NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 164603

(51) Int. Cl.⁵ C 08 F 212/06, D 21 H 13/12

(83)

(21) Patentsøknad nr. 852586
(22) Inngivelsesdag 27.06.85
(24) Løpedag 27.06.85
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 30.12.85
(44) Utlegningsdag 16.07.90

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen, DE.

(72) Oppfinner HANS-GEORG BUBAM, Ludwigshafen,
LOTHAR HEIDER, Ludwigshafen,
UWE BIEDERBECK, Mutterstadt,
BERND STANGER, Dudenhofen, DE.

(74) Fullmektig Siv.ing. Dag Dawes,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 28.06.84, DE, nr. 3423765.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE VED FREMSTILLING AV STABILE, VANDIGE POLYMERDISPERSJONER MED EN INNPOLYMERISERT ALKENYL-AROMATISK FORBINDELSE, SAMT ANVENDELSE AV DISSE SOM BINDEMIDDEL.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte ved fremstilling av stabile vandige polymerdispersjoner som inneholder en innpolymerisert alkenylaromatisk forbindelse ved polymerisering av monomerblandinger som inneholder

a) minst 2 vekt% av en alkenylaromatisk forbindelse,
b) 0,5 til 10 vekt% av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller deres amider og/eller nitriler og/eller en etylenisk umettet monomer inneholdende sulfonsyregrupper, og eventuelt
c) akrylsyreestere, metakrylsyreestere og/eller butadien

i vandig emulsjon i nærvær av polymerisasjonsinitiatorer, eventuelt emulgatorer og eventuelt polymerisasjonsregulatorer under anvendelse av 0,2 til 2 vekt% formaldehyd ved pH under 7.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3769251.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved fremstilling av stabile, vandige polymerdispersjoner som inneholder en innpolymerisert alkenylaromatisk forbindelse ved kopolymerisering av monomerblandinger som inneholder

a) minst 2 vekt% av en alkenylaromatisk forbindelse,
b) 0,5 til 10 vekt% av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller et amid og/eller et nitril av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller en etylenisk umettet monomer inneholdende sulfonsyregrupper, og eventuelt
c) akrylsyreester, metakrylsyreester og/eller butadien,

i vandig emulsjon i nærvær av polymeriseringsinitiatorer samt eventuelt en emulgator og eventuelt polymerisasjonsregulator, og anvendelse av de derigjennom erholdte polymerdispersjoner som bindemidler for papirstrykemasser eller som bindemiddel ved mattefesting.

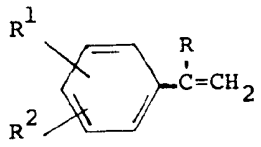
For å fremstille f.eks. stabile, vandige dispersjoner på basis av styren og akrylester eller butadien polymeriserer man monomeren som ligger til grunn for kopolymerisatorene som kjent i vandig emulsjon eller anvendelse av polymerisasjonsinitiatorer og emulgatorer samt eventuelt polymerisasjonsregulatorer. Man trenger ca. 2 til 5 vekt% i forhold til monomerene av en emulgator for at polymerisasjonspartiklene som dannes ved polymerisasjon forblir dispergert i det vandige medium. Det relativt høye emulgatorinnholdet til de vandige plymerdispersjonene senker overflatespenningen til dispersjonene og er derfor ansvarlig for at dispersjonene skummer mer eller mindre sterkt ved behandlingen. Anvendes slike dispersjoner som bindemidler i papirstrykemasser, reduserer emulgatorinnholdet bindemidlets bindekraft og vannfastheten til papirer som strykes med denne papirstrykemassen.

Det er dertil kjent å fremstille polymerdispersjonene uten emulgatorer eller i nærvær av små mengder emulgatorer. Ved fremstilling av emulgatorfrie, henholdsvis emulgatorfattige polymerdispersjoner, får man imidlertid en større mengde koagulat enn ved fremstillingen av dispersjoner med høyt emulgatorinnhold.

