(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Oktober 2006 (26.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/111290 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 143/04 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 131/04 (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C08F 2/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/003254

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2006 (10.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 018 129.5 20. April 2005 (20.04.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CELANESE EMULSIONS GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Str. 111, 61476 Kronberg/Ts. (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PETRI, Harald** [DE/DE]; Heidestr. 42, 65326 Aarbergen (DE). **CABRERA, Ivan** [DE/DE]; Mühlweg 16, 63303 Dreieich (DE).

(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 33 26, 60048 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING AGENT WITH HIGH ABRASION RESISTANCE METHOD FOR PRODUCTION AND APPLICATION THEREOF

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL MIT HOHER SCHEUERBESTÄNDIGKEIT, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to coating agents comprising at least one pigment and/or filler and at least one aqueous dispersion of a selected vinyl ester copolymer stabilised with emulsifiers, containing a mixture of at least one non-ionic emulsifier and at least one salt of a bis-ester of a sulphonated dicarboxylic acid with 4 to 8 carbon atoms as emulsifier. The coating agents formulated with said binders are characterised by a high abrasion resistance.

(57) Zusammenfassung: Beschichtungsmittel mit hoher Scheuerbeständigkeit, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung Beschrieben werden Beschichtungsmittel enthaltend mindestens ein Pigment und/oder Füllstoff, und mindestens eine wässrige Dispersion eines ausgewählten emulgator-stabilisierten Vinylestercopolymeren, das als Stabilisator eine Mischung aus wenigstens einem nichtionischem Emulgator und wenigstens einem Salz eines Bis-Esters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen enthält. Die mit diesen Bindemitteln formulierten Beschichtungsmittel zeichnen sich durch eine hohe Scheuerbeständigkeit aus.

WO 2006/111290 A1

Celanese Emulsions GmbH

Anwaltsakte = 205em01.wo

Beschreibung

Beschichtungsmittel mit hoher Scheuerbeständigkeit, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Beschichtungsmittel, die verbesserte Polyvinylesterdispersionen als Bindemittel enthalten. Mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersionen können Beschichtungsmittel formuliert werden, die sich durch eine hohe Scheuerbeständigkeit auszeichnen.

Zur Herstellung von Polymerdispersionen wurden im Stand der Technik bereits die unterschiedlichsten Emulgatoren vorgeschlagen. So beschreibt CH-A-436,721 ein Verfahren zur Herstellung von Latices durch Emulsionspolymerisation von Vinylestern in Gegenwart einer alpha-beta-ungesättigten Monocarbonsäure. Als geeignete anionische Emulgatoren werden unter anderen Salze von Sulfobernsteinsäureestern genannt. In der DE-A-198 01 442 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität von wässrigen Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Einwirkungen offenbart, das die Zugabe wenigstens eines Salzes eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4-8 C-Atomen zu der wässrigen Polymerisatdispersion umfasst.

Beschichtungsmittel, wie Dispersionsfarben, werden beim Bautenschutz im Innen- und Außenbereich eingesetzt. Anstriche müssen scheuerbeständig sein, um eine lange Lebensdauer zu gewährleisten.

Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Ansätze bekannt, die Scheuerbeständigkeit von Anstrichen zu verbessern.

So beschreibt WO-A-98/33,831 eine durch zweistufige Polymerisation hergestellte Dispersion, die als Bindemittel für die Formulierung von Beschichtungsmitteln

BESTÄTIGUNGSKOPIE

eingesetzt werden. Die Zweistufen-Polymerisate bestehen aus einer Weichphase und aus einer Hartphase sowie einem geringen Anteil an einpolymerisierten carboxylgruppenhaltigen Monomereinheiten. In den Beispielen werden Styrol-Acrylate beschrieben. Der Einsatz dieser Bindemittel führt zu einer verbesserten Blockfestigkeit sowie Scheuerbeständigkeit der Beschichtungen.

Aus der US-A-5,527,853 ist ein lagerstabiles und rasch härtendes wässriges Beschichtungsmittel bekannt. Dieses umfaßt ein anionisch stabilisiertes Emulsionspolymer, ein ausgewähltes wasserlösliches polyfunktionelles Aminpolymer sowie eine flüchtige Base.

Die US-B-6,242,531 beschreibt eine wässrige Miniemulsion auf Acrylharzbasis, die als Verdicker in Dispersionfarben eingesetzt werden kann.

In der US-B-6,646,058 wird eine wässrige Farbe beschrieben, die eine verbesserte Deckkraft und Scheuerbeständigkeit aufweist. Die Farbe enthält ein saures Kern-Hülle-Polymer sowie ein ausgewähltes Copolymer und Pigment.

Aus der WO-A-99/36,444 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität von wässrigen Polymerisatdispersionen gegenüber thermischen und/oder mechanischen Einwirkungen bekannt. Das Verfahren umfaßt die Zugabe ausgewählten sulfonierten Dicarbonsäureestern, beispielsweise von Sulfobernsteinsäureestern, zu der Polymerisatdispersion. Hauptsächlich wird die Stabilisierung von Polyacrylat-Dispersionen beschrieben. Obgleich ausgewählte Vinylester als mögliche modifizierende Comonomere beschrieben sind, umfaßt die Offenbarung keine Polyvinylester.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung einer wässrigen Dispersionsfarbe enthaltend ein Bindemittel auf der Basis von Vinylesterpolymeren, die sich zu Anstrichen mit sehr guter Scheuerbeständigkeit verarbeiten läßt.

