



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100561.6

(51) Int. Cl.²: C 08 F 214/06, C 08 F 214/18
//C09J3/00, C09D3/00,
(C08F214/06, 218/08,
210/02)

(22) Anmelddatum: 01.08.78

(30) Priorität: 01.08.77 DE 2734656

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

(24) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22. (DE)

(72) Erfinder: Eck, Herbert, Dr.
Burg 17
D-8263 Burghausen. (DE)

(72) Erfinder: Kemenater, Christof, Dr.
Marienberger Strasse 66
D-8263 Burghausen. (DE)

(72) Erfinder: Hannebaum, Manfred
Immanuel-Kant-Strasse 49a
D-8263 Burghausen. (DE)

(72) Erfinder: Kaiser, Wilhelm
Stadtplatz 50
D-8263 Burghausen. (DE)

(64) Wässrige Vinylchlorid-Copolymerdispersionen, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Wässrige Vinylchloride-Copolymer dispersionen; die Comonomeren sind Vinylacetat und Aethylén, und gegebenenfalls olefinisch ungesättigte Methylolamide, deren Herstellung geschieht durch Polymerisation in wässrigem Medium unter Verwendung eines Redoxkatalysator-systems, in Gegenwart von 2 bis 15 Gewichtsprozent. Eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit Verseifungszahlen zwischen 20 und 240 und Polymerisationsgraden zwischen 300 und 2000. Die so hergestellte Dispersionen werden verwendet als Bindemittel in hydraulisch abbindende Baustoffen und, in Kombination mit Härterzusätzen, in Klebstoffen und Anstrichmittel.

A1

EP 0 000 590

- 1 -

W A C K E R - C H E M I E
G M B H

München, den 21.7.1977.
LC-PAT/Dr.St/we

Wa 7701-L

=====

Wässrige Vinylchlorid-Copolymerdispersionen,
deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf wässrige Copolymerdispersionen mit hohen Anteilen an Vinylchlorideinheiten in Polymeren, die lediglich Polyvinylalkohol als Schutzkolloid enthalten, deren Herstellung und deren Verwendung.

Wässrige Copolymerdispersionen, die Vinylchlorid-, Vinylacetat- und Äthyleneinheiten enthalten, sind aus den Offenlegungsschriften 21 19 549 und 22 52 285 bekannt. Zur Erzielung stabiler Dispersionen war es bisher stets notwendig, besondere Maßnahmen hinsichtlich des Schutzkolloid/Emulgatorsystems zu ergreifen. Weiterhin war es oft unabdingbar, kritische Mengen ionischer oder auch nicht-ionischer Emulgatoren einzuhalten. Diese speziellen Kolloidstabilisierungssysteme aus Emulgatoren, Schutzkolloiden und Hilfsmonomeren sind nicht nur unter relativ komplizierten technischen Bedingungen reproduzierbar einzuhalten, sondern wirken sich manchmal auch bei verschiedenen Verwendungszwecken der Dispersionen, wie beispielsweise in Klebstoffen,

oder Betonzusatzmitteln, nachteilig aus. Hilfsmonomere- bzw. emulgatorhaltige Klebstoffe haben im allgemeinen geringere Wasserfestigkeiten. Ältere Anmeldungen, wie beispielsweise F 15 300 IV b/39c, beschrieben die Herstellung thermostabiler Polymerisate oder Mischpolymerisate von Vinylchlorid. Allerdings wird dort als erfindungsspezifisch herausgestellt, daß die Polymerisation bzw. Copolymerisation auf keinen Fall bis zum weitgehenden Verbrauch der Monomeren, Vinylchlorid bzw. Vinylacetat geführt werden darf.

Aufgabe der Erfindung war es, Copolymerdispersionen zu finden, die ohne Hilfsmonomere, d.h. ohne Monomeren mit stark polaren Gruppen, wie z.B. von Carboxyl-, Sulfonsäure-, Carbonamidgruppen bzw. Emulgatoren in wirtschaftlicher Weise zu stabilen Dispersionen zu polymerisieren sind.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Vinylchlorid-Copolymerdispersionen mit Feststoffgehalten zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Dispersion Copolymeren aus

50 - 85 Gewichtsprozent Vinylchlorideinheiten

5 - 35 Gewichtsprozent Vinylacetateinheiten und

5 - 30 Gewichtsprozent Äthyleneinheiten besteht und als Schutzkolloid

2 - 15 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Polyvinylalkohole, bezogen auf die Dispersion, mit Verseifungszahlen zwischen 20 und 240 und Polymerisationsgraden zwischen 300 und 2000 enthält.

