



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 8/30  
C 09 D 17/00



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

620 935

|                                     |                       |                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ②① Gesuchsnummer:                   | 13958/75              | ⑦③ Inhaber:<br>Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80<br>(DE)                                                                                                                    |
| ②② Anmeldungsdatum:                 | 28.10.1975            |                                                                                                                                                                                         |
| ③③ Priorität(en):                   | 31.10.1974 DE 2451772 | ⑦② Erfinder:<br>Dr. Helmut Braun, Hofheim/Taunus (DE)<br>Dr. Helmut Rinno, Lorschbach/Taunus (DE)<br>Wolfgang Winstel, Flörsheim a.M. (DE)<br>Dr. Werner Stelzel, Bad Soden/Taunus (DE) |
| ②④ Patent erteilt:                  | 31.12.1980            |                                                                                                                                                                                         |
| ④⑤ Patentschrift<br>veröffentlicht: | 31.12.1980            | ⑦④ Vertreter:<br>Brühwiler & Co., Zürich                                                                                                                                                |

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Kunststoffdispersionen.

⑤⑦ Die Nasshaftung von Kunststoffdispersionen und diese enthaltenden Dispersions-Farben wird stark verbessert, wenn bei der Herstellung der Dispersionen Glycidylester olefinisch ungesättigter Carbonsäuren als Comonomere eingesetzt werden und die so erhaltenen Dispersionen einer alkalischen Nachbehandlung bei Temperaturen von mehr als 50°C unterworfen werden. Dabei wird als alkalisches Mittel Ammoniak oder Urotropin verwendet.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von Kunststoffdispersionen, die damit hergestellten Dispersionsfarben hohe Nasshaftung verleihen, durch Copolymerisation in wässrigem Medium von Monomeren aus der Gruppe (a) Vinylester organischer Carbonsäuren, deren Kohlenstoffgerüst 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, (b) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, (c) aromatische oder aliphatische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Kohlenwasserstoffe, (d) Vinylhalogenide, (e) ungesättigte Nitrile, (f) Diester von Maleinsäure oder Fumarsäure oder (g)  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate mit 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, Glycidylestern olefinisch ungesättigter Carbonsäuren und anschliessende alkalische Einstellung der Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach der Polymerisation erhaltenen Kunststoffdispersionen bei Temperaturen von mehr als 50° C mit einer den vorhandenen Glycidylgruppen äquivalenten Menge Ammoniak und darüber hinaus mit soviel Ammoniak versetzt, dass die heissen Dispersionen einen pH-Wert von mehr als 8 aufweisen, oder dass man die erhaltenen Kunststoffdispersionen bei Temperaturen von mehr als 50° C mit einem Mol Urotropin pro Mol vorhandener Glycidylgruppen umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Dispersionen verwendet, die dadurch erhältlich sind, dass mit der Zugabe des Glycidylesters erst begonnen wird, wenn mindestens 40% und bis zu 80% der anderen Monomeren polymerisiert sind.

3. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Kunststoffdispersionen als Bindemittel in Dispersionsfarben mit niedriger Pigmentvolumenkonzentration und hohem Gehalt an organischen Lösungsmitteln.

Das Problem der Nasshaftung von Dispersionsfarben auf glatten, nicht saugfähigen Untergründen hat lange Zeit den Einsatz bestimmter Dispersionsfarben eingeschränkt. Niedrig pigmentierte Dispersionsfarben, und unter diesen wieder besonders solche, die zu glänzenden oder seidenmatten Filmen auf-trocknen, haften auf glatten, nicht saugfähigen Untergründen schlecht, wenn die Anstriche nach dem Trocknen wieder befeuchtet werden. Besonders schlecht ist die Nasshaftung bei frischen Anstrichen, die noch nicht gealtert sind.

Niedrig pigmentierte Dispersionsfarben wählt man dann, wenn der Anstrich abwaschbar sein soll. Durch den hohen Bindemittelgehalt dieser Farben entsteht ein geschlossener, abwaschbarer Film. Ebenso weisen glänzende oder seidenmatte Dispersionsfarben eine Pigmentvolumenkonzentration von weniger als 40% und in der Regel etwa 10–25% auf. Daneben enthalten sie zur Verbesserung von Glanz, Verlauf und offener Zeit und als Filmkonsolidierungsmittel organische Lösungsmittel in grösserer Menge, etwa zwischen 3 und 15%. Glanz, Verlauf und offene Zeit werden z.B. durch mehrwertige, mit Wasser mischbare Alkohole mit bis zu 6 C-Atomen, insbesondere Äthylen- und Propylenglykol oder deren Monomethyl- bis Monobutyläther beeinflusst. Zur Verbesserung der Filmkonsolidierung verwendet man beschränkt wasserlösliche Lösungsmittel wie die Monoglykoläther von Carbonsäuren und insbesondere Ester von Carbonsäuren mit Monoalkyläthern von Glykolen oder Oligoglykolen. Butyldiglykolacetat ist einer der verbreitetsten Vertreter dieser Gruppe. Die Kombination von niedriger Pigmentierung und höherem Lösungsmittelgehalt wirkt sich auf die Nasshaftung der Dispersionsfarbenstriche ganz besonders negativ aus.

Mangelhafte Nasshaftung führt dazu, dass die an sich als abwaschbar konzipierten Anstriche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen, wenn sie auf glatte, nicht saugfähige Unter-

gründe, z.B. auf alte Alkydharz- oder Ölfarbanstriche aufgetragen wurden. In Feuchträumen wie Küche oder Badezimmer und manchen gewerblichen Räumen, wo mit Kondenswasserbildung gerechnet werden muss, kann sich der neue Anstrich vom Untergrund ablösen, wenn nicht für ausreichende Nasshaftung gesorgt ist. Schliesslich erschwert mangelhafte Nasshaftung die Anstricharbeit. Werden beispielsweise Sockel und obere Wandhälfte oder Wand und Decke verschiedenfarbig ausgeführt, so kann es geschehen, dass der erste Anstrich durch ungenaue Pinselführung andersfarbig beschmutzt wird. Grundsätzlich kann man diese Verschmutzungen mit einem feuchten Lappen beseitigen. Bei mangelhafter Nasshaftung wird dabei jedoch leicht der erste Anstrich beschädigt oder ganz abgeschoben.

Es hat aus diesen Gründen nicht an Versuchen gefehlt, Kunststoff-Dispersionen so zu modifizieren, dass die mit ihnen hergestellten Dispersionsfarben die erwünschte Nasshaftung zeigen. Es ist insbesondere aus der Deutschen Offenlegungsschrift 1 595 501 bekannt, bei der Herstellung von Kunststoff-Dispersionen durch Polymerisation geeigneter Monomere in wässriger Emulsion als Comonomere 0,2 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren an Verbindungen mit Oxirangruppen in das Polymerisat einzubauen, und anschliessend bei Raumtemperatur Ammoniak oder Amine auf das Copolymerisat einwirken zu lassen. Geeignete Oxiranverbindungen sind vor allem Glycidylester der Acryl- oder Methacrylsäure, aber auch Allylglycidyläther oder Vinylglycidyläther.

Dispersionsfarben, die mit derartigen Kunststoff-Dispersionen hergestellt sind, haben bereits eine recht gute Nasshaftung. Für viele Zwecke der Praxis reicht die Nasshaftung dennoch bei weitem nicht aus.

Es wurde nun gefunden, dass man auf die nachfolgende Weise Kunststoffdispersionen erhält, die den damit hergestellten Dispersionsfarben eine ausserordentlich gute Nasshaftung verleihen. In wässrigem Medium werden Monomere aus der Gruppe (a) Vinylester organischer Carbonsäuren, deren Kohlenstoffgerüst 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, (b) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, (c) aromatische oder aliphatische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Kohlenwasserstoffe, (d) Vinylhalogenide, (e) ungesättigte Nitrile, (f) Diester von Maleinsäure oder Fumarsäure oder (g)  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate mit 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, Glycidylestern olefinisch ungesättigter Carbonsäuren copolymerisiert und anschliessend alkalisch eingestellt. Die nach der Polymerisation erhaltenen Kunststoffdispersionen werden bei Temperaturen von mehr als 50° C mit einer den vorhandenen Glycidylgruppen äquivalenten Menge Ammoniak und darüber hinaus mit soviel Ammoniak versetzt, dass die heissen Dispersionen einen pH-Wert von mehr als 8 aufweisen, oder die erhaltenen Kunststoffdispersionen werden bei Temperaturen von mehr als 50° C mit einem Mol Urotropin pro Mol vorhandener Glycidylgruppen umgesetzt.

Das Ammoniak kann gasförmig oder flüssig oder als Lösung zur fertigen Dispersion gegeben werden. Bevorzugt setzt man es als konzentrierte oder verdünnte wässrige Lösung zu. Man kann das Ammoniak in der Nachreaktionsperiode, also zwischen dem Ende der Polymerisation und unmittelbar vor dem Abkühlen der Dispersion geben. Es ist jedoch besonders zweckmässig, das Ammoniak als wässrige Lösung bald nach Beendigung der Polymerisation und mindestens eine halbe Stunde bis eine Stunde vor dem Abkühlen des Ansatzes zuzugeben. Falls das Copolymerisat freie Carboxylgruppen enthält, sollte die Dispersion in diesem Fall aber nicht älter sein als einen Tag. Vorzugsweise erfolgt die Ammoniakzugabe bei Temperaturen zwischen mehr als 50° und 95° C. Es ist zweckmässig die Temperatur zu wählen, bei der die Polymerisation erfolgt ist.

Fügt man das Ammoniak bei sehr hoher Temperatur zu, etwa bei über 95° C, so kann eine starke Gas- und eventuell

auch Schaumbildung eintreten. Man kann dies durch Anwendung von Überdruck und gegebenenfalls durch Zusatz von Entschäumern verhindern.

Durch die erfindungsgemässe Umsetzung der Glycidylgruppen mit Ammoniak in der Wärme erhält man vergleichbare Nasshaftung bereits mit einem geringeren Anteil an Glycidylester im Copolymerisat, als wenn man die Umsetzung bei Raumtemperatur vornimmt. Die erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen können ferner unmittelbar nach der Herstellung zu Farben mit hoher Nasshaftung verarbeitet werden, während nach der Umsetzung in der Kälte eine längere Zwischenlagerung erforderlich ist, die natürlich den Produktionsablauf behindert.

Die zuzusetzende Ammoniakmenge ist so zu bemessen, dass pro Mol Glycidylester im Copolymerisat ein Mol Ammoniak zugesetzt wird. Enthält das Copolymerisat freie Carboxylgruppen, so ist zu deren Neutralisation eine weitere entsprechende Menge Ammoniak nötig. Als Resultat der Ammoniakzugabe soll der pH-Wert gemessen mit einer Glaselektrode in der heissen Dispersion über 8 und vorzugsweise über 9 liegen.

Ausser von Ammoniak, das gasförmig oder vorzugsweise in wässriger Lösung eingesetzt werden kann, verwendet man Urotropin, das bei Temperaturen über 50° C Ammoniak abspaltet. Es ist dann notwendig, pro Mol Glycidylgruppen wenigstens ein Mol Urotropin einzusetzen. Dispersionen, die bei dem mit Urotropin erreichbaren pH-Wert von etwa 6,5 nicht stabil sind, insbesondere Reinacrylat-Dispersionen, müssen zusätzlich mit Ammoniak alkalisch gestellt werden.

Die Menge an Glycidylester beträgt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Monomeren. Mit weniger als 0,5 % fällt die Nasshaftung stark ab; ein Zusatz von mehr als 10 % ergibt keine wesentliche Verbesserung mehr. In der Regel sind 1 bis 3 Gew.-% Glycidylester ausreichend. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, bei der erfindungsgemässen Herstellung der Dispersionen den Glycidylester erst zu dem Polymerisationsansatz zu geben, wenn mindestens 40 % und bis zu 80 % der übrigen Monomeren polymerisiert sind. Man erhält dadurch Kunststoff-Dispersionen mit hoher Nasshaftung bereits mit einem geringeren Anteil an Glycidylestern, als wenn man den Glycidylester während der Polymerisation stetig mit den anderen Monomeren zugibt. Dieses Ersparnis kann bis zu 60 % betragen.

Die für die erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen verwendbaren Glycidylester sind 2,3-Epoxypropylester von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure.

Als Monomere werden verwendet: a) Vinylester organischer Carbonsäuren, deren Kohlenstoffgerüst 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Isononansäurevinylester und Vinylester von verzweigten Monocarbonsäuren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen; b) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 30 vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest wie Äthylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat; c) aromatische oder aliphatische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen, Propylen, Styrol, Vinyltoluol; d) Vinylhalogenide wie Vinylchlorid; e) ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril; f) Diester von Maleinsäure oder Fumarsäure wie Dibutylmaleinat oder Dibutylfumarat; g)  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure sowie deren Derivate wie Acrylamid oder Methacrylamid.

Bei der Auswahl der geeigneten Monomeren oder Monomerkombinationen werden zweckmässig die allgemein anerkannten Gesichtspunkte zur Herstellung von Anstrichdispersionen berücksichtigt. So ist insbesondere darauf zu achten, dass Polymere entstehen, die unter den vorgesehenen Trocknungs-

bedingungen der Farbe einen Film bilden, und die Auswahl der Monomeren zur Herstellung von Copolymerisaten ist so zu treffen, dass nach der Lage der Polymerisationsparameter die Bildung von Copolymeren mit den Glycidylestern zu erwarten ist. Im folgenden sind einige geeignete Monomerkombinationen aufgeführt:

- Äthylacrylat/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth)acrylat
- Isopropylacrylat/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth-)acrylat
- Butylacrylat/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth-)acrylat
- Isobutylacrylat/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(meth-)acrylat
- 2-Äthylhexylacrylat/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(meth-)acrylat
- Äthylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth-)acrylat
- Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth-)acrylat
- 2-Äthylhexylacrylat/Styrol/(Meth-)Acrylsäure/Glycidyl(-meth-)acrylat
- Vinylacetat/Butylacrylat/Glycidyl(meth)acrylat
- Vinylacetat/Butylacrylat/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Dibutylmaleinat/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Dibutylmaleinat/Glycidyl(meth)acrylat
- Vinylacetat/Dibutylfumarat/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Isononansäurevinylester/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Isononansäurevinylester/Glycidyl(meth)acrylat
- Vinylacetat/2-Äthylhexansäurevinylester/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/2-Äthylhexansäurevinylester/Glycidyl(-meth-)acrylat
- Vinylacetat/Versatic-10-säurevinylester/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Versatic-10-säurevinylester/Glycidyl(meth)acrylat
- Vinylacetat/Äthylen/Glycidylcrotonat
- Vinylacetat/Äthylen/Glycidylacrylat
- Vinylacetat/Äthylen/Vinylchlorid/Glycidylacrylat
- Vinylacetat/Äthylen/Vinylchlorid/Glycidylcrotonat

Für den Einsatz in Farben mit hoher Nasshaftung ist es vorteilhaft, wenn die Dispersionen möglichst wenig Emulgatoren enthalten. Allerdings ist eine gewisse Menge an Emulgatoren vielfach für die Herstellung ausreichend stabiler Dispersionen erforderlich, besonders dann, wenn eine geringe Teilchengrösse angestrebt wird, oder wenn in Abwesenheit von Schutzkolloiden polymerisiert wird. Ferner sind Emulgatoren vielfach wichtig um bei der Herstellung der Farben eine gute Pigmentbenetzung und Dispergierung zu erreichen. Andererseits kann ein übermässiger Emulgatorgehalt wichtige Eigenschaften, z.B. die Wasserbeständigkeit, beeinträchtigen. Die Dispersionen sollten bezogen auf den Gehalt an Polymerisat deshalb höchstens 2 % an ionischen Emulgatoren und höchstens 4 % an nichtionischen Emulgatoren enthalten.

Als nichtionische Emulgatoren verwendet man beispielsweise Alkylpolyglykoläther wie die Äthoxylierungsprodukte von Lauryl-, Oleyl- oder Stearylalkohol oder von Gemischen wie Kokosfettalkohol; Alkylphenolpolyglykoläther wie die Äthoxylierungsprodukte von Octyl- oder Nonyl-phenol, Diisopropyl-phenol, Triisopropylphenol oder von Di- oder Tri-tert.-butyl-phenol; oder Äthoxylierungsprodukte von Polypropylenoxid.

Als ionogene Emulgatoren kommen in erster Linie anionische Emulgatoren in Frage. Es kann sich dabei um die Alkali- oder Ammonium-Salze von Alkyl-, Aryl- oder Alkyl-aryl-sulfonaten, -Sulfaten, -Phosphaten, -Phosphonaten oder Verbindungen mit anderen anionischen Endgruppen handeln, wobei sich auch Oligo- oder Polyäthylenoxyd-Einheiten zwischen den Kohlenwasserstoffrest und der anionischen Gruppe befinden

können. Typische Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Natrium-octylphenolglykoläthersulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlauryl-diglykolsulfat, Ammonium-tri-tert.-butylphenolpenta- oder oktaglykolsulfat.

Als Schutzkolloide verwendet man beispielsweise Naturstoffe wie Gummiarabicum, Stärke, Alginate oder modifizierte Naturstoffe wie Methyl-, Äthyl-, Hydroxyalkyl- oder Carboxymethylcellulose oder synthetische Substanzen wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Gemische aus derartigen Stoffen. Bevorzugt können modifizierte Cellulose-Derivate und synthetische Schutzkolloide verwendet werden.

Zum Starten und Weiterführen der Polymerisation kann man sich öl- und/oder vorzugsweise wasserlöslicher Radikalbildner oder Redoxsysteme bedienen. Es eignen sich beispielsweise Wasserstoffperoxyd, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat, Dibenzoylperoxyd, Laurylperoxyd, Tri-tert.-butylperoxyd, Bis-azodiisobutyronitril allein oder zusammen mit reduzierenden Komponenten, beispielsweise Natriumbisulfid, Rongalit, Glucose, Ascorbinsäure und anderen reduzierend wirkenden Verbindungen.

#### Beispiel 1

In einem 2 Liter-Dreihalskolben, der sich in einem Heizbad befindet und der mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer ausgestattet ist, wird eine Dispersionsflotte, bestehend aus

- 603 GT Wasser
- 18 GT Polyvinylalkohol mit dem Hydrolysegrad 88 Molprozent und einer Viskosität der 4-proz. wässrigen Lösung bei 20° C von 18 cP
- 0,9 GT Natrium-vinylsulfonat
- 6 GT Natriumdodecylbenzolsulfonat
- 0,72 GT  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 1,67 GT  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 1,5 GT Ammoniumperoxydisulfat und
- 60 GT Vinylacetat

unter Rühren erhitzt, wobei die Polymerisation in Gang kommt. Wenn die Temperatur auf 70° C gestiegen ist, wird mit der Zudosierung von 540 GT Vinylacetat begonnen. Nachdem etwa 300 GT des Vinylacetats polymerisiert sind, wird das restliche Vinylacetat (300 GT), das sich noch im Tropftrichter befindet, mit 18 GT Glycidylmethacrylat versetzt, durch Rühren vermischt und die Monomerdosierung mit dem Monomeremisch fortgesetzt. Die Gesamtzudosierung beträgt etwa 3 Stunden.

Unmittelbar nach dem Ende der Monomerzugabe wird eine Lösung von 0,3 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser zugefügt. Man heizt bei der Polymerisationstemperatur (70° C) unter fortgesetztem Rühren eine Stunde nach, gibt 40 GT 20-proz. Ammoniak langsam hinzu und kühlt, nachdem eine weitere Stunde bei 70° C gerührt worden ist, den Ansatz ab.

Der pH-Wert liegt bei 9,4, der Feststoffgehalt beträgt ca. 50%.

#### Beispiele 2 bis 5

In genau der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird verfahren, wobei jedoch

- (Beispiel 2) der Ammoniak zu der auf Raumtemperatur (ca. 25° C) abgekühlten Dispersion gefügt wird,
- (Beispiel 3) kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird,
- (Beispiel 4) kein Glycidylmethacrylat copolymerisiert, jedoch Ammoniak bei 70° C eine Stunde vor dem Abkühlen zur Dispersion gefügt wird und
- (Beispiel 5) kein Glycidylmethacrylat copolymerisiert wird und kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird.

#### Beispiel 6

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine Dispersionsflotte, bestehend aus

- 625 GT Wasser
- 18 GT Oleylpolyglykoläther mit ca. 25 Äthylenoxydeinheiten
- 0,2 GT Natrium-dodecylbenzolsulfonat
- 12 GT Hydroxyäthylcellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ca. 400 (Molgew. etwa 100 000)
- 1,5 GT Natriumacetat
- 2,5 GT Ammoniumperoxydisulfat und
- 63 GT eines Monomerengemisches, das einer Mischung aus
- 450 GT Vinylacetat
- 150 GT Isononansäurevinylester und
- 30 GT Glycidylcrotonat entnommen wurde,
- auf 70° C erhitzt und bei dieser Temperatur das restliche Monomerengemisch (567 GT) im Verlaufe von 3 Stunden zudosiert. Nach Zudosierende wird mit 0,5 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser versetzt und 2 Stunden nachgeheizt, wobei 1 Stunde vor dem Abkühlen der pH-Wert mit 40 GT 25-proz. Ammoniak auf 8,2 eingestellt wird. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 50%.

#### Beispiele 7 bis 10

In genau der gleichen Weise, wie in Beispiel 6 beschrieben, wird verfahren, wobei jedoch

- (Beispiel 7) der Ammoniak zu der auf Raumtemperatur (ca. 25° C) abgekühlten Dispersion gefügt wird,
- (Beispiel 8) kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird,
- (Beispiel 9) kein Glycidylcrotonat copolymerisiert, jedoch Ammoniak bei 70° C eine Stunde vor dem Abkühlen zur Dispersion gefügt wird und
- (Beispiel 10) kein Glycidylcrotonat copolymerisiert wird und kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird.

#### Beispiel 11

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine Dispersionsflotte, bestehend aus

- 618 GT Wasser
- 18 GT Nonylphenolpolyglykoläther mit ca. 30 Äthylenoxydeinheiten
- 1,5 GT Natriumacetat
- 12 GT Hydroxyäthylcellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ca. 400 (Molgew. etwa 100 000).
- 2,5 GT Ammoniumperoxydisulfat
- 48 GT Vinylacetat und
- 12 GT Dibutylmaleinat auf 70° C erhitzt und
- bei dieser Temperatur im Verlauf von 90 Minuten ein Gemisch aus 216 GT Vinylacetat und 54 GT Dibutylmaleinat und im unmittelbaren Anschluss daran im Verlauf von 90 Minuten ein Gemisch aus 216 GT Vinylacetat, 54 GT Dibutylmaleinat und 18 GT Glycidylacrylat dosiert. Nach Zudosierende wird mit 0,5 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser versetzt und 2 Stunden nachgeheizt, wobei 1 Stunde vor dem Abkühlen der pH-Wert mit 40 GT 25-proz. Ammoniak auf 8,8 eingestellt wird. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 50%.

#### Beispiele 12 bis 15

In genau der gleichen Weise, wie in Beispiel 11 beschrieben, wird verfahren, wobei jedoch

- (Beispiel 12) der Ammoniak zu der auf Raumtemperatur (ca. 25° C) abgekühlten Dispersion gefügt wird,
- (Beispiel 13) kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird,

(Beispiel 14) kein Glycidylacrylat copolymerisiert, jedoch Ammoniak bei 70° C eine Stunde vor dem Abkühlen zur Dispersion gefügt wird und

(Beispiel 15) kein Glycidylacrylat copolymerisiert wird und kein Ammoniak zur Dispersion gefügt wird.

#### Beispiel 16

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine Dispersionsflotte, bestehend aus

653 GT Wasser

12 GT Nonylphenolpolyglykoläther mit ca. 30 Äthylennocyeinheiten

18 GT Polyvinylalkohol mit dem Hydrolysegrad 88 Molprozent und einer Viskosität der 4-proz. wässrigen Lösung bei 20° C von 18 cP.

0,9 GT Natrium-Vinylsulfonat

1,5 GT Natrium-Acetat

2,5 GT Ammoniumperoxydisulfat

48 GT Vinylacetat und

12 GT Versatic-10-säure-vinylester

auf 70° C erhitzt und bei dieser Temperatur im Verlauf von 90 Minuten ein Gemisch aus 216 GT Vinylacetat und 54 GT Versatic-10-säurevinylester und im unmittelbaren Anschluss daran im Verlauf von 90 Minuten ein Gemisch aus 216 GT Vinylacetat, 54 GT Versatic-10-säurevinylester und 6 GT Glycidylcrotonat dosiert. Nach Zudosierende wird mit 0,5 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser versetzt und 2 Stunden nachgeheizt, wobei 30 Minuten vor dem Abkühlen der pH-Wert mit 40 GT 25-proz. Ammoniak auf 9,5 eingestellt wird. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 50%.

#### Beispiel 17

Man stellt zunächst eine Monomeremulsion folgender Zusammensetzung her:

336 GT Wasser

6 GT Ammonium-tri-tert.-butylphenol-polyglykoläthersulfat mit ca. 8 Äthylendioxyeinheiten

12 GT Methacrylsäure

6 GT Acrylsäure

300 GT 2-Äthylhexylacrylat und

300 GT Methylmethacrylat werden mit einem Schnellrührer gerührt, bis eine stabile Emulsion resultiert.

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine Mischung aus

330 GT Wasser

3 GT Ammonium-tri-tert.-butylphenol-polyglykoläthersulfat mit ca. 8 Äthylendioxyeinheiten und

60 GT der Monomeremulsion auf 81° C

geheizt und mit einer Lösung aus 0,45 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser versetzt. Anschliessend beginnt man mit der Zudosierung der restlichen Monomeremulsion. Wenn die Hälfte der Monomeremulsion zudosiert ist, versetzt man den restlichen Anteil mit 18 GT Glycidylmethacrylat, sorgt durch kurzes Rühren für eine gleichmässige Verteilung in der Monomeremulsion und führt die Polymerisation zu Ende. Die Gesamtzudosierzeit beträgt 2 Stunden, die Polymerisationstemperatur und die Temperatur während der Nachheizzeit liegt zwischen 81 und 83° C. Nach dem Ende der Monomerendosierung versetzt man mit 0,15 GT Ammoniumperoxydisulfat in 5 GT Wasser, heizt 90 Minuten weiter, fügt dann 23 GT Urotropin, gelöst in 40 GT Wasser, zu, heizt eine weitere halbe Stunde und kühlt dann ab. Der pH-Wert liegt bei 6,3, der Feststoffgehalt beträgt ca. 50%.

#### Beispiel 18

Man stellt zunächst eine Monomeremulsion folgender Zusammensetzung her:

5 336 GT Wasser

6 GT Natriumsalz von Laurylalkoholdiglykoläthersulfat

12 GT Methacrylsäure

6 GT Acrylsäure

300 GT Butylacrylat und

10 300 GT Styrol

werden mit einem Schnellrührer gerührt, bis eine stabile Emulsion resultiert.

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine Mischung aus

15 330 GT Wasser

3 GT Natriumsalz von Laurylalkoholdiglykoläthersulfat und

60 GT der Monomeremulsion auf 81° C

20 geheizt und mit einer Lösung aus 0,45 GT Ammoniumperoxydisulfat in 15 GT Wasser versetzt. Anschliessend beginnt man mit der Zudosierung der restlichen Monomeremulsion. Wenn die Hälfte der Monomeremulsion zudosiert ist, versetzt man den restlichen Anteil der Monomeremulsion mit 18 GT Glycidylmethacrylat, sorgt durch kurzes Rühren für eine gleichmässige Verteilung in der Monomeremulsion und führt die Polymerisation zu Ende. Die Gesamtzudosierzeit beträgt 2 Stunden, die Polymerisationstemperatur und die Temperatur während der Nachheizzeit liegt zwischen 81 und 83° C. Nach dem Ende der Monomerendosierung versetzt man mit 0,15 GT Ammoniumperoxydisulfat in 5 GT Wasser, heizt 60 Minuten weiter, fügt dann 40 GT 25-proz. wässrige Ammoniaklösung langsam hinzu, heizt eine weitere Stunde nach und kühlt dann ab. Der pH-Wert liegt bei 10,1, der Feststoffgehalt beträgt ca. 50%.

35 Zum Herstellen der erfindungsgemässen Dispersionsfarben mit hoher Nasshaftung mischt man die Dispersionen zweckmässig mit einer Pigmentaufschlämmung ab. Solche Pigmentaufschlämmungen, auch als Pigmentanteigungen oder Pigmentpasten bezeichnet, die sich zum Einsatz in niedrig pigmentierten Dispersionsfarben und insbesondere von Glanzfarben eignen, bestehen zum Beispiel aus Titandioxid, welches in Wasser gleichmässig dispergiert ist. Sie enthalten in der Regel Schutzkolloide wie Cellulosederivate, beispielsweise Hydroxyäthylcellulose, und Dispergiermittel, beispielsweise Salze der Poly(meth)acrylsäure oder Natriumpolyphosphat. Übliche Bestandteile der Pigmentaufschlämmung sind ferner antimikrobielle Konservierungsmittel, Entschäumer, pH-Stabilisatoren und Füllstoffe. Besonders geeignete Titandioxidpigmente sind Rutil und Anatas. Für Glanzfarben ist es wichtig, dass der mittlere Teilchendurchmesser des Pigments in der Nähe der unteren Grenze der Licht-Wellenlänge liegt, also bei etwa 0,4 bis 0,2 µ. Für die Herstellung niedrig pigmentierter matter Farben kann man beispielsweise spezielle oberflächenreiche Silikatpigmente mit verwenden. Bindemittelreiche matte Farben ergeben gut zu reinigende Anstriche. Die Pigmentpaste kann natürlich auch Buntpigmente enthalten, aber der gewünschte Farbton kann ebenso durch Abtönen der mit Weisspigment konfektionierten Dispersionsfarbe eingestellt werden.

60 Die Pigmentaufschlämmung kann nach den bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Dispergieren des Pigments im Dissolver, oder auf Kugel- oder Sandmühlen. Zur Verwendung in Glanzfarben darf die Pigmentaufschlämmung keine wesentlichen Mengen an Pigmentaggragaten enthalten, weil diese den Glanz beeinträchtigen.

65 Man kann entweder der Dispersion oder auch der fertigen Dispersionsfarbe Hilfsstoffe zusetzen, z.B. Weichmacher, Vernetzer, Puffersubstanzen, Verdicker, Thixotropierungsmittel,

Rostschutzmittel, Alkydharze oder trocknende Öle. Weichmacher sind hierbei nicht die eingangs als Filmkonsolidierungsmittel genannten Lösungsmittel mit nur temporärer Wirkung sondern Verbindungen wie Dibutylphthalat, die die Filmbildungstemperatur erniedrigen und längere Zeit im Polymerisat verbleiben.

Zur Prüfung der Nasshaftung wurden Glanzfarben nach der folgenden Rezeptur hergestellt.

|                                                    |                    |
|----------------------------------------------------|--------------------|
| 1. Wasser                                          | 41,0 GT            |
| 3%ige wässrige Lösung von <sup>R</sup> Tylose H 20 | 15,6 GT            |
| <sup>R</sup> Calgon N (fest)                       | 0,4 GT             |
| Dispergiermittel PA 30                             | 3,0 GT             |
| Ammoniak 25%ig                                     | 1,0 GT             |
| Konservierungsmittel                               | 2,0 GT             |
| Entschäumer                                        | 3,0 GT             |
| Titandioxid                                        | 175,0 GT           |
|                                                    | Korngrösse 0.2–04µ |
| 1,2-Propylenglykol                                 | 10,0 GT            |
| werden dispergiert und dann die                    |                    |

2. Dispersion 710,0 GT  
(bei 50% Feststoffgehalt)  
eingesetzt, die, wenn der pH-Wert nicht über ca. 7 liegt, mit 2,0 GT Ammoniak 25%ig versetzt wird.

Anschliessend wird unter Rühren langsam eine Mischung aus

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| 3. Butyldiglykolacetat und | 10,0 GT |
| 1,2-Propylenglykol         | 27,0 GT |

zugegeben.

Die unter 1. angegebenen flüssigen bzw. löslichen Bestandteile mit Ausnahme des 1,2-Propylenglykols werden in einem Rührgefäss in der genannten Reihenfolge vorgelegt und darin das Pigment mit einem Dissolver dispergiert. Anschliessend wird 1,2-Propylenglykol zugegeben. Von dieser Pigmentpaste wurde eine grössere Menge hergestellt, um für die Abmischung mit den verschiedenen zu prüfenden Dispersionen gleiche Bedingungen z.B. hinsichtlich der Pigmentdispersion zu gewährleisten.

Für die Herstellung der einzelnen Farben wurde aus der Pigmentpaste ein entsprechender Anteil entnommen und in dem in dem obigen Rezept genannten Verfahren mit den etwa 1 Tag alten Dispersionen unter einem langsam laufenden Rührer gemischt. Darauf wurden die unter 3. genannten Lösemittel zugegeben. Nach der vollständigen Konfektionierung wurden die Farben gesiebt.

Diese Glanzfarben werden nach 1 Tag Standzeit auf Glasplatten und auf Stahlbleche, auf die vorher ein lufttrocknender pigmentierter glänzender Alkydharzlack gesprüht und nach Trocknung 24 Stunden bei 100° C gealtert wurde, aufgezogen. Verwendet wurde ein Filmzieher mit einer Spalthöhe von 200 µm. Nach 24 Stunden Trockenzeit der Glanzfarben wurden diese nach den beiden nachfolgend beschriebenen Methoden auf Nasshaftung geprüft.

#### 1) Abriebtest

Auf einer mechanischen Abriebmaschine, wie sie z.B. in der Deutschen Offenlegungsschrift 2 262 956 beschrieben ist, ähnlich der Gardner-Washability und Abrasion Machine, jedoch mit einer etwa 1,20 m langen Laufstrecke werden die

vorbereiteten Glasplatten so eingelegt, dass die aufgezogenen Dispersionsfarbenfilme senkrecht zur Laufrichtung der Bürste liegen. Wegen der Länge der Laufstrecke können in einem Prüfgang etwa 15 Farben gleichzeitig untersucht werden. Verwendet wird eine Schweinsborstenbürste, die zu Beginn der Prüfung mit destilliertem Wasser befeuchtet wird. Die Laufstrecke der Bürste wird während der Prüfung ebenfalls mit destilliertem Wasser betropft, so dass die Bürstenspur ständig mit einem Wasserfilm bedeckt ist. Bei ungenügender Nasshaftung wird nach wenigen Bürstengängen die Dispersionsfarbe durch die Bürste vom Untergrund abgeschoben und reisst an der Grenze zwischen befeuchtetem und trockenem Film ab. Die Nasshaftung ist umso besser, je länger die Bürste bis zum Abschieben des Filmes läuft. Optimale Nasshaftung liegt vor, wenn nach 3000 Bürstengängen (1 Bürstengang ist ein Hin- und Herlauf) der Film in der befeuchteten Bürstenspur noch nicht abgeschoben ist.

#### 2) Kondensationstest

Hierbei wurde ein rechteckiger Thermostat verwendet, der zur Hälfte mit Wasser von 50° C gefüllt ist und in dessen Gasraum über der Wasseroberfläche ein Ventilator montiert ist. Die obere Öffnung wird mit den vorbereiteten Stahlblechen – mit der Prüffläche nach unten – belegt und dadurch geschlossen. Der Thermostat steht in einem auf 23° C gehaltenen Raum. Durch die Temperaturdifferenz kondensiert sich Wasserdampf an der Unterseite der Bleche und wirkt auf die Glanzfarbenfilme ein. Nach jeweils 15 Minuten Einwirkungszeit werden die Platten abgenommen und beurteilt.

Ungenügende Nasshaftung zeigt sich in der Bildung von Blasen zwischen der Dispersionsfarbe und dem Alkydharzlack sowie in der leichten Abschiebbarkeit des Films, z.B. mit der Fingerkuppe. Bei guter Nasshaftung ist der Film auch nach 4 Stunden noch blasenfrei und nicht abschiebbar.

Die Prüfergebnisse zeigt Tabelle 1.

#### Zusammenstellung der Prüfergebnisse

| Beispiel Nr. | Abriebtest<br>Zahl der Doppel-<br>bürstenanstriche | Beständigkeit im<br>Kondensationstest |
|--------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1            | >3000                                              |                                       |
| 2            | 1900                                               |                                       |
| 3            | 1000                                               |                                       |
| 4            | 25                                                 |                                       |
| 5            | 30                                                 |                                       |
| 6            | >3000                                              | > 4 Std.                              |
| 7            | 300                                                | 1 Std.                                |
| 8            | 200                                                | 5 Minuten                             |
| 9            | 250                                                | 5 Minuten                             |
| 10           | 250                                                | 10 Minuten                            |
| 11           | >3000                                              | > 4 Std.                              |
| 12           | 300                                                | 10 Minuten                            |
| 13           | 110                                                | <15 Minuten                           |
| 14           | 160                                                | <15 Minuten                           |
| 15           | 120                                                | <15 Minuten                           |
| 16           | >3000                                              | > 4 Std.                              |
| 17           | >3000                                              | > 4 Std.                              |
| 18           | >3000                                              | > 4 Std.                              |