichtungen bestand darin, solchen Beschichtungen wesentliche Mengen an wasserlöslichen Lösungsmitteln, wie z. B. 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flüssigkeitsgewicht, an Polyethylenglycol oder Polypropylen-glycol zuzusetzen, um die Topfzeit zu verlängern. Diese Lösungsmittel machen jedoch die gewünschten Vorteile von wässrigen Beschichtungen, wie z. B. Sicherheit, geringe Klebrigkeit, schwacher Geruch und geringe Verschmutzung, zunichte. Die wässrigen Dispersionen von zweiten Polymerteilchen mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm sind vorzugsweise wässrige Emulsionspolymere, typischerweise Polymere, die durch eine Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind. In einigen Ausführungsformen werden die zweiten Polymerteilchen durch ein einstufiges oder mehrstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt, das zu einzelnen Teilchen führt, die entweder einheitlich sind oder aus zwei oder mehr Phasen mit unterschiedlichen Geometrien zusammengesetzt sind. Solche Polymerteilchen weisen typischerweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 75000 bis mehr als 2000000, vorzugsweise im Bereich von 90000 bis 1500000 und mehr bevorzugt im Bereich von 100000 bis 1000000 auf. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der zweiten Polymerteilchen wird mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Polymethylmethacrylat-Äquivalents gemessen. Die Teilchengrößen der zweiten Polymerteilchen weisen typischerweise durchschnittliche Teilchendurchmesser im Bereich von mehr als 50 bis 1000 nm, vorzugsweise von 70 bis 300 nm auf. Die Teilchengrößen sind hier diejenigen, die mit einem Brookhaven Modell BI-90-Teilchengrößenbestimmungsgerät bestimmt worden sind, und als „effektiver Durchmesser“ angegeben. Es sind auch Emulsionspolymere mit multimodalen Teilchengrößen vorgesehen, bei denen zwei oder mehr unterschiedliche Teilchengrößen oder sehr breite Verteilungen bereitgestellt werden.

[0052] Die zweiten Polymerteilchen sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von -40°C bis 60°C aufweisen. Die T_g steht hier für die Temperatur, die durch die Fox-Gleichung berechnet wird (Bulletin of the American Physical Society 1, 3, Seite 123 (1956)). T_g -Werte für Homopolymere finden sich z. B. in „Polymer Handbook“, herausgegeben von J. Brandrup und E.H. Immergut, Interscience Publishers. Mehr bevorzugte zweite Polymerteilchen sind diejenigen, die ohne Zugabe eines Verlaufmittels oder eines anderen Filmbildungshilfsmittels einen Film bei Raumtemperatur bilden können. Die Filmbildung bezieht sich auf das Vermögen der Polymerteilchen unter Bildung eines Films zu verlaufen, der im Wesentlichen einheitlich ist. In Ausführungsformen, bei denen die Teilchen eine einzelne Phase enthalten, weist das Polymer typischerweise eine T_g im Bereich von -20°C bis 30°C auf.

[0053] Bevorzugte zweite Polymerteilchen umfassen Zusammensetzungen, die 70 bis 99,7 Gew.-% eines einfach ethylenisch ungesättigten Monomers, 0,3 bis 10 Gew.-% eines einfach ungesättigten Säuremonomers und 0 bis 29 Gew.-% eines oder mehrerer einfach ethylenisch ungesättigten funktionellen Monomers bzw. ungesättigter funktioneller Monomere enthalten. In einigen Ausführungsformen ist ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer einbezogen.

[0054] In einer Ausführungsform bilden mindestens einige der PNP's in Anstrichmittelformulierungen eine Barrierschicht an der Luft/Beschichtung-Grenzfläche, während sich das Anstrichmittel im nassen Zustand befindet. In diesem Aspekt der Erfindung ist vorgesehen, dass PNP's wie molekulare Einfachschichten wirken, um die Verdampfung von Wasser zu steuern, wie es in Retardation of Evaporation by Monolayers: Transport Processes, Victor K. La Met, Academic Press, New York (1962), gelehrt wird, wobei eine Bindung an eine bestimmte Theorie nicht erwünscht ist. Diese Barrierschicht wirkt dahingehend, dass sie die Verdampfung von der Beschichtungsformulierung verlangsamt, wodurch die Ereignisse verzögert werden, die eine schlechte

Topfzeit verursachen. In einer bevorzugten Art dieser Ausführungsform sind die PNP's einzeln in der Anstrichmittelformulierung stabil, d. h. sie adsorbieren nicht wesentlich auf den Oberflächen anderer Komponenten der Anstrichmittelformulierung, wie z. B. zweiten Polymerteilchen, Pigmenten oder Füllstoffen, und aggregieren nicht, flocken nicht aus oder koagulieren nicht untereinander zur Bildung großer Massen.

[0055] In einer anderen Ausführungsform sind die stabilisierenden Reste, die stark an PNP's gebunden sind, hydrophil und zeigen eine starke Anziehung zu Wasser. Unabhängig davon, ob die Verdampfung von Wasser verlangsamt wird oder nicht, wird diese Anziehung zu einer hydratisierten Schicht um das Bindemittel führen, die den Kräften entgegenwirkt, die zur Koagulation des Bindemittels neigen, und eine Verlängerung der Topfzeit des Beschichtungssystems bewirken. Die Art des PNP und der Bindemittelzusammensetzungen, die in dieser Ausführungsform vorgesehen sind, entsprechen denjenigen der vorstehend genannten Verwendung als Monoschicht.

[0056] In der Ausführungsform der Erfindung, in der eine längere Topfzeit, wie sie vorstehend definiert worden ist, besonders bevorzugt ist, ist ein PNP, das ein copolymerisiertes, ethylenisch ungesättigtes funktionelles Monomer umfasst, wie es vorstehend beschrieben worden ist, bevorzugt. Das funktionelle Monomer ist alternativ ein wasserlösliches Monomer oder ein drittes Monomer. Das funktionelle Monomer wird in das PNP vor, während oder nach der freien Radikale-Polymerisation zur Bildung des PNP eingeführt. In Ausführungsformen, bei denen das copolymerisierte funktionelle Monomer durch eine nachfolgende Funktionalisierung einer Vorstufe mit einer ersten reaktiven Gruppe mit einer modifizierenden Verbindung gebildet wird, umfasst das PNP mindestens eine reaktive Gruppe. Mehr bevorzugt weist das PNP eine reaktive ionisierbare Säuregruppe auf, wie z. B. Acryl, Methacryl, Itacon, Aconit, Citracon, Croton, Malein, Fumar, das Dimer von Acrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, Phosphonoethylmethacrylat und Sulfonoethylmethacrylat. Die modifizierende Verbindung enthält typischerweise mindestens eine hydrophile Gruppe, die z. B. Hydroxy, Polyoxyethylen, Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Poly-N-vinylpyrrolidon und natürliche Polymere, wie z. B. Stärke, umfasst. Die modifizierende Verbindung muss auch eine zweite reaktive Gruppe enthalten, die zu der ersten reaktiven Gruppe in dem PNP komplementär ist. Darüber hinaus kann die modifizierende Verbindung mehr als eine komplementäre reaktive Gruppe enthalten. Mit „komplementär“ ist gemeint, dass die modifizierende Verbindung und das PNP durch die reaktive Wechselwirkung der jeweiligen reaktiven Gruppen chemisch gebunden werden.

[0057] Eine bevorzugte modifizierende Verbindung ist eine amphiphile Verbindung, die ionisierbare oder Säure-Base-reaktive Gruppen aufweist. Geeignete amphiphile Verbindungen weisen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Gruppen auf. Der hydrophobe Teil der amphiphilen Verbindung muss mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten und kann verzweigt, geradkettig, aromatisch, gesättigt oder ungesättigt sein. Typische hydrophile Teile der amphiphilen Verbindung umfassen Polyoxyethylen, Polyoxypropylen, Polyacrylamid oder Polyvinylalkohol. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, M_w , der amphiphilen Verbindung beträgt weniger als etwa 10000. Geeignete amphiphile Verbindungen umfassen quaternäre Ammoniumsalze, wie z. B. quaternäre Salze von Ethomeen™ 0/25, die von Akzo Nobel Chemical Company, Chicago, IL, erhältlich sind. Dieses Salz ist ein quaternäres polyethoxyliertes Ammoniumsalz mit der Formel $C_{18}H_{35}(CH_3)N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH(I)$, wobei $x + y = 15$, das ein Molekulargewicht von etwa 942 aufweist. Das quaternäre Salz enthält eine positiv geladene Stickstoffgruppe, die mit einem PNP, das eine anionische Gruppe, wie z. B. eine Carboxylatgruppe, enthält, ein komplementäres Paar bilden kann. Triton™ RW-150, das von Union Carbide Company, Danbury, CT, erhältlich ist, mit der Formel $t-C_{12-14}NH(CH_2CH_2O)_{15}H$ ist ein polyethoxyliertes Amin, bei dem es sich um eine andere geeignete amphiphile Verbindung handelt. Eine bevorzugte amphiphile Verbindung ist ein tertiäres polyethoxyliertes Amin mit der Formel $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$, wobei $x + y = 15$, das ein Molekulargewicht von etwa 929 aufweist (Ethomeen™ 18/25). Die Aminbase ist die zweite reaktive Gruppe, die mit einem PNP vereinigt und umgesetzt wird, das eine Säure als die erste reaktive Gruppe enthält.

[0058] Ein bevorzugtes kovalent gebundenes Paar von komplementär reaktiven Gruppen ist die modifizierende Verbindung JEFFAMINE™ ED-600 (von Texaco Chemical Company, Houston, TX, erhältlich), die mit einem Acetoacetatgruppe-enthaltenden PNP umgesetzt wird. JEFFAMINE™ ED-600 ist ein Polyetherdiamin auf der Basis eines vorwiegend aus Polyethylenoxid bestehenden Grundgerüsts. Das Amin (JEFFAMINE™ ED-600) ist die zweite reaktive Gruppe, die mit einem PNP umgesetzt wird, das Acetoacetat als die erste reaktive Gruppe enthält.