Oppgaven for oppfinnelsen er å tilveiebringe stabile emulgatorfattige, henholdsvis emulgatorfrie dispersjoner som bare skummer lite ved behandlingen. En videre oppgave for oppfinnelsen består i å redusere koagulatdannelse ved fremstillingen av dispersjoner i forhold til de kjente fremgangsmåter. Dertil skal dispersjoner stilles til rådighet som sammenligningsvis ved anvendelse som bindemiddel i papirstrykemasser øker vannfastheten til de dermed strøkne papirer sammenlignet med kjente bindemidler.

Oppgavene løses gjennom den innledningsvis omtalte fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse ved at man utfører polymerisasjonen i nærvær av 0,2 til 2 vekt% formaldehyd i forhold til monomerene, ved en pH-verdi under 7, og anvender en emulgatormengde på 0 til 0,6 vekt% i forhold til monomerene.

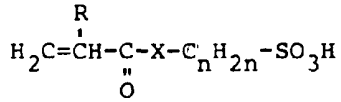
Som monomere i gruppe a) anvendes alkenylaromatiske forbindelser som f.eks. karakteriseres ved hjelp av formelen



(I),

hvori R = H, $CH_3$ og $R^1$, $R^2$ = H, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$. Fortrinnsvis anvender man styren fra denne monomergruppen. Monomerene a) foreligger i minst 2 vekt% i monomerblandingen. Andelen derav kan være opptil 99 vekt% og ligger fortrinnsvis i området fra 20 til 70 vekt%.

Monomerer fra gruppen b) er etylenisk umettede $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller deres amider og/eller nitriler og/eller etylenisk umettede monomerer som inneholder sulfonsyregrupper. I detalj dreier det seg her om følgende forbindelse: Akrylsyre, metakrylsyre, itakonsyre, maleinsyre, fumarsyre, akrylamid, metakrylamid, akrylnitril, metakrylnitril, vinylsulfonat og forbindelser med formelen



(II),

hvori R = H, $CH_3$; X = -O-, -NH-; n = 1 til 5.

Egnede sulfoestere med formel (II) er f.eks. 1-sulfo-2-propylakrylat, 2-sulfo-1-propylakrylat, 2-sulfo-1-propylmetakrylat, 2-sulfo-1-butylakrylat og -metakrylat, 1-sulfo-2-butylakrylat og -metakrylat, 3-sulfo-2-butylakrylat og -metakrylat, 2-metyl-2-sulfo-1-propylakrylat, 2-metyl-1-sulfo-2-propylakrylat, 3-sulfo-1-propylakrylat, 3-sulfo-1-butylakrylat, 4-sulfo-1-butylakrylat og -metakrylat.

Sulfoalkylamider med formel (II) er f.eks. 2-akrylamidopropansulfonsyre, 2-akrylamidoetansulfonsyre, 2-metakrylamidoetansulfonsyre, 4-akrylamidobutansulfonsyre-1, 3-akrylamidopropansulfonsyre, 3-metakrylamidopropansulfonsyre og akrylamidoneopentylsulfonsyre.

Fra de etyleniske umettede monomerer som inneholder de nevnte sulfonsyregrupperanvender man fortrinnsvis 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre.

Utenom det allerede nevnte amidet av etylenisk umettede $C_3$- til $C_5$-karboksylsyrer kommer også derivatene av disse amider i betraktning, f.eks. N-metylolakrylamid, N-metylolmetakrylamid samt de tilsvarende foretrede metylolforbindelser, f.eks. en metoksymetylakrylamid, N-metoksymetylmetakrylamid, N-etoksymetylakrylamid, N-etoksymetylmetakrylamid og N-butoksymetylakrylamid henholdsvis -metakrylamid.

