

# PATENTSCHRIFT 146 604

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 146 604 (44) 18.02.81 3(51) C 08 F 2/22  
(21) WP C 08 F / 216 2-75 (22) 17.10.79

- 
- (71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD  
(72) Steffers, Frans, Dipl.-Chem.; Herchet, Sybille;  
Rothenhäuser, Bernd, Dr. Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) Dr. Harry Schlieff, Kombinat VEB Chemische Werke Buna,  
4212 Schkopau
- 

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen

---

(57) Die nach dem erfindungsgemäßen „Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen“ auf Basis von monoäthylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren und  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren erhaltenen Polymeremulsionen weisen Feststoffgehalte über 40% und niedrige Viskositäten bei pH-Werten über 7 auf. Sie sind insbesondere für Beschichtungszwecke, Imprägnierung und als Kleber geeignet. Nach dem an sich bekannten Zugabeverfahren wird erfindungsgemäß eine Mischung aus mindestens 80% der Gesamtmenge der Monomeren, Wasser und Hilfsstoffen mit einem pH-Wert unter 5 zu einer Mischung, die maximal 20% der Monomeren enthält, mit einem pH-Wert über 6, vorzugsweise über 7, gegeben und polymerisiert.

-1- 216275

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen

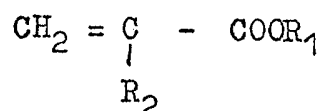
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen auf Basis von monoäthylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren und  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch niedrige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt auszeichnen und insbesondere für Beschichtungen, Imprägnierungen oder als Kleber geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es bestehen verschiedene Methoden zur Gewinnung von Polymeremulsionen bzw. -dispersionen. Jede derselben ist von großem Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes, einschließlich Molekulargewicht und Teilchengröße. Die Wahl eines bestimmten Verfahrens mag von der Berücksichtigung verschiedener Faktoren abhängen, wie Reaktionsgeschwindigkeit, Möglichkeit der Kontrolle der Reaktionswärme und dem Bestreben, eine bestimmte Teilchengröße zu erzielen.

Acrylatpolymere und -copolymere bilden eine Klasse der Vinylpolymeren der allgemeinen Formel



in welcher  $\text{R}_1$  in der Regel Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_2$  Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten.

Sie lassen sich ohne Schwierigkeit in emulgierter Form gewinnen. Durch geeignete Wahl der Monomeren kann der Fachmann die Eigenschaften des zu gewinnenden Polymers in gewünschter Weise beeinflussen. Sie können in allen Spielarten hergestellt werden, von sehr weich bis elastisch-zäh und selbst bis zu hart-spröde. Auch Löslichkeit, Verträglichkeit, Wasserfestigkeit usw. können abgestimmt werden.

Es ist weiter bekannt, durch Einbau von hydrophilen Gruppen in das Polymerisat solche Eigenschaften wie Stabilität und Pigmentverträglichkeit zu verbessern.

Auch ist es bekannt, daß mit steigenden Mengen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bei einer alkalischen Einstellung der Dispersionen eine Verdickung eintritt.

Auf Grund der genannten Eigenschaftsverbesserung wie Stabilität, Pigmentverträglichkeit und auch Haftung ist der Einsatz von möglichst hohen Mengen an solchen ungesättigten Carbonsäuren interessant. Dagegen ist eine hohe Viskosität oftmals für die verarbeitende Industrie unerwünscht.

Aus der DE-AS 1 222 678 ist es bekannt, daß zur Erzielung von Polymerisaten mit hohen Viskositäten 5 bis 20 Gew.-% mindestens einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure eingesetzt werden muß. Die Zugabe der Säuremonomeren soll erst erfolgen, wenn mindestens 75 % der gesamten Monomeren polymerisiert sind. In den Beispielen werden auch Vergleichsversuche zum Stand der Technik durchgeführt. So wird in Beispiel 3 Teil A eine Acrylatdispersion mit 8 % Methacrylsäure nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und in Teil B mit 8 % Methacrylsäure als Vergleichsversuch hergestellt. Die eine Dispersion weist eine Viskosität von 3000 cP und höher und die andere noch eine Viskosität von etwa 800 cP bei einem Feststoffgehalt von nur 28 % auf.

Obwohl es hier als vorteilhaft angesehen wird, Dispersionen mit hoher Viskosität herzustellen, ist es in der Praxis doch wünschenswerter, Latices oder Dispersionen mit niedriger Viskosität zu erhalten, da bei vielen Anwendungen die Zugabe mehrerer anderer Substanzen, wie Pigmente, Weichmacher, Schutzkolloide und Füllstoffe, sei es aus ökonomischen Gründen

oder aus anwendungstechnischen Gründen, erforderlich ist. Solche Zusätze führen jedoch meistens schon zu Viskositätserhöhungen.