Für bestimmte Verwendungszwecke der Dispersionen ist es vorteilhaft, zusätzlich 0,5 bis 5 Gewichtsprozent Einheiten olefinisch ungesättigter N-Methylolamide einzupolymerisieren.

Die genannten Harzzusammensetzungen stellen Grenzbereiche dar, in manchen Fällen mag es von Vorteil sein, Copolymerdispersionen mit Zusammensetzungen von 60 bis 80 Gewichtsprozent Vinylchlorideinheiten, 8 bis 20 Gewichtsprozent Vinylacetateinheiten und 10 bis 25 Gewichtsprozent Äthyleneinheiten und 0,5 bis 5

Gewichtsprozent an Einheiten olefinisch ungesättigter N-Methylolamide anzustreben.

Olefinisch ungesättigte N-Methylolamide sind beispielsweise N-Methylolacrylamid; N-Methylolmethacrylamid; N-Methylallylcarbamat; N-Methylallylätther, Mannich-Basen, N-Methylolester von N-Methylolacrylamid; N-Methylolmethacrylamid oder N-Methylallylcarbamat.

Die Dispersionen werden in beheiz- und kühlbaren Rührautoklaven hergestellt. Dazu wird die erforderliche Polyvinylalkoholmenge, im allgemeinen 2 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 4,5 bis 12 Gewichtsprozent, bezogen auf die Dispersion, mit Verseifungszahlen zwischen 20 und 240 und 300 bis 2000 Monomereinheiten im Polymermolekül, gelöst in Wasser, vorgelegt. Dabei kann eine Polyvinylalkoholtype allein, aber auch Gemische verschiedener Polyvinylalkohole zur Anwendung kommen. Die Polymerisation wird im allgemeinen mit Redoxkatalysatormengen zwischen 0,01 und 3 Gewichtsprozent durchgeführt. Im allgemeinen legt man die gesamte benötigte Menge des oxidierend wirkenden Katalysatoranteils, bzw. dessen Hauptmenge, vor und steuert die Polymerisation durch Zudosierung des Reduktionsmittels. Es kann jedoch auch in bekannter Weise das Reduktionsmittel vorgelegt werden und die Reaktion mit dem Oxidationsmittel gesteuert werden. Schließlich ist auch die Steuerung der Polymerisation durch gleichzeitiges Zudosieren beider Komponenten möglich. Man benötigt 0,01 - 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,03 - 0,3 Gewichtsprozent an Reduktionsmittel und 0,01 - 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,03 - 0,8 Gewichtsprozent an Oxidationsmittel, wobei je nach Verfahren das Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel 0,15 bis 6 beträgt. Beispiele für die oxidierend wirkende Komponente des Katalysators sind Ammonium- oder Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid und *t*-Butylhydroperoxid. Beispiele für die Reduktionsmittelkomponente sind Natriumsulfit, Natriummetabisulfit, Zink- oder Natriumformaldehydsulfoxylat. Ebenso eignen sich H_2 /Edelmetallsolkatalysatoren unter gleich-

zeitiger Verwendung geringer Mengen von Schwermetallsalzen als Aktivatoren. Geeignete Redoxkatalysatorsysteme sind u.a. in "Fundamental Principles of Polymerization", G.F. D'Alelio, John Wiley & Sons Inc., New York 1952 auf den Seiten 333 ff beschrieben.

Vor Polymerisationsbeginn werden gewöhnlich 10 bis 20 Gewichtsprozent der Gesamtmenge Vinylchlorid und Vinylacetat in die Polyvinylalkohollösung eindosiert und der Polymerisationsansatz mit Äthylen gesättigt. Dabei wird der Polymerisationsansatz gerührt. Der Polyvinylalkohol kann ganz oder nur teilweise, d.h. beispielsweise zur Hälfte, vorgelegt werden. Die Monomerkonzentration der flüssigen Monomeren soll während der Monomerdosierung 5 Gewichtsprozent nicht unter- und 20 Gewichtsprozent nicht überschreiten.