[0059] Ein stöchiometrischer Überschuss der ersten komplementär reaktiven Gruppe liegt vorzugsweise relativ zu der zweiten komplementären Gruppe in dem coreaktiven Stabilisator vor. In diesem Aspekt der Erfindung umfasst das Gewicht des coreaktiven Stabilisators, für den ein stöchiometrisches Äquivalent einer komplementär reaktiven Gruppe in den PNP's vorliegt, vorzugsweise 1 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Ge-

samtgewicht des Polymers, der PNP-Zusammensetzung. Ein stöchiometrischer Überschuss des coreaktiven Stabilisators, der die zweite reaktive Gruppe enthält, kann relativ zu der ersten reaktiven Gruppe vorliegen. Der coreaktive Stabilisator, der die zweite reaktive Gruppe enthält, liegt in der Beschichtungsformulierung in einer Menge von 0,005 bis 10 molaren Äquivalenten, bezogen auf die kombinierten molaren Äquivalente der ersten reaktiven Gruppe in dem PNP und (einem) anderen Polymer(n) in der Anstrichmittelformulierung vor. Mehr bevorzugt liegt die modifizierende Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 1,0 molaren Äquivalenten vor.

[0060] Die nachfolgende Funktionalisierung des PNP wird alternativ vor, während oder nach dem Einbeziehen des PNP in die wässrige Zusammensetzung der Erfindung durchgeführt. In einer anderen Ausführungsform wird das Einbeziehen von hydrophilen Resten, wie z. B. Stärken, Zuckern, Hydroxyethylcellulose, anderen Cellulosematerialien, Polyvinylalkoholen, Polyalkylenoxiden und anderen kolloidalen Stabilisatoren in das PNP durch Pfropfen auf die PNP's bewirkt, wenn sie während des gesamten freien Radikale-Polymerisationsteils der PNP-Synthese oder eines Teils davon vorliegen. Wenn sie verwendet werden, werden diese Materialien vorzugsweise in einer Menge einbezogen, die mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der PNP's, beträgt.

[0061] In einigen Ausführungsformen wird die Wirksamkeit der PNP's bezüglich der Verlängerung der Topfzeit durch die Gegenwart von hydrophoben Strukturen, die in die PNP's einbezogen sind, verstärkt. Ein Weg zum Einbeziehen von hydrophoben Strukturen in die PNP's ist das Einbeziehen von mindestens einem hydrophoben dritten Monomer in den freien Radikale-Polymerisationsteil der PNP-Herstellung. Hydrophobe ethylenisch ungesättigte dritte Monomere sind solche mit einer Löslichkeit von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% in Wasser bei 25°C. Diese Gruppe umfasst unter anderem Alkyl(meth)acrylatmonomere, vinylaromatische Monomere, wie z. B. Styrol, Fluorkohlenstoffmonomere, Silizium-funktionelle Monomere, Vinylversat, Vinylacetate, konjugierte Diene und dergleichen. Dieses hydrophobe Monomer wird in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der PNP's, einbezogen.

[0062] Insbesondere in der Ausführungsform der Erfindung, in der eine längere Topfzeit, wie sie hier definiert ist, erwünscht ist, werden PNP's und die zweiten Polymerteilchen in die wässrige Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% PNP's, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerteilchen in der wässrigen Zusammensetzung, einbezogen. Wenn PNP's in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerteilchen, einbezogen werden, weisen die PNP's typischerweise eine Tg im Bereich von -60°C bis 150°C, vorzugsweise von 0°C bis 150°C und insbesondere von 35°C bis 150°C auf. Wenn die PNP's in einer Menge von mehr als 30 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerteilchen, verwendet werden, weisen die PNP's typischerweise eine Tg im Bereich von -60°C bis 100°C, vorzugsweise von -20°C bis 80°C und insbesondere von -10°C bis 50°C auf.

[0063] PNP's erhöhen auch die Topfzeit eines Anstrichmittels, wenn zweite Polymerteilchen mit größer als > 50 nm in der wässrigen Zusammensetzung verwendet werden und die PNP's in dem Reaktionsbehälter während der Herstellung der größeren Teilchen vorliegen, die durch eine zweite Polymerisation gebildet werden. Diese zweite Polymerisation ist vorzugsweise eine Emulsionspolymerisation. Ohne eine Bindung an eine spezifische Theorie wird davon ausgegangen, dass die PNP's als Stabilisatoren (d. h. Dispergiermittel) in Emulsionspolymerisationen gemäß den Verfahren wirken, von denen bekannt ist, dass sie polymere Stabilisatoren mit „hohem Säuregehalt“ nutzen (häufig als „Harz-unterstützte Emulsionspolymerisation“ bezeichnet, wie es in dem US-Patent Nr. 4,845,149 und dem US-Patent Nr. 6,020,061 beschrieben ist). Es ist bevorzugt, dass in dem Fall der Bildung einer Dispersion größerer Polymerteilchen durch eine zweite Polymerisation, bei der es sich vorzugsweise um eine Emulsionspolymerisation handelt, in der Gegenwart von PNP's, die Gesamtmenge an copolymerisiertem wasserlöslichen Monomer in der resultierenden Polymerdispersion 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,75 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte kombinierte Gewicht von PNP und zweitem Polymer beträgt. Die stabilisierenden Reste umfassen jedwede Kombination von wasserlöslichem bzw. wasserlöslichen Monomer(en) und/oder (einer) modifizierenden Verbindung(en), die komplementäre reaktive Gruppen enthält bzw. enthalten, wie es vorstehend beschrieben worden ist. Die stabilisierenden Reste in verschiedenen Ausführungsformen sind zwischen den PNP's und dem zweiten Polymer verteilt. Die Verteilung stabilisierender Reste kann im Bereich von 0 bis 95 Gew.-% der stabilisierenden Reste, bezogen auf das Gesamtgewicht der stabilisierenden Reste, in dem zweiten Polymer, und 5 bis 100% der stabilisierenden Reste, bezogen auf das Gesamtgewicht der stabilisierenden Reste, in den PNP's liegen. Wenn die PNP's, die während der Bildung einer Dispersion von größeren polymeren Teilchen durch eine zweite Polymerisation, bei der es sich vorzugsweise um eine Emulsionspolymerisation handelt, vorliegen, eine Säurefunktionalität enthalten, ist es bevorzugt, dass die Säurefunktionalitäten der PNP's mit einer geeigneten neutralisierenden Base, wie z. B. Hydroxiden (z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid), Aminen und vorzugsweise

Ammoniak neutralisiert werden. Mehr bevorzugt werden solche PNP's in einem wässrig-verträglichen Lösungsmittel hergestellt, das vor dem Durchführen der Emulsionspolymerisation mit einer Base neutralisiert und in Wasser verdünnt worden ist. Noch mehr bevorzugt wird das wässrig-verträgliche Lösungsmittel mindestens teilweise und insbesondere im Wesentlichen vollständig von der PNP-Dispersion entfernt, wenn sie zur Stabilisierung von Emulsionspolymerisationen verwendet wird. In bestimmten Fällen liegen in der Dispersion auch andere Stabilisatoren wie z. B. grenzflächenaktive Mittel, vor. Diese anderen Stabilisatoren liegen während der Bildung des PNP und/oder während der zweiten Polymerisation vor. Alternativ werden alle oder ein Teil dieser anderen Stabilisatoren der Dispersion auch nach dem Ende der zweiten Polymerisation zugesetzt.

[0064] Von geeigneten Emulsionspolymerzusammensetzungen kann jedwedes Emulsionspolymer, Copolymer, mehrstufige Copolymer, Interpolymer, Kern-Schale-Polymer und dergleichen unter Verwendung der PNP's der vorliegenden Erfindung stabilisiert werden. Obwohl jedwedes ethylenisch ungesättigte Monomer verwendbar ist, ist es bevorzugt, dass die Emulsionspolymere, die stabilisiert werden, aus mindestens einem von (Meth)acrylester und vinylaromatischen Monomeren hergestellt werden. Bei der Durchführung von Emulsionspolymerisationen, welche die PNP's der vorliegenden Erfindung enthalten, sind gegebenenfalls alle typischen Emulsionspolymerisationskomponenten, -bedingungen und -verfahren nutzbar, wie z. B. Emulgatoren, Initiatoren, Temperaturen, Kettenübertragungsmittel, Reaktortypen und dergleichen.

[0065] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wässrige Dispersion von mindestens einem Pigment und PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm umfasst, wobei die Nanoteilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes wasserlösliches Monomer umfassen. Solche wässrigen Zusammensetzungen umfassen wässrige Beschichtungszusammensetzungen und wässrige Pigmentdispersionen. Wässrige Beschichtungszusammensetzungen umfassen typischerweise ferner eine wässrige Dispersion von zweiten Polymerteilchen mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm. Solche wässrigen Zusammensetzungen stellen eine höhere Stabilität, d. h. Lagerstabilität, bei Umgebungstemperatur und höheren Temperaturen bereit, wobei damit die Stabilität gemeint ist, wie sie sich z. B. durch mindestens eines von Viskositätsstabilität und im Wesentlichen einem Fehlen eines Ausflockens relativ zu entsprechenden wässrigen Beschichtungen zeigt, in denen die PNP's durch das gleiche Gewicht an Polymerteilchen mit der gleichen Zusammensetzung mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm ersetzt sind.