Forbindelsene fra gruppe b) kan kopolymeriseres med de andre monomergrupper alene eller i blanding. Anvendelse alene av etylenisk umettede $C_3$- til $C_5$-karboksylsyrer eller blandinger derav, f.eks. blandinger av akrylsyre og metakrylsyre henholdsvis av akrylsyre og itakonsyre er foretrukket som monomer fra gruppe b).

Polymerdispersjoner som gir spesielt vannfaste overtrekk ved anvendelse som bindemidler får man når man som bestanddel b) anvender blandinger av akrylsyre og akrylamid, metakrylsyre og akrylamid, akrylsyre og metakrylamid, metakrylsyre og metakrylamid, akrylsyre og N-metylolakrylamid eller akrylsyre og N-metylolmetakrylamid. Monomerblandingene som anvendes ved polymerisasjonen inneholder 0,5 til 10, fortrinnsvis 1 til 5 vekt% av minst en monomer fra gruppe b).

Som monomerer fra gruppe c) anvendes akrylsyreestere, metakrylsyreestere og/eller butadien-1,3. Esterene stammer fra alkoholer med 1 til 9 C-atomer. Man anvender fortrinnsvis

estrene av enverdige alkoholer. Egnede akrylsyreestere er f.eks. akrylsyremetylester, akrylsyreetylester, akrylsyre-n-propylester, akrylsyreisopropylester, akrylsyre-n-butylester, akrylsyreisobutylester, akrylsyreheksylester, akrylsyre-2-etylheksylester og akrylsyreoktylester. Tilsvarende estere av metakrylsyre kan likeledes anvendes som blandinger av akrylsyreestere og metakrylsyreestere, henholdsvis akrylsyreestere av forskjellige alkoholer, f.eks. akrylsyre-n-butylester og akrylsyremetylester. Monomerene fra gruppe c) foreligger i opptil 97,5 vekt% i monomerblandingen. Ved siden av estrene av enverdige alkoholer kan man også anvende akrylsyre- og metakrylsyreestere av toverdige alkoholer, f.eks. hydroksyetylakrylat, hydroksyetylmetakrylat, hydroksypropylakrylat, hydroksypropylmetakrylat, hydroksybutylakrylat og hydroksybutylmetakrylat. Det kan også polymeriseres blandinger av en akrylester og butadien, henholdsvis av en akrylester og metakrylester. Monomerene fra bestanddel c) inngår fortrinnsvis som 79,5 til 20 vekt% i oppbygningen av kopolymerisatet.

Som polymerisasjonsinitiatorer anvendes de vanlige peroksiderte forbindelser for emulsjonspolymerisasjonen av etylenisk umettede forbindelser, f.eks. hydrogenperoksyd, natrium, kalium- og ammoniumpersulfat, perborater, organiske hydroperoksyder såsom tert.-butylhydroperoksyd, kumenhydroperoksyd eller pinanhydroperoksyd.

Dertil egner også redokskatalysatorer seg som polymerisasjonsinitiatorer, f.eks. blandinger av hydrogenperoksyd og askorbinsyre, natriumbisulfit og tert.-butylhydroperoksyd, addisjonsprodukter av alkalibisulfiter til formaldehyd eller ketoner i blanding med peroksydforbindelser såsom tert.-butylhydroperoksyd eller hydrogenperoksyd, hvorunder man for å øke virkningsgraden av disse polymerisasjonsinitiatorer samtidig anvender tungmetallsalter, f.eks. jern-II-sulfat. Polymerisasjonsinitiatoren anvendes normalt i en mengde fra 0,1 til 1 vekt% i forhold til monomerene som skal polymeriseres.