Es wurde nun in überraschender Weise gefunden, daß durch den Einsatz ausgewählter Bindemittel die vorgenannte Aufgabe gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsmittel enthaltend

a) mindestens ein Pigment und/oder einen Füllstoff und,
b) mindestens eine wässrige Dispersion eines emulgatorstabilisierten Vinylesterpolymeren, das mit ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen copolymerisiert ist und/oder das mit Aminosilanen oder Epoxysilanen modifiziert ist, das als Stabilisator eine Mischung aus wenigstens einem nichtionischem Emulgator und wenigstens einem Salz eines Bis-esters, vorzugsweise eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters, einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen enthält.

Als Komponente a) enthält das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel Pigmente und/oder Füllstoffe. Dabei handelt es sich um feinteilige Feststoffe anorganischer oder organischer Natur, die gefärbt oder ungefärbt sind.

Beispiele für Pigmente sind anorganische Pigmente, wie anorganische Oxide oder anorganische Sulfide, oder Ruß oder organische Pigmente. Bevorzugte Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Eisenoxide und/oder Ruß oder organische Pigmente. Besonders bevorzugt wird Titandioxid.

Beispiele für Füllstoffe sind Carbonate, wie Dolomit, Calcit und Kreide. Weitere Beispiele sind Silikate, wie Talkum, Kaolin, China Clay und Glimmer. Bevorzugt werden Calciumcarbonat und Glimmer.

Besonders bevorzugte Komponenten a) sind Titandioxid und/oder Calciumcarbonat.

Der Anteil der Komponente a) im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel beträgt typischerweise 22 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 60 Gew. %, insbesondere 45 bis 60 Gew. %, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.

Bei dem Vinylesterpolymer der Komponente b) handelt es sich um ein durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestelltes Polymer, das wenigstens 40

Mol. %, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, an Vinylestermonomer oder Gemisch von Vinylestermonomeren aufweist, wobei das Vinylesterpolymer mit ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen copolymerisiert ist und/oder wobei das Vinylesterpolymer mit Aminosilanen oder Epoxysilanen modifiziert ist.

Typischerweise handelt es sich dabei um Vinylester von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_1-C_4,

Bevorzugt eingesetzte Vinylesterpolymere leiten sich ab von

A1) Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_1-C_4,

A2) alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, und/oder

A3) Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_5-C_{18}, insbesondere Vinylestern von α-verzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest (®Versaticsäuren), und

A4) ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen, sowie

A5) gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

wobei die Summe der Monomeren der Typen A1, A4, A2 und/oder A3 und gegebenenfalls A5 100 Gew.-% ergeben.

Die bevorzugten Vinylester-Copolymeren leiten sich vorzugsweise ab von Monomeren der Typen A1, A2, A4 und gegebenenfalls A5) oder A1, A3, A4 und gegebenenfalls A5) oder bevorzugt von Monomeren der Typen A1, A2, A3, A4 und gegebenenfalls A5).

Bei den Vinylestern A1 von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C_1-C_4 handelt es sich um Vinylester von geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Carbonsäuren, beispielsweise um Vinylformiat, Vinylacetat,

Vinylpropionat, Vinylbutyrat oder Vinylisobutyrat. Vinylacetat ist bevorzugt. Die Vinylester A1 können im Polyvinylester auch in Kombination von zwei oder mehreren davon nebeneinander vorliegen.

Der Anteil der Monomeren A1, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren aus dieser Gruppe, beträgt 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 76 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bei den alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen A2 handelt es sich um verzweigte oder um geradkettige alpha-Olefine, beispielsweise um Prop-1-en, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en und insbesondere um Ethylen,

Der Anteil der Monomeren A2, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren aus dieser Gruppe, beträgt 0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew. %, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bei den Vinylestern A3 von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C_5-C_{18} handelt es um Vinylester von geradkettigen oder vorzugsweise von verzweigten aliphatischen Carbonsäuren, beispielsweise um Vinylester von α-verzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest (®Versaticsäuren), die Vinylester der Pivalin-, 2-Ethylhexan-, Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure. Vinylester von Versaticsäuren, insbesondere VeoVa® 9, VeoVa® 10 und VeoVa® 11, sind bevorzugt. Die Vinylester A3 können im Polyvinylester auch in Kombination von zwei oder mehreren davon nebeneinander vorliegen.

Der Anteil der Monomeren A3, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren aus dieser Gruppe, beträgt 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 30 Gew. %, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bei den ethylenisch ungesättigten Silangruppen enthaltenden Monomeren A4

handelt es sich typischerweise um Monomere der allgemeinen Formel $RSi(CH_3)_{0-2}(OR^1)_{3-1}$, wobei R die Bedeutung $CH_2=CR^2-(CH_2)_{0-1}$ oder $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_{1-3}$ hat, R^1 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist, der gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^2 für H oder CH_3 steht.

Bevorzugt sind Silane der Formeln $CH_2=CR^2-(CH_2)_{0-1}Si(CH_3)_{0-1}(OR^1)_{3-2}$ und $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_3Si(CH_3)_{0-1}(OR^1)_{3-2}$, wobei R^1 ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist und R^2 für H oder CH_3 steht.

Besonders bevorzugte Silane sind Vinylmethyl-dimethoxy-silan, Vinylmethyl-diethoxy-silan, Vinylmethyl-di-n-propoxy-silan, Vinylmethyl-di-iso-propoxy-silan, Vinylmethyl-di-n-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-sec.-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-tert.-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-(2-methoxyisopropyloxy)-silan und Vinylmethyl-dioctyloxy-silan.

Insbesondere bevorzugt sind Silane der Formel $CH_2=CR^2-(CH_2)_{0-1}Si(OR^1)_3$ und $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_3Si(OR^1)_3$, wobei R^1 für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und R^2 für H oder CH_3 steht.

Beispiele hierfür sind γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan, γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-methoxy-silan, γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-ethoxy-silan, γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-n-propoxy-silan, γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-iso-propoxy-silan, γ-(Meth)acryloxypropyl-tris-butoxy-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-methoxy-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-ethoxy-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-n-propoxy-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-iso-propoxy-silan, γ-Acryloxypropyl-tris-butoxy-silan, sowie Vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan, Vinyl-tris-methoxy-silan, Vinyl-tris-ethoxy-silan, Vinyl-tris-n-propoxy-silan, Vinyl-tris-iso-propoxy-silan und Vinyl-tris-butoxy-silan. Die genannten Silanverbindungen können gegebenenfalls auch in Form ihrer (Teil)hydrolysate eingesetzt werden.

Anstelle von oder zusätzlich zu den ethylenisch ungesättigten Silanen können als

Monomere A4 ethylenisch ungesättigte Epoxidverbindungen, wie Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat, eingesetzt werden.

Der Anteil der Monomeren A4, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren aus dieser Gruppe, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Anstelle von oder zusätzlich zu den Monomeren A4 können dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weitere Silane, wie Aminosilane oder Epoxysilane, zugegeben werden. Dieses kann während oder insbesondere nach der Herstellung des Copolymeren erfolgen.

Geeignete Comonomere der Gruppe A5 besitzen vorzugsweise mindestens eine stabilisierende nichtionische oder ionische Gruppe, vorzugsweise eine Säuregruppe im Molekül, die das Emulsionspolymer zusätzlich über polymergebundene funktionelle Gruppen und/oder Ladungen stabilisieren.

Als Comonomere A5 mit stabilisierenden nichtionischen Gruppen eignen sich insbesondere Ester von ethylenisch ungesättigten aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Polyalkylenglykolen, vorzugsweise mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen, oder Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie (Meth)acrylsäureester von Aminoalkoholen, beispielsweise von Diethylaminoethanol, und/oder (Meth)acryl-säureester mit Dimethylaminoethanol, sowie (Meth)acrylsäureester mit zweiwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_2-C_{18}, bei denen nur eine Alkoholgruppe verestert ist. Ferner eignen sich Amide von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Methylolamide der Acryl- und Methacrylsäure sowie deren Ether. Eine weitere Gruppe dieser Monomeren sind N-Vinylamide einschließlich der N-Vinyllactame, beispielsweise Vinylpyrrolidon oder N-Vinyl-N-methylacetamid.

Als Comonomere A5 mit stabilisierenden ionischen Gruppen eignen sich ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die ein- oder zwei Carboxylgruppen

oder eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Anstelle der freien Säuren können auch deren Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden.

Beispiele dafür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Halbester der Malein- bzw. Fumarsäure und der Itaconsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1-C_{18} sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze oder (Meth)acrylsäureester von Sulfoalkanolen, beispielsweise Natrium-2-sulfoethylmethacrylat.

Zu weiteren Comonomeren A5, die im Copolymerisat Verwendung finden können, sind beliebige Comonomere einsetzbar, die nicht den Gruppen A1, A2, A3 oder A4 angehören. Beispiele dafür sind Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C_3-C_{12} mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_3-C_{18}, die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Butadien, Isopren, C_9-C_{16} alpha-Olefine, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien, Tetrafluorethylen, Styrol, Vinylether von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C_1-C_{18}, Divinyl- und Diallylester von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren der Kettenlänge C_3-C_{18}, Vinyl- und Allylester der Acrylsäure und Crotonsäure und Triallylcyanurat. Bevorzugt sind als weitere Comonomere A5 Acrylsäureester einwertiger aliphatischer gesättigter Alkohole der Kettenlänge C_4-C_8- oder C_{14}-C_{16} alpha-Olefine oder Butadien.

Die Menge der gegebenenfalls vorhandenen weiteren Comonomeren A5, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren aus dieser Monomergruppe, beträgt typischerweise bis zu 10 Gew.-% , vorzugsweise bis zu 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Copolymerzusammensetzung A).

Die Comonomeren A5 können im Polyvinylester auch in Kombination von zwei oder mehreren davon nebeneinander vorliegen.

Vorzugsweise wird zusätzlich zu den obengenannten Monomer-Gruppen A1, A2, A3 und A4 oder A1, A2 und A4 oder A1, A3 und A4 mindestens ein weiteres Comonomer der Gruppe A5, insbesondere Vinylsulfonsäure oder deren Alkalisalze, verwendet.

Komponente b) ist weiterhin durch die Anwesenheit einer ausgewählten Kombination von Emulgatoren gekennzeichnet. Dabei handelt es sich um nichtionische Emulgatoren E1 und ausgewählte anionische Emulgatoren E2. Diese werden bereits vor oder während der Emulsionspolymerisation zugegeben; Teile davon können jedoch auch nachträglich noch zugegeben werden. Die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente b) weist kein Schutzkolloid auf. Die Emulsion stabilisierende Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Celluloseether, sind während der Emulsionspolymerisation also nicht zugegen. Es ist aber möglich, daß derartige Komponenten nachträglich zugegeben werden.