[0066] Die Stabilität in einer typischen wässrigen Zusammensetzung, die ein Pigment umfasst, ist größtenteils das Ergebnis von komplexen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen, die an den Latex- und Pigmentoberflächen stattfinden. Säure-enhaltende PNP's stellen ein viel wirksameres Mittel zum Dispergieren von Pigmenten und wässrige Zusammensetzungen mit einer größeren Stabilität als die gegenwärtige Technologie bereit, die vorwiegend auf Lösungspolymerdispergiermittel und anorganischen Materialien in Form kleiner Teilchen, wie z. B. Kaliumtripolyphosphat, beruht. Ohne Bindung an eine bestimmte Theorie wird davon ausgegangen, dass die Lösungspolymerdispergiermittel nicht stark genug absorbieren und/oder keinen angemessenen Schutz bieten, wenn sie auf Pigmenten adsorbiert werden. PNP's, die teilchenförmig sind, adsorbieren stark und stellen auch einen angemessenen Oberflächenschutz bereit, um ein Ausflocken zu verhindern. Es wurde gezeigt, dass PNP's effektive Dispergiermittel für Pigmente, wie z. B. TiO_2 , und Mineralstreckmittel sind. PNP's erzeugen verglichen mit Dispergiermitteln des Standes der Technik eine verbesserte Rheologie (d. h. im Wesentlichen eine Newton'sche Viskosität) bei einem hohen Feststoffgehalt und einem hohen PVC-Gehalt, wobei die Verträglichkeit mit Emulsionspolymeren und die Lagerstabilität gut sind.

[0067] Der hier verwendete Begriff „Pigment“ umfasst organische und anorganische teilchenförmige, wasserunlösliche nicht-filmbildende Zusammensetzungen. Organische Pigmente umfassen z. B. Phthalocyanin grün und hohle Latexteilchen, wie sie in dem US-Patent Nr. 4,427,836 beschrieben sind. Anorganische Pigmente umfassen Titandioxid, Zinkoxid, rotes Eisenoxid und dergleichen, sowie Pigmente, die üblicherweise als Streckmittelpigmente bekannt sind, wie z. B. Calciumcarbonat, Siliziumdioxid und dergleichen.

[0068] PNP's, die zur Verwendung in Ausführungsformen geeignet sind, bei denen eine Stabilität einer wässrigen Zusammensetzung erwünscht ist, umfassen ein copolymerisiertes wasserlösliches Monomer, vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das PNP-Gewicht, Säuremonomer, wie z. B. (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Phosphoethylmethacrylat, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Sulfate, oder wasserlösliches nichtionisches Monomer, wie z. B. Ethoxylate, bei denen die EO-Kettenlänge im Bereich von 1 bis 100 liegt, und das durch eine Doppelbindung, wie sie z. B. durch eine (Meth)acrylat-, Allyl-, Vinylgruppe bereitgestellt wird, copolymerisierbar ist. PNP's werden in dieser Ausführungsform in einer Menge von 0,001 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 10,0 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 5,0 Gew.-% PNP, bezogen auf das Pig-

mentgewicht, zugesetzt.

[0069] Pigmentvoranstrichmittel, wie sie z. B. in der US-Patentanmeldung Nr. 2002/0013401 beschrieben sind, die zur Verwendung bei der Herstellung von Anstrichmitteln vorgesehen sind, zeigen eine höhere Stabilität, wie sie hier vorstehend definiert worden ist, wenn die PNP's der vorliegenden Erfindung einbezogen werden. Besonders bevorzugt ist das Vermögen zur Bereitstellung von flüssigen, stabilen Pigmentdispersionen mit einem hohen PVC-Gehalt, wie z. B. mehr als 70% PVC.

[0070] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die ein Pigment, eine wässrige Dispersion von PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm, wobei die Teilchen eine Aminfunktionalität umfassen und ferner als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, ein anionisch stabilisiertes Emulsionspolymer mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm und eine leicht flüchtige Base in einer Menge, die ausreichend ist, um das Amin zu deprotonieren, umfasst. Die wässrigen Zusammensetzungen umfassen wässrige Beschichtungszusammensetzungen, wie z. B. schnell härtende Beschichtungen, wie z. B. Straßenmarkierungsanstrichmittel, Außenisoler- und -finishsysteme (EIFS), Dachmastixmaterialien, usw. Solche wässrigen Zusammensetzungen stellen eine stabile wässrige Zusammensetzung mit einer kürzeren Härtingszeit als eine entsprechende Zusammensetzung bereit, in der die PNP's durch das gleiche Gewicht eines wasserlöslichen Polyaminpolymers ersetzt sind, wie es in dem US-Patent Nr. 5,804,627 gelehrt wird. Je größer die Menge des verwendeten wasserlöslichen Polyaminpolymers ist, desto schneller wird das System härten. Es gibt jedoch Beschränkungen dahingehend, wie viel wasserlösliches Polymer dem Emulsionspolymer zugesetzt werden kann, bevor Stabilitätsprobleme, wie z. B. eine Koagulation, eine Synerese, eine Feststoffgradientenbildung und eine Sedimentation, auftreten. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, die Feststoffe der Zusammensetzung des Standes der Technik zu vermindern, jedoch ist dies in der Praxis nicht geeignet, da Personen, die Anstrichmittelformulierungen herstellen, Straßenmarkierungsanstrichmittelformulierungen benötigen, die zu schnell härtenden Beschichtungen führen. PNP's, die Amingruppen anstelle von wasserlöslichen Polyaminpolymeren enthalten, lösen dieses Problem.

[0071] Bevorzugte PNP-Zusammensetzungen umfassen als copolymerisierte Einheiten 99 Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), 89 DMAEMA/10 Methacrylsäure, 99 Oxazolidinylethylmethacrylat (OXEMA), wobei alle Zahlenwerte in Gew.-% bezogen auf das Gewicht der PNP's angegeben sind. Amin-funktionelle PNP's werden alternativ durch die folgenden Wege bereitgestellt: (1) Polymerisation von Monomeren, die durch Hydrolyse Amine erzeugen, (2) Reaktion von Aziridinen mit Carboxyl-enthaltenden Polymeren, (3) Reaktion von Polymeren, die eine enolische Carbonylgruppe enthalten, wie z. B. Acetoacetylmethylmethacrylat, mit Diaminen, (4) Reaktion von Aminen mit Epoxy-enthaltenden Polymeren und (5) Reaktion eines Amins mit Polymeren, die Vinylbenzylchlorid enthalten.

[0072] Die Menge an PNP's in der wässrigen Zusammensetzung, die ausreichend ist, um die Härtingszeit der Beschichtung zu vermindern, ist typischerweise eine Menge zwischen 20% und 500%, vorzugsweise zwischen 50% und 250% und mehr bevorzugt zwischen 75% und 150%, bezogen auf die Äquivalente einer Aminfunktionalität pro Äquivalente an anionischer Ladung in der Zusammensetzung.

[0073] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Zusammensetzung bereitgestellt, die ein Pigment und eine wässrige Dispersion von PNP's mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 nm umfasst, wobei die Teilchen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerteilchengewicht, mindestens eines ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers umfasst. Das Einbeziehen von mindestens 5 Gew.-%, mehr bevorzugt von mindestens 7 Gew.-%, bezogen auf das Polymerteilchengewicht, von mindestens einem ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomer ist bevorzugt. Solche Zusammensetzungen zeigen eine verbesserte Gefrier/Auftau-Stabilität verglichen mit derjenigen entsprechender wässriger Beschichtungszusammensetzungen, in denen die PNP's durch das gleiche Gewicht von Polymerteilchen mit der gleichen Zusammensetzung mit einem mittleren Durchmesser von mehr als 50 nm ersetzt sind.

[0074] Es ist bevorzugt, eine wässrige Beschichtung und wässrige Farbmittelzusammensetzungen bei Umgebungstemperaturen zu lagern. Folglich gibt es einen Bedarf dafür, dass solche Zusammensetzungen einer Zersetzung unterliegen, die insbesondere mit dem Gefrieren und Auftauen einhergeht. Vorzugsweise sollte ein Anstrichmittel oder Farbmittel nach mindestens einem Gefrier/Auftau-Zyklus stabil und verwendbar bleiben. Mehr bevorzugt sollte ein Anstrichmittel oder Farbmittel nach mindestens fünf Gefrier/Auftau-Zyklen stabil und verwendbar bleiben. Ein Verfahren zum Messen der Gefrier/Auftau-Beständigkeit ist in ASTM D-2243-82 beschrieben.

[0075] Am gebräuchlichsten wird als Gefrier/Auftau-Additiv ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, wie z. B. Ethylenglycol oder Propylenglycol, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Phase, verwendet. Solche Lösungsmittel tragen jedoch zu dem Gesamtgehalt an leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von Beschichtungen und Farbmitteln bei; es ist mehr und mehr erwünscht, VOC's auf ein möglichst niedriges Niveau zu vermindern. Alternative nicht-flüchtige Gefrier-Auftau-Additive umfassen lösliche Zucker, wie z. B. Cyclodextrin und Glucose, Polyole, wie z. B. Glycerin, Polyether, wie z. B. Polyethylenglycol, Gummis, Stärken und Proteine. Jedoch weisen auch diese bestimmte Nachteile auf. Insbesondere sind sie alle wasserlöslich und tragen zur Wasserempfindlichkeit einer resultierenden Beschichtung bei. Es wurde nunmehr gefunden, dass viele der vorstehend genannten Probleme durch Einbeziehen der PNP's der vorliegenden Erfindung in wässrige Zusammensetzungen, wie z. B. Farbmittelzusammensetzungen, Tinten, Beschichtungen und Anstrichmittel, gelöst werden.