For å emulgere monomerene i den vandige fasen og stabilisere dispersjonen av polymerpartikler i vann som dannes ved polymerisasjonen, anvender man i forhold til monomerene opptil 0,6

vekt% av en emulgator. Også ved emulgatorene dreier det seg ner om kjente stoffer, f.eks. alkalisaltene av langkjedede alkylsulfater, som kan avledes av f.eks. alkaler med 10 til 18 hydrogenatomer, etoksylerte fenoler og etoksylerte fenolderivater, hvilke f.eks. inneholder 2 til 40 etylenoksydenheter samt svovelsyrehalvestere av etoksylerte fenoler, henholdsvis langkjedede alkoholer.

Eventuelt anvender man ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen polymerisasjonsregulatorer, f.eks. dodecylmerkaptan, tioglykol, tioglykolsyre, tribrommetan eller diisopropylxantogendisulfid.

I forhold til monomerene anvender man 0 til 1 vekt% av en polymerisasjonsregulator. Polymerisasjonstemperaturen ligger i området fra 40 til 100°C, fortrinnsvis 70 til 90°C.

Ifølge oppfinnelsen forløper polymerisasjonen av monomerene i nærvær av 0,2 til 2, fortrinnsvis 0,4 til 0,8 vekt% formaldehyd med en pH-verdi under 7. Formaldehydet kan innføres som vandig løsning, som polymer (polyformaldehyd) eller også gassformig i reaksjonsblandingen. Den samtidige anvendelse av formaldehyd ved polymerisasjonen bevirker at koagulatdannelsen ved fremstillingen av dispersjonen er sterkt redusert i forhold til de kjente fremstillingsmetoder.

Dispersjonene som fremstilles ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved en uvanlig stabilitet samt bare lite skumming ved behandlingen. I forhold til de kjente dispersjoner som er fremstilt uten formaldehyd får man dispersjoner erholdt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med forbedret vannfasthet i strøket papir når de anvendes som bindemiddel i papirstrykemasser. De fordelaktige egenskapene oppnås imidlertid bare når pH-verdien ligger under 7 ved fremstillingen av dispersjonen. Dispersjonene er stabile selv ved polymerinnhold på mer enn 40 vekt% opptil ca. 55 vekt%. Bindemiddeldispersjoner som gir spesielt vannfaste strøkne papirer fremstilles ved pH-verdier i området fra 1 til 3. pH-verdien som polymerisasjonen skal forløpe ved innstilles ved tilsetning av en organisk eller uorganisk syre. Egnet for pH-innstilling er f.eks. maursyre, eddiksyre, propionsyre, oksalsyre, fosforsyre, saltsyre og svovelsyre. Fortrinnsvis anvender man maursyre, oksalsyre og fosforsyre.

De ovenfor beskrevne dispersjoner anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser, som fasthetsmiddel for fibermatter, for besjikting av tekstil- og ikke-tekstilgjenstander som er flate såsom folier, papir og papp. Når man anvender dispersjonene som bindemiddel for papirstrykemasser, trenger man 2 til 20 vektdeler polymerisat pr. 100 vektdeler av et finfordelt fyllstoff. For å innstille papirstrykemassenes viskositet kan man samtidig anvende de vanlige Co-bindemidler.

De angitte deler i eksemplene er vektdeler, og prosentangivelsene refererer med mindre annet er angitt til vekten av stoffene.

Eksempel 1

Man tilberedte først to forskjellige tilløp. Tilløp I bestod av 380 deler vann, 20 deler av en 15%-ig vandig natriumlaurylsulfatløsning, 33 deler av en 30%-ig vandig formaldehydløsning, 10 deler akrylsyre og 990 deler styren. Tilløp II inneholder 8 deler natriumpersulfat oppløst i 310 deler vann.

I en rørekjele ble 220 deler vann, 2 deler natriumpersulfat og 5 deler av tilløp I plassert og oppvarmet til en temperatur på 90°C. Etterat temperaturen i dette var steget til 85°C, begynte man med tilførselen av tilløpet I og II. Begge tilløp ble pumpet inn kontinuerlig i rørkjelen, hvorunder man trengte 3 timer for tilløp I og 3,5 timer for tilløp II. Etter at man hadde tilført tilløp II fullstendig oppvarmet man reaksjonsblandingen enda en time ved 90°C. På grunn av akrylsyreinnholdet i tilløpet I lå pH-verdien ved polymerisasjon under 7. Man fikk en stabil, ca. 50%-ig vandig dispersjon. Mengden av koagulat som ble filtrert fra var 15 deler. Polymerdispersjonen anvendes i en mengde (i forhold til faststoffinnholdet) fra 2 til 20 deler pr. 100 deler pigment som bindemiddel for papirstrykemasser.

Sammenligningseksempel 1

Eksempel 1 gjentas med den unntagelse at man sløyfer formaldehydet i tilløp I. Man får en vandig polymerdispersjon fra hvilken man filtrerer vekk 105 deler koagulat.

Eksempel 2

Man lager først et tilløp I ved blanding av 380 deler vann, 27 deler av en 15%-ig vandig natriumlaurylsulfatløsning, 10 deler av en 30%-ig vandig formaldehydløsning, 20 deler metakrylamid, 300 deler n-butylakrylat og 680 deler styren.

Tilløp II besto av en vandig løsning av 8 deler natriumpersulfat i 310 deler vann.

I en rørekjele plasserte man 220 deler vann, 2 deler natriumpersulfat og 5 deler av tilløp I og oppvarmet blandingen til en temperatur på 90°C. Etter at blandingens temperatur var 85°C, begynte man å tilsette tilløpene I og II. Tilløpstiden var for tilløp I 3 timer og for tilløp II 3,5 timer. Etter at tilløp II var tilsatt, holdt man reaksjonsblandingen enda en time på en temperatur av 90°C. pH-Verdien var 4. Dette førte til en stabil, ca. 50%-ig polymerdispersjon. Mengden av frafiltrerbart koagulat lå på 8 deler. Dispersjonen anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser.

Sammenligningseksempel 2

Eksempel 2 ble gjentatt med det unntak at man sløyfet formaldehyd i tilløp I og erstattet styren med samme mengde n-butylakrylat. I dette tilfellet var mengden frafiltrerbart koagulat 70 deler.

Eksempel 3

Man laget først tre forskjellige tilløp. Tilløp I var en blanding av 940 deler n-butylakrylat, 50 deler styren og 10 deler akrylsyre.

Tilløp II bestod av en vandig løsning av 5 deler natriumpersulfat i 66 deler vann.

Tilløp III var en blanding av 17 deler av en 30%-ig vandig formaldehydløsning og 33 deler vann.

I en rørekjele oppvarmet man under eliminasjon av oksygen 850 deler vann til en temperatur på 80°C. Ved denne temperaturen tilsatte man 28 deler av tilløp II. Deretter tilførte man tilløpene I, II og III i løpet av 2 timer samtidig under god sammenblanding til rørekjelen. Reaksjonstemperaturen ble innstilt på 80°C. Etter at tilsetningen av tilløpene var ferdig,

ble reaksjonsblandingen varmet enda 1 time ved 80°C. På grunn av akrylsyreinnholdet i tilløp I lå pH-verdien under polymeriseringen under 7. Man fikk da en stabil, ca. 50% polymerdispersjon. Mengden av frafiltrerbart koagulat lå på 20 deler. Polymerdispersjonen anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser.

Sammenligningseksempel 3

Eksempel 3 ble gjentatt med de unntagelser at man sløyfet styren og formaldehyd, idet man erstattet styrenet med n-butylakrylat. Man fikk en lite stabil polymerdispersjon som man kunne filtrere 280 deler koagulat fra.

Eksempel 4

Man laget først et tilløp I ved blanding av de følgende monomerer : 395 deler 2-etylheksylakrylat, 395 deler n-butylakrylat, 200 deler styren og 10 deler akrylsyre. Som tilløp II og III anvender man de tilløp som er angitt i eksempel 3 med samme nummerering og utfører polymerisasjonen under de betingelser som angitt i eksempel 3. Polymerisasjonen fant sted ved pH 4 til 3. Man fikk en stabil, ca. 50%-ig vandig polymerdispersjon. Mengden frafiltrerbart koagulat lå på 10 deler. Polymerdispersjonen anvendes som bindemiddel for fibermatte.

Sammenligningseksempel 4

Eksempel 4 ble gjentatt med de unntagelser at man utførte polymerisasjonen uten styren og formaldehyd, men erstattet styrenet med n-butylakrylat. Man fikk en lite stabil vandig polymerdispersjon som man kunne filtrere 300 deler koagulat fra.

Eksempel 5

Man laget først et tilløp I ved blanding av følgende bestanddeler: 480 deler n-butylakrylat, 100 deler metylmetakrylat, 400 deler styren, 10 deler akrylamid og 10 deler akrylsyre.

Tilløpene II og III som er angitt i eksempel 3 ble også anvendt her. Polymerisasjonen fant sted under de betingelser som angitt i eksempel 3. pH-Verdien til forsatsen ble innstilt med tilsetning av 0,3 deler fosforsyre på 1,5. Man fikk en 50 %-ig stabil polymerdispersjon. Mengden frafiltrerbart koagulat lå på 5 deler. Den erholdte dispersjon anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser og gir derunder strøkne papirer som har en meget høy vannfasthet.

Sammenligningseksempel 5

Eksempel 5 gjentas med de unntagelser at man sløyfer styren og formaldehyd, men erstatter styrenmengden med n-butylakrylat, og derved får man en lite stabil polymerdispersjon. Mengden frafiltrerbart koagulat var 180 deler. Anvender man den således fremstilte dispersjon som bindemiddel for papirstrykemasse, får man strøkne papirer hvis vannfasthet er påfallende lavere enn hos papirer som ble fremstilt under anvendelse av et polymerisat ifølge eksempel 5.

Eksempel 6

I en trykkfast polymerisasjonsreaktor plasserte man 1900 deler av en 50%-ig vandig natriumlaurylsulfatløsning og 30 deler t-butylhydroperoksyd. Reaktoren ble spylt to ganger med nitrogen og deretter evakuert.

I en målebeholder (tilløp I) ble så 4360 deler vann, 160 deler itakonsyre, 16 deler natriumpyrofosfat, 100 deler av en 15%-ig vandig natriumlaurylsulfatløsning, 213 deler av en 30%-ig vandig formaldehydløsning, 36 deler t-dodecylmerkaptan, 247 deler akrylsyre og 4160 deler styren blandet godt. Blandebeholderen ble så spylt med nitrogen og blandet med 3440 deler butadien, og av denne monomeremulsjonen (tilløp I) førte man så 1510 volumdeler i polymerisasjonsreaktoren og oppvarmet denne del av tilløp I til en temperatur på 90°C. Allerede ved en temperatur på 80°C ble tilløp I og tilløp II pumpet kontinuerlig i reaktoren (tilløp II besto av en vandig løsning av 20 deler natriumsalt av hydroksymetansulfinsyre i 285 deler vann). Tilløp I og II ble pumpet i reaktoren i løpet av 3 timer. Polymerisasjonstemperaturen var 90°C og pH-verdien lå mellom 4 og 5. Etter slutten på monomer- og initiatortilsetningen polymeriserte man blandingen enda en time ved en temperatur på 90°C. Man fikk en stabil, ca. 50%-ig polymerdispersjon, fra hvilken bare 30 deler av et koagulat kunne filtreres, og som anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser.

Sammenligningseksempel 6

Eksempel 6 ble gjentatt med det unntak at man arbeidet uten formaldehyd. Man fikk en lite stabil polymerdispersjon, fra hvilken man kunne filtrere 700 deler av et koagulat.

Eksempel 7

Man fremstilte først et tilløp I ved blanding av de følgende monomere: 395 deler metylakrylat, 395 deler n-butylakrylat, 200 deler styren og 10 deler akrylsyre. Som tilløp II og III anvender man de tilløp som er angitt i eksempel 3 med samme nummerering og utfører polymerisasjonen under de betingelser som er angitt i eksempel 3. Polymerisasjonen fant sted ved pH 4 til 3. Man fikk en stabil, ca. 50%-ig vandig polymerdispersjon. Mengden av frafiltrerbart koagulat lå på 1 del. Dispersjonen anvendes som bindemiddel for papirstrykemasser.

Sammenligningseksempel 7

Eksempel 4 ble gjentatt med de unntagelser at man utførte polymerisasjonen uten styren og formaldehyd, men erstattet styrenet med n-butylakrylat. Man fikk en lite stabil vandig polymerdispersjon, fra hvilken 300 deler koagulat ble filtrert vekk.

Eksempel 8

Man laget først et tilløp I ved blanding av følgende bestanddeler: 480 deler n-butylakrylat, 100 deler metylakrylat, 400 deler styren, 10 deler akrylamid og 10 deler akrylsyre.

Tilløpene II og III som er angitt i eksempel 3 ble også anvendt her. Polymerisasjonen fant sted under de betingelser som angitt i eksempel 3. Satsens pH-verdi ble innstilt på 1,5 ved tilsetning av 0,3 deler fosforsyre. Man fikk en 50%-ig stabil polymerdispersjon. Mengden frafiltrerbart koagulat lå på 5 deler. Den derved erholdte dispersjon anvendes som bindemiddel for mattesammenbinding og fører til matter med høy vannfasthet.

Sammenligningseksempel 8

Eksempel 8 ble gjentatt med de unntagelser at man sløyfet styren og formaldehyd, men erstattet hele styrenmengden med n-butylakrylat og fikk derved en lite stabil polymerdispersjon. Mengden frafiltrerbart koagulat var 180 deler.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av stabile, vandige polymerdispersjoner som inneholder en innpolymerisert alkenylaromatisk forbindelse ved kopolymerisering av monomerblandinger som inneholder

a) minst 2 vekt% av en alkenylaromatisk forbindelse,

b) 0,5 til 10 vekt% av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller et amid og/eller et nitril av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre og/eller en etylenisk umettet monomer inneholdende sulfonsyregrupper, og eventuelt

c) akrylsyreester, metakrylsyreester og/eller butadien,

i vandig emulsjon i nærvær av polymerisasjonsinitiatorer samt eventuelt en emulgator og eventuelt polymerisasjonsregulater,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man utfører polymerisasjonen i nærvær av 0,2 til 2 vekt% formaldehyd i forhold til monomerene, ved en pH-verdi under 7, og anvender en emulgatormengde på 0 til 0,6 vekt% i forhold til monomerene.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man kopolymeriserer monomerblandinger av

a) 2 til 99 vekt% av styrén,

b) 0,5 til 10 vekt% av en etylenisk umettet $C_3$- til $C_5$-karboksylsyre, et amid og/eller nitril av en etylenisk umettet monomer inneholdende sulfonsyregrupper, og eventuelt

c) opptil 97,5 vekt% akrylsyreester, metakrylsyreester og/eller butadien.

3. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 og 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien under polymerisasjonen er 1 til 3.

4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at man kopolymeriserer monomerblandinger av

a) 20 til 70 vekt% styrén,

b) 0,5 til 10 vekt% akrylsyre, metakrylsyre og/eller itakonsyre og

c) 79,5 til 20 vekt% av en akrylsyreester av en alkohol inneholdende 1 til 9 C-atomer og/eller butadien.

5. Anvendelse av de ifølge krav 1 til 3 erholdte polymerdispersjoner som bindemidler for papirstrykemasser eller som bindemiddel ved mattefesting.