

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **80102454.8**

⑤① Int. Cl.³: **C 06 F 3/08**

②② Anmeldetag: **06.05.80**

③⑩ Priorität: **12.07.79 DE 2928140**

⑦① Anmelder: **HOECHST Aktiengesellschaft, WERK KNAPSACK, D-5030 Hürth (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.01.81**
Patentblatt 81/3

⑦② Erfinder: **Adam, Wilhelm, Dr., Schwalbenstrasse 15, D-6078 Neu-Isenburg II (DE)**
Erfinder: **Ulrich, Hannsjörg, Dr., von Bodelschwingweg 47, D-5042 Erftstadt (DE)**
Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr., Kölner Ring 167, D-5042 Erftstadt (DE)**
Erfinder: **Kalteyer, Gerd, Laurentiusstrasse 8, D-5042 Erftstadt (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Zündholzreibflächen.**

⑤⑦ Aus rotem Phosphor, Reibmitteln, Bindemitteln in Form von wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten bereitet man eine wäßrige Maische mit der man eine Reibflächenunterlage beschichtet. Dabei setzt man der Maische, bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelkondensate, 5 bis 20 Gew.%, berechnet als Festsubstanz, als Vernetzer einen aminharz-vernetzenden Polyester oder ein durch Copolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylester mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 1:9 bis 9:1 hergestelltes Copolymerisat zu und stellt den pH-Wert der erhaltenen Mischung im Falle des Zusatzes des Copolymerisates auf Werte von 6,5 bis 8,0 und im Falle des Zusatzes des Polyesters auf Werte von 7 bis 11 ein.

EP 0 022 455 A1

Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 79/H 023

Verfahren zur Herstellung von Zündholzreibflächen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zündholzreibflächen, indem man zunächst aus
10 rotem Phosphor, Reibmitteln, wie z.B. Glasmehl oder Sand, Bindemitteln in Form von wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten sowie gegebenenfalls Härtern, wie z.B. Ammoniumchlorid, Füllstoffen, wie z.B. Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2S_3 oder zusätzlichem Wasser zur Regulie-
15 rung der Viskosität der Mischung eine wäßrige Maische bereitet. Mit dieser Maische beschichtet man dann die jeweilige Reibflächenunterlage, welche aus Papier, Holz, Karton usw. bestehen kann und behandelt gegebenenfalls die erhaltene Fläche anschließend mit Wärme, wobei die
20 beschichteten Flächen getrocknet und die darin enthaltenen Bindemittel kondensiert und gehärtet werden.

Das Auftragen der Maischen auf die Reibflächenunterlagen kann beispielsweise mit Pinseln oder mit Druckmaschinen
25 erfolgen.

Die Maischen sollen dünn und streichfähig sein, damit eine gleichmäßig dünne Verteilung der Maische auf der Unterlage gewährleistet ist. Zu dicke Auflagen neigen nach dem Austrocknen zum Abbröckeln und Reißen.

5

Früher, und z.T. auch noch heute, verwandte man als Bindemittel Haut- oder Knochenleim oder Gummi arabicum, gegebenenfalls in Verbindung mit Gummi traganth.

10

Ein gravierender Nachteil der damit hergestellten Reibflächen ist ihre Unbeständigkeit gegen Feuchtigkeit, insbesondere unter tropischen Bedingungen, wobei gleichzeitig ein Bakterienbefall zusätzlich zur Zerstörung der Reibflächen beitragen kann.

15

Aus diesem Grunde sind schon häufig Versuche unternommen worden, Bindemittel auf Basis von Harnstoff- bzw. Melamin-Formaldehydharzen oder Polyvinylchloriddispersionen zu verwenden. Dabei erwiesen sich Formulierungen auf PVC-Basis zwar als gut aber auch als sehr teuer.

20

Die Harnstoff- oder Melaminharze zeigten sich zwar weitgehend resistent gegen bakteriellen Befall, neigten aber zur Ausbildung spröder, brüchiger Anstrichflächen. Außerdem ist in diesen Fällen die Durchdringung der Reibflächen durch Feuchtigkeit oder Wasser nicht aufgehoben, sondern äußerstenfalls nur gehemmt.

25

Hinzu kam, daß die Aushärtung dieser Harze nicht in jedem Falle in der gleichen Weise erfolgte, und daß, in Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten roten Phosphor, sehr häufig klebrige oder brüchige Reibflächen entstanden.