[0076] Die PNP's dieser Ausführungsform enthalten mindestens 2,0 Gew.-%, bezogen auf das PNP-Gewicht, eines copolymerisierten, ionischen ethylenisch ungesättigten Monomers. Bevorzugt einbezogene ionische Gruppen sind Carboxylat, Sulfonat und deren Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze. Die Zusammensetzung des PNP enthält vorzugsweise eine Kombination sowohl von hydrophilen nichtionischen Gruppen, wie z. B. -OH und -CH₂CH₂O-, als auch von langkettigen Alkylmethacrylaten, wie z. B. Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat oder Behenylmethacrylat. Bevorzugte dritte Monomere umfassen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat und Polyethylenglycolmethacrylatmonomere, wie z. B. HO(CH₂CH₂O)₃-methacrylat. Die PNP's dieser Ausführungsform weisen eine Säurezahl von 0 bis 250 (mg KOH/g PNP-Feststoffe), mehr bevorzugt von 1 bis 150 und noch mehr bevorzugt von 2 bis etwa 100, eine Aminzahl von 0 bis 150 und eine Hydroxylzahl von etwa 0 bis 250 (mg KOH/g PNP-Feststoffe) auf.

[0077] Typischerweise beträgt die Menge an PNP's, die erforderlich ist, um ein Farbmittel oder Anstrichmittel bezüglich einer Gefrier/Auftau-Beständigkeit ausreichend zu stabilisieren, 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Anstrichmittel- oder Farbmittelfeststoffe.

Testverfahren, die in den Beispielen verwendet werden

Testverfahren bezüglich der Topfzeit bzw. offenen Zeit

[0078] Die Topfzeit ist als die Zeitdauer definiert, für die eine Beschichtung nass genug bleibt, um Ausbesserungen vorzunehmen. Der Test wird bei einer kontrollierten Temperatur von 25°C und einer kontrollierten relativen Feuchtigkeit von 50% ohne Luftströmung über die Karte durchgeführt. Eine schwarze Leneta-Karte wurde an einer Aufbringplatte aus Aluminium befestigt. Die Testbeschichtungszusammensetzung wurde in der Längsrichtung unter Verwendung eines 5 mil (1 mil = 0,0254 mm) Aufbringblocks aufgebracht. Eine Stoppuhr wurde sofort gestartet und 2 parallele Linien wurden entlang der Länge des Films mit einem Holzstab erstellt. In Zeitintervallen von 1 min wurde ein 1 Zoll-Nylonpinsel mit 1/2 Zoll bis 3/4 Zoll des Testanstrichmittels (etwa 2 g) benetzt. Die aufgetragene Beschichtung wurde sofort von links nach rechts mit dem Pinsel bestrichen, wobei versucht wurde, die Linien mit dem frischen Anstrichmittel zu bedecken; es wurden 20 Pinselbewegungen mit einer Kraft von etwa 100 g auf den Pinsel eingesetzt. Die letzte Richtung wurde für etwa 8 min wiederholt. Für Anstrichmittel mit längeren Topfzeiten wurden alle Schritte wiederholt und vor dem erneuten Beginnen des Bestreichens wurden 8 min verstreichen gelassen. Das Testsubstrat wurde 16 bis 24 Stunden bei der kontrollierten Temperatur und Feuchtigkeit trocknen gelassen. Die Karte wurde bezüglich Fehlern untersucht und das späteste Zeitintervall, bei dem die Linien, die entlang der Länge der aufgetragenen Beschichtung erstellt worden sind, nicht mehr sichtbar waren, wurde angegeben (Zeit, bevor sich die Markierungen erstmals durch die Beschichtung zeigen).

Viskositätstestverfahren

[0079] Die ICI-Viskosität wurde gemäß ASTM D3205-77 unter Verwendung eines ICI-Kegels und eines Platteviskosimeters, das thermostatisch so gesteuert wurde, dass es bei 25°C arbeitete, mit einem 0 bis 10-P (0 bis 1 Pa·s) oder 0 bis 5-P-Konus eine Scherrate von 10000 s⁻¹ erzeugte, gemessen. Die KU-Viskosität wurde gemäß ASTM D562-81 (1985 erneut zugelassen) unter Verwendung eines Stormer-Viskosimeters; Brookfield KU-1, gemessen.

Beispiel 1. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0080] Eine Dispersion von Methylmethacrylat (MMA)/Methacrylsäure (MAA)/Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) (70/20/10 Gew.-%) PNP's wurde mittels Lösungspolymerisation in Isopropylalkohol (IPA) wie folgt hergestellt: Ein 5 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperaturregierungseinrichtung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer und einer Mono-

mereinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 450 g eines Monomergemischs (A), das 315 g MMA, 90 g MAA und 45 g TMPTA enthielt, zugesetzt. Einem zusätzlichen Behälter wurde ein Initiatorgemisch (B), das aus 18 g einer 75 %igen Lösung von t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin (Triganox 125-C75) und 113 g IPA bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 2330 g IPA wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für etwa 30 min wurde erwärmt, um die Reaktorbeschickung auf 79°C zu bringen. Als der Inhalt des Reaktors 79°C erreichte, wurde eine Doppelbeschickung sowohl des Monomergemischs (A) als auch des Initiatorgemischs (B) in den Reaktor durchgeführt. Die beiden Gemische wurden mittels Einspeisungspumpen während 120 min einheitlich eingespeist. Am Ende der Monomer- und Initiatorbeschickung wurde die Charge 30 min bei 79°C gehalten, bevor die drei Initiatorlösungen zugesetzt wurden, die aus 9 g einer 75 %igen Lösung von t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin (TRIGANOX™ 125-C75) und 22,5 g IPA bestanden. Zusätzlicher Initiator wurde zugesetzt. Die Beschickung wurde dann zusätzliche 2,5 Stunden bei 79°C gehalten. Am Ende des letzten Haltens wurden die polymerisierten MAA-Einheiten der PNP's durch die Zugabe eines Gemischs von 42,5 g einer wässrigen 50 %igen Lösung von NH₄OH und 450 g Wasser zu der PNP-Dispersion neutralisiert. Die neutralisierte PNP-Dispersion wurde in einen Rotationsverdampfer überführt und bei 35°C unter Vakuum von Lösungsmittel befreit. Nach dem Entfernen von im Wesentlichen dem gesamten Lösungsmittel wurde die PNP-Dispersion mit Wasser weiter auf 40 Gew.-% PNP in Wasser verdünnt. Die gemessene Teilchengröße betrug 5,0 nm.

Beispiel 2. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0081] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylsäure/Allylmethacrylat (49,5/33/7,5/10 Gew.-%) wurden mittels Lösungspolymerisation hergestellt: Ein 1 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperaturreinrichtung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer und einer Monomereinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 150 g eines Monomergemischs (A), das aus 74,3 g Butylacrylat (BA), 49,5 g Methylmethacrylat (MMA), 11,3 g Acrylsäure (AA) und 15,0 g Allylmethacrylat (ALMA) bestand, zugesetzt. Einem zusätzlichen Behälter wurde ein Initiatorgemisch (B), das aus 3,0 g einer 75 %igen Lösung von t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin (Triganox 125-C75) und 37,5 g Methylethylketon (MEK) bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 528 g MEK wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für etwa 30 min wurde erwärmt, um die Reaktorbeschickung auf 78°C zu bringen. Als der Inhalt des Reaktors 78°C erreichte, wurde eine Doppelbeschickung sowohl des Monomergemischs (A) als auch des Initiatorgemischs (B) in den Reaktor durchgeführt. Die beiden Gemische wurden mittels Einspeisungspumpen während 120 min einheitlich eingespeist. Am Ende der Monomer- und Initiatorbeschickung wurde die Charge 30 min bei 78°C gehalten, bevor zusätzlicher Initiator zugesetzt wurde. Die Beschickung wurde dann zusätzliche 2,5 Stunden bei 78°C gehalten.

[0082] Dann wurde die Beschickung mit einem Gemisch von 11,0 g einer wässrigen 50 %igen Lösung von NH₄OH und 150 g Wasser neutralisiert. Die neutralisierte Polymerlösung wurde in einen Rotationsverdampfer überführt und bei 45°C unter Vakuum von Lösungsmittel befreit. Nach dem Entfernen des gesamten Lösungsmittels wurde die Beschickung mit Wasser weiter auf etwa 30 Gew.-% Polymer in Wasser verdünnt und der pH-Wert wurde auf 8,0 eingestellt. Die gemessene Teilchengröße betrug etwa 4,7 nm.

Beispiel 3. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0083] PNP's von Methylmethacrylat/Acrylsäure/Trimethylolpropantriacrylat (75/20/5 Gew.-%) wurden mittels Lösungspolymerisation bei 20% Feststoffen in IPA hergestellt, wie es im Beispiel 1 beschrieben worden ist. Die gemessene Teilchengröße betrug 2,4 nm.

[0084] Am Ende des letzten Haltens wurde ein Teil der Beschickung einem 5-fachen Überschuss an Heptan zugesetzt. Die Nanoteilchen fielen leicht aus der Heptanlösung aus, wurden mit einem Büchner-Filter abfiltriert und in einem Vakuumofen bei 60°C unter Vakuum getrocknet, um alle leicht flüchtigen Materialien zu entfernen. 100 g getrockneten PNP's wurden 300 g Wasser und 20,5 g einer 50 %igen wässrigen NH₄OH-Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde gerührt, um eine klare homogene Lösung zu erreichen. Die gemessene Teilchengröße betrug 2,3 nm.

Beispiel 4. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0085] Gemäß dem Verfahren von Beispiel 3 wurden am Ende des letzten Haltens 100 g der PNP-Dispersion mit 4,4 g einer 50 %igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Die neutralisierte PNP-Dispersion wurde einem 5-fachen Überschuss an Heptan zugesetzt, um die PNP's auszufällen. Die ausgefallenen PNP's wurden mittels Filtration isoliert und in einem Vakuumofen bei etwa 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die ge-

trockneten PNP's wurden dann wieder in Wasser dispergiert, um eine Lösung mit 30% Feststoffen bereitzustellen. Die Teilchengröße betrug 2,4 nm.