Bevorzugt enthält Komponente b) keine die Emulsion stabilisierenden Polymeren.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren E1 sind Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate. Diese Produkte sind beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung Genapol® oder Lutensol® erhältlich. Hierunter fallen beispielsweise ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyl-substituentenrest: C_4 bis C_{12}) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C_8 bis C_{36}), speziell C_{12}-C_{14}-Fettalkohol(3-8)ethoxilate, $C_{13}C_{15}$-Oxoalkohol(3-30)ethoxilate, $C_{16}C_{18}$-Fettalkohol(11-80)ethoxilate, C_{10}-Oxoalkohol(3-11)ethoxilate, C_{13}-Oxoalkohol(3-20)ethoxilate, Polyoxyethylensorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Copolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid, die Polyethylenoxid(4-20)-Ether von Oleylalkohol sowie die Polyethenoxid(4-20)-Ether von Nonylphenol. Besonders geeignet sind die Polyethylenoxid(4-20)-Ether von Fettalkoholen, insbesondere von Oleylalkohol.

An nichtionischen Emulgatoren E1 werden typischerweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gewichtsteile, bezogen auf das Vinylesterpolymere,

verwendet. Es lassen sich auch Gemische von nichtionischen Emulgatoren E1 einsetzen.

Als weiteren Komponente E2 der Emulgatormischung wird ein Salz eines Bis-esters, vorzugsweise eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters, einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch dieser Salze eingesetzt.

Dabei handelt es sich vorzugsweise um sulfonierte Salze von Estern der Bernsteinsäure, besonders bevorzugt um Salze, wie Alkalimetallsalze, von Bis-C_4-C_{18}-Alkylestern sulfonierter Bernsteinsäure.

Beispiele für besonders bevorzugte Emulgatoren des Typs E2 sind Alkalisalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C_4-C_{16}, Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylen-glykolethern von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_{10}-C_{12} (Di-Natriumsalz), Sulfobernstein-säure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonyl-phenylether (Di-Natriumsalz) oder Sulfobernsteinsäure-bis-cyclohexylester (Natriumsalz).

An anionischen Emulgatoren E2 werden typischerweise 0,1 bis 5,0 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gewichtsteile, bezogen auf das Vinylesterpolymere, verwendet. Es lassen sich auch Gemische von anionischen Emulgatoren E2 einsetzen.

Zur weiteren Verbesserung der Stabilität ist es auch möglich, noch weitere anionische Stabilisatoren E3 als Co-Emulgator mitzuverwenden. Beispielhaft genannt seien Natrium-, Kalium- und Ammonium-salze von geradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C_{12}-C_{20}, Natriumhydroxy-octadecansulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge C_{12}-C_{20} und deren Sulfierungs- und/oder Acetylierungsprodukte, Alkylsulfate, auch als Triethanolaminsalze, Alkyl-(C_{10}-C_{20})-sulfonate, Alkyl(C_{10}-C_{20})-arylsulfonate Dimethyldialkyl(C_8-C_{18})-ammoniumchlorid, und ihre Sulfierungsprodukte, Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Harzsäuren, hydrierte und dehydrierte Harzsäuren sowie deren

Alkalisalze, dodecyliertes Diphenyletherdisulfonsaures Natrium sowie Natriumlaurylsulfat, oder ethoxyliertes Natriumlaurylethersulfat (EO-Grad 3)

An zusätzlichen anionischen Emulgatoren E3 werden typischerweise 0 bis 5,0 Gewichtsteile, vorzugsweise 0 bis 3,0 Gewichtsteile %, bezogen auf das Vinylesterpolymere, verwendet. Es lassen sich auch Gemische dieser zusätzlichen anionischen Emulgatoren E3 einsetzen.

Typischerweise beträgt der Anteil an Emulgatoren, bezogen auf das Vinylesterpolymere, 0,2 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew. %, bezogen auf das Vinylesterpolymere.

Der Gewichtsanteil von Emulgatoren E1 zu E2 kann in weiten Bereichen schwanken, beispielsweise zwischen 1:10 und 10:1.

Der Anteil der Komponente b) im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel beträgt typischerweise 6 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew. %, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wässrigen Polyvinylester-Dispersionen besitzen typischerweise Feststoffgehalte von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-%, und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%.

Bevorzugt werden Beschichtungsmittel, bei denen das Vinylesterpolymere sich ableitet von Monomeren der oben definierten Typen A1, A2, A4 und gegebenenfalls A5 und bei denen das Monomer des Typs A2 Ethylen ist. Ein besonders bevorzugtes Copolymer aus dieser Gruppe ist ein Vinylacetat-Ethylen-Copolymer, das mit Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren modifiziert worden ist.

Weiter bevorzugt werden Beschichtungsmittel, bei denen das Vinylesterpolymere sich ableitet von Monomeren des oben definierten Typs A1, A3, A4 und gegebenenfalls A5 und bei denen das Monomere des Typs A3 ein Vinylester von α-

verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest (®Versaticsäure) ist und das mit Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren modifiziert worden ist.

Besonders bevorzugte Beschichtungsmittel enthalten Polymerdispersionen, bei denen die Stabilisatormischung 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, ausmacht und bei denen das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Emulgator zu ionischem Emulgator 1:10 bis 10 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel noch weitere an sich übliche Zusätze c).

Als Additive und weitere Bestandteile können Filmbildehilfsmittel, wie Testbenzin, Texanol®, TxiB®, Butylglykol, Butyldiglykol, Butyldipropylenglykol und Butyltripropylenglykol; Weichmacher, wie Dimethylphthalat, Disobutylphthalat, Adipinsäurediisobutylester, Coasol B® und Plastilit 3060®; Netzmittel, wie AMP 90®, TegoWet.280®, Fluowet PE®; Verdicker, wie Polyacrylate oder Polyurethane, wie Borchigel L75® und Tafigel PUR 60®; Entschäumer, z.B. Mineralöl- oder Silikonentschäumer; UV-Schutzmittel, wie Tinuvin 1130®, nachträglich zugesetzte stabilisierenden Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Celluloseether, und andere Additive und Hilfsmittel, wie sie zur Formulierung von Beschichtungsmassen üblich sind verwendet werden.

Der Anteil der Komponente c) im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew. %, und insbesondere 5 bis 10 Gew. %, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, betragen.

Die minimale Filmbildetemperatur der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt typischerweise unter 25 °C, vorzugsweise unter 15 °C. Die Filmbildetemperatur kann durch Zusatz an sich bekannter Koaleszenzmittel modifziert und gezielt eingestellt werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen wässrigen Beschichtungsmittel. Dieses umfaßt das Herstellen einer Polyvinylester-Dispersion, die mit ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen copolymerisiert ist und/oder die mit Aminosilanen oder Epoxysilanen modifiziert ist, durch radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer Emulgatormischung umfassend mindestens einen nichtionischen Emulgator und mindestens ein Salz eines Bisesters, vorzugsweise eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters, einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie das Vermischen der oben definierten Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Verrühren der beschriebenen Kunstoffcopolymerdispersion zusammen mit einer Pigment/Füllstoffpaste bei 1500 U /Min mittels eines Lenardrührers.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Herstellung von Komponente b) durch radikalische Emulsionspolymerisation zu einem Vinylacetat-Ethylen-Copolymer, das mit Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren modifiziert worden ist, in Gegenwart einer Stabilisatormischung aus wenigstens einem nichtionischem Emulgator und wenigstens einem Salz eines Bis-Esters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Komponente b) wird typischerweise durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt. Dieses kann im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, im kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren oder im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird jedoch im kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren oder besonders bevorzugt, im Zulaufverfahren gearbeitet, wobei üblicherweise ein Teil der Monomeren (1 bis 15 Gew. %) zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden. Die Dosierung der Monomere kann entweder zusammen oder in getrennten Zuläufen erfolgen. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, in bestimmten Ausführungsformen zur Einstellung spezifischer Partikelgrößen- und -verteilungen eine Saatpolymerisation durchzuführen.

Als radikalische Initiatoren werden beispielsweise verwendet: Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Isopropylcumylhydroperoxid, Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, Peroxide von geradzahligen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C_8-C_{12}, Tertiärbutylhydroperoxid, Ditertiärbutylperoxid, Diisopropylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Tertiärbutylperbenzoat, Tertiärbutylperoctoat, Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid, Tertiärbutylperpivalat, Hydroperoxypinan, p-Methanhydroperoxid. Die vorgenannten Verbindungen können auch innerhalb eines Redoxsysteme verwendet werden, wobei Übergangsmetallsalze wie Eisen-II-salze oder andere Reduktionsmittel mitverwendet werden. Als Reduktionsmittel bzw. Regler können Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, Mercaptane der Kettenlänge C_{10}-C_{14}, Buten-(l)-ol-(3), Hydroxylaminsalze, Natriumdialkyldithiocarbamat, Natriumbisulfit, Ammoniumbisulfit, Natriumdithionit, Diisopropylxanthogendisulfid, Ascorbinsäure, Weinsäure, Isoascorbinsäure, Borsäure, Harnstoff und Ameisensäure mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden jedoch wasserlösliche Persulfate, insbesondere Ammoniumpersulfat oder Natriumpersulfat zum Starten der Polymerisation verwendet.

Das zur Stabilisierung verwendete Emulgatorengemisch kann ebenfalls entweder zu Beginn der Polymerisation komplett vorgelegt oder partiell vorgelegt und partiell dosiert oder komplett während der Polymerisation zudosiert werden.

Der pH-Wert der Dispersion liegt typischerweise zwischen 2 und 7, vorzugsweise zwischen 2,5 und 6.

Die Polymerisationstemperatur bewegt sich typischerweise im Bereich von 20 bis 120°C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 110°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 95°C.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Entmonomerisierung eine weitere, vorzugsweise chemische Nachbehandlung, insbesondere mit Redoxkatalysatoren, wie zum Beispiel Kombinationen aus den obengenannten Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln angeschlossen werden. Weiterhin kann in bekannter Weise beispielsweise durch physikalische Entmonomerisierung, d. h. destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Strippen mit einem Inertgas, vorhandenes Restmonomer entfernt werden. Besonders effizient ist eine Kombination aus physikalischen und chemischen Methoden, die eine Absenkung der Restmonomere auf sehr niedrige Gehalte (< 1000 ppm, vorzugsweise < 100 ppm gestattet.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmittel eignen sich zum Beschichten von Substraten aller Art, beispielsweise als Anstrichfarben, vorzugsweise im Baubereich.

Diese Verwendungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben definierten wässrigen Vinylester-Dispersionen als Bindemittel für wässrige Beschichtungsmittel, insbesondere für wässrige Dispersionsfarben.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung einer nicht erfindungsgemäß verwendbaren Vinylacetat / Ethylen-Copolymerisatdispersion mit nachfolgender Restmonomereneliminierung

In eine Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:

22000 g Wasser, 86 g Natriumacetat, 1440 g einer 70 Gew. %-igen wässrigen Lösung eines Oxoalkylethoxylats mit 28 Mol Ethylenoxid, 2160 g einer 10 Gew. %-igen wässrigen Polyvinylalkohollösung (Viskosität der 4 Gew. %-igen wässrigen Lösung 18 mPa*s) , 1127 g einer 15 Gew. %-igen Natriumlaurylsulfatlösung, 577 g einer 30 Gew. %-igen wässrigen Natriumvinylsulfonatlösung und 8 g einer 1 Gew. %-igen wässrigen Lösung von Fe-II(SO_4) x 7 H2O. Der pH-Wert der Lösung betrug 7,2. Die Apparatur wurde von Luftsauerstoff befreit und es wurde Ethylen in die Apparatur gedrückt. Bei 20 bar Ethylendruck wurden 1500 g Vinylacetat eindosiert. Es wurde auf 60° C Innentemperatur erhitzt und dabei der Ethylendruck auf 40 bar gesteigert. Nun wurden 10% einer Lösung aus 27,1 g Brüggolit C in 2000 g Wasser eindosiert. Anschließend wurden 10% einer Lösung aus 27,1 g t-Butylhydroperoxid in 2000 g Wasser zudosiert bei einer Innentemperatur von 60° C und es wurde zur Abführung der Reaktionswärme gekühlt. Eine Mischung aus 28800 g Vinylacetat und 70 g Vinyltrimethoxysilan (VTM) und die restlichen 90 % der Reduktions- und Initiatorlösung wurden anschließend, wobei der Ethylendruck auf 40 bar gehalten wurde, bis 4135 g Ethylen im Reaktor waren, zudosiert. Danach wurde eine Lösung aus 36 g Natriumpersulfat in 600 g Wasser zudosiert und die Innentemperatur auf 80° C erhöht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Unter Rühren wurde anschließend der Großteil des nicht umgesetzten Ethylens ausgegast und es wurden 2 l Wasser zugegeben. Dann wurden unter Anlegen von Vakuum innerhalb von 2 Stunden 2 l Wasser abdestilliert, wodurch der Restvinylacetatgehalt der Dispersion auf 0,05 Gew. %, bezogen auf die Dispersion, reduziert wurde. Durch Wiederholung des Trennverfahrens wurde ein Restvinylacetatgehalt von 0,012 Gew. % erreicht. Einige Eigenschaften der erhaltenen Dispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 2-10

Herstellung einer erfindungsgemäß verwendbaren Vinylacetat Ethylen bzw. Vinylacetat VeoVa10-Copolymerisatdispersion mit nachfolgender Eliminierung von Restmonomeren und sonstigen leichtflüchtigen Bestandteilen.

Es wurde in der Apparatur und nach der Methode des Vergleichsbeispiels 1 polymerisiert mit anderer Zusammensetzung, die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt ist, wobei 1127 g einer 15 Gew. %-igen Natriumlaurylsulfatlösung durch ein Na-Salz eines Sulfobernsteinsäureesters ersetzt wurde (alle Zahlenwerte bedeuten Gew. % Feststoff, bezogen auf Vinylacetat/VeoVa10 oder auf Vinylacetat/Ethylen)

Tabelle 1: Zusammensetzung der hergestellten Polymerdispersionen

	Vinyl-acetat	VeoVa 10	Ethylen	Na-Vinyl-sulfonat	VTM	Polyvinyl-alkohol	Oxoalkyl-ethoxilat-28EO	Na-Sulfo-succinat
V1	88	0	12	0,5	0,2	0,6	3	0
2	88	0	12	0,5	0,2	0	3	1
3	88	0	12	0,5	0,2	0	2	1
4	88	0	12	0,5	0,2	0	3	1,75
5 [1)]	88	0	12	0,5	0,2	0	3	1
6	75	25	0	0,5	0,2	0	0,5	3
7	75	25	0	0,5	0,2	0	2	1
8	75	25	0	0,75	0,2	0	3	3
9	75	25	0	0,75	0,2	0	0,5	0,5
10	75	25	0	0,5	0,2	0	3	0,5

[1)] wurde bei 50°C polymerisiert

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften der hergestellten Polymerdispersionen

	Feststoff %	Teilchengröße [nm]
V1	54	200
2	54,1	163
3	54,2	159
4	54	147
5	53,6	144
6	53,8	189
7	53,7	187
8	53,5	146
9	52,3	233

10	53,4	185

Die erfindungsgemäß eingesetzte Polyvinylesterdispersion zeichnet sich gegenüber einer Schutzkolloid-stabilisierten Dispersion durch eine geringere mittlere Teilchengröße und durch eine engere Teilchengrößenverteilung aus.
Mit den weichen Dispersionen V1 sowie 2-5 wurden Farben in einer lösungsmittelfreien Rezeptur (Tabelle 3) hergestellt und mit den harten Dispersionen in einer lösungsmittelhaltigen Rezeptur (Tabelle 5)

Anwendungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend durch Formulierung von Dispersionsfarben mit untenstehender Zusammensetzung näher beschrieben:

Tabelle 3

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	301,5
Dispergiermittel (Natriumpolyphosphat, 10 %-ige Lösung)	5,0
Celluloseether (Typ MH, hochviskos)	4,0
Dispergiermittel Na-Salz einer Polyacrylsäure	3,5
Entschäumer auf Mineralölbasis	2,0
10%ige Natronlauge	2,0
Pigment Titandioxid	80,0
Füllstoff, Calciumcarbonat, Teilchengröße 2 µm	235,0
Füllstoff, Calciumcarbonat Teilchengröße 5 µm	205,0

Füllstoff Aluminiumsilikat	35,0
Copolymerisatdispersion[1)]	125,0
Konservierungsmittel	2,0

[1)] Es wurden die Copolymere der Beispiele V1 und 2 bis 5 verwendet (vergl. Tabelle 1)

Die pulverförmige Methylhydroxyethylcellulose wurde in das Wasser eingestreut und unter Rühren gelöst, dann wurden die Lösungen der NA-Salze von Polyacrylsäure und Polyphosphorsäure und die 10 Gew. %-ige Natronlauge unter Rühren zugegeben. Der erhaltenen viskosen Lösung wurde das Konservierungsmittel und der Entschäumer zugesetzt. Unter Rühren mittels eines Dissolvers wurden zunächst bei einer Rührgeschwindigkeit von 2000 U/min Aluminiumsilikat eindispergiert und dann unter Steigerung der Rührgeschwindigkeit auf 5000 U/min Titandioxid und die Calciumcarbonattypen zugegeben. Es wurde weiter 20 Minuten bei 5000 U /Min dispergiert, wobei die Temperatur der Pigment/Füllstoffpaste auf 60° C anstieg. Man ließ sie auf 30° C abkühlen. Der pH-Wert betrugt 9,3.

Um die Parameter der beschriebenen Copolymerdispersionen zu untersuchen, wurden jeweils 875 g der Pigment/Füllstoffpaste mit 125 g der jeweils zu prüfenden Copolymerdispersion verührt (3 Minuten Lenardrührer bei 1500 U/Min.). Es wurden Dispersionsfarben mit einem Festkörpergehalt von etwa 63 Gew. % und mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVK) von etwa 77 % erhalten.

Die Scheuerbeständigkeit dieser Farben wurde mittels der Vliesmethode (ISO 11998) getestet. Dazu wurde die Abtragung der Beschichtung nach 28 Tagen Lagerung (28 d) über den Massenverlust des Farbfilms bestimmt. Aus der Farbdichte, der gescheuerten Flächen und dem Massenverlust der Farbfilms wurde dann der Farbabtrag in µm errechnet.

Die wesentlichen Charakteristika der unterschiedlichen Dispersionsfarben sind Scheuerbeständigkeit (WSR) und Deckkraft. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Copolymer nach Beispiel	WSR [µm]	Deckkraft
V1	30	98,3
2	23	98,3
3	25	98,8
4	22	98,2
5	20	98,3

Wie oben erwähnt wurden mit den Copolymeren der Beispiele 6 bis 10 Dispersionsfarben mit untenstehender Zusammensetzung hergestellt:

Tabelle 5

Wasser	285,5
Dispergiermittel (Na-Salz einer Polyacrylsäure)	3,0
Celluloseether MH 10000 YP 2	4,5
Dispergiermittel (Na-Polyphospat)10 %ig	15,0
Entschäumer	0,5
Füllstoff Microtalkum	40,0
Füllstoff Aluminiumsilicat	40,0
Titandioxid Kronos 2065	70,0
Füllstoff Calciumcarbonat, Teilchengröße 5 µm	440,0
Konservierungsmittel	1,5
Ammoniak konz. (25 %ig)	0,5
Copolymerisatdispersion	80,0
Texanol (Lösungsmittel)	20,0
	1000,0

Die Herstellung der Dispersionsfarben erfolgte wie in der Rezeptur der Tabelle 3 beschrieben.

Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Copolymer nach Beispiel	WSR [1] [µm]	Deckkraft[2]
V1	35	98,3
6	26	98,5
7	23	98,3
8	25	98,8
9	28	98,2
10	29	98,3

[1] WSR = Scheuerbeständigkeit; Angaben in µm

[2] Deckkraft ermittelt nach DIN ISO 6504-3

Patentansprüche: 205em01.wo

1. Beschichtungsmittel enthaltend
   a) mindestens ein Pigment und/oder Füllstoff, und
   b) mindestens eine wässrige Dispersion eines emulgator-stabilisierten Vinylesterpolymeren, das mit ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen copolymerisiert ist und/oder das mit Aminosilanen oder Epoxysilanen modifiziert ist, und das als Stabilisator eine Mischung aus wenigstens einem nichtionischem Emulgator und wenigstens einem Salz eines Bis-Esters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen enthält.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymere sich ableitet von
   A1) Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_1-C_4,
   A2) alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, und/oder
   A3) Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_5-C_{18}, und
   A4) ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen, sowie
   A5) gegebenenfalls weiteren Comonomeren,
   wobei die Summe der Monomeren der Typen A1, A4, A2 und/oder A3 und gegebenenfalls A5 100 Gew.-% ergeben.

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs A1 Vinylacetat ist.

4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymere sich ableitet von Monomeren des Typs A1, A2 und A4 und gegebenenfalls A5 und daß das Monomer des Typs A2 Ethylen ist, vorzugsweise ein mit Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit

Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren A4 modifiziertes Vinylacetat-Ethylen-Copolymeres.

5. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymere sich ableitet von Monomeren des Typs A1, A3 und A4 und gegebenenfalls A5 und daß das Monomere des Typs A3 ein Vinylester von α-verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest (®Versaticsäure) ist.

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymere von ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren des Typs A4 abgeleitete Monomereinheiten enthält, worin Monomer A4 ein Silan der Formeln $CH_2=CR^2-(CH_2)_{0-1}Si(CH_3)_{0-1}(OR^1)_{3-2}$ und/oder $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_3Si(CH_3)_{0-1}(OR^1)_{3-2}$ ist, wobei R^1 ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist und R^2 für H oder CH_3 steht.

7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymere von Monomeren mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen des Typs A4 abgeleitete Monomereinheiten enthält, worin Monomer A4 ein Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat ist.

8. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Emulgator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylaten, insbesondere aus ethoxilierten Mono-, Di- und Tri-Alkylphenolen, ethoxilierten Fettalkoholen und Copolymeren aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz eines Bis-Esters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ein Salz, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz, von Bis-C_4-C_{18}-Alkylestern sulfonierter Bernsteinsäure ist.

10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatormischung 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, ausmacht und das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Emulgator zu ionischem Emulgator 1:10 bis 10 : 1 beträgt.

11. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Oxiden, anorganischen Sulfiden, Ruß, anorganischen Carbonaten und organischen Pigmenten, insbesondere aus Titandioxid und/oder aus Calciumcarbonat.

12. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionsfarben nach Anspruch 1 umfassend die Herstellung einer Polyvinylester-Dispersion, die mit ethylenisch ungesättigten und Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit ethylenisch ungesättigten Epoxidverbindungen copolymerisiert ist und/oder die mit Aminosilanen oder Epoxysilanen modifiziert ist, durch radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer Emulgatormischung umfassend mindestens einen nichtionischen Emulgator und mindestens ein Salz eines Bisesters, vorzugsweise eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters, einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie das Vermischen der erhaltenen Polyvinylester-Dispersion mit mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff und gegebenenfalls mit weiteren an sich üblichen Zusatzstoffen in an sich bekannter Weise.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) ein durch radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer Stabilisatormischung aus wenigstens einem nichtionischem Emulgator und wenigstens einem Salz eines Bis-C_4-C_{18}-Alkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen hergestelltes mit Silangruppen enthaltenden Monomeren und/oder mit Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren A4 modifiziertes Vinylacetat-Ethylen-Copolymeres, eingesetzt wird.

14. Verwendung von wässrigen Beschichtungsmitteln nach Anspruch 1 zum Beschichten von Substraten aller Art.

15. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Beschichtungsmittel eine Anstrichfarbe ist, die im Baubereich verwendet wird.

16. Verwendung einer wässrigen Vinylester-Dispersion nach Anspruch 1 als Bindemittel für wässrige Beschichtungsmittel, insbesondere für wässrige Dispersionsfarben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D143/04 C09D131/04 C09D5/02 C09D7/12 C08F230/08
C08F2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 407 827 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 24 September 1975 (1975-09-24) page 2, right-hand column, lines 118-125; examples 6,10 page 3, right-hand column, line 118 - page 4, left-hand column, line 3 page 2, left-hand column, lines 37-60	1-16
A	EP 1 153 979 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 14 November 2001 (2001-11-14) paragraphs [0006] - [0018], [0029] - [0034]; claims 7-11; examples 21,25,26	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 June 2006	04/07/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Jansen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003254

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 01 442 A1 (BASF AG, 67063 . LUDWIGSHAFEN, DE) 22 July 1999 (1999-07-22) page 4, lines 27,37-45; examples V20,V21,D2,D3,II,III; compounds E3,E7 page 3, lines 32,33,44,45,55,57	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/003254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1407827 A	24-09-1975	BE 789223 A1	26-03-1973
		CH 582203 A5	30-11-1976
		DD 101169 A5	20-10-1973
		DD 102399 A5	12-12-1973
		DD 102722 A5	20-12-1973
		ES 406122 A1	01-03-1976
		FR 2154638 A1	11-05-1973
		IT 972354 B	20-05-1974
EP 1153979 A	14-11-2001	AT 243726 T	15-07-2003
		DE 10022992 A1	06-12-2001
		US 2002007009 A1	17-01-2002
DE 19801442 A1	22-07-1999	WO 9936444 A1	22-07-1999
		EP 1047715 A1	02-11-2000
		ES 2229677 T3	16-04-2005
		JP 3589981 B2	17-11-2004
		JP 2002509165 T	26-03-2002
		US 6426377 B1	30-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/003254

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D143/04 C09D131/04 C09D5/02 C09D7/12 C08F230/08
C08F2/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 407 827 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 24. September 1975 (1975-09-24) Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 118-125; Beispiele 6,10 Seite 3, rechte Spalte, Zeile 118 - Seite 4, linke Spalte, Zeile 3 Seite 2, linke Spalte, Zeilen 37-60	1-16
A	EP 1 153 979 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 14. November 2001 (2001-11-14) Absätze [0006] - [0018], [0029] - [0034]; Ansprüche 7-11; Beispiele 21,25,26	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2006	04/07/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Jansen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/003254

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 01 442 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Seite 4, Zeilen 27,37-45; Beispiele V20,V21,D2,D3,II,III; Verbindungen E3,E7 Seite 3, Zeilen 32,33,44,45,55,57	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/003254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1407827 A	24-09-1975	BE 789223 A1	26-03-1973
		CH 582203 A5	30-11-1976
		DD 101169 A5	20-10-1973
		DD 102399 A5	12-12-1973
		DD 102722 A5	20-12-1973
		ES 406122 A1	01-03-1976
		FR 2154638 A1	11-05-1973
		IT 972354 B	20-05-1974
EP 1153979 A	14-11-2001	AT 243726 T	15-07-2003
		DE 10022992 A1	06-12-2001
		US 2002007009 A1	17-01-2002
DE 19801442 A1	22-07-1999	WO 9936444 A1	22-07-1999
		EP 1047715 A1	02-11-2000
		ES 2229677 T3	16-04-2005
		JP 3589981 B2	17-11-2004
		JP 2002509165 T	26-03-2002
		US 6426377 B1	30-07-2002