



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl. 3: B 01 F 3/12
C 09 D 3/48
C 09 D 5/02

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



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

637 847

(21) Gesuchsnummer: 130/78	(73) Inhaber: Rohm and Haas Company, Philadelphia/PA (US)
(22) Anmeldungsdatum: 06.01.1978	
(30) Priorität(en): 07.01.1977 US 757718	(72) Erfinder: Peter Reeves Sperry, Doylestown/PA (US) Richard Joseph Wiersema, North Wales/PA (US) Kayson Nyi, Sellersville/PA (US)
(24) Patent erteilt: 31.08.1983	
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1983	(74) Vertreter: Pierre Ardin & Cie, Genève

(54) **Verfahren zum Dispergieren eines festen Pigments in einem wässrigen Medium.**

(57) Zum Dispergieren eines festen Pigments in einem wässrigen Medium wird ein Dispergierungsmittel in einem Mengenanteil von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, aus einem wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzes eines Copolymeren, das sich von einem C₂-C₆-Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Itaconsäureverbindungen oder einem Halbester oder einem Halbamid von Itakonsäure und äthylenisch ungesättigten Comonomeren, ableitet, eingesetzt. Dieses Copolymere weist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 500 und 15000 auf.

Es wird eine Dispersion erhalten welche nicht schäumt und eine ausgezeichnete Stabilität aufweist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Dispergieren eines festen Pigments in einem wässrigen Medium unter Einsatz eines Dispergierungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierungsmittel 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, eines wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalses eines Copolymeren aus

a) 25 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf einen oder mehrere C_2-C_6 -Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure zurückgehen,

b) 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere der Verbindungen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder einen Halbesther oder ein Halbamid von Itaconsäure zurückgehen, und

c) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eines oder mehrere andere äthylenisch ungesättigte Comonomere zurückgehen, wobei das Copolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 500 und 15000 aufweist, verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Dispergiermittel ein Copolymersalz mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 10 000 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel dem wässrigen Medium in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, zugesetzt wird.

4. Wässrige Pigmentdispersion, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

5. Dispersion gemäss Anspruch 4 aus einem wässrigen Verdünnungsmittel mit bis zu 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Dispersion eines darin mit Hilfe eines Dispergiermittels verteilten Pigments, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel in einem Anteil von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments enthalten ist und aus einem wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsals eines Copolymeren aus

a) 25 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf einen oder mehrere C_2-C_6 -Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure zurückgehen,

b) 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere der Verbindungen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder einen Halbesther oder ein Halbamid von Itaconsäure zurückgehen, und

c) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere andere äthylenisch ungesättigte Comonomere zurückgehen, wobei das Copolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 500 und 15 000 aufweist, besteht.

6. Verwendung der Dispersion gemäss Anspruch 4 als Überzugsmasse, enthaltend einen wässrigen Latex eines filmbildenden Emulsionspolymeren oder -copolymeren mit einem darin mit Hilfe eines Dispergiermittels verteilten Pigments, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein wasserlösliches Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsals eines Copolymeren aus

a) 25 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf einen oder mehrere C_2-C_6 -Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure zurückgehen.

b) 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere der Ver-

bindungen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder einen Halbesther oder ein Halbamid von Itaconsäure zurückgehen, und

c) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere andere äthylenisch ungesättigte Comonomere zurückgehen ist, wobei das Copolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 500 und 15 000 aufweist, und in der Masse in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, vorliegt.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymere Dispergiermittel ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1 000 bis 10 000 aufweist.

8. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) des copolymeren Dispergiermittels aus Einheiten besteht, die auf eines oder mehrere C_2-C_3 -Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate zurückgehen.

9. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymere Dispergiermittel ein Salz eines Copolymeren ist, das aus 45 bis 90 Gew.-% der Hydroxyalkylacrylat- oder -methacrylateinheiten und 10 bis 55 Gew.-% der Säureeinheiten besteht.

10. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das Copolymere aus 60 bis 75 Gew.-% der Hydroxyalkylacrylat- oder -methacrylateinheiten und 25 bis 40 Gew.-% der Säureeinheiten besteht.

11. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das copolymere Dispergiermittel in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, vorliegt.

12. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Masse zusätzlich 45 g bis 910 g pro 3,8 l eines Alkylenglykols enthält.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Alkylenglykol in einer Menge von 230 g bis 590 g pro 3,8 Liter zugegeben ist.

40

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Dispergieren eines festen Pigments in einem wässrigen Medium, unter Einsatz eines Dispergierungsmittels wie im Patentanspruch 1 erläutert.