Beispiel 5. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0086] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylsäure/Trimethylolpropantriacyrat (35/35/20/10 Gew.-%) wurden mittels Lösungspolymerisation hergestellt: Ein 5 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperaturregierung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer und einer Monomereinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 480 g eines Monomergemischs (A), das aus 168,0 g Butylacrylat (BA), 168,0 g Methylmethacrylat (MMA), 96,0 g Acrylsäure (AA), 48,0 g Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) und 19,2 g einer 75 %igen Lösung von t-Amylperoxyvalat in Lösungsbenzin (Triganox 125-C75) und 120,0 g Isopropanol (IPrOH) bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 2480,0 g IPrOH wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für etwa 30 min wurde erwärmt, um die Reaktorbeschickung auf 79°C zu bringen. Als der Inhalt des Reaktors 79°C erreichte, wurde dem Reaktor eine Einspeisung des Monomergemischs mittels Einspeisungspumpen einheitlich während 120 min zugesetzt. Am Ende der Monomerbeschickung wurde die Charge 30 min bei 79°C gehalten, bevor zusätzlicher Initiator zugesetzt wurde. Die Beschickung wurde dann zusätzliche 2,5 Stunden bei 79°C gehalten. Am Ende des letzten Haltens wurde die Beschickung mit einem Gemisch von 80,9 g einer 28 %igen wässrigen Lösung von NH₄OH, die in 480,0 g Wasser verdünnt war, neutralisiert. Die neutralisierte Polymerlösung wurde in einen Rotationsverdampfer überführt und bei 65°C unter Vakuum von Lösungsmittel befreit. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die Beschickung mit zusätzlichem Wasser weiter auf 34,7% Polymer in Wasser verdünnt und der pH-Endwert wurde auf 9,0 eingestellt. Die gemessene Teilchengröße betrug 4,0 nm.

Beispiel 6. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP

[0087] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylsäure/Acetoacetoxyethylmethacrylat/Trimethylolpropantriacyrat (30/30/20/10/10 Gew.-%) wurden mittels Lösungspolymerisation mit dem im Beispiel 5 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Beschickung nach der Entfernung des Lösungsmittels mit zusätzlichem Wasser weiter auf 49,5% Polymer in Wasser verdünnt wurde und der pH-Endwert auf 9,0 eingestellt wurde. Die gemessene Teilchengröße betrug 4,0 nm.

Beispiel 7. Herstellung einer wässrigen Dispersion von nachfolgend funktionalisierten PNP's

[0088] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylsäure/Acetoacetoxyethylmethacrylat/Trimethylolpropantriacyrat (30/30/20/10/10 Gew.-%) werden mittels Lösungspolymerisation mit dem im Beispiel 5 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit der Ausnahme, dass dem Reaktor nach dem letzten 2,5-stündigen Halten 67,2 g JEFFAMINE™ ED-600 zugesetzt werden und der Reaktorinhalt 1 Stunde vor der Zugabe eines Gemischs von 80,9 g einer 28 %igen wässrigen Lösung von NH₄OH, die in 480,0 g Wasser verdünnt worden ist, gemischt wird.

Beispiel 8. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0089] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylsäure/BISOMER™ S10W/Trimethylolpropantriacyrat (30/30/10/20/10 Gew.-%) werden durch das Verfahren von Beispiel 5 hergestellt. (Bisomer ist eine Marke von British Petroleum Company plc und wird von INSPEC UK unter Lizenz verwendet. Bisomer-Monomere werden von INSPEC UK geliefert.)

Beispiel 9. Herstellung eines Emulsionspolymers, das in der Gegenwart von PNP's hergestellt wird

[0090] Ein 2 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperaturregierung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer, einer Monomereinspeisungsleitung und einer Katalysatoreinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 310,8 g eines Monomergemischs (A), das aus 155,4 g Butylacrylat (BA) und 155,4 g Methylmethacrylat (MMA) bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 157,3 g entionisiertem Wasser und 298,5 g der im Beispiel 5 beschriebenen PNP's wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für 30 min wurde erwärmt. Als der Reaktorinhalt 85°C erreichte, wurden 6,8 g Monomer des Gemischs A dem Reaktor zusammen mit 0,33 g Ammoniumpersulfat (APS), das in 3,0 g Wasser gelöst war, zugesetzt. Nach 15 min wurden dem Reaktor zusätzlich 1,0 g APS, das in 17,8 g Wasser gelöst war, und 0,1 g 28 %iges Ammoniak zugesetzt. Der Rest des Monomergemischs A wurde dann dem Reaktor während 140 min durch die Monomerein-

speisungsleitung mit Einspeisungspumpen einheitlich zugesetzt. Nach 60 min der Monomereinspeisung wurde eine separate Einspeisung, die aus 1,2 g APS, das in 29,9 g Wasser gelöst war, und 0,12 g 28 %igem Ammoniak bestand, durch eine Katalysatoreinspeisungsleitung mit einer Katalysatoreinspeisungspumpe einheitlich eingespeist. Nach dem Ende der Einspeisung wurde der Reaktor auf 87°C erwärmt und 60 min gehalten, dann auf Raumtemperatur gekühlt und durch US-Standardsiebe 100 und 325 mesh filtriert. Das resultierende Emulsionspolymer wies die folgenden Eigenschaften auf: 50,5 Gew.-% Feststoffe, pH 8,1, Brookfield-Viskosität 2150 cps, Teilchengröße 134 nm.

Beispiel 10. Herstellung eines Emulsionspolymers in der Gegenwart von PNP's

[0091] Ein 2 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperaturreinrichtung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer, einer Monomereinspeisungsleitung und einer Katalysatoreinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 310,8 g eines Monomergemischs (A), das aus 155,4 g Butylacrylat (BA) und 155,4 g Methylmethacrylat (MMA) bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 246,6 g entionisiertem Wasser und 209,3 g der im Beispiel 6 beschriebenen PNP's wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für etwa 30 min wurde der Reaktor erwärmt. Als der Reaktorinhalt 85°C erreichte, wurden 6,8 g Monomer des Gemischs A dem Reaktor zusammen mit 0,33 g Ammoniumpersulfat (APS), das in 3,0 g Wasser gelöst war, zugesetzt. Nach 15 min wurden dem Reaktor zusätzlich 1,0 g APS, das in 17,8 g Wasser gelöst war, und 0,1 g 28 %iges Ammoniak zugesetzt. Der Rest des Monomergemischs A wurde dann dem Reaktor während 140 min durch die Monomereinspeisungsleitung mit Einspeisungspumpen einheitlich zugesetzt. Nach 60 min der Monomereinspeisung wurde eine separate Einspeisung von 1,2 g APS, die in 29,9 g Wasser gelöst waren, und 0,12 g 28 %igem Ammoniak bestand, durch eine Katalysatoreinspeisungsleitung mit einer Katalysatoreinspeisungspumpe eingespeist. Nach 105 min der Monomereinspeisung A wurden dem Reaktor 25 g Wasser zugesetzt. Nach 130 min der Monomereinspeisung A wurden dem Reaktor weitere 25 g Wasser zugesetzt. Nach dem Ende der Katalysatoreinspeisung wurde der Reaktor auf 87°C erwärmt und 60 min gehalten, dann auf Raumtemperatur gekühlt und durch US-Standardsiebe 100 und 325 mesh filtriert. Das resultierende Emulsionspolymer wies die folgenden Eigenschaften auf: 47,8 Gew.-% Feststoffe, pH 8,1, Brookfield-Viskosität 7000 cps, Teilchengröße 131 nm.

Beispiele 11 und 12. Herstellung von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen, die PNP umfassen

[0092] Dieses Beispiel zeigt die Bildung einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung aus den in der Gegenwart der PNP's der Beispiele 9 und 10 hergestellten Emulsionspolymeren.

Material	Beispiel 11	Beispiel 12
Mahlansatz:		
Wasser	50,0	50,0
TAMOL™ 731A	11,4	11,4
Tego Foamex™ 810	1,0	1,0
SURFYNOL™ CT-111	2,0	2,0
TI-PURE™ R-706	228,4	228,4
Auflacken:		
Emulsion von Beispiel 9	281 (Feststoffe)	
Emulsion von Beispiel 10		281 (Feststoffe)
Wasser	406	406
TEXANOL™	16,7	16,7
SURFYNOL™ CT-111	1,0	1,0
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	24	24
ACRYSOL™ RM-8W	21	21

[0093] TAMOL und ACRYSOL sind Marken von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA; FOAMEX ist eine Marke von Degussa-Huls Corp., Ridgefield Park, NJ; SURFINOL ist eine Marke von Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA; TI-PURE ist eine Marke von Du-Pont Company, Wilmington, DE; TEXANOL ist eine Marke von Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

Vergleichsbeispiel A. Herstellung von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen

[0094] Wässrige Beschichtungszusammensetzungen wurden unter Verwendung eines anionischen Emulsionspolymers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm in dem gleichen Gewichtsanteil wie bei den

Beispielen 11 und 12 hergestellt.

Material	Vergleichsbeispiel A
Mahlansatz:	
Wasser	50,0
TAMOL™ 731A	11,4
Tego Foamex™ 810	1,0
SURFYNOL™ CT-111	2,0
TI-PURE™ R-706	228,4
Auflacken:	
Emulsionspolymer	280 (Feststoffe)
Wasser	416
TEXANOL™	19,4
SURFYNOL™ CT-111	1,0
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	29
ACRYSOL™ RM-8W	6

Beispiel 13. Eigenschaften von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen

[0095]

Tabelle 13.1

Beschichtung von Beispiel Nr.	Viskosität zu Beginn KU/ICI	Viskosität nach 24 Stunden KU/ICI	Topfzeit (in min)
12	97/1,15	100/1,2	3
11	98/1,3	96/1,2	5
Vergleichsbsp. A	99/1,2	99/1,2	< 1

[0096] Wässrige Beschichtungszusammensetzungen, die PNP's der Beispiele 11 und 12 dieser Erfindung umfassten, zeigten eine Topfzeit, die besser war als diejenige von Vergleichsbeispiel A.