30

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bei Verwendung von rotem Phosphor in Verbindung mit Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten als Bindemittel, unabhängig von der Herkunft des Phosphors gleich-

35

bleibend gute Reibflächen herstellen lassen, wenn man der wäßrigen Maische der Ausgangsprodukte, bezogen auf den Feststoffgehalt der Harnstoff- bzw. Melamin-Formaldehyd-Kondensate, als Vernetzer 5 bis 20 Gew%, vorzugsweise 10
5 bis 15 Gew%, eines aminharzvernetzenden Polyesters oder eines durch Copolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylester mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 hergestelltes Copolymerisat, das, bezogen auf den monomeren Esteranteil, auch bis zu 20 Gew% Acryl-
10 und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten kann, zusetzt. Zweckmäßigerweise wird der Polyester in Form einer wäßrigen Lösung, das Copolymerisat in Form einer wäßrigen Dispersion oder einer wäßrig-alkoholischen Lösung zugesetzt, wobei die angegebenen Gewichtsprocente für den
15 Zusatz sich auf den Feststoffgehalt der Harnstoff- bzw. Melamin-Formaldehyd-Kondensate und auf den Feststoffgehalt des Vernetzers beziehen. Dann stellt man den pH-Wert der erhaltenen Mischung durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von Ammoniak, organischen Aminen oder einer Mineralsäure, insbesondere von Phosphorsäure, im Falle der Verwendung des Copolymerisats auf Werte zwischen 6,5 und 8,0,
20 vorzugsweise von 7 bis 7,5, und im Falle der Verwendung des Polyesters auf Werte von 7 bis 11, vorzugsweise 9,2 bis 9,6, ein, bevor man mit der Mischung die Reibflächenunterlage beschichtet.
25

Falls für die pH-Wert-Einstellung organische Amine verwendet werden, werden niedrigsiedende organische Amine wie z.B. Trimethylamin, Triäthylamin, vorzugsweise jedoch Dimethyläthanolamin, verwendet.
30

Zur Trocknung und/oder Aushärtung können die Flächen bei etwa 90 bis 130°C ca. 5 Minuten lang getempert werden. Die erhaltenen Reibflächen sind selbst in dicker Schicht
35 elastisch biegsam und haften gut auf Unterlagen aus Holz, Papier, Karton etc. Für die Anwendung auf Kunststoffflächen können gegebenenfalls zusätzliche Haftvermittler

eingearbeitet werden. Die Zündfähigkeit ist mit "sehr gut" zu bezeichnen und wird durch Feuchtigkeit und Wasser nur wenig reduziert.

- 5 Eine erfindungsgemäß hergestellte Maische weist beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:

	25 bis 50 Gew%	roter Phosphor
	2 bis 5 Gew%	Reibmittel (z.B. Glas oder Sand)
10	35 bis 65 Gew%	Bindemittel in Form von "Madurit VMW 69/1 ^(R) " (Hersteller Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main), einer etwa 45 gew%igen, wäßrigen Lösung eines Harnstoff-Form- aldehyd-Kondensats.
15		
	1,5 bis 15 Gew%	Vernetzer in Form von "Mowilith DM 56 ^(R) " (Hersteller Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main), einer etwa 50 gew%igen, wäßrigen Dispersion eines Copolymeren, das zu mehr als 50 Gew% aus einem Acryl- säureester und zu weniger als 50 Gew% aus Vinylacetat besteht und eine Ein- friertemperatur von -18°C aufweist,
20		
	0 bis 10 Gew%	Härter, wie z.B. NH_4Cl ,
25	0 bis 20 Gew%	Füllmittel, wie z.B. Fe_2O_3 oder zusätz- liches Wasser zur Regelung der Viskosi- tät der Maische.
30		
	Geeignete Melamin-Formaldehyd-Kondensate sind ein- oder mehrkernige methylierte Melamine mit einem Molverhält- nis 1 : 1,3 bis 1 : 6, deren Methylolgruppen unveräthert oder mit mindestens einem ein- oder mehrwertigen aliphati- schen Alkohol mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen teilweise oder vollkommen veräthert sind, mit begrenzter,	
35		

vorzugsweise unbegrenzter Wasserverdünnbarkeit, oder deren Mischungen. Der ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohol kann dabei gesättigt oder ungesättigt sein, und seine Kohlenstoffkette kann auch durch eine oder mehrere Ätherbrücken unterbrochen sein. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Äthanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, iso-Pentanol, n-Hexanol, iso-Hexanol, Allylalkohol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiole, wie Butandiol-1,4, Hexandiole, wie Hexandiol-1,6, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Dipropylenglykol, Glyzerin. Methanol wird als aliphatischer Alkohol bevorzugt. Bevorzugte Melamin-Formaldehyd-Kondensate sind Trimethylolmelamin-trimethyläther, Hexamethylolmelamin-hexamethyläther oder Pentamethylolmelamin-trimethyläther.