Der angewandte Äthylendruck schwankt, je nach der Äthylenmenge, die eingebaut werden soll, zwischen 20 und 150 bar. Der vorzugsweise benutzte Druckbereich ist 35 bis 100 bar. Der erforderliche Druck ist stark von der Viskosität und dem Rühreffekt im Polymerisationsansatz abhängig. Je niedriger die Viskosität und je besser die Stoffumwälzung im Autoklaven ist, desto weniger Äthylendruck ist zum Einbau der gewünschten Menge Äthylen in das Harz, natürlich unter Berücksichtigung der Copolymerisations- und Löslichkeitsparameter, erforderlich.

Die Polymerisationstemperatur beträgt 10 bis 85°C, vorzugsweise 20 bis 50°C. Im Verlauf der Reaktion wird das restliche Vinylchlorid und Vinylacetat sowie die 0,5 bis 5 Gewichtsprozent der olefinischen ungesättigten N-Methylolamide, deren Methylolgruppe auch veräthert sein kann, dem Reaktionsgefäß zugeführt, wobei der Äthylendruck konstant gehalten wird.

Die Reaktionsdauer hängt beispielsweise von der Wärmeabführung, d.h. dem Rühr- und Kühlsystem, und der gewünschten Monomerkonzentration während der Polymerisation sowie dem Katalysator-

system ab. Im allgemeinen ist die Polymerisation beendet, wenn keine merkliche Wärmeentwicklung mehr feststellbar ist und die Vinylacetatmonomerkonzentration vorzugsweise unter 1,5 Gewichtsprozent abgesunken ist.

Nach 10 bis 20 Stunden ist die Polymerisation im allgemeinen beendet. Danach wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von zusätzlichem Katalysator und durch Erwärmen nachpolymerisiert bis der Vinylacetatgehalt unter 0,5 Gewichtsprozent liegt. Dazu sind im allgemeinen Katalysatormengen von 0,005 - 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 - 0,04 Gewichtsprozent, bezogen auf die Dispersion des Oxidationsmittels und des Reduktionsmittels, notwendig.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können vielseitig verwendet werden. Sie zeigen Pigmentstabilität und eignen sich hervorragend als Bindemittel in Dispersionsfarben. Die verhältnismäßig gute Flammfestigkeit, das hohe Bindevermögen und die hohe Verseifungsfestigkeit ermöglichen den Einsatz der Dispersionen als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Baustoffen, außerdem zeigen sie hohe Klebefestigkeit und Wasserfestigkeiten bei der Verwendung in Klebemitteln. In Verbindung mit dreiwertigen sauer hydrolysierenden Metallsalzen ergeben sich günstige Topfzeiten und Wasserfestigkeiten. Das gleiche gilt auch in Verbindung mit starken Protonsäuren, wie z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure und Sulfonsäuren, Salzsäure. Die Härterzusätze werden bei Salzen in Form ihrer konzentrierten wässrigen Lösung, bei Salzen (20 bis 70 Gew.-%) bei Protonsäuren (10 bis 50 Gew.-%) in Mengen von 2 bis 10 Volumenprozent zur Dispersion gegeben.

Die Eigenschaften der Dispersionen bei der Verwendung in Holzverklebungen unter Zusatz von dreiwertigen anorganischen Salzen, wie beispielsweise Chromnitrat bzw. Aluminiumnitrat, wurden entsprechend der DIN 68603 geprüft. Nach den höchsten Beanspruchungsklassen dieser Norm wird die Klebefestigkeit nach längerer Kaltwasserlagerung bzw. längerer Kochendwasserlagerung (Lagerungsfolge Nr. 9 der Norm = B4/9) beurteilt. Eine weitere wichtige Größe, die die Verwendungseigenschaften von Dispersionskleb-