Beispiele 14 und 15. Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung, die PNP's und ein anionisches Emulsionsbindemittel umfasst

[0097]

Material	Beispiel 14	Beispiel 15
Mahlansatz:	(in g)	(in g)
Wasser	50,0	50,0
TAMOL™ 731A	11,4	11,4
Tego Foamex 810	1,0	1,0
SURFYNOL™ CT-111	2,0	2,0
TI-PURE™ R-706	228,4	228,4
Auflacken:		
Anionisches Emulsionspolymer (mittlerer Durchmesser 100 nm)	259 (Feststoffe)	259 (Feststoffe)
PNP's von Beispiel 5	21 (Feststoffe)	
PNP's von Beispiel 5		21 (Feststoffe)
Wasser	416	416
TEXANOL™	19,4	19,4
SURFYNOL™ CT-111	1,0	1,0
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	29	29
ACRYSOL™ RM-8W	6	6

Beispiele 16 bis 21. Herstellung und Bewertung von wässrigen Zusammensetzungen

[0098] Wässrige Beschichtungszusammensetzungen, die PNP's und ein anionisches Emulsionspolymer umfassen, werden gemäß den Tabellen 16.1 und 16.2 hergestellt und bewertet.

Tabelle 16.1 Wässrige Beschichtungszusammensetzungen

Material	16	17	18	19	20	21
Mahlansatz:						
Wasser	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
TAMOL™ 731A	11,4	11,4				
PNP's von Beispiel 5			3,7 (Feststoffe)		3,7 (Feststoffe)	
PNP's von Beispiel 6				5,5 (Feststoffe)		5,5 (Feststoffe)
Tego FOAMEX™ 810	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SURFINOL™ CT-111	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TI-PURE™ R-706	228,4	228,4	228,4	228,4	228,4	228,4
Auflacken:						
Anionisches Emulsionspolymer (100 nm)	259 (Feststoffe)	259 (Feststoffe)	280 (Feststoffe)	280 (Feststoffe)	259 (Feststoffe)	259 (Feststoffe)
PNP's von Beispiel 5	21 (Feststoffe)				21 (Feststoffe)	
PNP's von Beispiel 6		21 (Feststoffe)				21 (Feststoffe)
Wasser	416	416	416	416	416	416
TEXANOL™	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
SURFYNOL™ CT-111	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	29	29	29	29	29	29
ACRYSOL™ RM-8W	6	6	6	6	6	6

Tabelle 16.2 Eigenschaften wässriger Beschichtungszusammensetzungen

Beschichtung Beispiel Nr.	Beschreibung	Viskosität zu Beginn KU/ICI	Viskosität nach 24 Stunden KU/ICI
Vgl.-Bsp. A	Vergleich	99/1,2	99/1,2
16	Gemisch	100/1,2	102/1,2
17	Gemisch	101/1,15	104/1,2
18	Dispersion	99/1,2	98/1,2
19	Dispersion	101/1,2	99/1,2
20	Gemisch + Dispersion	104/1,1	105/1,1
21	Gemisch + Dispersion	99/1,2	101/1,2

[0099] Die wässrigen Beschichtungszusammensetzungen der Beispiele 16 bis 21 dieser Erfindung zeigen verglichen mit derjenigen von Vergleichsbeispiel A eine gute Stabilität und eine längere Topfzeit.

Beispiele 22 bis 26. Herstellung und Bewertung von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen

[0100] Wässrige Beschichtungszusammensetzungen werden mit Ausnahme der verwendeten PNP's, die in der Tabelle 22.1 angegeben sind, wie in den Beispielen 14 und 15 hergestellt.

Tabelle 22.1 Wässrige Beschichtungszusammensetzungen

Beschichtung Beispiel Nr.	PNP-Mischvehikel
22	Beispiel 1
23	Beispiel 2
24	Beispiel 3
25	Beispiel 4
26	Beispiel 7

[0101] Die wässrigen Beschichtungszusammensetzungen der Beispiele 22 bis 26 dieser Erfindung zeigen verglichen mit derjenigen von Vergleichsbeispiel A eine gute Stabilität und eine längere Topfzeit.

Beispiele 27 bis 37: Herstellung von Emulsionspolymeren in der Gegenwart von PNP's

[0102] Die in der folgenden Tabelle angegebenen PNP's werden hergestellt und in Emulsionspolymerisationen gemäß Beispiel 9 verwendet. Die Verwendung von PNP's mit verschiedenen Zusammensetzungen führt zu Latices mit unterschiedlichen Teilchengrößen und Variationen bezüglich der verbesserten Eigenschaften, die sie zeigen. Die resultierenden Emulsionspolymere werden zur Herstellung von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen verwendet.

Tabelle 27.1 Zusammensetzungen von PNP's

Beispiel	Zusammensetzung	Teilchengröße (nm)
27	70 MMA/20 MAA/10 TMPTA	10
28	80 MMA/10 AA/10 TMPTA	10
29	75 MMA/20 AA/5 ALMA	8
30	35 MMA/35 BA/20 AA/10 TMPTA	8
31	30 MMA/30 BA/30 AA/10 TMPTA	10
32	60 BA/30 AA/10 TMPTA	10
33	20 MMA/40 2-EHA/30 AA/10 TMPTA	10
34	30 Sty/30 MMA/20 AA/10 TMPTA/10 AAEM	10
35	70 MMA/20 PEM/10 TMPTA	15
36	20 BA/60 AA/20 TMPTA	15
37	80 AA/20 TMPTA	20

Beispiel 38. Herstellung und Bewertung von wässrigen Zusammensetzungen

[0103] Ein weißes halbgänzendes Latexanstrichmittel wird mit einem Feststoffvolumen (VS) von 35%, 20% Pigmentvolumenkonzentration (PVC) TiO_2 plus 1% PVC Zinkoxid formuliert. Das Emulsionspolymer ist RHO-PLEX™ AC-264 und das Verdickungsmittel ist eine Kombination aus CELLOSIZ™ QP-3300 und ACRY SOL™ RM-2020NPR zu einer Viskosität von 92 Krebseinheiten. (CELLOSIZ ist eine Marke von Hercules Inc., Wilmington, DE.)

[0104] Zusätzliche Bestandteile, wie z. B. Entschäumer, Biozide, Mehltaumittel, Topfzeit-Lösungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Verlaufmittel, Färbhilfsmittel, Wasser, usw., werden gemäß dem Verständnis des Fachmanns verwendet. In einer Version dieser Zusammensetzung wird das Pigment mit 3% TAMOL™ 165A, bezogen auf die gesamten Pigmentfeststoffe, dispergiert. Das Anstrichmittel wird 24 Stunden äquilibriert. Eine Probe des Anstrichmittels wird mit einem 3 mil-Bird-Applikator auf einer Testkarte verteilt und 24 Stunden bei 25°C und 50% relativer Feuchtigkeit getrocknet. Der Glanz wird bei 60°C gemessen und beträgt 28%. Das Anstrichmittel wird 30 Tage bei 50°C gelagert, auf Raumtemperatur äquilibrieren gelassen und eine weitere Probe wird auf eine Testkarte gegossen. Der Glanz beträgt 16%. In einer anderen Version dieser Zusammensetzung wird das Pigment stattdessen mit 3% PNP dispergiert. Es wird gefunden, dass der Glanz nunmehr 46% beträgt. Nach dem Wärmealterungstest wird gefunden, dass der Glanz 42% beträgt. Der höhere Glanz und die

verbesserte Glanzstabilität nach dem Wärmealtern zeigen ein vermindertes Ausflocken und eine verbesserte Anstrichmittelstabilität.

Beispiel 39. Herstellung einer wässrigen Dispersion von PNP's

[0105] PNP's von Butylacrylat/Methylmethacrylat/Phosphoethylmethacrylat/Acrylsäure/Trimethylolpropantri-acrylat (36/14/20/20/10 Gew.-%) wurden mittels Lösungspolymerisation hergestellt: Ein 5 Liter-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einer Temperatursteuereinrichtung, einem Spülgaseinlass, einem wassergekühlten Rückflusskühler mit Spülgasauslass, einem Rührer und einer Monomereinspeisungsleitung ausgestattet. Einem separaten Behälter wurden 480 g eines Monomergemischs (A), das aus 172,80 g Butylacrylat (BA), 67,2 g Methylmethacrylat (MMA), 96,0 g Phosphoethylmethacrylat (PEM), 96,0 g Acrylsäure (AA), 48,0 g Trimethylolpropantri-acrylat (TMPTA) und 19,2 g einer 75 %igen Lösung von t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin und 120,0 g IPA bestand, zugesetzt. Eine Beschickung von 2462,0 g IPA wurde dem Reaktor zugesetzt. Nach dem Spülen des Reaktors mit Stickstoff für 30 min wurde erwärmt, um die Reaktorbeschickung auf 79°C zu bringen. Als der Inhalt des Reaktors 79°C erreichte, wurde dem Reaktor eine Einspeisung des Monomergemischs mittels Einspeisungspumpen einheitlich während 120 min zugesetzt. Am Ende der Monomereinspeisung wurde die Charge 30 min bei 79°C gehalten, bevor zusätzlicher Initiator zugesetzt wurde. Die Beschickung wurde dann zusätzliche 2,5 Stunden bei 79°C gehalten. Am Ende des letzten Haltens wurde die Beschickung mit einem Gemisch von 80,9 g einer 28 %igen wässrigen Lösung von NH_4OH , die in 261,4 g Wasser verdünnt war, neutralisiert. Die neutralisierte Polymerlösung wurde in einen Rotationsverdampfer überführt und bei 65°C unter vollem Hausvakuum von Lösungsmittel befreit. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die Beschickung mit zusätzlichem Wasser weiter auf 19,8% Polymer in Wasser verdünnt. Nach dem Rotationsverdampfen betrug der pH-Endwert 7,2. Die gemessene Teilchengröße betrug 2,2 nm.