Emulsionsbeschichtungsmassen auf Wasserbasis, die ein filmbildendes Latexpolymeres enthalten, wobei insbesondere solche Massen in Frage kommen, die ein Alkylenglykol enthalten, mögen unter Verwendung derartiger Massen Überzüge mit einem mässigen bis starken Spiegelglanz hergestellt werden. Die Herstellung von fluiden Pigmentpasten mit hohem Feststoffgehalt und niedrigem Wassergehalt ist auch möglich. Pigmentierte Beschichtungsmassen sowie andere wässrige Massen können unter Verwendung eines neuen Dispergiermittels für das Pigment erhalten werden.

Die Verwendung von Polyelektrolyten mit niedrigem Molekulargewicht als Dispergierungsmittel für Pigmente in Beschichtungsmassen auf Wasserbasis ist bekannt. Die US-PS 2 930 775 beschreibt den Einsatz von Salzen von Copolymeren aus Olefinen und Maleinsäureanhydrid für diesen Zweck. Diese Dispergierungsmittel sind für viele Zwecke verwendbar, jedoch zeigen oft Formulierungen, welche diese Dispergiermittel enthalten, eine Neigung zum Schäumen, wobei manchmal Überzüge erhalten werden, die nicht ausreichend haften. Ferner können die Formulierungen eine schlechte Stabilität besitzen, insbesondere in Gegenwart von zweiwertigen Kationen, die auf entweder sog. reaktive Pigmente, welche Zink, Barium, Blei etc. enthalten, oder auf

Anstrichmittelformulierungsadditive zurückgehen, die derartige Kationen enthalten.

Die GB-PS 998 380 (sowie die entsprechende US-PS 3 223 751) vermittelt die Lehre, dass anionische Copolymere aus 3 Mol Acrylamid und 1 Mol Itaconsäure oder Salze davon Pigmentdispersionsmittel sind. Die US-PS 3 230 275 betrifft Zwischenpolymere aus 5 bis 45% Acrylamid, wenigstens 20% eines Acrylesters, 2 bis 25% eines Hydroxyalkylesters einer ungesättigten Säure und bis zu 15% eines Carbonsäuremonomeren, welche unter Bildung harter, flexibler und lösungsmittelbeständiger Überzüge durch Wärme ausgehärtet werden können. Die Verwendung dieser Harze in wässrigen Systemen ist jedoch nicht vorgesehen.

Die US-PS 3 840 487 beschreibt Dispergiermittel, welche Salze der Copolymeren aus 40 bis 95 Mol-% Acryl- oder Methacrylsäure und 5 bis 60 Mol-% eines nichtfunktionellen Alkylacrylatesters sind. Diese polyacrylatartigen Massen stellen zwar gute Dispergiermittel dar, es wurde jedoch gefunden, dass sie ein Schäumen von Latexanstrichmittelformulierungen bedingen und ein schlechteres Haftvermögen als die erfindungsgemässen Copolymeren sowie einen geringeren Glanz verursachen. Diese Unterschiede können auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass in dem bekannten Falle auf ein Gleichgewicht zwischen einem hydrophoben Comonomeren und (Meth)acrylsäure abgestellt wird, um eine Löslichkeit des Copolymerdispersionsmittels in Alkylenglykolen zu erzielen, während erfindungsgemäss hydrophile und wasserstoffbindefähige, dennoch nichtionische Comonomere zur Begünstigung der Löslichkeit eingesetzt werden.

Die US-PS 3 646 099 und 3 859 260 betreffen wasserlösliche Oligomere aus H-(Hydroxyäthylacrylat)₁₀-(acrylsäure)₁₀-SO₃Na und H-(Hydroxypropylacrylat)₅-(acrylsäure)₁₅-SO₃Na, die als geeignete leitfähigmachende Mittel sowie grenzflächenaktive Mittel beschrieben werden. Man findet keinen Hinweis darauf, dass derartige Sulfonatsalze (Sulfamatsalze) dieser Oligomeren als Pigmentdispersionsmittel in Anstrichmittelformulierungen eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Dispergieren eines festen Pigments ist dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierungsmittel 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigments, eines wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- oder Amin-Salzes eines Copolymeren aus

- a) 25 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf einen oder mehrere C₂-C₆-Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure zurückgehen,
- b) 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eine oder mehrere der Verbindungen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder einen Halbesther oder ein Halbamid von Itaconsäure zurückgehen, und
- c) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, an Einheiten, die auf eines oder mehrere andere äthylenisch ungesättigte Comonomere zurückgehen, wobei das Copolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 500 und 15 000 aufweist, verwendet werden.