stoffen in Kombination mit anorganischen Salzen beschreibt, ist die Topfzeit. Diese soll für den Einsatz in bestimmten Klebstoffauftragsaggregaten länger als eine Woche sein. Diese Bedingungen werden von den in Kombination mit Härterzusätzen verwendeten Klebstoffen teilweise sogar erheblich überschritten.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Dispersion als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Baustoffen und in Anstrichmitteln ist es üblich, Emulgatoren in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent den Dispersionen beizumischen. Geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind u.a. aliphatische Äther von Polyoxyäthylen, wie z.B. Polyoxyäthylenlauryläther, -oleyläther und -alkylaryläther, Polyoxyäthylenoctylphenyläther, -nonylphenyläther. Außerdem eignen sich Ester und Amide, wie beispielsweise Polyoxyäthylen-laurat, -oleat, -isononat, N-Polyoxyäthylen-lauramid. Auch Blockpolymere des Äthylen- und Propylenoxids können mitverwendet werden. Ebenso ist es häufig vorteilhaft, Entschäumer in Mengen von 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent der Wirksubstanz mitzuverwenden.

Bei Verwendung der Dispersionen als Anstrichmittel werden wie bei den Klebstoffen saure Salze oder auch starke Protonsäuren zugesetzt. Dadurch resultiert ein wasserfester Anstrich. Solch saure Salze sind beispielsweise dreiwertige Metallsalze der Haupt- und Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente mit starken Protonsäuren. Bevorzugte Härter in diesem Zusammenhang sind saure Phosphate, Phosphorsäure, Aluminiumnitrat und Chrom(III)-nitrat. Diese Anstrichmittel aus Dispersion und Härter weisen günstige Topfzeiten auf und wirken z.B. auf Eisen korrosionshemmend bei ausgezeichneter Haftung. Auch hier werden die Härter bei Salzen in Form ihrer konzentrierten wäßrigen Lösung bzw. die Protonsäuren in halbkonzentrierter Form in Mengen von 2 bis 8 Gewichtsprozent zur Dispersion gegeben.

Als Mörtelbindemittel wir ein anorganisch, abbindendes Material wie hydraulischer Zement, Portlandzement, Naturzement (Romanzement) oder Tonerdezement verwendet. Übliche Zementzusätze wie

Gips, Gipsmörtel, Calciumphosphat, Kalk oder andere derartige calciumhaltige Bindemittel, Magnesiumoxychlorid, Magnesit oder andere magnesiumhaltige oder Oxysalzmassen oder andere ähnliche abbindende anorganische Substanzen, wie sie als Bindemittel für nicht-modifizierte Beton- und Mörtelmassen verwendet werden, können gegebenenfalls zugesetzt werden. Als übliche Zuschlagsmaterialien werden Sand, Steine, Beton, Schotter, Kies, Granit, Carborundum, Aluminiumoxid, Schmirgel, Marmorbruch, Sägespäne, Schlacke, Asbest, Glimmer, Talkum, Flintsteine oder Kunstprodukte wie z.B. gepulverte Keramikmaterialien eingesetzt.

Bei der Verwendung der Dispersionen in Anstrichsmitteln kann den Latexüberzugsmassen z.B. (verkappte) Polyisocyanate, wasserkondensierbare Harnstoffformaldehyd- oder wärmehärtbare Melamin-formaldehydharze zugesetzt werden. Ebenso können Pigmente wie beispielsweise Tone, Aluminiumsilicate, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Glimmer, Talkum, Diatomeenerde oder Titanoxid, Zinkphosphate, Zinkchromate, Eisenoxid, Chromoxid zugesetzt werden. Dabei können alkalisch reagierende und carbonathaltige Produkte selbstverständlich nur zugeschlagen werden, wenn keine sauren Härter zugesetzt werden. Viele andere, dem Fachmann bekannte Verarbeitungshilfsstoffe wie Verdickungsmittel, Koaleszenzhilfsmittel, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Weichmacher, Verlaufmittel und Streckmittel, Antioxidantien und Stabilisatoren, Fungizide können ebenso mitverwendet werden. Die Anstrichmittel eignen sich als Schutz- oder Dekorationsüberzüge von beispielsweise Metall, Holz oder mineralischen Oberflächen.

Auch bei der Verwendung der Dispersionen in wasserfesten Klebstoffen werden gelegentlich Füllstoffe zugegeben. Genannt seien Leichtspat, Schwerspat und andere mineralische Stoffe, die nicht alkalisch reagieren und keine Carbonatgruppe enthalten. In gewissen Fällen werden Schutzkolloide, insbesondere Polyvinylalkohol nachträglich zugegeben. Als weitere mögliche Zusatzstoffe seien Konservierungsmittel, Farbstoffe, Weichmacher, Verfilmungshilfsmittel und Verdickungsmittel erwähnt. Als Weichmacher seien beispielsweise Butyldiglycolacetat, Acetylrizinolbutylester, Diester

der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure mit aliphatischen, verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 2 - 16 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Oxalsäuredibutylester, Bernsteinsäuredibutylester, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Diisotridecylphthalat sowie Glykole, wie z.B. Äthylenglykol, Hexamethylenglykol, ferner Benzylalkohol und Ester-Alkoholgemische, Diphenoxypheylformal. Ebenso können organische Lösungsmittel in Form von aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. aliphatischen Kohlenwasserstoffen zugesetzt werden.

Beispiel 1

400 g Polyvinylalkohol mit der Verseifungszahl 60 und einer Höpplerviskosität von 13 m Pa.s (einer 4 Gew.-%igen wäßrigen Lösung bei 20°C) werden zusammen mit 40 g Kaliumpersulfat in 2,4 l Wasser gelöst. Unter Rühren und bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C wird eine Mischung von 4,2 kg Vinylchlorid und 0,8 kg Vinylacetat kontinuierlich zudosiert. Während der gesamten Polymerisationszeit wird der Äthylendruck bei 50 bar konstant gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von einer 1 %igen Natriumformaldehydsulfoxylatlösung gestartet und durch weiteren Zusatz von Reduktionsmittel gesteuert. Insgesamt war der Verbrauch an Reduktionsmittel der genannten Konzentration 770 g (7,7 g Reduktionsmittel 100 %ig). Nach 15 Stunden war die Polymerisation beendet. In der Nachpolymerisationsphase wurden erneut

2,67 g Rongalit C, gelöst in 15 ml Wasser (= 0,02 Gew.-% auf Dispersion)

2,67 g t-Butylhydroperoxid zugesetzt (= 0,02 Gew.-% auf Dispersion)

Die erhaltene Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 51,8 Gewichtsprozent, eine Viskosität, gemessen im Epprecht Rheometer Stufe C III von 5900 m Pa.s und eine Mindestfilmbildungstemperatur von 20°C. Die Dispersion ist frost-, pigment- und scher-

stabil und hat gute Festigkeitswerte. Nach Zugabe von 2 Gewichtsprozent Butyldiglycolacetat zur Dispersion betrug die Reißfestigkeit des Filmes ca. $12,5 \text{ N/mm}^2$ bei einer Bruchdehnung von ca. 350 %. Die Prüfung von Holzverklebungen mit einem Gemisch der Dispersion mit 5 Gewichtsprozent einer 40 Gew.-%igen, hergestellt aus 70 Gewichtsteilen des kristallwasserhaltigen ($9 \text{ H}_2\text{O}$)-Salzes in 30 Gewichtsteilen Wasser, wäßrigen Lösung von Chrom(III)-nitrat ergab nach der DIN 68603 die folgenden Klebfestigkeiten:

Lgf. (Lgf = Lagerungsfolge der DIN 68603) Nr. 5	$2,7 \text{ N/mm}^2$
Lgf. Nr. 9	$4,0 \text{ N/mm}^2$

Bei der Verwendung der Dispersion als Betonzusatzmittel unter Mitverwendung eines üblichen Entschäumers in einer Menge von 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Dispersion, ergeben sich die in der Tabelle aufgeführten Werte. Der Entschäumer besteht aus 94 Gewichtsprozent Dimethylpolysiloxan mit einer Viscosität über 20 Centistokes bei 25° C , 6 Gewichtsprozent Siliciumdioxid in feinverteilter Form. Bei einem Kunststoff/Zementfaktor von 0,05 und einem Wasser/Zementfaktor von 0,48 werden die folgenden Werte ermittelt:

	28 d Normal- klima	28 d unter Wasser	Wasser und 21 d Normal- klima	Normal- klima 7 d unter Wasser
Biegezugfestig- keit N/mm^2	9,7	9,2	9,0	6,5
Druckfestigkeit N/mm^2	46,5	48,0	57,8	36,0

Beispiel 2

Je 275 g eines Polyvinylalkohols mit einer Verseifungszahl um 70 und Viskositäten von 13 bzw. 6 m Pa.s werden zusammen mit dem Katalysator wie in Beispiel 1 in Wasser gelöst. Bei gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 1, lediglich mit dem Unterschied, daß gleichzeitig mit der Vinylchlorid - Vinylacetatdosierung eine Lösung von 50 g N-Methylolacrylamid in 100 ccm Wasser/Methanol (1 : 1) zudosiert werden.

Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 51,7 Gewichtsprozent, einer Viskosität (Rheometer Stufe C III) von 4930 m Pa.s und einer Mindestfilmbildungstemperatur von 15°C. Sie ist frost-, pigment- und scherstabil und hat gute Festigkeitswerte. Die Prüfung nach DIN 68603 als Klebstoff unter Zusatz von Chrom(III)nitrat (der in Beispiel 1 genannten Menge) ergab

Lgf. Nr. 9 4,1 N/mm²

Beispiel 3

Bei Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 2, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge N-Methylolacrylamid und 440 g einer Mischung von Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 140. 140 g davon weisen eine Höpplerviskosität von 13 und 300 g von 5 m Pa.s auf.

Die so hergestellte Dispersion ist frost-, pigment- und scherstabil, hat einen Festgehalt von 53,2 Gewichtsprozent und eine Viskosität gemessen im Epprecht Rheometer (Stufe C III) von 11700 m Pa.s.

Folgende Werte wurden bei der Prüfung der Klebfestigkeit nach DIN 68603 erhalten. Bei Zusatz von Chromnitrat (5 Gewichtsprozent der Dispersion einer 70 %igen wäßrigen Lösung)

Lgf. Nr. 5 $4,8 \text{ N/mm}^2$

Lgf. Nr. 9 $4,9 \text{ N/mm}^2$

Aluminiumnitrat (5 Gewichtsprozent einer 70 %igen wäßrigen Lösung. Die Konzentrationsangabe besagt: 70 %ig berechnet auf das kristallwasserhaltige Sole mit 9 Kristallwasser).

Lgf. Nr. 5 $3,6 \text{ N/mm}^2$

Lgf. Nr. 9 $4,0 \text{ N/mm}^2$

Beispiel 4

Bei sonst gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 3 wird unter Verwendung von Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 20 gearbeitet. Die Höpplerviskositäten der eingesetzten Polyvinylalkohole ist 13 bzw. 5 m Pa.s.

Die Prüfung der Klebfestigkeit nach DIN 68603 ergab unter Verwendung von Chrom(III)nitrat (in der in Beispiel 1 genannten Menge)

Lgf. Nr. 5 $4,4 \text{ N/mm}^2$

Lgf. Nr. 9 $5,4 \text{ N/mm}^2$

Beispiel 5

440 g eines Polyvinylalkohols mit einer Verseifungszahl von 140 und einer Höpplerviskosität von 5 m Pa.s werden zusammen mit 40 g Kaliumpersulfat in Wasser gelöst und auf ca. 37°C erwärmt. Nun werden eine Mischung von 4,2 kg Vinylchlorid und 0,8 kg Vinylacetat innerhalb 5 Stunden kontinuierlich eindosiert. Während dieser Zeit werden der Äthyldruck auf 50 bar gehalten und 175 g N-Methylolacrylamid in wäßrig/methanolischer Lösung eindosiert.

Die Reaktion wird durch Zugabe von Formaldehydnatriumsulfoxylat gesteuert. Nach 14 Stunden ist die Polymerisation abgeschlossen, das Produkt wird mit Ammoniak auf pH 7 eingestellt, entspannt, nachpolymerisiert und entgast.

Die erhaltene Dispersion hat einen Festgehalt von 52,5, eine Viskosität (Rheometer C III) von 2500 m Pa.s und eine Mindestfilmbildungstemperatur von 20° C. Sie ist scher-, pigment- und froststabil und weist im unvernetzten Zustand eine Reißfestigkeit von 18 N/mm² bei einer Bruchdehnung von ca. 290 % auf.

Die Prüfung nach DIN 68603 ergibt bei Verwendung von Chromnitrat
Lgf. Nr. 5 6,2 N/mm²
Lgf. Nr. 9 6,2 N/mm²
Aluminiumnitrat: Lgf. Nr. 9 4,8 N/mm²

Eine nachträgliche Zugabe von 1 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol auf Dispersion verändert diese Werte unwesentlich.

Chromnitrat: Lgf. Nr. 5 5,8 N/mm²
Lgf. Nr. 9 6,1 N/mm²

Aluminiumnitrat: Lgf. Nr. 9 4,9 N/mm²

Die Topfzeit beträgt über 20 Tage.

5 % 25 Gew.-%iger Phosphorsäure: Lgf. Nr. 9 4,5 N/mm²
Topfzeit: über
14 Tage

5 % 25 Gew.-%iger Schwefelsäure: Lgf. Nr. 9 4,0 N/mm²
Topfzeit: über
14 Tage

Beispiel 6

Die Durchführung der Polymerisation geschieht ganz analog von Beispiel 3, jedoch wurde ein Polyvinylalkohol mit der Verseifungszahl 200 eingesetzt.

Der Festgehalt der Dispersion beträgt 52,9 Gewichtsprozent, die Viskosität (Rheometer C III) 7300 m Pa.s und die Mindestfilmbildungstemperatur 25° C. Die pigment- und schwerstabile Dispersion hat einen K-Wert von 63.

Die Prüfung nach DIN 68603 ergab bei Zusatz von Chromnitrat (in der in Beispiel 1 genannten Menge) Lgf. Nr. 5 $5,6 \text{ N/mm}^2$
Lgf. Nr. 9 $6,4 \text{ N/mm}^2$
Aluminiumnitrat: Lgf. Nr. 5 $4,6 \text{ N/mm}^2$
(Menge wie in Beispiel 3) Lgf. Nr. 9 $5,0 \text{ N/mm}^2$

Beispiel 7

Im Vergleich zum Versuch 5 werden folgende Änderungen durchgeführt:

- 1) Reaktionstemperatur: 30°C
- 2) N-Methylolacrylamid: 210 g

Der Festgehalt der Dispersion beträgt 54,1 Gewichtsprozent, die Viskosität (Rheometer C III) 4750 m Pa.s und die Mindestfilmbildungstemperatur 18°C . Sie ist frost-, pigment- und scherstabil.

Die Prüfung nach DIN 68603 ergab mit
Chromnitrat Lgf. Nr. 5 $6,2 \text{ N/mm}^2$
Lgf. Nr. 9 $6,0 \text{ N/mm}^2$
Aluminiumnitrat Lgf. Nr. 5 $5,4 \text{ N/mm}^2$
Lgf. Nr. 9 $4,5 \text{ N/mm}^2$

Beispiel 8

Im Vergleich zu Beispiel 5 werden folgende Änderungen durchgeführt:

- 1) Reaktionstemperatur: $40 - 45^\circ\text{C}$
- 2) N-Methylolacrylamid: 230 g (4 Gewichtsprozent)

Der Festgehalt der Dispersion beträgt 53,1 Gewichtsprozent, die Viskosität (Rheometer C III) 2800 m Pa.s und die Mindestfilmbildungstemperatur 14°C . Sie ist frost-, pigment- und scherstabil.

Die Prüfung nach DIN 68603 ergab mit Chromnitrat:

Lgf. Nr. 5 $5,6 \text{ N/mm}^2$

Lgf. Nr. 9 $5,6 \text{ N/mm}^2$; die Topfzeit betrug 25 Tage

Beispiel 9/10

Ein Ersatz im Beispiel 8 von N-Methylolacrylamid durch die entsprechenden Methoxy- bzw. Isobutoxyäther erbrachte keine signifikante Änderung der Dispersionseigenschaften.

Beispiel 11

Im Vergleich zu Beispiel 5 wurde folgende Änderung durchgeführt:

- 1) Reaktionstemperatur 40°C
- 2) N-Methylolacrylamid 420 g

Der Festgehalt der Dispersion beträgt 53,9 Gewichtsprozent, die Viskosität (Rheometer C III) 3400 m Pa.s und die Mindestfilmbildungstemperatur 16°C .

Die Prüfung nach DIN 68603 ergab mit Aluminiumnitratzusatz:

Lgf. Nr. 5 $5,1 \text{ N/mm}^2$

Lgf. Nr. 9 $4,9 \text{ N/mm}^2$

Beispiel 12

Die Durchführung der Polymerisation geschieht analog Beispiel 5, jedoch werden statt 175 g N-Methylolacrylamid 175 g N-Methylolallylcarbanat eingepolymerisiert.

Das Produkt weist einen Festgehalt von 51,4 Gewichtsprozent, eine Viskosität (Rheometer C III) von 2100 m Pa.s und eine Mindestfilmbildungstemperatur von 19°C auf. Sie ist frost-, pigment- und scherstabil.

Die Prüfung nach DIN 68603 ergibt bei Zusatz von Chromnitrat:

Lgf. Nr. 5 6,0 N/mm²

Lgf. Nr. 9 5,7 N/mm²

Aluminiumnitrat: Lgf. Nr. 5 5,2 N/mm²

Lgf. Nr. 9 4,5 N/mm²

Patentansprüche

1. Wässrige Vinylchlorid-Copolymerdispersionen mit Feststoffgehalten zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dispersion Copolymeren aus 50 - 85 Gewichtsprozent Vinylchlorideinheiten 5 - 35 Gewichtsprozent Vinylacetateinheiten und 5 - 30 Gewichtsprozent Äthyleneinheiten sowie 2 bis 15 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Polyvinylalkohole, bezogen auf die Dispersion, mit Verseifungszahlen zwischen 20 und 240 und Polymerisationsgraden zwischen 300 und 2000 enthält.
2. Wässrige Vinylchlorid-Copolymerdispersion nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zusätzlich 0,5 bis 5 Gewichtsprozent Einheiten olefinisch ungesättigter N-Methylolamide einpolymerisiert sind.
3. Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid-Copolymerdispersionen mit Festgehalten zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent durch Polymerisation in wässrigem Medium bei Temperaturen zwischen +10 und + 85° C unter Verwendung von 0,01 bis 3 Gewichtsprozent Redoxkatalysatorsysteme unter Rühren und Nachpolymerisation unter Zugabe weiterer 0,005 bis 0,1 Gewichtsprozent der jeweiligen Komponenten des Redoxkatalysatorsystems, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion 50 - 85 Gewichtsprozent Vinylchlorid 5 - 35 Gewichtsprozent Vinylacetat und gegebenenfalls 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines olefinisch ungesättigten N-Methylolamids bei konstanten Äthylendrücken zwischen 20 und 150 bar in Gegenwart von 2 bis 15 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit Verseifungszahlen zwischen 20 und 240 und Polymerisationsgraden zwischen 300 und 2000 bei Monomerkonzentrationen der flüssigen Monomeren während der Monomerdosierung zwischen 5 und 20 Gewichtsprozent polymerisiert wird.

4. Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1 bis 3 als Binde-mittel in hydraulisch abbindenden Baustoffen.
5. Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1 bis 3 in Kombi-nation mit sauren Härterzusätzen in Klebstoffen.
6. Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1 bis 3 in Kombi-nation mit Aluminiumnitrat, Chromnitrat, sauren Phosphaten oder Phosphorsäure als Härterzusätze in Anstrichmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000590
Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0561

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSEFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch				
A	<p><u>FR - A - 2 219 184 (BAYER)</u> * Anspruch 1; Seite 7, Zeile 23 *</p> <p>—</p>	1	C 08 F 214/06 C 08 F 2/18// (C 08 F 214/06 C 08 F 218/08 C 08 F 210/02) C 09 J 3/00 C 09 D 3/00			
A	<p><u>FR - A - 2 324 655 (WACKER)</u> * Anspruch 1; Seite 4, Zeile 17 *</p> <p>—</p>	2				
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)			
			C 08 F 14/00 - C 08 F 14/06 C 08 F 214/00 - C 08 F 214/06 C 08 F 261/04			
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort Den Haag</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 26-10-1978</td> <td>Prüfer MISULEMANS</td> </tr> </table>				Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 26-10-1978	Prüfer MISULEMANS
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 26-10-1978	Prüfer MISULEMANS				