Beispiel 40. Verbesserte Stabilität einer wässrigen Beschichtung mit PNP

[0106] Ein stabiles Anstrichmittel auf Wasserbasis wurde unter Verwendung des PNP von Beispiel 39, neutralisiert mit NH_4 , als Dispergiermittel in der in der Tabelle 40.1 angegebenen Formulierung hergestellt. Die Eigenschaften der Zusammensetzung sind in der Tabelle 40.2 angegeben.

Tabelle 40.1 Wässrige Beschichtungszusammensetzung

Mahlansatz:	
Wasser	95,9 Gramm
Propylenglykol	30,0
PNP von Beispiel 38	19,3
TERGITOL™ NP-40	4,0
COLLOID™ 643	1,5
OPTIWHITE™	50,0
OMYACARB™ 5	60,0
MISTRON™ 353	70,0
TI-PURE™ R-902	200,0
Auflacken:	
RHOPLEX™ RES-3083	260,9
RHOPLEX™ SG-10M	130,0
TEXANOL™	20,8
COLLOID™ 643	1,5
Ammoniak (28%)	3,2
ACRYSOL™ DR-73 (15%)	39,5
Wasser	136,8

[0107] TERGITOL ist eine Marke von Union Carbide Corporation, Danbury, CT, COLLOID ist eine Marke von Rhodia, Inc., Carnbury, NJ, OPTIWHITE ist eine Marke von Burgess Pigment Co., Macon, GA, OMYACARB ist eine Marke von Omya Inc., Alpharetta, GA, MISTRON ist eine Marke von Luzenac North America, Denver, CO.

Tabelle 39.2 Eigenschaften der wässrigen Beschichtungszusammensetzung

Weiße ungefärbte Beschichtung	
Äquilibrierte KU-Viskosität	104
KU nach der Wärmealterung ⁽¹⁾	111
Äquilibrierte Brookfield ⁽²⁾	8400 cPs
Brookfield nach der Wärmealterung	9100 cPs
Stabilität der Deckkraft ⁽³⁾	
Äquilibriert	0,973
Nach 1 Woche RT-Alterung	0,966
Nach der Wärmealterung	0,970
60 Grad-Glanzstabilität ⁽⁴⁾	
Äquilibriert	5,4
Nach 1 Woche RT-Alterung	5,2
Nach der Wärmealterung	5,5
Färbungseigenschaften:	
Farbverschiebung Y-Reflexionsvermögen ⁽⁵⁾	
Blau äquilibriert	41,6
Blau nach 1 Woche RT-Alterung	41,4
Blau nach der Wärmealterung	41,2
Schwarz äquilibriert	30,2
Schwarz nach 1 Woche RT-Alterung	30,2
Schwarz nach der Wärmealterung	30,2
Rot äquilibriert	29,7
Rot nach 1 Woche RT-Alterung	29,6
Rot nach der Wärmealterung	29,6
Abreiben (Delta E) ⁽⁶⁾	
Blau	0,58
Schwarz	0,50
Rot	0,41
60 Grad-Glanzstabilität	
Blau äquilibriert	3,8
Blau nach 1 Woche RT-Alterung	3,8
Blau nach der Wärmealterung	4,3
Schwarz äquilibriert	3,9
Schwarz nach 1 Woche RT-Alterung	3,8
Schwarz nach der Wärmealterung	4,3
Rot äquilibriert	3,9
Rot nach 1 Woche RT-Alterung	3,7
Rot nach der Wärmealterung	4,1

Anmerkungen:

(1) Alle Wärmealterungsmessungen wurden nach dem Wärmealtern für 10 Tage bei 60°C, gefolgt von der Entfernung aus dem Ofen und einer Äquilibrierung auf Raumtemperaturbedingungen und ein Handscheren des Anstrichmittels zu einer einheitlichen Konsistenz durchgeführt.

(2) Alle Brookfield-Messungen wurden mit einem Brookfield DV-1+-Viskosimeter bei 6 U/min mit einer #4-Spindel durchgeführt.

(3) Die Deckkraft wurde mit einer 3 mil-Aufbringung auf einer Schwarz-Weiß-Kombinationskarte von Leneta

gemessen. Die Deckkraft ist der Anteil eines schwarzen Substrats, der durch das Anstrichmittel bedeckt ist, und zwar auf der Basis des Y-Reflexionsvermögens des Anstrichmittels über einem schwarzen Bereich der Aufbringkarte dividiert durch das Y-Reflexionsvermögens des Anstrichmittels über einem weißen Bereich der Aufbringkarte. Aufbringungen wurden für das äquilibrierte Anstrichmittel, das Anstrichmittel nach dem Altern bei Raumtemperatur auf der Werkbank für 1 Woche und nach dem Altern im Ofen für 10 Tage hergestellt.

(4) Der 60 Grad-Glanz wurde mit einer 3 mil-Nassaufbringung auf einer weißen Leneta-Karte gemessen.

(5) Das Y-Reflexionsvermögen wurde mit einem Colorgard 45 Grad/0 Grad-Reflexionsmessgerät gemessen. Anstrichmittel wurden mit 4 Unzen Färbemittel/Gallone Anstrichmittel unter Verwendung von Colortrend 888-Farbmitteln, einschließlich Phthalo Blau, Lampenruß und rotem Eisenoxid, gefärbt.

(6) Das Abreiben wurde mit dem folgenden Verfahren bestimmt: Eine 2 mil-Nassaufbringung wurde auf einer Leneta WB-Karte mit einem drahtumwickelten Aufbringstab erstellt. Das Anstrichmittel wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Ein #14-Kautschukstopfen mit einer 3 mil-Schicht aus glattem Tischtenniskautschuk auf der unteren Fläche, wobei der Tischtenniskautschuk mit einem Vinyl-Einmalhandschuh bedeckt war, der über die Kautschukoberfläche gezogen und an den Seiten des Stopfens mit Heftzwecken befestigt war, wurde für den nächsten Teil des Tests verwendet. Eine zweite Anstrichmittelbeschichtung wurde auf der ersten, nun trockenen Beschichtung aufgebracht und mit der Stopfenvorrichtung abgerieben, wobei das Vinyl mit dem nassen Anstrichmittel in Kontakt war. 25 Reibzyklen wurden unter Verwendung einer kräftigen Kreisbewegung angewandt. Die Karten wurden über Nacht getrocknet. Die delta E-Werte wurden mit einem Hunter Ultrascan XE-Kolorimeter unter Verwendung einer 10 Grad-Untersuchungseinheit, einer D65-Lichtquelle und L*,a*,b*-Farbkoordinaten erhalten. Es sollte beachtet werden, dass delta E ein Maß für die Änderung der Farbe zwischen den geriebenen und den nicht-geriebenen Bereichen der Aufbringung ist. Ein delta E von weniger als 1 wird als ziemlich gut bewertet, was bedeutet, dass die Farbe innerhalb des Anstrichmittels gut aufgenommen wird und nur eine geringe oder keine Ausfällung vorliegt.

[0108] Die wässrige Beschichtungszusammensetzung von Beispiel 40 der Erfindung wurde auf der Basis der in der Tabelle 40.2 gezeigten Ergebnisse als stabil beurteilt. Insbesondere änderten sich die KU- und die Brookfield-Viskosität nicht signifikant, wenn die Ergebnisse der Äquilibration mit den Ergebnissen der Wärmealterung verglichen wurden. Darüber hinaus zeigten andere Eigenschaften des weißen Anstrichmittels keinerlei Instabilitäten, wobei sich diese Beurteilung aus einer fehlenden Änderung des Deckvermögens und des Glanzes als Funktion der Zeit und der Wärmealterung ergab. Ferner blieben auch die Färbereigenschaften als Funktion der Zeit und der Wärmealterung stabil, wie es sich aus einer fehlenden Verschiebung sowohl des Y-Reflexionsvermögens als auch der 60 Grad-Glanzwerte als Funktion der Zeit und der Wärmealterung ergab. Schließlich zeigten die gefärbten Anstrichmittel keinerlei Anzeichen eines signifikanten Abriebproblems. Wenn Instabilitäten vorliegen würden, wird davon ausgegangen, dass mindestens eine und gegebenenfalls mehrere dieser Eigenschaften ein Problem anzeigen würden. Da alle Eigenschaften gut sind, schließen wir daraus, dass diese Formulierung zu einem stabilen Anstrichmittel führte.

Beispiel 41. Herstellung einer wässrigen PNP-Dispersion, die Amingruppen enthält

[0109] Eine wässrige Dispersion von Oxazolidinylethylmethacrylat/Methacrylsäure/Trimethylolpropantri-acrylat (80/10/10 Gew.-%) PNP's wird gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 42. Herstellung eines mittels Polyamin und anionisch stabilisierten Emulsionspolymers für Vergleichszwecke

Polyamin-Lösungspolymer für Vergleichszwecke

[0110] Einem 2 Liter-Reaktor, der 600 g entionisiertes Wasser (DI-Wasser) unter einer Stickstoffatmosphäre bei 60°C enthält, werden 2,8 g einer wässrigen Lösung von Eisen(II)sulfat heptahydrat (0,15 Gew.-%), 16,2 g Eisessig und 0,8 g einer wässrigen Lösung des Tetranatriumsalzes von Ethylendiamintetraessigsäure (1 Gew.-%), die mit 10 g DI-Wasser verdünnt worden ist, unter Rühren zugesetzt. Eine Beschickung, die aus 200 g 2-(3-Oxazolidinyl)ethylmethacrylat und 100 g DI-Wasser zusammengesetzt ist, wird während eines Zeitraums von 2 Stunden zugesetzt. Gleichzeitig werden Beschickungen, die aus 2 g t-Butylhydroperoxid (70% aktiv), das in 23 g DI-Wasser gelöst ist, und 2 g Natriumsulfoxylat formaldehyd-dihydrat, das in 23 g DI-Wasser gelöst ist, während eines Zeitraums von 2 Stunden zugesetzt. Nach dem Ende der Beschickungen wird die Reaktion 30 min bei 60°C gehalten und dann werden 0,16 g t-Butylhydroperoxid (70% aktiv), das in 10 g DI-Wasser gelöst ist, zugesetzt. 15 min später werden 0,1 g t-Butylhydroperoxid (70% aktiv), das in 10 g DI-Wasser gelöst ist, und 0,06 g Natriumsulfoxylat formaldehyd-dihydrat, das in 10 g DI-Wasser gelöst ist, zugesetzt. 15 min später wird die Reaktion auf Raumtemperatur gekühlt. Das fertige Reaktionsgemisch weist nach der Zugabe von Ammoniumhydroxid einen pH-Wert von etwa 8, einen Feststoffgehalt von etwa 20% und

eine Brookfield-Viskosität von < 500 cps auf.