Auch neue technologische Entwicklungen in den verarbeitenden Industrien führten zu höheren Produktionsgeschwindigkeiten, wobei oftmals mittels Pumpen oder anderen Fördergeräten Bindemittel enthaltende Emulsionen schnell gefördert werden müssen. Daher hat in den letzten Jahren die Bedeutung von niedrigviskosen Polymerdispersionen oder -emulsionen unter Beibehaltung der üblichen guten Eigenschaften zugenommen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Polymeremulsionen auf Basis von monoäthylenisch ungesättigten Monomeren und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit niedriger Viskosität und Feststoffgehalten von über 40 % herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen auf Basis monoäthylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomeren mit mehr als 5 %  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und mehr als 40 % Feststoffgehalt zu entwickeln, wobei die obigen Anforderungen erfüllt sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man nach dem Zugabeverfahren eine mindestens 80 % der

Monomeren enthaltende Mischung mit einem pH-Wert unter 5 bestehend aus 5 bis 15 %  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäure zusammen mit Vinyl- oder Vinylidenmonomeren oder Diestern von Maleinsäure oder Fumarsäure und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mischpolymerisierbar sind, in wäßriger Emulsion, gegebenenfalls in Gegenwart von Initiatoren, Emulgatoren und anderen Polymerisationshilfsstoffen, polymerisiert, wobei während der Polymerisation in der wäßrigen Phase ein pH über 6, vorzugsweise über 7, gehalten wird.

Das Verhältnis von Wasser bzw. Kondensat oder Destillat zu Gesamtmonomeren soll so gewählt werden, daß Polymerisatemulsionen mit mindestens 40 % Gesamtstoff entstehen.

Es ist überraschend, daß die Herstellung solcher Polymerisatemulsionen mit niedrigen Viskositäten und einem Feststoffgehalt über 40 % möglich ist. Bei der Wahl geeigneter Monomermischungen sind Feststoffgehalte über 50 % möglich mit Viskositäten unter 100 cps.

Für die erfindungsgemäße diskontinuierliche Herstellung der Polymeremulsionen sind viele Monomerkombinationen möglich.

Die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren können Mono- oder Polycarbonsäuren sein und enthalten gewöhnlich 3 bis 6 Kohlenstoffatome, obwohl auch Säuren mit einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen, z. B. bis zu 10 Kohlenstoffatomen, verwendet werden können. Spezielle Bei-

spiele ungesättigter Monocarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Äthacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Hydrosorbinsäure und Zimtsäure. Spezielle Beispiele ungesättigter Polycarbonsäuren sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Aconitsäure.

Monoäthylenisch ungesättigte, copolymerisierbare Monomere, die hydrophobe Polymerisate bilden, sind beispielsweise nichtionische, monoäthylenisch ungesättigte Monomere, z. B. aromatische Alkenylverbindungen, d. h. Styrolverbindungen, Derivate von - Methylene monocarbonsäuren, wie Acrylester, Acrylnitrile und Methacrylester, Derivate von  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure-diester, ungesättigte Alkoholester, ungesättigte Ketone, ungesättigte Äther und andere polymerisierbare Vinyl- und Vinylidenverbindungen, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Spezielle Beispiele solcher äthylenisch ungesättigter Verbindungen sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, ter.-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, Hydroxystyrol, Methoxystyrol, Cyanostyrol, Acetylstyrol, Monochlorstyrol, Dichlorstyrol und andere Halogenstyrole, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Laurylmethacrylat, Phenylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylanilid, Äthylchloracrylat, Diäthylmaleinat, Dimethylfumarat, Diäthylitaconat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylmethylketon, Methylisopropenylketon und Vinyläthyläther.

Die Polymerisationen können unter üblichen Rühr-, Zeit-, Druck- und Temperaturbedingungen und unter

Verwendung üblicher Emulgatoren und freie Radikale liefernder Initiatoren durchgeführt werden. Hierbei soll jedoch erfindungsgemäß berücksichtigt werden, daß die Zugabe der Monomere als Mischung bzw. Emulsion mit einem pH unter 5 zu einer wäßrigen Phase mit einem pH über 6 durchgeführt wird. In der wäßrigen Phase kann auch ein geringer Teil der Monomeren von Anfang an vorgelegt werden, solange dies den pH nicht unter 6 senkt.

Die Initiatoren gehören zum freie Radikale liefernden Typ und sind üblicherweise Persauerstoffverbindungen, z. B. anorganische Persulfatverbindungen, wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid und tert. Butylhydroperoxid, organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Peressigsäure und Perbenzoesäure. Diese Initiatoren können, wenn gewünscht, durch wasserlösliche, reduzierende Verbindungen, wie eine Eisen-(II)-Verbindung, natriumbisulfit oder Hydroxylamin-hydrochlorid, aktiviert werden. Auch andere freie Radikale liefernde Verbindungen wie z. B. 2,2'-Azobisisobutyronitril können eingesetzt werden.

Als Emulgatoren wird gewöhnlich mindestens ein anionischer Emulgator verwendet, manchmal in Kombination mit einer oder mehreren der bekannten nichtionischen Emulgatoren.

Vertreter anionische Emulgatoren sind z. B. die Alkylarylsulfonate, die Alkalimetallalkylsulfate, die sulfonierten Alkylester und die Fettsäureseifen.

Spezielle Beispiele dieser bekannten Emulgatoren sind Laurylbenzoldnatriumsulfonat, Natriumbutyl-naphthalinsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Dinatriumdodecyldiphenylätherdisulfonat, n-Octadecyldinatriumsulfosuccinat und Dioctylnatriumsulfosuccinat. Typische nichtionische Emulgatoren sind Verbindungen, die durch Umsetzung eines Alkylenoxids, wie Äthylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, mit langkettigen Fettalkoholen, langkettigen Fettsäuren, alkylierten Phenolen und langkettigen Alkylmercaptanen gebildet werden. Die Alkylenoxide werden z. B. im Verhältnis von 5 bis 20 Mol oder mehr, z. B. bis zu 50 Mol, pro Mol des Reaktionspartners umgesetzt. Ähnlich wirksame Verbindungen sind Monoester, wie die Reaktionsprodukte eines Polyäthylenglykols mit langkettigen Fettsäuren, z. B. Glycerinmonostearat, Sorbitantrioleat und Teil-ester oder vollständige Ester langkettiger Carbonsäuren mit Polyglykoläthern mehrwertiger Alkohole.

Weiter können übliche Polymerisationshilfsstoffe in üblichen Mengen und in bekannter Weise eingesetzt werden. Solche Hilfsstoffe sind z. B. Kettenüberträger, Puffer, Antischaummittel, Chelatbildner, anorganische Salze, weitere oberflächenaktive Mittel, Weichmacher, Färbemittel, Bakterizide und andere Konservierungsmittel.

Die Polymeremulsionen werden so hergestellt, daß sie einen Feststoffgehalt von etwa 40 bis etwa 55 Gew.-% haben.

Die erfindungsgemäße Monomermischung für die Polymeremulsionen enthält etwa bis 15 % einer oder mehrere  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure und als Rest bis 100 % monoäthylenisch ungesättigte, copoly-

merisierbare Monomere, die hydrophobe Polymerisate bilden.

Obwohl jedes bekannte Zugabeverfahren angewendet werden kann, vorausgesetzt, daß die zugegebene Mischung einen pH unter 5 und die wäßrige Phase einen pH über 6 hat, werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn ein Teil der Monomere, meistens nicht mehr als 20 % der Gesamtmenge, schon in der wäßrigen Phase vorgelegt werden, so daß der pH der wäßrigen Phase nicht unter 6 kommt.

Die erfindungsgemäßen Polymeremulsionen können für eine große Vielzahl von Zwecken verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Verwendung in Überzügen und bei der Herstellung von Imprägnierungsmitteln und Klebstoffen.

#### Ausführungsbeispiel

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben. Beispiel 4 dient zum Vergleich mit dem Stand der Technik.

#### Beispiel 1

In einer wäßrigen Phase mit einem pH von 8,8 bis 9 wurden vorgelegt:

44 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat in 480 Gew.-Teilen  
Destillat

10,25 Gew.-Teile Alkylphenol-Polyglykoläther

3,1 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat

0,3 Gew.-Teile  $\text{NH}_4\text{OH}$

Nach Erhöhung der Temperatur auf ca. + 90 °C wurde in diese Vorlage in etwa 45 Minuten folgende Emulsion mit einem pH von 4,5 bis 4,7 zugegeben:

600 Gew.-Teile Destillat  
57 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat  
13,25 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykoläther  
4,2 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat  
450 Gew.-Teile Äthylacrylat  
485 Gew.-Teile Methylmethacrylat  
19,5 Gew.-Teile Methacrylsäure

Es entstand nach Ende der vollständigen Reaktion eine Polymeremulsion mit ca. 40 % Feststoffgehalt. Diese Emulsion war ausgezeichnet geeignet zur Herstellung von Fußbodenpflegemitteln.

#### Beispiel 2

In eine wäßrige Phase mit einem pH von ca. 8,5 bestehend aus

1602 Gew.-Teile Destillat  
43,5 Gew.-Teile Natriumalkylsulfonat  
0,5 Gew.-Teile Eisen(II)sulfat  
331,25 Gew.-Teile Methylacrylat  
58,25 Gew.-Teile Styrol  
2,3 Gew.-Teile Natriumpersulfat

wurde unter Beibehaltung eines Rückflusses eine wäßrige Emulsion mit einem pH von ca. 3,8 zugegeben, bestehend aus

400 Gew.-Teile Destillat  
4 Gew.-Teile Natriumpersulfat  
16,5 Gew.-Teile Natriumlauryläthersulfat  
600 Gew.-Teile Vinylacetat  
170 Gew.-Teile Methacrylsäure  
36 Gew.-Teile Fumarsäure  
800 Gew.-Teile Äthylacrylat

Nach einer Zugabezeit von etwa 60 Minuten und einer Nachreaktion von 90 Minuten bei + 90 bis 95 °C war die Polymeremulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 % fertig.

Diese Polymeremulsion war ausgezeichnet geeignet als hochglänzendes Bindemittel für Lederdeckfarben.

### Beispiel 3

Eine wäßrige Emulsion mit einem pH von 2,6 bis 3 aus:

438,2 Gew.-Teile Destillat  
18,8 Gew.-Teile Natriumstearat  
18,8 Gew.-Teile Fettalkohol-Polyglykoläther  
364,4 Gew.-Teile 2-Äthylhexylacrylat  
104 Gew.-Teile Methacrylsäure  
1,35 Gew.-Teile Divinylbenzol  
364,4 Gew.-Teile Styrol  
0,95 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat

wurde im Verlauf von etwa 50 Minuten und einer Temperatur von + 78 bis 80 °C in eine wäßrige Phase zugegeben mit einem pH von 8,2 und bestehend aus

559 Gew.-Teile Destillat  
7,5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat  
1,8 Gew.-Teile Natriumhydroxid  
75 Gew.-Teile Styrol  
12 Gew.-Teile Methylstyrol  
15,4 Gew.-Teile Äthacrylsäure

Nach beendeter Reaktion entstand eine Polymeremulsion mit etwa 48 % Feststoffgehalt. Diese Polymeremulsion war ausgezeichnet geeignet als Beschichtungsmittel für Pappe, zur Herstellung von z. B. Kaffeebechern und ähnlichen Produkten.

Alle Emulsionspolymerisate der Beispiele 1 bis 3 hatten eine Viskosität unter 50 mPa.s.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 3 wurde eine Polymeremulsion hergestellt, wobei die wäßrige Phase jedoch ohne Natriumhydroxid hergestellt wurde, so daß die wäßrige Phase einen pH von 4,8 aufwies.

Nach Ende der Reaktion und Einstellung auf den gleichen pH-Wert von ca. 9 wie das Polymerisat von Beispiel 3 mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  zeigte das nicht erfindungsgemäß hergestellte Produkt eine Viskosität von 1640 mPa.s.

Beispiel 5

Es wurde eine Polymeremulsion insbesondere als Fußbodenpflegemittelkomponente wie folgt hergestellt:

Eine Mischung bestehend aus  
490 Gew.-Teile Destillat  
70 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat  
500 Gew.-Teile 2-Äthylhexylacrylat  
252,7 Gew.-Teile Acrylnitril  
14,4 Gew.-Teile Methacrylsäure  
5 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat

wurde mit einem pH von 4,3 in eine wäßrige Phase mit einem pH von 7,8 und bestehend aus

290,6 Gew.-Teile Destillat  
13,5 Gew.-Teile nichtionogen. Emulg. (HLB 12)  
0,9 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat  
48 Gew.-Teile Methylmethacrylat

allmählich in 45 Minuten zugegeben und bei einer Temperatur von + 90 °C polymerisiert.

Nach Ende der Zugabe wurden noch zugegeben:

1,4 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat

0,34 Gew.-Teile Natriumhydrogensulfat

0,15 Gew.-Teile Ascorbinsäure

Nach weiteren 30 Minuten war die Reaktion beendet.

Die Polymeremulsion hatte einen Feststoffgehalt von ca. 45 % und bei einem pH von 7,4 bis 7,6 eine Viskosität von nur 18 mPa.s.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polymeremulsionen auf Basis von monoäthylensich ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren nach dem Zugabeverfahren, gekennzeichnet dadurch, daß eine Monomermischung aus 5 bis 15 %  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, Vinyl- oder Vinylidenmonomeren oder Diestern aus Maleinsäure oder Fumarsäure und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, Wasser, Emulgator und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen mit einem pH-Wert unter 5, wobei diese Mischung mindestens 80 % der Gesamtmonomeren enthält, zu einer wäßrigen Phase, die höchstens 20 % der Monomeren enthält, mit einem pH-Wert über 6, vorzugsweise über 7, zugegeben und polymerisiert wird.