In herkömmlicher Weise ist dann, wenn ein Monomeres erwähnt wird, darunter im allgemeinen das technisch reine Material zu verstehen. Unter «technisch rein» ist dabei ein Material zu verstehen, wie es unter der Bezeichnung des angegebenen Monomeren in den Handel gebracht wird. Beispielsweise ist Hydroxyäthylmethacrylat ein technisch reines Hydroxyäthylmethacrylat. Es setzt sich in typischer Weise aus 90% Hydroxyäthylmethacrylat, 5,5% höhersiedenden Methacrylaten, hauptsächlich Hydroxyalkoxyalkylmethacrylaten, 3% Methacrylsäure, 0,9% Äthylendimethacrylat

und 0,4% Wasser zusammen. Eine von der Firma Rohm & Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105 im August 1976 veröffentlichte Broschüre mit der Nr. CM-43 zeigt typische Analysenwerte von Hydroxyäthylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

Will man ein bestimmtes Monomeres einsetzen, so wird man im allgemeinen eine technische Qualität dieses Materials verwenden, wobei dieses Material in typischer Weise einen kleinen Prozentsatz an Verunreinigungen aufweist.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Copolymerdispersionsmittels, wie es erfindungsgemäss verwendet wird, schwankt zwischen 500 und 15 000 und vorzugsweise zwischen 1000 und 10 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

Die Copolymerdispersionsmittel werden durch Lösungspolymerisationsmethoden in wässrigen Medien hergestellt, wobei diese Medien gegebenenfalls aus Wirtschaftlichkeits- und Zweckmässigkeitsgründen das gewünschte Alkylenglykolverdünnungsmittel enthalten können. Die geeignete Monomermischung wird im allgemeinen unter sauerstofffreien Bedingungen bei Temperaturen zwischen ungefähr 30 und 150 °C in Gegenwart von freien Radikale liefernden Katalysatoren zur Umsetzung gebracht, beispielsweise in Gegenwart von tert.-Butylperoxyvalat, tert.-Butylperacetat, Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder ähnliche freie Radikale liefernden Katalysatoren, wie beispielsweise freie Radikale liefernden Redoxpolymerisationsinitiatoren. Katalysatorkonzentrationen von ungefähr 1 bis 15 Gew.-% der Monomeren sind geeignet, um die gewünschten Polymeren mit niedrigerem Molekulargewicht zu erhalten. Eine ausreichende Menge an Alkalimetallhydroxid, Ammoniumhydroxid oder wasserlöslichem Amin, vorzugsweise in leichtem Überschuss, wird während der Polymerisation oder anschliessend zur Neutralisierung der freien Säuregruppen an dem Copolymeren zugesetzt, so dass das Dispergiermittel in ein einsatzfähiges Salz umgewandelt wird. In bekannter Weise können Katalysatorfragmente, die beispielsweise auf Persulfat zurückgehen, als Teil des Polymeren auftreten.

Das erfindungsgemässe Verfahren betrifft die Dispergierung von festen Pigmenten in einem wässrigen Medium. Das Verfahren besteht darin, das Pigment mit Hilfe von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5%, bezogen auf das Gewicht des Pigmentes, und vorzugsweise 0,1 bis 2% des vorstehend beschriebenen Copolymeresalzes zu dispergieren. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Pigmentdispersion als Überzugsmasse, die zur Erzielung eines höheren Glanzes 45 bis 910 g und vorzugsweise 22 bis 590 g eines Alkylenglykols pro 3,8 l des Überzugsmittels enthalten kann. Das Alkylenglykol, beispielsweise Äthylenglykol oder Propylenglykol, das bevorzugt wird, oder Hexylenglykol, wirkt zur Herabsetzung der Trocknungsgeschwindigkeit des Anstrichmittels, zur Erhöhung der «wet-edge»-Zeit sowie zur Verbesserung des Verlaufs und ganz allgemein dazu, einen Glanz zu erzielen, der grösser ist als im Falle aller wässrigen Systeme.

Geeignete Latices für Anstrichmittel sind wässrige Additionspolymerdispersionen, die im allgemeinen am zweckmässigsten durch direkte Emulsionspolymerisation erhalten werden. Die wichtigsten dieser Dispersionen, die zur Herstellung von Anstrichmitteln auf Wasserbasis verwendet werden, sind Polymere, wie Homo- und Copolymere, aus folgenden Bestandteilen: (1) Vinylestern aliphatischer Säuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat, (2) Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat sowie Butylmethacrylat, und

(3) mono- und diäthylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Isobutylen, Styrol oder aliphatischen Dienen, wie Butadien, Isobutylen und Chloropren.

Poly(vinylacetat) sowie Copolymere aus Vinylacetat mit einem oder mehreren der Monomeren Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder einem oder zwei der vorstehend erwähnten Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern sind als filmbildende Komponenten von Anstrichmitteln auf Wasserbasis bekannt. In ähnlicher Weise werden Copolymere aus einem oder mehreren der vorstehend erwähnten Acrylsäure- oder Methacrylsäureester mit einem oder mehreren der Monomeren Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril sowie Methacrylnitril in mehr oder weniger herkömmlicher Weise in wässrigen Anstrichmitteln verwendet. Homopolymere aus Äthylen, Isobutylen und Styrol sowie Copolymere aus einem oder mehreren dieser Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Estern, Nitrilen oder Amidinen von Acrylsäure oder Methacrylsäure oder mit Vinylestern, wie Vinylacetat und Vinylchlorid, oder mit Vinylidenchlorid werden ebenfalls verwendet. Die Copolymeren werden im allgemeinen in Anstrichmitteln auf Wasserbasis in Form von Copolymeren mit einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder den vorstehend erwähnten Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt. Es ist ferner üblich, eine kleine Menge, wie 0,5 bis 2,5% oder mehr, eines sauren Monomeren der Monomermischung zuzusetzen, die zur Herstellung der Copolymeren der vorstehend erwähnten drei allgemeinen Typen durch Emulsionspolymerisation eingesetzt werden. Verwendete Säuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitinsäure, Citraconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, das Dimer von Acrylsäure etc.

Diese wässrigen Dispersionen können als Emulsionspolymere in dem Anstrichmittel unter Einsatz von einem oder mehreren Emulgiermitteln des anionischen, kationischen oder nichtionischen Typs verwendet werden. Mischungen aus zwei oder mehreren Emulgiermitteln können unabhängig von dem Typ eingesetzt werden, und zwar mit der Ausnahme, dass es im allgemeinen unzweckmässig ist, einen kationischen mit einem anionischen Typ in merklichen Mengen zu vermischen, da eine Neigung zu einer gegenseitigen Neutralisation besteht. Die Menge des Emulgiermittels kann zwischen ungefähr 0,1 und 6 Gew.-% oder manchmal darüber, bezogen auf das Gewicht der gesamten Monomermischung, schwanken. Wird ein Persulfat als Initiator verwendet, dann ist die Zugabe von Emulgiermitteln oft unnötig. Das Weglassen eines Emulgiermittels oder ein Einsatz desselben in einer nur geringen Menge, beispielsweise einer Menge von weniger als ungefähr 0,5%, kann manchmal aus Kostengründen (Emulgiermittel sind teuer) zweckmässig sein und eine geringere Empfindlichkeit des getrockneten Überzugs bedingen, so dass ein Imprägnieren gegenüber Feuchtigkeit entfällt, wodurch das beschichtete Substrat weniger gegenüber Feuchtigkeit anfällig ist. Dabei werden Überzüge erhalten, die beispielsweise gegenüber einem Anquellen und Weichwerden wenig anfällig sind, insbesondere wenn sie der Einwirkung feuchter Atmosphären ausgesetzt werden. Die durchschnittliche Teilchengrösse oder der Durchmesser dieser dispergierten Polymeren kann von ungefähr 0,03 bis 3 μ oder darüber schwanken. Unter der Teilchengrösse ist das «Gewichtsmittel des Durchmessers» («weight average diameter») zu verstehen. Diese Zahl, ausgedrückt in μ , wird unter Verwendung einer Ultrazentrifuge ermittelt. Nähere Einzelheiten über die Ermittlungsmethode findet man in «Journal of Colloid Science», 15, S. 563–572, 1960 (J. Brodnyan). Im allgemeinen sind die Molekulargewichte dieser Emul-

sionspolymeren hoch und schwanken beispielsweise von ungefähr 100 000 bis 10 000 000 (Viskositätsdurchschnitt) und liegen am häufigsten oberhalb 500 000.

Im allgemeinen setzt sich ein Volumen von 3,8 l (gallon) eines Emulsionsanstrichmittels aus ungefähr 22 g bis 1360 g (0,5 bis 3 lbs.) des filmbildenden Harzes und ungefähr 90 g bis ungefähr 2270 g (0,2 bis 5 lbs.) eines feinteiligen Pigments zusammen. Typische Pigmente sind Titandioxid sowie andere Titanpigmente, Weissblei, Zinkoxid, Zinksulfid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithopone, Kieselerde, Talk, Glimmer, Tone, Eisenoxid, Russ, Cadmiumsulfid, Toluidinrot, Chromorange, Chromgelb, Chromgrün sowie andere bekannte Pigmente. Typische Latices filmbildender Harze sind diejenigen von Alkylacrylaten und -methacrylaten, Vinylacetat, Styrol/Butadien sowie andere bekannte Latices. Kleinere Mengen an anderen Beschichtungsadditiven können den Anstrichformulierungen zugesetzt werden, beispielsweise Antischäumungsmittel, Mittel gegen Mehltau, Eindickungsmittel, Benetzungsmittel, Bakteriostatika etc.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch zur Schaffung von Pigmentdispersionen als fluide Pasten mit hohem Feststoffgehalt und einem geringen Gehalt an wässrigen Medien (wobei die wässrigen Medien aus Wasser oder Wasser und einer kleineren oder grösseren Menge eines Alkylenglykols, wie zuvor erwähnt, bestehen), die in Mischung eine relativ kleine Menge des beschriebenen wasserlöslichen Salzes des Copolymeren aus der äthylenisch ungesättigten Säure und dem Hydroxyalkylester davon als Dispergiermittel enthalten. Die Menge des Copolymerosalzes, welche die Verteilung der Feststoffe und die Fluidität der Pigmentpaste bedingt, beträgt gewöhnlich nicht mehr als ungefähr 3 Gew.-% des Pigmentes und kann auch nur ungefähr 0,05% betragen.

Zur Herstellung dieser Pigmentpasten ist es im allgemeinen am zweckmässigsten, eine wässrige Lösung des Copolymeren in Salzform herzustellen. Konzentrationen von 5 bis 40% können verwendet werden, wobei jedoch Konzentrationen von 10 bis 20% gewöhnlich bevorzugt werden. Pigmente, Wasser (einschliesslich eines Alkylenglykols) sowie Lösungen werden miteinander vermischt. Gegebenenfalls kann die Paste oder Suspension in einer Mühle, und zwar einer Kugelmühle, Walzenmühle, Kolloidmühle oder einer Hochgeschwindigkeitssteinmühle oder, in einigen Fällen, in einem Hochgeschwindigkeitsschermischer, vermahlen werden. Es wird eine solche Menge des Copolymeren verwendet, die dazu ausreicht, eine gute Dispersion und Fluidität der Paste zu gewährleisten. Die optimale Menge des Copolymeren hängt von dem spezifischen Pigment oder den spezifischen Pigmenten sowie von ihrem Unterteilungszustand ab. Im allgemeinen steigt die eingesetzte Menge an Dispergiermittel mit zunehmender Feinheit des Dispergiermittels. Konzentrierte Pasten können zur Gewinnung von verdünnten Pasten, falls diese gewünscht werden, verstreckt werden. Die Pigmentpasten sind geeignete und zweckmässige Zubereitungen für eine Zugabe zu wässrigen Harzlatices oder Dispersionen, um, wie vorstehend diskutiert, Emulsionsanstrichmittel zu bilden. Fluide Pasten von bestimmten Pigmenten können verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden, beispielsweise eignen sich Aufschlämmungen von Calciumhydroxid mit hohem Feststoffgehalt als Beschichtungen, als weisse Anstriche, Markierungen od. dgl., oder als konzentrierte alkalische Reagentien für chemische Verfahren. Erwähnt seien ferner Dispersionen von Russen in wässrigen Medien, die in der Papiertechnik, in der Zementindustrie, in Anstrichmitteln auf Wasserbasis, in Beschichtungsmassen, Druckfarben, Reyonen oder Kautschuk eingesetzt werden. Die Pigmente können in den vorstehend erwähnten Pasten in einer Menge von bis zu 85 Gew.-%, bezogen auf die Paste, vorliegen.

In den vorliegenden Beispielen werden die nachstehenden Abkürzungen verwendet:

MAA:	Methacrylsäure
AA:	Acrylsäure
HEMA:	2-Hydroxyäthylmethacrylat
HPMA:	2-Hydroxypropylmethacrylat
DHPMA:	2,3-Dihydroxypropylmethacrylat
BMA:	N-Butylmethacrylat

Nachfolgend werden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäss eingesetzten Copolymerdispersionen beschrieben.

Verfahren A

Ein 2-l-Vierhalsrundkolben, der mit einem Rührer, Rückflusskühler, Heizmantel, zwei Zugabetrichtern und einem Stickstoffeinlass versehen ist, wird mit 348 g Isopropanol gefüllt, das unter Stickstoff zum Rückfluss erhitzt wird. Eine Monomermischung aus 143 g HEMA und 94,6 g eiskaltem MAA wird gleichzeitig während einer Zeitspanne von 1 Stunde mit der Zugabe einer Lösung von 18,8 g «Lupersol 11» (57%iges tert.-Butylperoxyvalat) in 94 g Isopropanol zugesetzt, wobei der Inhalt des Reaktionsgefässes unter Rückfluss (84 °C) gehalten wird. Der Rückfluss wird während einer Zeitspanne von einer weiteren Stunde aufrechterhalten. Die erhaltene Polymerlösung (36,3% Feststoffe, Viskosität = 1825 Centipoise, Brookfield LV # 2, 12 Upm) wird allmählich zusammen mit äquivalenten Mengen einer 50%igen NaOH-Lösung (zur Aufrechterhaltung der Homogenität) zu 300 g Wasser zugesetzt, das in einem ähnlichen Reaktionsgefäss, das mit einem Destillationskolben versehen ist, zum Rückfluss erhitzt wird. Isopropanol und Wasser werden so lange abdestilliert, bis die Dampftemperatur 100 °C erreicht. Der pH-Wert des klaren farblosen Produktes wird auf 9,6 mit weiterer Natriumhydroxidlösung eingestellt, worauf die Feststoffkonzentration auf 25% (Lösungviskosität = 39,5 cps, LV # 2, 60 Upm) verdünnt wird. Das gelöste Copolymere besteht aus HEMA/MAA in einem Gewichtsverhältnis von 60/40.

Verfahren B

Ein Reaktionskolben, wie er vorstehend beschrieben worden ist, wird mit 300 g Propylenglykol gefüllt, das unter einer Stickstoffabschirmung auf 150 °C erhitzt wird. Eine Lösung von 210 g HEMA, 90 g MAA, 3 g Mercaptoäthanol und 12 g «Lupersol 70» (75%iges tert.-Butylperacetat) wird während einer Zeitspanne von 5 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur bei 150 °C gehalten wird. Eine weitere Zugabe von 1,2 g «Lupersol 70», bei der keine exotherme Reak-

tion festgestellt wird, zeigt die Beendigung der Reaktion an, das Erhitzen wird jedoch während einer Zeitspanne von 30 bis 45 Minuten fortgesetzt.

Vakuum wird angelegt, worauf ungefähr 160 g Propylenglykol bei 120 °C/30 mm Hg entfernt werden. Der Inhalt wird auf 50 °C abgekühlt. 50%iges wässriges NaOH wird allmählich zugesetzt, bis der pH der Lösung 9,2 beträgt. Die Copolymerlösung, die auf eine Feststoffkonzentration von 50% durch Zugabe von Wasser eingestellt wird, enthält 19% Propylenglykol. Sie besitzt eine Bernsteinfarbe. Viskosität = 1000 cps (LV # 2, 6 Upm); eingestellt auf 25% Feststoffe, Viskosität = 16 cps. Das gelöste Copolymere besteht aus HEMA/MAA in einem Gewichtsverhältnis von 70/30.

Verfahren C

Ein 5-l-Kolben, der wie der vorstehend beschriebene ausgerüstet ist, wird mit 1955 g Wasser und 567,3 g Propylenglykol gefüllt, worauf die Lösung auf 90 °C unter Durchspülen mit Stickstoff erhitzt wird. Es werden 45% einer Katalysatorlösung aus 62,5 g Ammoniumpersulfat in 312,5 g Wasser zugesetzt, worauf der Rest der Katalysatorlösung und 480,75 g MAA und 1121,75 g HEMA gleichzeitig während einer Zeitspanne von 1,5 Stunden zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wird bei 92 bis 95 °C während einer Zeitspanne von einer weiteren Stunde gehalten. Die Viskosität der Mischung beträgt 82,5 cps (LV # 2, 60 Upm).

Die Mischung wird abgekühlt, worauf 430 g einer 50%igen wässrigen NaOH allmählich zur Einstellung eines pH von 9,6 zugegeben werden. Der Propylenglykolgehalt der Lösung beträgt 11,2%, der gelöste Feststoffgehalt 42 %, die Viskosität 360 cps (LV # 2, 30 Upm). Bei einer Verdünnung von einem Feststoffgehalt von 25% beträgt die Viskosität 23 Centipoise. Das gelöste Copolymere besteht aus HEMA/MAA in einem Gewichtsverhältnis von 70/30.

Emulsionsbeschichtungsmassen auf Wasserbasis, die ein filmbildendes Latexpolymeres enthalten, wobei insbesondere solche Massen in Frage kommen, die ein Alkylenglykol enthalten, mögen unter Verwendung derartiger Massen Überzüge mit einem mässigen bis starken Spiegelglanz hergestellt werden. Die Herstellung von fluiden Pigmentpasten mit hohem Feststoffgehalt und niedrigem Wassergehalt ist auch möglich. Pigmentierte Beschichtungsmassen sowie andere wässrige Massen können unter Verwendung eines neuen Dispergiemittels für das Pigment erhalten werden.

Verschiedene Copolymerzubereitungen werden nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt. Nähere Einzelheiten gehen aus der folgenden Tabelle I hervor.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Monomere im Copolymeren sowie Gewichtsverhältnisse		Verfahren Polymerisation	Produktlösung (Na ⁺ -Salz)		Viskosität, cps
				pH	% Feststoffe	
1	MAA	30/70	C	9,7	25	40
2	HEMA/MA	50/50	A	9,7	25	36
3	HEMA/MA	50/50	B	9,5	25	20
4	HEMA/MA	60/40	C	9,5	25	31
5	HEMA/MA	60/40	A	9,6	25	40
6	HEMA/MA	60/40	B	9,1	25	13
7	HEMA/MA	60/40	C	9,2	25	30
8	HEMA/MA	70/30	B	9,2	25	16
9	HEMA/MA	70/30	C	9,6	25	23
10	HEMA/MA	70/30	C	9,5	25	27

(NH₄⁺-Salz von Beispiel 9)

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Monomere im Copolymeren sowie Gewichtsverhältnisse	Verfahren Polymerisation	Produktlösung (Na ⁺ -Salz) pH	% Feststoffe	Viskosität, cps
11	HEMA/MA 75/25	C	9,3	25	27
12	HEMA/MA 80/20	A	9,1	25	28
13	HPMA/MAA 70/30	B	9,2	25	12
14	HEMA/AA 60/40	A	9,7	35	28
15	HEMA/AA 80/20	A	9,5	26	25
16	*DHPMA/MAA 30/70	C	9,5	35	856
17	*DHPMA/MAA 50/50	C	9,5	35	498
18	*DHPMA/MAA 70/30	C	9,8	35	210
19	BMA/HEMA/MAA 32/29/39	A	9,1	35	125

* DHPMA wird als Isopropylidenglycerinmethacrylat eingeführt und in situ zu DHPMA hydrolysieren gelassen.

Untersuchung der Polymeren als Pigmentdispersionmittel

Die vorstehend beschriebenen Polymeren werden zusammen mit einer bekannten Vergleichsprobe (US-PS 2 930 775) als Pigmentdispersionmittel zur Herstellung von einem Halbglanz erzeugenden Latexanstrichmitteln gemäss der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formulierung untersucht. Alle Komponenten werden in gleichen Mengen mit Ausnahme des Gehaltes des Pigmentdispersionmittels eingesetzt, dessen Menge in der Tabelle II angegeben wird, und zwar als Prozentsatz, bezogen auf das Gesamtpigmentgewicht.

Die folgenden Bestandteile in Gewichtsteilen werden einem geeigneten Stahlgefäss zugeführt und in einer Cowles-Auflösungsvorrichtung (Hochgeschwindigkeitsdispersionmühle bei einer Umfangsgeschwindigkeit von ungefähr 1200 m/min während einer Zeitspanne von 20 Minuten zur Herstellung einer Pigmentpaste vermahlen.

Propylenglykol	60,0
Polymeres Dispersionmittel in Wasser	9,2
Wasser	5,1
Zinkoxid	25,0
Rutil-Titandioxid	250,0
Nopco «NXZ»-Antischäumungsmittel	
Octylphenoxypolyäthoxyäthanol	1,0
(OPE) ₉₋₁₀ (Grenzflächenaktives Mittel)	2,5
tert.-Butylaminoäthanol (Benetzungsmittel)	3,7
Die Dispersionen werden bei einer geringeren Geschwindigkeit mit folgenden Bestandteilen vermischt:	
Wasser	30,0
Propylenglykol	38,0
Eastman «Texanol»-Verlaufhilfsmittel (Pentandiolmonoisobutyrat)	25,0
Nopco «NXZ»-Antischäumungsmittel	1,0
2-N-Octyl-4-isothiazolin-3-on, 45%ig aktiver Wirkstoff (Mehltau abtötendes Mittel)	2,0

20	Herkules «Natrosol 250 MR», Hydroxy-äthylcelluloseeindickungsmittel, 3% aktiver Wirkstoff in Wasser	72,7
25	Acrylcopolymerlatex (50,7% Methylmethacrylat, 1,3% Methylacrylat, 48% Butylacrylat, 46% Feststoffe, pH 9,5)	546,7
30	Die Anstrichformulierungen werden auf ihre kritischen Eigenschaften bezüglich Spiegelglanz, Viskosität bei hoher sowie niedriger Schergeschwindigkeit und Stabilität untersucht, und zwar bei erhöhter Temperatur sowie im Rahmen eines Einfrier-Auftau-Zyklus, wobei folgende Methoden angewendet werden:	
35	Spiegelglanz: ASTM D523-67 (überarbeitet 1972)	
	Viskosität bei geringer Scherwirkung: Stormer-Viskosität (KU)	
	Viskosität bei hoher Scherwirkung: ASTM D562-55 (überarbeitet 1972)	
	Stabilitätsbedingungen: ICI Cone and Plate (Poise), Research Equipment (London), Ltd.	
40	(verschlossene Anstrichmitteldosen)	
	Ins Gleichgewicht gebracht: 240 Stunden bei Zimmertemperatur	
	Wärmegealtert: 240 Stunden bei 60 °C	
45	Einfrieren-Auftauen: 5 Zyklen, wobei 1 Zyklus während einer Zeitspanne von 16 Stunden bei -10 °C durchgeführt wird, worauf sich ein Zyklus von 8 Stunden bei Zimmertemperatur anschliesst.	

Alle Formulierungen werden vor dem Messen der Viskosität in der Weise einer Scherwirkung unterzogen, dass sie während einer Zeitspanne von 15 Minuten auf einem Red-Devil-Anstrichmittelmischer geschüttelt werden.

Die Testergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle II hervor.

Tabelle II

Formulierung Nr.	Dispersionmittel (gemäss Beispiel)	% Dispersionmittel (bezogen auf Pigment)	60°-Glanz, wärmegealterte Probe	anfällig	Stormer-Viskosität (geringe Scherwirkung, KU) ins Gleichgewicht gebracht	wärmegealtert	Einfrieren-Auftauen	Brushing-Viskosität (hohe Scherwirkung, ICI) ins Gleichgewicht gebracht	wärmegealtert	Einfrieren-Auftauen
a	1 (Vergleich)	1,0	25	71	70	67	80	1,1	1,1	1,1
b	Vergleich*	1,0	55 (zu Anfang)	75	70-Gel (versch. Ergebnisse)	Gel	Gel	2+	Gel	Gel

Tabelle II (Fortsetzung)

Formu- lierung Nr.	Dispergier- mittel (ge- mäss Bei- spiel)	% Disper- giermittel (bezogen auf Pigment)	60°-Glanz, wärmegeal- terte Probe	anfäng- lich	Stormer-Viskosität (geringe Scherwirkung, KU)			Brushing-Viskosität (hohe Scherwirkung, ICI)		
					ins Gleich- gewicht ge- bracht	wärme- gealtert	Einfrieren- Auftauen	ins Gleich- gewicht ge- bracht	wärme- gealtert	Einfrieren- Auftauen
c	2	1,0	43	72	72	69	72	1,2	1,0	1,2
		1,1	36	72	72	63	72	1,2	1,1	1,1
d	3	1,0	48	70	72	72	79	1,3	1,1	1,4
		1,8	43	70	72	72	77	1,0	1,0	1,1
e	4	1,0	54	72	67	67	67	1,0	1,0	1,1
f	5	1,0	56	72	74	67	72	1,3	1,1	1,2
		1,7	51	72	76	69	72	1,2	1,1	1,2
g	6	1,1	52	72	72	77	79	1,0	1,1	1,1
		2,2	45	72	72	72	79	1,1	1,0	1,2
h	7	1,0	69	74	67	67	72	1,1	1,1	1,1
i	8	1,0	64	70	72	77	87	1,2	1,3	1,3
j	9	1,0	67	83	82	82	77	1,2	1,2	1,3
		1,5	62	72	72	77	82	1,1	1,1	1,1
		2,0	55	72	72	67	77	1,2	1,1	1,1
		2,5	53	72	72	67	72	1,1	1,1	1,1
k	10	2,5	43	—	77	72	77	1,2	1,1	1,2
m	11	1,0	66	86	82	82	89	1,3	1,3	1,4
n	12	1,0	56	95	72	69	82	1,4	1,3	1,4
		2,5	64	89	69	67	72	1,0	1,1	1,1
o	13	2,4	70	75	82	77	82	1,2	1,3	1,3
p	14	1,0	57	72	79	67	86	1,3	2,5	1,2
		1,7	52	72	77	72	76	1,2	1,1	1,2
q	15	1,0	45	89	79	86	> 141	1,5	1,8	2,0
		3,0	59	89	82	67	88	1,3	1,3	1,6
r	16	1,0	47	74	67	67	67	1,1	1,0	1,0
s	17	1,0	57	77	67	67	72	1,1	1,0	0,9
t	18	1,0	67	86	86	82	82	1,2	1,2	1,2
u	19	1,0	58	82	82	77	84	1,3	1,2	1,3

* Bei dieser Vergleichsprobe wird das Natriumsalz von Diisobutyl-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (Molverhältnis 1:1) verwendet, das in der US-PS 2 930 775 beschrieben wird.

Alle unter Einsatz der erfindungsgemäss vorgesehenen Dispergiermittel hergestellten Anstriche zeigen eine ausgezeichnete Viskositätsstabilität. Eine stetige Verbesserung des Spiegelglanzes mit zunehmendem Gehalt an nichtionischem Comonomeren wird festgestellt, ein übermässiger Gehalt an nichtionischem Comonomeren führt jedoch zu einer schlechten Qualität, wenn diese Copolymere in ungeeigneten Mengen (Formulierung q) verwendet wird. Ein sehr schlechter Glanz wird bei Einsatz des Methacrylsäure-Vergleichsdispergiermittels (Formulierung a) festgestellt. Eine sehr schlechte Stabilität wird im Falle der anderen Vergleichsdispergiermittel (Formulierung b) ermittelt.

In allen Fällen, mit Ausnahme der Formulierung b, ist das Haftvermögen der Testanstrichmittel an einen glänzenden Alkylanstrich auf Ölbasis (du Pont Outside Trim and Shutter Gloss Enamel, Code 801C Light Green) ausgezeichnet.

Bei der Durchführung eines Tests zur Ermittlung der Schäumungsneigung werden Dispergiermittelproben auf einen Feststoffgehalt von 5 Gew.-% mit Wasser verdünnt und kräftig in Gefässen geschüttelt. Mit Ausnahme des Vergleichsdispergiermittels, das in der Formulierung b verwendet wird, zeigen alle Materialien nur eine geringe oder überhaupt keine Schäumungsneigung.