Synthese eines anionischen Emulsionspolymers

[0111] 3583 g DI-Wasser unter einer Stickstoffatmosphäre bei 90°C werden 67,9 g Natriumlaurylsulfat (28% aktiv), 547 g eines Monomergemischs (Tabelle 41.1), 33 g Natriumcarbonat, das in 196 g DI-Wasser gelöst ist, und 24 g Natriumpersulfat, das in 98 g DI-Wasser gelöst ist, zugesetzt, um ein Reaktionsgemisch zu bilden, dem das folgende Monomergemisch während 3 Stunden bei 81°C zusammen mit einer Lösung von 9,7 g Natriumpersulfat, das in 440 g DI-Wasser gelöst ist, zugesetzt wird.

Tabelle 42.1

Komponenten des Monomergemischs	Gewicht der Komponenten in Gramm (g)
DI-Wasser	3959
Natriumlaurylsulfat (28% aktiv)	67,9
Butylacrylat	4332
Methylmethacrylat	5054
Methacrylsäure	124

[0112] Am Ende der Polymerisation werden 0,06 g FeSO_4 in 40 g DI-Wasser, 7,8 g t-Butylhydroperoxid in 88 g DI-Wasser und 2,9 g Natriumsulfoxylatformaldehyd in 176 g DI-Wasser zugesetzt. Ammoniumhydroxid wird zugesetzt, so dass ein pH-Endwert = 10,3 erhalten wird, worauf 26 g einer 37 %igen Formaldehydlösung zugesetzt werden. Das resultierende Latexpolymer weist einen Feststoffgehalt von 51,7% und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 172 nm auf.

Beispiel 43. Gemisch von Latex mit PNP und Polyamin für Vergleichszwecke

[0113] Das Emulsionspolymer von Beispiel 41 wird mit dem PNP von Beispiel 1 und alternativ mit dem Polyamin für Vergleichszwecke von Beispiel 41 in den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen gemischt. Die Gemische werden 10 Tage bei 60°C einer Wärmealterung unterzogen. Wenn eine Probe eine Synerese zeigt, besteht sie den Stabilitätstest nicht.

Tabelle 43.1 Bewertung der Stabilität

Beispiel	PNP von Beispiel 40 (% Feststoffe bezogen auf die Feststoffe des Emulsionspolymers)	Polyamin von Beispiel 41 (% Feststoffe bezogen auf die Feststoffe des Emulsionspolymers)	Ergebnisse des Stabilitätstests
Vgl. B	-	0,5	Stabil, keine Synerese
Vgl. C	-	1,5	0,5 cm Synerese
Vgl. D	-	1,8	1,0 cm Synerese
43-1	0,5	-	Stabil, keine Synerese
43-2	1,5	-	Stabil, keine Synerese
43-3	1,8	-	Stabil, keine Synerese

[0114] Wässrige Zusammensetzungen der Erfindung 43-1, -2, -3, die PNP enthalten, zeigen eine bessere Stabilität über den Bereich der Aminzugabe bezogen auf diejenige des Polyamins für Vergleichszwecke.

Beispiel 44. Herstellung von wässrigen Straßenmarkierungszusammensetzungen

[0115] Die Latexgemischbeispiele Vgl. D und 43-3 werden gemäß den folgenden Formulierungen zu Straßenmarkierungszusammensetzungen formuliert. Die Bestandteile werden in der in der Tabelle 44.1 angegebenen Reihenfolge unter Verwendung eines Labormischers bei niedriger Scherung zugesetzt. Nach der Zugabe von OMYACARB™ 5 wird das Rühren vor der Zugabe der restlichen Bestandteile für 15 min fortgesetzt.

Tabelle 44.1 Wässrige Beschichtungszusammensetzungen (alle Mengen sind in Gramm angegeben)

Beschichtung Nr.	44-1	44-2
Zusammensetzung 43-3	627,7	-
Zusammensetzung Vgl. D	-	627,7
TAMOL® 901	9,8	9,8
SURFYNOL™ CT-136	3,8	3,8
DREWPLUS™ L-493	2,7	2,7
TIPURE™ R-900	136	136
OMYACARB™-5	1035	1035
Methanol	40,8	40,8
TEXANOL™	31,9	31,9
Wasser	25,8	25,8
DREWPLUS™ L-493	4,8	4,8

DREWPLUS ist eine Marke von Ashland Chemical Co., Columbus, OH

Tabelle 44.2 Ergebnisse des Tests der wässrigen Beschichtungszusammensetzung

	44-1	44-2
Stabilität des Anstrichmittels*	gut	schlecht
Trocknungszeit	hervorragend	hervorragend

* Die Stabilität des Anstrichmittels wird nach dem Erwärmen für 10 Tage bei 140°F gemessen. Wenn die KU-Viskosität um mehr als 10 Einheiten zugenommen hat, ist die Stabilität des Anstrichmittels schlecht.

[0116] Die wässrige Beschichtungszusammensetzung 44-1 der Erfindung, die PNP's enthält, stellt eine bessere Ausgewogenheit von Eigenschaften der wässrigen Beschichtung bereit als diejenigen der Vergleichszusammensetzung 44-2

Beispiel 45. Gefrier/Auftau-Stabilität einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung

[0117] Ein halbglinzendes Latexanstrichmittel wird hergestellt. Die Pigmentierung ist TI-PURE™ R-706 und RHOPLEX™ Ultra, das Verdickungsmittel ist ACRY SOL™ RM-2020NPR und das Koaleszenzmittel ist 9 Gew.-% TEXANOL™, bezogen auf die Polymerfeststoffe. Das Volumen der Feststoffe (VS) beträgt 33,9% und die Pigmentvolumenkonzentration (PVC) beträgt 25,8%. Es wird gefunden, dass das Anstrichmittel bei einem Gefrier/Auftau-Zyklus versagt und nach dem Auftauen von einem Zyklus des Einfrierens koaguliert und unbrauchbar wird.

[0118] Es wird gefunden, dass die Zugabe von PNP's, die aus 70 Gew.-% MMA, 20 Gew.-% AA und 10 Gew.-% TMPTA bestehen, in einer Menge von 3 Gew.-% PNP, bezogen auf das Gewicht der Anstrichmittelfeststoffe, die Gefrier/Auftau-Stabilität des Anstrichmittels so verbessert, dass es 5 Zyklen des Gefrierens und Auftauens ohne signifikante Änderung der Viskosität oder des Glanzniveaus gegossener Filme des Anstrichmittels übersteht.

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung, umfassend ein Pigment, eine wässrige Dispersion von Amin-funktionellen Polymernanoteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 50 Nanometern, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, wobei die Nanoteilchen aus Additionspolymeren bestehen, die als polymerisierte Einheiten i) mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, wasserlösliches Monomer mit einer Löslichkeit in Wasser von mindestens 7 Gew.-%, bei einer Temperatur von 25°C, oder ii) mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Löslichkeit in Wasser von

mindestens 7 Gew.-%, bei einer Temperatur von 25°C, enthalten, ein anionisch stabilisiertes Emulsionspolymer mit einem mittleren Durchmesser von größer als 50 Nanometern, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, und eine leicht flüchtige Base in einer Menge, die ausreichend ist, um das Amin zu deprotonieren, wobei die Zusammensetzung weiter weniger als 3 Gew.-% grenzflächenaktives Mittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymernanoteilchen, umfaßt.

2. Wäßrige Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine ethylenisch ungesättigte, wasserlösliche Monomer eine phosphorhaltige Säure umfaßt.

3. Wäßrige Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das mindestens eine ethylenisch ungesättigte, wasserlösliche Monomer ein Monomer mit einer Aminfunktionalität umfaßt, ausgewählt aus N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-t-butylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, p-Aminostyrol, N,N-Cyclohexylallylamin, Allylamin, Diallylamin, Dimethylallylamin, N-Ethyl dimethylallylamin, Crotylaminen und N-Ethylmethallylamin.

4. Wäßrige Zusammensetzung nach Anspruch 1, Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei das mindestens eine mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomer aus Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Divinylpyridin, Divinylphenyl, Divinylxylol, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat, 2,2-Dimethylpropan-1,3-di(meth)acrylat, 1,3-Butylenglycoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Tripropylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylaten, wie Polyethylenglycol-200-di(meth)acrylat und Polyethylenglycol-600-di(meth)acrylat, ethoxyliertem Eisphe-nol-A-di(meth)acrylat, Poly(butandiol)di(meth)acrylat, Pentaerythritoltri(meth)acrylat, Trimethylolpropantriethoxytri(meth)acrylat, Glycerinpropoxytri(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolmono-hydroxypenta(meth)acrylat, Divinylsilan, Trivinylsilan, Dimethyldivinylsilan, Divinylmethylsilan, Methyltrivinylsilan, Diphenyldivinylsilan, Divinylphenylsilan, Trivinylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Tetravinylsilan, Dimethylvinylsiloxan, Poly(methylvinylsiloxan), Poly(vinylhydrosiloxan), Poly(phenylvinylsiloxan) und Gemischen davon ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen