



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) № 158629

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 214/06, C 09 J 3/14,
D 21 H 3/42

(21) Patentsøknad nr. **823346**
(22) Inngivelsesdag 05.10.82
(24) Løpedag 05.10.82
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **WACKER-CHEMIE GMBH,**
Prinzregentenstr. 22,
D-8000 München 22, BRD.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 07.04.83
(44) Utlegningsdag 04.07.88
(72) Oppfinner **PETER BALL, Emmerting,**
KLAUS MARQUARDT, Burghausen,
MANFRED SELIG, Burghausen,
KLAUS HAFENER, Burghausen,
BRD.

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært 06.10.81, DE, nr. P 31 39 721.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED FREMSTILLING AV VANDIGE COPOLYMER-
DISPERSJONER OG ANVENDELSE DERAV.**

(57) Sammendrag Vandige kopolymerdispersjoner som er egnede for anvendelse ved fremstilling av klebemidler eller som binde- midler eller som bestrykningsmidler, fremstilles ved emulsjonspolymerisasjon av 1-50 vekt% ethylen og 99-50 vekt% vinylmonomer. Vinylmonomerfasen inneholder 60-100 vekt% vinylklorid, og fremgangsmåten er særpreget ved at vinylmonomerfasen er tilstede fra begynnelsen av i en mengde av 1-40 vekt%, at minst ett inert organisk materiale med en oppløselighet i vann av fra 10^{-3} til 200 g/l og en molekylvekt av høyst 1000 i det minste delvis er tilstede fra begynnelsen av i en mengde av 0,1-15 vekt%, basert på vekten av vinylmonomeren, at resten av vinylmonomerkomponenten og eventuelt det inerte, organiske materiale inndoseres i løpet av polymerisasjonen, og at polymerisasjonen foretas ved et ethylentrykk av 10-150 bar og en temperatur av 0-120°C.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1139789.

Vandige kopolymerdispersjoner, spesielt slike av kopolymerer med et overveiende innhold av vinylklorid (VC) og ethylen (E), er meget godt egnede som bindemiddel for malinger, papirbetrykningsmidler eller tekstilbetrykningsmidler og dessuten som smelteklebemidler. De i midlene inneholdte copolymerer kan imidlertid også etter at vannet er blitt fraskilt, bearbeides til formdeler, som rørledninger eller isolasjoner for elektriske ledere.

Da VC og E prismessig er mer gunstige enn andre ethylenisk umettede monomerer på grunn av at de enklere lar seg fremstille hhv. utvinne i industriell målestokk, er de polymerer som hovedsakelig består av disse, spesielt viktige i en tid med økende råmaterialpriser.

Fremstillingen av emulsjonpolymerisater som i overveiende grad består av VC og E, er imidlertid meget vanskelig da høye trykk og dermed meget omfattende autoklavanlegg er nødvendige for å kunne innføre nevneverdige mengder av E i polymerisatet.

Således er f.eks. i vest-tysk tilgjengeliggjort patentsøknad 1570921 (pluss US patentskrift 3403137) en fremgangsmåte ved fremstilling av kopolymerer av ethylen og vinylklorid beskrevet, hvor det for oppnåelse av et innhold av ca. 10 vekt% ethylenenheter i kopolymerisatet allerede er nødvendig å anvende trykk på over 69 bar. For f.eks. å kunne innpolymerisere 24 vekt% ethylen i polymeren er der allerede over 1000 bar nødvendig (se eksempel 4). Selv trykk over 3447 bar er ikke utelukket ifølge den nevnte patentsøknad. Muligheten for samtidig å anvende oppløsningsmidler, som benzen, klorbenzen eller tert.butylmethylether, er riktignok nevnt, men en innvirkning på innføringen av ethylen er imidlertid ikke beskrevet.

En i forhold til den ovennevnte fremgangsmåte forbedret fremgangsmåte er beskrevet i vest-tysk publisert patentsøknad 2139041 (pluss britisk patentskrift 1339182). Ifølge denne patentsøknad anvendes trykk av 34-207 bar for å kunne fremstille kopolymerer med 6-30% ethylenenheter. Således fremstilles ifølge eksempel 7 i den nevnte patentsøknad en kopolymer av 25,7% E- og 74,3% VC-enheter ved et trykk av

138,3 bar.. Det er da imidlertid hele tiden nødvendig med meget lange reaksjonstider (ca. 12-16 timer), slik at bare en meget beskjeden volum-tids-kapasitet for polymerisasjonsprosessen er oppnåelig. Dessuten er det ifølge den nevnte patentsøknad av vesentlig betydning å utføre kopolymerisasjonen i absolutt fravær av reduksjonsmidler, dvs. at det skal gis avkall på redox-katalysator-systemer. Disse er imidlertid langt å foretrekke på grunn av den derved anvendbare lavere reaksjonstemperatur og de derved oppnåelige langt høyere molekyelvekter.

En ekstrem variant av den fremgangsmåte som er beskrevet i vest-tysk publisert patentsøknad 2139041, er foreslått i europeisk patentsøknad 26490 som beskriver en polymerisasjon under metningstrykket for monomerene. Da polymerisasjonshastighetene er meget langsomme ved disse "monomer-utarmede" betingelser, må usedvanlig høye initiator-mengder anvendes ved denne fremgangsmåte for å kunne oppnå økonomisk aksepterbare polymerisasjonstider. Høye initiator-konsentrasjoner fører imidlertid nødvendigvis til lavere molekyelvekter hvilke som kjent tydelig forringer polymerenes anvendelsestekniske egenskaper. Eksempel 4 i den nevnte patentsøknad gjør initiatorens innvirkning på molekyelvekten spesielt tydelig.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en mindre omfattende, mer hurtig og derfor mer økonomisk fremgangsmåte ved fremstilling av kopolymerer i vandig dispersjon som overveiende inneholder VC og E uten at fremgangsmåten er beheftet med de ovennevnte ulemper.

Denne oppgave viste seg overraskende å kunne løses ved hjelp av den fremgangsmåte som er angitt i patentkravene. De på denne måte fremstilte dispersjoner som inneholder kopolymerer, inneholder overraskende høyere innhold av innpolymeriserte E-enheter enn de kopolymerer som hittil er blitt fremstilt ved det samme trykk, samtidig som kortere polymerisasjonstider kunne anvendes.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved fremstilling av findelte, vandige kopolymerdispersjoner med et faststoffinnhold av 10-75 vekt%, basert på dispersjonen,

ved emulsjonspolymerisasjon av

a) 1-50 vekt% ethylen og

b) 99-50 vekt% av minst én vinylmonomer

ved hjelp av radikalinitiator i nærvær av emulgator og/eller

5 beskyttelseskolloid, idet vinylmonomerfasen består av

b1) 60-100 vekt% vinylklorid,

b2) 0-40 vekt% ethylenisk umettet, oljeoppløselig og med

a) og b1) kopolymeriserbare monomerer og

10 b3) 0-10 vekt% ethylenisk umettede, funksjonelle og/eller
flerumettede monomerer,

og fremgangsmåten er særpreget ved at

I) vinylmonomerfasen anvendes i en mengde av 1-40 vekt% og
at

15 II) minst ett inert organisk materiale med en vannopp-
løselighet av 10^{-3} -200 g/l og en molekylvekt av høyst
1000 i det minste delvis anvendes i en mengde av 0,1-
15 vekt%, basert på den samlede vekt av komponentene
b), idet

20 III) resten av komponentene b) og eventuelt det inerte
organiske materiale doseres under polymerisasjonen, og

IV) polymerisasjonen utføres ved et ethylentrykk av 10-
150 bar som bygges opp senest på tidspunktet for ut-
polymerisasjon av de først tilførte materialer, ved
en temperatur av 0-120°C.

25 Ved den foreliggende fremgangsmåte blir vinylmonomerene
for komponentene b) bygget praktisk talt fullstendig inn i
polymeren, og også polymerisatets ethyleninnhold er tydelig
høyere sammenlignet med vanlige polymerer som er blitt frem-
stilt ved det samme trykk. På analog måte kan ved den fore-
30 liggende fremstilling av vandige dispersjoner som inneholder
kopolymerisater av ethylen og vinylmonomerer, spesielt over-
veiende VC, med ethyleninnhold av fortrinnsvis minst 3 vekt%,
basert på polymeren, ethylentrykket senkes sammenlignet med
de kjente fremgangsmåter. Dette gir seg ennå tydeligere til
35 kjenne ved fremstillingen av dispersjoner av slike ethylen-
rike kopolymerer, f.eks. med minst 20, spesielt minst 27,
vekt% ethylenenheter. Ifølge oppfinnelsen kan sågar inntil
50 vekt%, fortrinnsvis inntil 40 vekt%, spesielt inntil

- 35 vekt%, ethylen bygges inn i kopolymerisatet som dannes i dispersjonen, ved anvendelse av trykk av inntil 150, fortrinnsvis 10-90, spesielt foretrukket 30-80, og spesielt inntil høyst 70, bar (imidlertid alltid over metnings-
- 5 trykket for vinylmonomerene) ved polymerisasjonstemperaturer av 0-120, fortrinnsvis 10-100, spesielt 40-80, °C. Polymerisasjonen er da i alminnelighet avsluttet etter ca. 10 timer. Avslutningen av polymerisasjonen kan fastslås mer nøyaktig ved hjelp av den tydelig avtagende varmeutvikling og det
- 10 tydelig avtagende trykk. Dette er fortrinnsvis tilfellet 2-3, spesielt 1-2, timer etter at doseringen av vinylmonomerene er blitt avsluttet. Ifølge foretrukne utførelsesformer er polymerisasjonsvarigheten endog ennå kortere, dvs. at polymerisasjonen ofte er avsluttet allerede etter 7-8 timer.
- 15 Tilførselen av vinylmonomerene b) utføres slik at 1-40 vekt%, fortrinnsvis 1-30 vekt%, spesielt ved VC-E-kopolymerisasjon uten en komponent b2) fortrinnsvis 3-10 vekt%, først tilføres, hvorefter resten tilføres under polymerisasjonen fortrinnsvis i takt med forbruket. Det
- 20 er spesielt foretrukket å påbegynne denne dosering først etter at konsentrasjonen av vinylmonomerene, basert på den samlede dispersjon, bare utgjør 25 vekt%, mer foretrukket 20 vekt%, spesielt 10 vekt%, og mest foretrukket bare 5 vekt%, og å gjennomføre doseringen slik at denne grense ikke
- 25 blir overskredet. Det foretrekkes dessuten at en nedre grense for vinylmonomerkonsentrasjonen på 1 vekt% da ikke blir underskredet.
- Det er imidlertid også mulig å tilføre en kimlatex som er blitt fremstilt i et på forhånd anordnet polymerisasjonstrinn og som innenfor rammen av de nevnte monomerer også kan ha en annen sammensetning enn vinylmonomerdoseringen. En slik kimlatex kan inneholde f.eks. inntil 50 vekt% ethylenenheter. Mengden av kimlatexens polymerer beregnes fortrinnsvis på den samlede mengde av monomerene,
- 30 spesielt av komponentene b). Vinylmonomerene kan tilføres enkeltvis eller i blanding med hverandre og eventuelt som en vandig foremulsjon eller -emulsjoner. Vinylmonomerenes sammensetning i forsatsen kan prinsipielt være forskjellig

fra vinylmonomerenes sammensetning ved doseringen. Det er også mulig å forhåndstilsette hele mengden av en vinylmonomer og helt eller delvis å dosere andre vinylmonomerer.

Ved den foreliggende fremgangsmåte kan ethylenet allerede
5 være helt eller delvis tilstede på forhånd, dvs. at det til-
siktete E-trykk kan bygges opp allerede før polymerisasjonen
begynner. Det kan imidlertid også bygges opp først i løpet
av polymerisasjonen, men senest når forsatsen er blitt ut-
polymerisert eller en omsetning svarende til forsatsen er
10 blitt nådd, og fortrinnsvis senest når doseringen av vinyl-
monomerenes påbegynnes. E-trykket kan varieres på ønsket måte
innenfor de nevnte grenser og eventuelt også flere ganger i
løpet av polymerisasjonen, dvs. at det kan økes og/eller
senkes. Fortrinnsvis blir imidlertid trykket holdt konstant
15 i løpet av den overveiende tid for vinylmonomerdoseringen.
Derefter blir fortrinnsvis intet ethylen lenger tilført.

Spesielt kan VC nevnes som vinylmonomer (eventuelt også
for kimlatexen) som utgjør minst 60, fortrinnsvis minst 65,
spesielt minst 75, vekt% av komponentene b). Som ytter-
20 ligere vinylmonomerer (eventuelt også for kimlatexen) som
kan kopolymeriseres med E og VC og som er oppløselige i
olje, kan nevnes ethylenisk umettede estere, som allyl- og
fortrinnsvis vinylestere av ikke ethylenisk umettede, for-
trinnsvis mettede rettkjedede, forgrenede eller sykliske
25 carboxylsyrer, spesielt av C_1 - C_{20} -alkylcarboxylsyrer, f.eks.
vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinyl-2-ethylen-
hexanoat, vinyllaurat, vinylstearat, vinylestere av sterkt
forgrenede carboxylsyrer som f.eks. kan fremstilles ved
den såkalte Koch-syntese fra olefiner og carbonmonoxyd
30 (såkalte Versatic[®]-syrevinylestere), som mono- og dialkyl-
estere av ethylenisk umettede carboxylsyrer, spesielt slike
av alkoholer med 1-18, fortrinnsvis 1-8, carbonatomer, med
 α, β -umettede C_3 - C_8 -monocarboxylsyrer, f.eks. methylenestere
av acryl-, methacryl- eller krotosyren, ethyl-, propyl-,
35 butyl-, 2-ethyl-hexyl-, lauryl- eller stearylestere av disse
carboxylsyrer, dialkylestere av ethylenisk umettede C_4 - C_{10} -
dicarboxylsyrer, f.eks. esterne av de nevnte C_1 - C_{18} -alkoholer
med malein-, fumar- eller itaconsyre, videre α -olefiner, f.eks.
propylen, butylen, styren eller vinyltoluen, dessuten vinylethere

eller vinylketoner, vinylhalogenider som vinylfluorid eller -bromid, og dessuten vinylidenhalogenider, f.eks. vinylidenklorid.

De nevnte estere, spesielt vinylesterne, acrylsyre-
6 methacrylsyre-, maleinsyre- eller fumarsyreesterne, eller halogenderivatene av ethylen er foretrukne. De nevnte estere er spesielt foretrukne.

Disse monoethylenisk umettede monomerer som ikke inngår videre reaksjoner, f.eks. ikke virker fornettende, og som kan
10 anvendes enkeltvis eller i blanding med hverandre, utgjør høyst 40 vekt%, fortrinnsvis høyst 35 vekt%, spesielt 0-25 vekt%, av vinylkomponentene b).

Dessuten kan ytterligere monomerer som er copolymeriserbare med de andre monomerer, inneholdes i vinylkomponentene
15 b) i en mengde av 0-10 vekt%. Slike monomerer er slike som har de funksjonelle grupper eller som er ethylenisk flerumettede. De funksjonelle monomerer er foretrukne. Blant disse skal her slike forstås som foruten en ethylenisk dobbeltbinding også oppviser carboxyl- (COOH- eller COO^-), sulfonat-,
20 epoxyd-, hydroxyl- eller eventuelt med f.eks. alkyl-, hydroxyalkyl-, alkoxyalkyl-, alkanoyl- eller alkanoylalkylgrupper substituerte amidrester. Som eksempler på disse kan nevnes acryl-, methacryl-, itacon-, fumar- eller maleinsyre, alkali- eller ammoniumsaltene derav, glycidylesterne derav, mono-
25 eller diamidene derav, spesielt acrylamid eller methacrylamid, som på nitrogenatomet kan være enkelt- eller dobbeltsubstituert med $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylgrupper og/eller med methylolgruppen som på sin side også kan være forethret med en alkylgruppe eller forestret med en alkylcarboxylsyre, monoestere av de nevnte dicarboxyl-
30 syrer med de tidligere nevnte $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkanoler, eller vinyl- eller allylsulfonater.

Som eksempler på flerumettede monomerer kan nevnes vinyl- eller allylesterne av umettede $\text{C}_3\text{-C}_8$ -monocarboxylsyrer og dessuten mono- eller divinyl- eller-allyl-
35 estere av mettede eller umettede $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -dicarboxylsyrer, triallylcyanurat eller di- eller polyestere av α, β -umettede carboxylsyrer med flerfunksjonelle alkoholer.

Ofte anvendes slike monomerer fra gruppen b3), spesielt de sterkt vannoppløselige, som carboxylsyrene, deres

salter eller deres amider, og mer spesielt sulfonatene, fortrinnsvis bare i en mengde av inntil 2 vekt% da de anvendes som stabilitetsforbedrende midler for dispersjonen.

Monomerer hvor den senere fornetting kan finne sted, f.eks. N-methylol (meth.)acrylamid, blir ofte anvendt fortrinnsvis i en mengde av inntil 5 vekt%. De nevnte vektprosentangivelser er da hele tiden basert på den samlede vekt av vinylmonomerkomponentene b).

Blandinger av vinylacetat og/eller butylacrylat med vinylklorid, og spesielt vinylklorid, hvortil eventuelt også små mengder av acrylsyre og/eller acrylamid kan tilsettes for å forbedre dispersjonens stabilitet, blir spesielt foretrukket anvendt.

De ved offinnelsen fremstilte copolymerer har fortrinnsvis K-verdier (ifølge DIN 53726, målt i THF/H₂O 95:5) av 20-100, spesielt foretrukket 30-80, og mer spesielt foretrukket 35-70. Minstetemperaturene for filmdannelse er vanligvis ca. $\leq 20^{\circ}\text{C}$, ofte ca. $\leq 0^{\circ}\text{C}$, avhengig av ethyleninnholdet.

Minst ett inert, organisk materiale med en oppløselighet i vann av fra 10^{-3} til 200 g/l, fortrinnsvis fra 10^{-2} til 10 g/l, og en molekylvekt av høyst 1000, fortrinnsvis høyst 500, blir likeledes anvendt. Dessuten foretrekkes slike inerte, organiske materialer som har et kokepunkt over 170°C (ved et trykk av 1 bar). Disse inerte, organiske materialer anvendes i en mengde av 0,1-15 vekt%, fortrinnsvis 0,5-10 vekt%, og spesielt foretrukket 1-5 vekt%, basert på den samlede vekt av vinylmonomerene.

Med høyere anvendelsesmengder oppnås ikke lenger dispersjoner med de fordelaktige egenskaper som kan fremstilles ifølge oppfinnelsen.

Det inerte, organiske materiale kan tilføres til reaksjonsblandingen helt eller delvis før eller ved begynnelsen av polymerisasjonen, porsjonsvis i løpet av polymerisasjonen eller det kan gradvis tilsettes. Det foretrekkes imidlertid at den samlede mengde av materialet er tilstede på forhånd. Jo mindre mengden av de på forhånd tilstedeværende vinylmonomerer hhv. av kimlatex er, desto lavere blir som oftest også mengden av de på forhånd tilstedeværende organiske

materialer holdt, slik at forholdet mellom organisk materiale og tilstedeværende vinylmonomerer hhv. kimlatex gunstig utgjør f.eks. høyst 2:1, fortrinnsvis høyst 1:1.

Efter polymerisasjonen kan det organiske materiale eventuelt igjen fjernes fra den dannede kopolymerdispersjon ved hjelp av egnet destillasjon. Ifølge en spesiell foretrukken utførelsesform blir imidlertid slike inerte organiske materialer anvendt som kan forbli i polymerisatet, f.eks. som mykningsmiddel.

Uttrykket inert, organisk materiale skal her betegne at materialet under polymerisasjonen på den ene side ikke reagerer nevneverdig som sådant, f.eks. ikke blir hydrolysert, og at det på den annen side ikke eller bare i liten grad påvirker veksten av polymerkjeden.

Overføringskonstantene C_s for de anvendte organiske materialer og monomerer skal således i alminnelighet være mindre enn 0,05, fortrinnsvis høyst 0,01. Dersom det imidlertid for et spesielt anvendelsesformål legges vekt på at polymerisatet skal ha en lav molekylvekt, kan slike organiske materialer anvendes som har overføringskonstanter som overskrider den nevnte grense, eller blandinger av inerte organiske materialer og kjente reguleringsmidler kan anvendes. En definisjon av og en liste over overføringskonstanter finnes f.eks. i "Handbook of Polymer Science", J. Brandrup og E.H. Immergut (utgiver), 2. opplag, Wiley-Interscience, New York, N.Y. 1975).

For den foreliggende fremgangsmåte stilles ingen spesielle krav til det inerte, organiske materiales oppløsnings-evne. Selv om ekte oppløsningsmidler foretrekkes for polymeren, er også slike forbindelser egnede som barer fører til en begynnende svelling av polymeren. I grensetilfeller kan imidlertid også blandinger av oppløsningsmidler og ikke-oppløsningsmidler anvendes. Inert, organisk materiale eller oppløsningsmiddel skal ifølge oppfinnelsen også omfatte mykningsmidler, f.eks. i overensstemmelse med definisjonen i DIN 55947:

"Mykningsmidler er flytende eller faste, indifferente, organiske materialer med lavt damptrykk, overveiende av esterlignende art. De kan uten kjemisk reaksjon, fortrinns-

- vis på grunn av deres oppløsnings- hhv. svelleevne, imidlertid alt etter omstendighetene også uten en slik, inngå i fysikalsk vekselvirkning med høypolymermaterialer og sammen med disse danne et homogent system."

5 Egnede organiske materialer som tilfredsstillende de ovennevnte betingelser, er kjente for fagmannen. Den følgende oppsummering skal bare tas som et eksempel og ikke begrense utvalget av materialene.

10 Inerte, organiske materialer som er egnede for den foreliggende fremgangsmåte forutsatt at de tilfredsstillende de ovennevnte betingelser, er spesielt:

1. Estere, delestere eller polyestere av én- eller flerbasiske organiske syrer (1-20, fortrinnsvis 2-8 C-atomer/syremolekyl) med én- eller flerverdige alkoholer (1-20, fortrinnsvis 2-8 C-atomer/alkoholmolekyl) hvis C-atomkjede såvel i syre- som i alkoholgruppe kan være avbrutt av inntil 3 oxygenatomer (etherbinding) eller substituert med epoxy-, C₁-C₈-alkoxy-, fenox- og/eller hydroxylgrupper.

20 Eksempler på egnede syrer for dannelsen av slike estere er: Maur-, eddik-, propion-, smør-, valerian-, capron-, capryl-, caprin-, ethylsmør- eller ethylhexansyre, pelargonsyre, laurinsyre eller benzoesyre, oxal-, malon-, rav-, glutar-, adipin-, sebacin-, fthal-, hexahydrofthal-, trimellitt-,
25 glykol-, sitron-, vin-, melke- eller risinussyre eller deres alkoxyderivater, epoxydert soyafettsyre eller epoxystearinsyre.

Eksempler på alkoholer som er egnede for forestering med de ovennevnte syrer er:

30 Methanol, ethanol, propanoler, butanoler, pentanoler, hexanoler, heptanoler eller octanoler, cyclohexanol, benzylalkohol, ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, propan-, butan- eller hexandioler, trimethylolpropan, pentaerythritt, glycerol, methyl-, ethyl- eller butylglykol
35 eller -diglykol, fenylglykol eller glycidol.

Eksempler på spesielt foretrukne estere er:

butyl(di)glykolacetat, diethylenglykoldibenzoat, triethylenglykoldibenzoat, triethylenglykoldiethylbutyrat,

- dibutylfthalat, diethylhexylfthalat (dioctylfthalat),
dibutyladipat, dioctyladipat, dimethylglykolfthalat, butyl-
fthalylbutylglykolat, methyl- eller ethylfthalylethyl-
glykolat, diethoxyethyladipat, dibutoxyethyladipat eller
5 -fthalat, oligoestere av triethylenglykol og adipinsyre,
2,2,4-trimethylpentandiol-1,3-monoisobutytrat, butylbenzyl-
fthalat eller butylkresylfthalat.
2. Estere av fosforsyre med eventuelt substituerte
fenoler og/eller med énverdige alkoholer (1-20, for-
10 trinnsvis 2-8, C-atomer/alkoholmolekyl) hvis C-atomkjede
kan være avbrutt av inntil 3 oxygenatomer eller substituert
med C_1-C_8 -alkoxy- eller fenoksygrupper eller kloratomer.
Eksempler på egnede og foretrukne estere er:
trioctylfosfat, triklorethylfosfat, tributylfosfat,
15 tributylglykolfosfat, kresyldifenylfosfat eller trifenyl-
fosfat.
3. Alkoholer med 4-20 C-atomer/molekyl hvis C-atomkjede
også kan være avbrutt av 1-3 oxygenatomer eller sub-
stituert med C_1-C_8 -alkoxy eller fenoksygrupper.
20 Eksempler på egnede alkoholer er:
ethylhexanol, cyclohexanol, methylcyclohexanol, benzyl-
alkohol eller monofenylglykol.
4. Ketoner med 5-20 C-atomer/molekyl, som f.eks. methyliso-
butylketon, cyclohexanon eller isoforon.
- 25 5. Ethere og acetaler med 4-20 C-atomer pr. molekyl hvis
C-atomkjede kan være avbrutt av 1-3 oxygenatomer eller sub-
stituert med C_1-C_8 -alkoxy- eller fenoksygrupper.
Eksempler på egnede etherer er:
dibutylether, dibenzylether eller dibutoxyethoxyethyl-
30 formal.
Spesielt foretrukken er f.eks. difenoksyethylformal.
6. Klor- og fluorhydrocarboner med 1-20 C-atomer pr.
molekyl hvis C-atomer kan være substituert med høyest
2 kloratomer, som f.eks. methylenklorid, diklorethan, 1,1,2-
35 triklor-1,2,2-trifluorethan, klorbenzen eller klordifenyl.
Av denne gruppe er f.eks. methylenklorid foretrukket.
7. Aromatiske hydrocarboner med 5-20 C-atomer pr. molekyl,
som f.eks.
benzen, toluen eller xylener. Foretrukket er f.eks.
toluen.

8. Organiske sulfonsyreaamider, som f.eks.
toluensulfonsyreethylamid, benzensulfonsyremethylamid,
toluensulfonsyrecyclohexylamid eller toluensulfonsyredi-tert.
butylamid.
- 5 9. Estere av organiske sulfonsyrer med 4-20 C-atomer med
énverdige alkoholder med 4-20 C-atomer, som f.eks.
dodecansulfonsyrefenylester, anisol-4-sulfonsyrekresylester,
eller difenylether-4-sulfonsyrexylenylester.
- 10 10. Sulfoner, som f.eks.
sulfonyl-bis-fenoxyethylacetat.
Det foretrekkes å anvende forbindelsene i henhold til
1,2,4,9,6 og 7 av de ovennevnte grupper (her angitt med av-
tagende foretrukket). Selvfølgelig kan også blandinger
15 av forskjellige forbindelser anvendes.
Det har overraskende vist seg at endog når den samlede
mengde av de organiske materialer foreligger på forhånd,
fås en meget findelt, stabil dispersjon vidtgående uten
grovandeler og med faststoffinnhold av 10-75, fortrinnsvis
20 30-70, spesielt 40-60, vekt%, basert på dispersjonens samlede
vekt.
Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres som emul-
sjonspolymerisasjon. For dette formål kan alle vanlige
hjelpemidler, som emulgatorer, beskyttelseskolloider,
25 initiatorer, reduksjonsmidler eller reguleringsmidler, an-
vendes i vanlige mengder, idet det også om ønsket her kan
anvendes en forsats, en porsjonsvis tilsetning eller en mer
eller mindre kontinuerlig tilsetning.
Polymerisasjonen innledes med de metoder som er vanlig
30 anvendt ved emulsjonspolymerisasjon. Spesielt egnede er
i det minste delvis vannoppløselige, og foretrukket, full-
stendig vannoppløselige uorganiske eller organiske peroxyd-
forbindelser, som peroxoforbindelser eller hydroperoxyder,
og dessuten vannoppløselige azoforbindelser. Her skal
35 nevnes alkali- og ammoniumperoxosulfater, -peroxydisulfater
eller -peroxofosfater, hydrogenperoxyd, tert.butylhydro-
peroxyd eller azobiscyanvaleriansyre.
De nevnte peroxydinitiatorer kan eventuelt også på
kjent måte kombineres med reduksjonsmidler. Egnede reduk-

- sjønsmidler er f.eks. alkaliformaldehydsulfoxylater (Brüggolith[®], Rongalit[®]), alkalibisulfitter, -sulfitter -thiosulfater eller ascorbinsyre.

5 Slike redoxsystemer er foretrukne. Det er da ofte også gunstig på i og for seg kjent måte å tilsette små mengder av tungmetallforbindelser, f.eks. jern(II)-salter.

10 Det pH-område som er ønsket for polymerisasjonen og som vanligvis ligger mellom 2,5 og 10, spesielt mellom 3 og 8, kan holdes konstant på i og for seg kjent måte ved hjelp av egnede puffersystemer, f.eks. ved hjelp av fosfat- eller carbonatpufferen.

Emulgatorenes og beskyttelseskolloidene som er egnede for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte, er kjente for fagmannen.

15 Prinsipielt er nesten alle overflateaktive materialer egnede for anvendelse ved emulsjonspolymerisasjonen. De anvendelsestekniske krav, de anvendte monomerer og de anvendte reaksjonsbetingelser bestemmer valget i hvert enkelt tilfelle. De anvendte mengder er da mellom 0 og 10 vekt%, fortrinnsvis mellom 1 og 5 vekt%, basert på komponenten b).

20 Både anionaktive og kationaktive såvel som ikke-ionogene og også amfotere tensider kan anvendes for emulsjonspolymerisasjonen ved den foreliggende fremgangsmåte, og anionaktive og ikke-ionogene emulgatorer er foretrukne.

25 En oppsetning av de ved den foreliggende fremgangsmåte anvendbare emulgatorer i overensstemmelse med deres kjemiske art finnes f.eks. i Stache, "Tensid-Taschenbuch", side 159 f, München 1979.

30 For emulsjonspolymerisasjonen ved den foreliggende fremgangsmåte er de følgende anionaktive tensider spesielt egnede:

1. Alkylsulfater, spesielt slike med en kjedelengde på 8-18 C-atomer eller alkyl- og alkylarylethersulfater med 8-18 C-atomer i den hydrofobe gruppe og 1-40 ethylen- hhv. propylenoxydenheter.
- 35 2. Sulfonater, spesielt alkylsulfonater med 8-18 C-atomer, alkylarylsulfonater med 8-18 C-atomer, taurider, estere eller halvestere av sulforavsyre med énverdige

- alkoholer eller alkylfenoler med 4-15 C-atomer.
Disse alkoholer eller alkylfenoler kan eventuelt også
være ethoxylert med 1-40 ethylenoxyd (EO)-enheter.
- 5 3. Alkali- eller ammoniumsalter av carboxylsyrer med
8-20 C-atomer i alkyl-, aryl-, alkaryl- eller aralkyl-
gruppen.
- 10 4. Fosforsyredelestere og alkali- eller ammoniumsalter
derav, spesielt alkyl- hhv. alkylarylfosfater med 8-
20 C-atomer i den organiske gruppe, eller alkylether-
hhv. alkylaryletherfosfater med 8-20 C-atomer i alkyl-
hhv. alkylarylgruppen og 1-40 EO-enheter.
Som ikke-ionogene tensider egner seg:
- 15 5. Alkylpolyglykolethere, fortrinnsvis med 8-40 EO-en-
heter og alkylgrupper med 8-20 C-atomer.
- 20 6. Alkylarylpolyglykolethere, fortrinnsvis med 8-40 EO-
enheter og 8-20 C-atomer i alkyl- og arylgruppene.
7. Ethylenoxyd/propylenoxyd (EO/PO)-blokkopolymerer, for-
trinnsvis med 8-40 EO- hhv. PO-enheter.
- Dessuten er alle forbindelser som kan anvendes som be-
skyttelseskolloid ved emulsjonspolymerisasjon egnede for an-
vendelse ved den foreliggende fremgangsmåte, fortrinnsvis i
25 mengder opp til 15 vekt%, basert på komponenten b). Spesielt egnede
er:
1. Vinylalkohol/vinylacetatkopolymerer som er blitt frem-
stilt ved forsåpning og som har et innhold av 80-100,
spesielt foretrukket 86-90, mol% vinylalkoholenheter
30 og en ved viskositetsmåling fastslått molekylvekt av
15000-100000.
2. Cellulosederivater, og spesielt foretrukne er hydroxy-
ethylcelluloser med en molekylvekt av 50000-10⁶ og et
35 substitusjonsgradområde av 1,5-3.
3. Polyvinylpyrrolidoner med en molekylvekt av 5000-400000.
Det er også mulig å anvende forskjellige emulgator-

- typer på de forskjellige reaksjonsstadier. Således kan spesielt når kimlatex-prosessen anvendes, det emulgator-system som anvendes ved fremstilling av kimlatexen, prinsipielt være forskjellig fra det emulgatorsystem som anvendes for den egentlige polymerisasjon, såfremt virkningene av de forskjellige emulgatorer ikke opphever hverandre f.eks. på grunn av reaksjon.

- De ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte polymerisatdispersjoner eller polymerisater som overveiende inneholder VC og E, kan finne anvendelse innenfor alle områder for hvilke de kjente VC/E-kopolymerisater er egnede. Således kan de ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte dispersjoner f.eks. anvendes med spesielt godt resultat for fremstilling av klebemidler for tre, papir, plastfolier eller lær, som bindemidler for tekstiler eller i malinger eller for bestrykning av papir og oppfinnelsen angår også en slik anvendelse.

- Polymerisatet som utvinnes fra dispersjonen ved fraskillelse av vannet, kan via smeltetilstand bearbeides til formlegemer eller etter oppløsning i et egnet oppløsningsmiddel anvendes for fremstilling av lakker eller klebemidler.

- Oppfinnelsen er nærmere beskrevet ved hjelp av de nedenstående eksempler og sammenligningsforsøk. I disse er alle prosentangivelser basert på vekt dersom intet annet er angitt.

Eksempel 1

- 8 g av et natriumalkylsulfonat (alkylgruppe med ca. 15 C-atomer), 5,4 g natriumvinylsulfonat, 18 g av en tri-decylpolyglykolether (ca. 15 glykolenheter) og 5,4 g acrylamid og 11 g acrylsyre, idet oppløsningen er regulert til en pH av 3,5, tilsettes til en 16 liters autoklav.

- Autoklaven ble evakuert, spylt med nitrogen og oppvarmet til 50°C etter fornyet evakuering. Etter at 270 g dioctylfthalat og 270 g VC var blitt innemulgert, ble emulsjonen mettet med ethylen med et trykk på 70 bar.

Polymerisasjonen ble startet idet 150 ml pr. time av en oppløsning av 60 g ammoniumperoxodisulfat i 1 liter vann

- og dessuten 150 ml pr. time av en oppløsning v 30 g Rongalit (®) i 1 liter vann ble tilsatt.
- 15 minutter etter starten ble 5420 g VC og dessuten en oppløsning av 158 g tridecylpolyglykolether, 8 g acrylamid og 16 g acrylsyre i 900 g vann tilsatt i løpet av 8 timer.
- Efter innføringen av VC og dessuten efter doseringen av emulgator/komonomer ble tilsetningshastigheten for oppløsningene av initiatorkomponentene redusert til 60-90 ml pr. time, slik at da doseringen av VC var avsluttet, kunne initiatorløsningene fortsatt doseres i ytterligere 1-2 timer.
- Ethylentrykket ble holdt konstant under doseringen av VC. Derefter ble intet ytterligere ethylen tilført.
- Samlet ble 2300 g ethylen tilsatt. Under reaksjonen ble pH holdt mellom 3,5 og 4,5 ved tilsetning av NH_3 .
- Efter at initiatoren var blitt dosert, ble satsen av restvinylklorid og-ethylen befridd ved trykkoppheving og evakuering i 1 time.
- En dispersjon med et faststoffinnhold av 52% ble erholdt.
- Den laveste filmdannelsestemperatur var 3°C .
- Polymerisatets E-innhold var 23,9%.
- Viskositeten (Epprecht Rheometer STV/III A ved 20°C): var 34 mPas.
- K-verdien ifølge Fikentscher (DIN 53 726, målt i THF/vann 95:5) var 40.

Eksempel 2

- Eksempel 1 ble gjentatt med de følgende forandringer:
1. Istedenfor 270 g dioctylfthalat ble 130 g toluen anvendt.
 2. Blandingen ble oppvarmet til 30°C .
 3. Istedenfor 270 g vinylklorid ble en blanding av 150 g VC og 45 g vinylacetat (VAC) emulgert.
 4. Det ble foretatt metning med ethylen ved 60 bar, og efter at forsatsen var blitt polymerisert, ble en monomerblanding av 4850 g VC og 1455 g VAC dosert.
 5. Intet ethylen ble etterinnført under polymerisasjonen. Det ble erholdt en dispersjon med et faststoffinnhold

- av 49,6%, en laveste filmdannelsestemperatur av 11°C og en viskositet (målt som i eksempel 1) av 29 mPas. Polymerisatets K-verdi var 47, polymerisatets E-innhold 17% og dispersjonens innhold av toluen 0,6%.

5

Eksempel 3

Eksempel 1 ble gjentatt med de følgende forandringer:

1. Istedenfor 270 dioctylfthalat ble 260 g metylenklorid anvendt.
- 10 2. Blandingen ble oppvarmet til 30°C.
3. Istedenfor 270 g vinylklorid ble en blanding av 750g VC og 225 g VAC innemulgert.
4. Metning med ethylen ved 50 bar ble foretatt, og etter at forsatsen var blitt polymerisert, ble en blanding
- 15 av 4250 g VC og 1275 g VAC dosert.
5. Intet ethylen ble efterinnført under polymerisasjonen.
- Det ble erholdt en dispersjon med et faststoffinnhold av 50,1%, en laveste filmdannelsestemperatur av 9°C og en viskositet (målt som i eksempel 1) av 17 mPas. Polymerisatets K-verdi var 55,7 og E-innholdet 19%.
- 20 Methylenkloridinnholdet var bare 0,02%.

Eksempel 4

- En polymerisasjon ble utført på samme måte som i eksempel 1, men ammoniumpersulfatoppløsningen var blitt fullstendig innført i polymerisasjonsforsatsen.

Samlet ble 2300 g E tilsatt.

- Det ble erholdt en dispersjon med faststoffinnhold med 50%, en laveste filmdannelsestemperatur av 1°C, et polymerisat med et E-innhold av 25,4% og en viskositet (målt som i eksempel 1) av 27 mPas.

- K-verdien (som stadig ble målt som i eksempel 1) var 39.

35 Eksempel 5

5710 g av en polybutylacrylatdispersjon med et faststoffinnhold av 5,6% og en partikkelstørrelse av 0,06 µm, 500 ml vann og 120 g butyldiglykolacetat ble innført i en

- 16 liters autoklav som ble evakuert, regulert til en pH av 4 og oppvarmet til 50°C. Etter at 15 ml av en 1%-ig jern(II)-ammoniumsulfatoppløsning var blitt tilsatt, ble røreverket innkoblet med en omdreiningshastighet av 100 o/min, og forsatsen ble mettet med ethylen ved 70 bar. Derefter ble samtidig inndosert:
1. 60 g ammoniumpersulfat oppløst i 700 ml vann, i en mengde av 90 ml/time.
 2. 30 g Rongalit[®] oppløst i 700 ml vann, i en mengde av 30 ml/time.
 3. 5680 g VC i en mengde av 800 g/time.
 4. 270 g nonylfenolpolyglykolethersulfat med ca. 25 ethylenoxydenheter og oppløst i 500 ml vann, i en mengde av 100 ml/time.
- Ethylentrykket ble holdt ved 70 bar.
- En time etter at alle bestanddeler var blitt tilsatt ble ethylentrykket opphevet og den erholdte dispersjon omrørt i 20 minutter under vakuum.
- Produktet hadde følgende kjennetegn:
- Polymersammensetning: 70 vekt% VC-, 26 vekt% E- og 4 vekt% butylacrylatenheter.
- Laveste filmdannelsestemperatur: 6°C.
- Viskositet (Brookfield-viskosimeter, 20 min⁻¹, 20°C): 41 mPas.
- Rest etter sikting gjennom en sikt med en masevidde på 60 µm: 11 mg/kg dispersjon.
- Partikkelstørrelse (elektronmikroskop): 0,14 µm.
- Faststoffinnhold: 46%.
- Polymeren som kunne isoleres fra dispersjonen, oppviste en rivestyrke av 1,98 N/mm² og en bruddforlengelse av 1200%.

Eksempel 6

- Eksempel 5 ble gjentatt med de følgende forandringer:
- 5835 g av en polybutylacrylatdispersjon med et faststoffinnhold av 5,5% og en partikkelstørrelse av 0,1 µm, 72 g natriumdicyclohexylsulfosuccinat, 180 g difenoksyethylformal og 150 mg jern(II)-ammoniumsulfat ved en pH av 4

- ble anvendt som forsats. Doseringen 3 ble erstattet med en blanding av 5400 g VC og 600 g butylacrylat (BA) og doseringen 4 med en blanding av 625 g N-methylolacrylamid-oppløsning (48%-ig), 60 g acrylsyre og 70 ml 5%-ig natronlut. Doseringen 4 ble tilsatt i en mengde av 115 ml/time. Den erholdte dispersjon hadde et faststoffinnhold av 45,4%, en viskositet (Brookfield 20 min⁻¹, 20°C) av 65 mPas og en laveste filmdannelsestemperatur av 11°C. Partikkelstørrelsen var 0,24 µm.
- 10 Ethyleninnhold: 24%.

Eksempel 7

- Eksempel 5 ble gjentatt med de følgende forandringer: Istedenfor 120 g butyldiglykolacetat ble 120 g tri-
15 klorethylfosfat anvendt, og ethylentrykket ble redusert til 50 bar.
- Det ble erholdt en dispersjon med et faststoffinnhold av 46%, en laveste filmdannelsestemperatur av 22°C og et ethyleninnhold i polymerisatet av 20%. Viskositeten
20 (Brookfield 20 min⁻¹, 20°C) var 27 mPas.

Eksempel 8

- Eksempel 7 ble gjentatt, men istedenfor triklorethylfosfat ble imidlertid trioctylfosfat anvendt. En dispersjon
25 ble dannet med kjennetegn som overensstemte med kjennetegnene ifølge eksempel 7.

Eksempel 9

- Eksempel 7 ble gjentatt, men istedenfor triklorethylfosfat ble 120 g butyldiglykolacetat anvendt. Den dannede dispersjon oppviste et faststoffinnhold av 51,4% og en laveste filmdannelsestemperatur av 16°C. Polymerisatets ethyleninnhold var 22% og viskositeten (Brookfield 20 min⁻¹, 20°C) 33 mPas.

35

Sammenligningsforsøk A

- Eksempel 9 ble gjentatt uten anvendelse av inert, organisk materiale.

Produktet oppviste følgende kjennetegn:

Dispersjonens faststoffinnhold 48,2%, polymerisatets ethyleninnhold 15%, laveste filmdannelsestemperatur 30°C.

Den mengde av butyldiglykolacetat som ifølge eksempel 9 var tilstede under polymerisasjonen, ble ettertilsatt til dispersjonen i andeler. Ved denne forholdsregel sank den laveste filmdannelsestemperatur bare til 22,5°C.

Eksempel 10

4900 g av en polybutylacrylatdispersjon med et faststoffinnhold av 6,9% og en partikkelstørrelse av 0,056 μm , 60 g natriumdicyclohexylsulfosuccinat, 15 ml av en 1%-ig jern(II)-ammoniumsulfatoppløsning og 120 g Rheoplex[®] 430 (polyestermyningsmiddel) ved en pH av 4,2 ble fylt i en 16 liters autoklav som ble evakuert og oppvarmet til 50°C. Etter at røreverket var blitt koblet inn med en omdreiningshastighet av 100 o/min ble det foretatt metning med ethylen ved 50 bar. Derefter ble samtidig inndosert:

1. 60 g ammoniumpersulfat oppløst i 700 ml vann, i en mengde av 90 ml/time.
2. 30 g Rongalit[®] oppløst i 700 ml vann, i en mengde av 90 ml/time.
3. 5680 g VC i en mengde av 800 ml/time.
4. En oppløsning av 60 g dicyclohexylsulfosuccinat, 60 g acrylamid og 60 g acrylsyre i 1220 ml vann, i en mengde av 200 ml/time.

Ethylentrykket ble holdt ved 50 bar. En time etterat alle tilsetninger var blitt avsluttet, ble blandingen nøytralisert til en pH av 7, trykket opphevet og omrøring foretatt i 1 time under vakuum.

Den erholdte dispersjon hadde et faststoffinnhold av 50,1%, en viskositet (Brookfield 20 min⁻¹, 20°C) av 33 mPas og en laveste filmdannelsestemperatur av 23°C.

Polymerisatets ethyleninnhold av 17%.

• Eksempel 11

Eksempel 10 ble gjentatt med de følgende forandringer:

1. Istedenfor 120 g Rheoplex[®] 430 ble 120 g difenoksy-ethylformal anvendt.
- 5 2. Istedenfor 5680 g VC ble en blanding av 1700 g VAC og 3980 g VC dosert.

Den laveste filmdannelsestemperatur for dispersjonen var 17°C, og polymerisatet hadde et ethyleninnhold av 17%.

10 Eksempel 12

- 2300 g vann, 280 g butyldiglykolacetat, 50 mg jern(II)-ammoniumsulfat, 880 g av en 11%-ig oppløsning av Polyviol[®] M 13/140 (delvis forsåpet polyvinylacetat med en Hoeppler-viskositet målt ved 20°C i 4%-ig vandig oppløsning av
- 15 13 mPas og med et forsåpningstall av 140) og 1850 g av en 20%-ig oppløsning av Polyviol[®] M 05/140 (Hoeppler-viskositet 5 mPas, forsåpningstall 140), ble blandet i en 16 liters autoklav og regulert til en pH av 4, og autoklaven ble
- 20 evakuert og oppvarmet til 45°C. Deretter ble 850 g VC og 1100 g VAC emulgert inn, 1200 g ethylen innført under trykk (42 bar) og polymerisasjonen startet ved tilsetning av
- 25 6%-ig ammoniumpersulfat- og 3%-ig Rongalit[®] oppløsning hver i en mengde av 60 ml/time. Etter at et faststoffinnhold på 15% var blitt nådd, ble 3700 g VC innført i en mengde av
- 620 g/time. Ethylentrykket falt til 20 bar under polymerisasjonen. 2 timer etter at tilsetningen av vinylkloridet var blitt avsluttet, ble initiatordoseringen stanset, pH inn-
- 30 stilt på 8, satsen blåst og omrøring foretatt i 1 time under vakuum. En dispersjon ble dannet med et faststoffinnhold av 54% og en polymersammensetning av 68% vinylklorid, 17% vinylacetat og 14% ethylen og med en laveste filmdannelses-
- temperatur av 3°C.

- Med en sammenligningscharge uten butyldiglykolacetat måtte et trykk av 48 bar anvendes for innføring av 1200 g
- 35 ethylen, og trykket steg til 60 bar under polymerisasjonen. Det derved dannede kopolymerisat inneholdt 11% ethylenheter. Etter at den butyldiglykolacetatmengde som ifølge eksempel 12 var tilstede under polymerisasjonen, var blitt

- innført, sank den laveste filmdannelsestemperatur bare til 8°C.

Eksempel 13

- 5 Eksempel 1 ble gjentatt med de følgende forandringer:
1. I forsatsen ble mengdene av acrylamid øket til 20 g, av acrylsyre til 40 g og av Na-vinylsulfonat til 30 g, og istedenfor 270 g dioctylfthalat ble 160 g dioctyladipat anvendt.
 - 10 2. Acrylsyre og acrylamid ble ikke innført.
 3. Monomerdoseringstiden ble forkortet fra 8 til 7 timer.
 4. Ethylentrykket ble ikke lenger holdt konstant ved
- 15 eftertilførsel etter at 80% av monomerdoseringen hadde funnet sted.
- Det ble erholdt en dispersjon med
- | | |
|-----------------------------------|----------|
| faststoffinnhold | 51% |
| laveste filmdannelsestemperatur | 3°C |
| viskositet (ifølge eksempel 1) | 149 mPas |
| K-verdi | 44 |
| 20 ethyleninnhold i polymerisatet | 25%. |

Eksempel 14

- 25 5560 g vann, 72 g acrylsyre, 36 g acrylamid, 27,5 g Na-vinylsulfonat, 7,2 g av et i handelen vanlig forekommende Na-alkylsulfonat (C₁₅-fraksjon) og 50,4 g av en handelen vanlig forekommende isotridecanolpolyglykolether (15 glykol-enheter) ble fylt i en 16 liters autoklav.

- 30 Blandingen ble oppvarmet til 70°C, og 1000 g vinylklorid, 25 g butylacrylat og 144 g dioctyladipat ble emulgert inn og mettet med ethylen ved et trykk av 70 bar.

- 35 Reaksjonen ble startet ved hurtig å pumpe inn 20 g ammoniumpersulfat oppløst i 200 g vann. I løpet av 4 timer ble derefter 4150 g vinylklorid, en oppløsning av 144 g av isotridecanolpolyglykoletheren i 480 g vann og dessuten en oppløsning av 20 g ammoniumpersulfat i 300 g vann tilsatt parallelt.

Derefter ble det foretatt en etterreaksjon i ytterligere 2 timer ved 70°C.

Det ble erholdt en dispersjon med	
faststoffinnhold	51%
laveste filmdannelsestemperatur	14°C
viskositet (ifølge eksempel 1)	36 mPas
5 K-verdi	70
ethyleninnhold i polymerisatet	18%

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av findelte, vandige
 15 kopolymerdispersjoner med faststoffinnhold av 10-75 vekt%,
 basert på dispersjonen, ved emulsjonspolymerisasjon av
 - a) 1-50 vekt% etylen og
 - b) 99-50 vekt% av minst én vinylmonomer
 ved hjelp av radikalinitiator i nærvær av emulgator og/eller
 20 beskyttelseskolloid og eventuelt ytterligere vanlige til-
 setninger, idet vinylmonomerfasen er sammensatt av
 - b1) 60-100 vekt% vinylklorid (VC),
 - b2) 0-40 vekt% etylenisk umettet, oljeoppløselig og med
 - a) og b1) kopolymeriserbare monomerer og
 - 25 b3) 0-10 vekt% etylenisk umettede, funksjonelle og/eller
 flerumettede monomerer,
- k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 - I vinylmonomerfasen er tilstede i en mengde av 1-40 vekt%
 og at
 - 30 II minst ett inert, organisk materiale med en oppløselighet
 i vann av 10^{-3} til 200 g/l og en molekylvekt av høyst
 1000 i en mengde av 0,1-15 vekt%, hele tiden basert på
 den samlede vekt av komponenten b), i det minste delvis
 er tilstede på forhånd,
 - 35 III resten av komponenten b) og eventuelt av det inerte,
 organiske materiale doseres i løpet av polymerisasjonen,
 og

IV polymerisasjonen utføres ved et ethylentrykk av 10-150 bar som bygges opp senest på tidspunktet for utpolymerisasjonen av forsatsen, ved en temperatur av 0-120°C.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

karakterisert ved at som vinylmonomer anvendes foruten vinylkloridet

b2) ethylenisk umettede estere av ikke-ethylenisk umettede, rettkjedede, forgrenede eller sykliske carboxylsyre og/eller alkylestere av ethylenisk umettede carboxylsyre og/eller halogenderivater av ethylen og

b3) ethylenisk umettede monomerer som ytterligere oppviser en carboxylgruppe, en eventuelt substituert amidgruppe, en sulfonatgruppe, en epoxydgruppe, en hydroxylgruppe eller en ytterligere gruppe med ethylenisk umettede dobbeltbindinger.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

karakterisert ved at foruten vinylklorid anvendes som vinylmonomerer vinylesterne av C₁-C₂₀-alkyl-carboxylsyre, C₁-C₁₈-alkylestere med α , β -umettede C₃-C₈-monocarboxylsyre og/eller di-C₁-til-C₁₈-alkylestere av ethylenisk umettede C₄-C₁₀-dicarboxylsyre, vinylhalogenider og/eller vinylidenhalogenider.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,

karakterisert ved at en kimlatex som er blitt fremstilt i et forutgående trinn, tilsettes fra begynnelsen av.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4,

karakterisert ved at hele mengden av det inerte, organiske materiale er tilstede fra begynnelsen av.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at ethylentrykket holdes
konstant inntil doseringen av vinylmonomerene er blitt av-
sluttet.
5
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vinylmonomerdoseringen
påbegynnes når vinylmonomerinnholdet i dispersjonen utgjør
høyst 25 vekt%, og utføres slik at denne grense ikke
10 overskrides.
8. Anvendelse av de ved krav 1-7 fremstilte dispersjoner
for fremstilling av klebemidler for tre, papir, plastfolier
eller lær, som bindemiddel for tekstiler eller i malinger
15 eller for bestrykning av papir.

20

25

30

35