Die ein- und mehrkernigen Methylolmelamine können auch die in der Aminoplastchemie üblichen Modifizierungsmittel in Mengen von etwa 2 bis 20 Gew%, bezogen auf einkerniges oder mehrkerniges Methylolmelamin, enthalten. Solche Modifizierungsmittel sind beispielsweise Sorbit, Zucker, Lactam, wie z.B. ϵ -Aminocaprolactam, Methylenbisformamid, Toluolsulfonamide, wie z.B. p-Toluolsulfonamid. Eine derartige Modifizierung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate kommen monomere oder polykondensierte Methylolverbindungen des Harnstoffs mit einem Molverhältnis Harnstoff : Formaldehyd von 1 : 1 bis 1 : 3 in Betracht, die auch mit den bereits genannten ein- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen ganz oder teilweise veräthert sein können. Auch Mischungen verätherter oder unverätherter monomerer und/oder polykondensierter methylolierter Harnstoffe können Verwendung finden, ebenso Mischungen der genannten Melamin-Formaldehyd-Kondensate mit den genannten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Der als Vernetzer zu verwendende wasserlösliche amino-
harzvernetzende Polyester besitzt insbesondere eine
OH-Zahl von 30 bis 450, vorzugsweise von 80 bis 200, eine
Säurezahl von 20 bis 300, vorzugsweise 60 bis 100, und,
5 gemessen in 50 gew%iger Lösung in Butylglykol, eine dyna-
mische Viskosität von 100 bis 750 mPa·s. Derartige Poly-
ester sind bekannt und werden durch Polykondensation zwei-
wertiger Dicarbonsäuren und zweiwertiger Alkohole herge-
stellt, wobei auch geringe Mengen drei- und mehrwertig-
10 ger Carbonsäuren und/oder Alkohole anwesend sein können.
Bei der Polykondensation können auch Derivate der Carbon-
säuren und Alkohole, insbesondere Ester mit niederen Alko-
holen, Säurechloride, Anhydride oder Lactone eingesetzt
werden.

15 Geeignete zweibasische Carbonsäuren oder deren Derivate
sind beispielsweise Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid,
Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
Hexahydrophthalsäure, Endomethylen-Tetrahydrophthalsäure-
20 anhydrid, Hexachloroendomethylen-Tetrahydrophthalsäure-
anhydrid, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pime-
linsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure.

Geeignete ungesättigte zweibasische Carbonsäuren bzw. de-
25 ren Derivate sind beispielsweise: Maleinsäureanhydrid,
Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure.

Geeignete Glykole für die Herstellung der Polyester sind
beispielsweise: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2), Pro-
30 pylenglykol-(1,3), Butylenglykol-(1,2), Butylenglykol-
(1,3), Butylenglykol-(1,4), Diäthylenglykol, Dipropylengly-
kol, Triäthylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol,
Hexylenglykol (=2-Methyl-2,4-pentandiol), Neopentylglykol
(=2,2-Dimethyl-1,3-propandiol).

35

Durch Einbau einer geringen Menge von drei- oder mehrwertigen Carbonsäuren und/oder Alkoholen kann eine Verzweigung bzw. Vernetzung des Polyesters erreicht werden. Hierfür sind beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylol-
5 äthan, 1,2,6-Hexantriol, Glyzerin, Pentaerythrit geeignet.

Es sind besonders solche Polyester geeignet, bei denen die Polycarbonsäurekomponente ganz oder zum Teil aus aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipin-, Bernstein-,
10 Sebacin- oder Azelainsäure besteht.

Der Polyester kann gegebenenfalls auch durch einen Gehalt an Monocarbonsäuren modifiziert sein. Bei den zur Anwendung kommenden Polyestern handelt es sich nicht um luft-
15 trocknende Systeme. Die Bedingung "wasserlöslich" im Zusammenhang mit dem Polyester bedeutet, daß der Polyester bei pH-Werten über 7 in Wasser gelöst werden kann.

Ein geeigneter Polyester wurde z.B. wie folgt hergestellt:

20

148 kg Phthalsäureanhydrid

219 kg Adipinsäure

49 kg Maleinsäureanhydrid

155 kg Äthylenglykol

25 68 kg Pentaerythrit

wurden 4 1/2 h lang kondensiert, wobei die Temperatur von 125°C auf 185°C anstieg und 65 kg Destillat erhalten wurde, das aus 60 kg Wasser und 5 kg Äthylenglykol bestand. Die
30 Ausbeute an Polyester betrug 574 kg. Der Festkörpergehalt des Polyesters betrug praktisch 100 Gew% (bestimmt durch einstündiges Erhitzen einer 1 g Probe auf 140°C), die OH-Zahl wurde zu 181 und die Säurezahl zu 96 mg KOH/g bestimmt. Die Viskosität einer 50 gew%igen Lösung in Butyl-
35 glykol betrug 132 mPa·s.

- Als Bindemittel hat sich insbesondere ein etwa 45 gew%iges wäßriges Harnstoff-Formaldehydharz-Kondensat bewährt, das unter der Bezeichnung "Madurit VMW 69/1^(R)" (Hersteller
- 5 Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main) im Handel ist, während sich als Vernetzer eine ebenfalls im Handel befindliche, etwa 50 gew%ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisates ausgezeichnet hat, die unter dem Namen "Mowilith DM 56^(R)" (Hersteller Hoechst Aktiengesellschaft,
- 10 Frankfurt/Main) erhältlich ist, worin das Copolymerisat zu mehr als 50 Gew% aus einem Acrylsäureester und zu weniger als 50 Gew% aus Vinylacetat besteht und wobei die Dispersion eine Einfriertemperatur von -18°C hat.
- 15 Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne daß er auf den Inhalt der Beispiele beschränkt sein soll.

20 Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung mit einem pH-Wert von 9,7 bestehend aus

- 33 Gew% rotem Phosphor
- 25 3,5 Gew% Glasmehl (84 % < 90 µ)
- 63,4 Gew% einer wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat-
lösung mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew%
"Madurit VMW 69/1^(R)"
(Hersteller: Cassella Aktiengesellschaft,
- 30 Frankfurt/Main)

und

0,1 Gew% NH₄Cl

wurde mit einem borstigen Pinsel auf eine Unterlage aus Karton aufgebracht und bei 100°C 5 Minuten lang getrocknet und gehärtet.

- 5 Dabei entstand eine ungleichmäßige, sehr brüchige, spröde Reibfläche.

Beispiele 2 - 5:

10

Einer gleichen Mischung wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden, bezogen auf den Feststoffgehalt der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat-Lösung 5, 10, 15 und 20 Gew%, berechnet als Festsubstanz, einer 50 gew%igen wäßrigen Dispersion eines Copolymerisates zugesetzt, das zu mehr als 50 Gew% aus einem Acrylsäureester und zu weniger als 50 Gew% aus Vinylacetat bestand. Diese Dispersion wies eine Einfrier-
15 temperatur von -18°C auf (Handelsbezeichnung "Mowilith DM 56^(R)" der Hoechst Aktiengesellschaft Frankfurt/Main).

20

Die erhaltenen Maischen wurden, nachdem sie auf jeweils verschiedene pH-Werte eingestellt worden waren, mit einem Pinsel auf eine Kartonunterlage aufgetragen und bei 100°C 5 Minuten lang getrocknet und gehärtet.

Die Gebrauchsfähigkeit der erhaltenen Reibflächen ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

Bei- spiel	Gew% zuge- setztes Co- polymerisat	pH-Wert der Maische	Zustand der Reib- fläche	Beurteilung
2	5	7,0	ungleich- mäßig, spröde	noch brauchbar
3	10	7,3	gleich- mäßig, schwach spröde	gut
4	15	7,5	gleich- mäßig, elastisch, fest	sehr gut
5	20	7,9	gleich- mäßig, elastisch, etwas lok- ker	noch brauchbar

Beispiele 6 - 9

In Maischen gemäß den Beispielen 2 bis 5 wurde jeweils roter Phosphor eingesetzt, der einen pH-Wert von 2,1 aufwies, wodurch der pH-Wert der Maischen entsprechend beeinflusst wurde:

Bei- spiel	Gew% zuge- setztes Co- polymerisat	pH-Wert der Maische	Zustand der Reib- fläche	Beurteilung
6	5	3,0	sehr brü- chig, un- gleich- mäßig	schlecht
7	10	2,7	brüchig, fast gleich- mäßig	schlecht
8	15	2,3	sehr brü- chig, Ab- platzun- gen	schlecht
9	20	2,0	brüchig, nahezu gleich- mäßig, spröde	schlecht

Beispiel 10

Eine Mischung nach Beispiel 8 wurde mit Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 7,8 eingestellt. Die daraus wie oben hergestellte Reibfläche war gleichmäßig, elastisch und erst bei scharfen Knickbewegungen schwach brüchig und somit mit "gut" zu bewerten.

Beispiele 11 - 16

Ein Binder auf Basis eines Melamin-Formaldehyd-Harzes wurde mit einem Polyester, der in vorstehend beschriebener Weise
5 hergestellt wurde, versetzt. (Dieses Gemisch ist im Handel unter der Bezeichnung ^(R)Madurit VMW 82 erhältlich; Hersteller Cassella AG, Frankfurt)

63 Teilen dieses Gemisches wurden dann 2 Teile Glasmehl
10 (84 % < 90 μ) und 35 Teile roter Phosphor zugesetzt.

Der pH-Wert der erhaltenen Maische schwankte dabei je nach Provenienz des Phosphors in weiten Grenzen. Zur Abgrenzung der optimalen Kondensationsbedingungen wurde in den Beispielen
15 13 - 16 der pH-Wert mit NaOH (40 %ig) auf höhere Werte eingestellt.

Die Maische wurde dann mit einem Pinsel in deckender Schicht auf einen Karton aufgebracht und 3 Minuten bei 120°C getrocknet. Die Bewertung der erhaltenen Reibflächen ist der nach-
20 folgenden Tabelle zu entnehmen.

Beispiel	pH-Wert der Maische	Streich- fähigkeit	Zustand der Reibfläche	Beurteilung
11	5,5	gut	brüchig un- gleichmäßig schwach sandend	kaum brauch- bar
12	7,6	gut	elastisch noch schwach sandend	brauchbar
13	9,4	gut	elastisch gleichmäßig nicht sandend	sehr gut
14	9,5	gut	elastisch sehr dünne Schicht	gut
15	10,6	befriedi- gend	leicht brüchig	noch brauchbar
16	12,1	schlecht	Entmischung stark san- dend	unbrauchbar

Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 79/H 023

5 Verfahren zur Herstellung von Zündholzreibflächen

Patentansprüche:

10

1. Verfahren zur Herstellung von Zündholzreibflächen, indem man aus rotem Phosphor, Reibmitteln, Bindemitteln in Form von wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten sowie gegebenenfalls Härtern und Füllstoffen eine wäßrige Maische bereitet, mit der man eine Reibflächenunterlage beschichtet, die gegebenenfalls anschließend mit Wärme behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man der Maische, bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelkondensate, 5 bis
- 20 Gew%, berechnet als Festsubstanz, als Vernetzer einen aminharzvernetzenden Polyester oder ein durch Copolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylester mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 hergestelltes Copolymerisat, das, bezogen auf den monomeren Esteranteil, auch bis zu 20 Gew% Acryl- und/oder
- 25 Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten kann, zusetzt,

und daß man den pH-Wert der erhaltenen Mischung im Falle des Zusatzes des Copolymerisats auf Werte von 6,5 bis 8,0 und im Falle des Zusatzes des Polyesters auf Werte von 7 bis 11 einstellt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Maische 10 bis 15 Gew% des Vernetzers zusetzt.
- 10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copolymerisat in Form einer wäßrigen Dispersion zusetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
15 gekennzeichnet, daß man den Polyester in Form einer wäßrigen Lösung zusetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-
20 kennzeichnet, daß man den pH-Wert der durch Zusatz des Copolymerisats erhaltenen Mischung auf 7 bis 7,5 ein-
stellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, da-
25 durch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert durch Zusatz von Phosphorsäure einstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzer eine etwa
30 50 gew%ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisates ein-
setzt, das zu mehr als 50 Gew% aus Acrylsäure-2-äthylhe-
xylester und zu weniger als 50 Gew% aus Vinylacetat be-
steht, wobei die Dispersion eine Einfriertemperatur von
-18°C aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyester zusetzt, der eine OH-Zahl von 30 bis 450, eine Säurezahl von 20 bis 300 und, in 50 gew%iger Lösung in Butylglykol, eine dynamische Viskosität von 100 bis 750 mPa·s besitzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyester zusetzt, der eine OH-Zahl von 80 bis 200 und eine Säurezahl von 60 bis 100 besitzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der durch Zusatz des Polyesters erhaltenen Mischung auf 9,2 bis 9,6 einstellt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022455

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2454

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 2 863 751</u> (T.B. LEDAAL) * Patentansprüche 1, 2, 3; Spalte 3 *	1	C 06 F 3/08
	 -- <u>FR - A - 1 067 610</u> (SUOMEN OSUUS- KAUPPOJEN KESKUSKUNTA) * Zusammenfassung 1 ^o , 2 ^o ; Beispiele 1, 2 *	1	
	 ----- 		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
			C 06 F 3/08
			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 &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	20-10-1980	PEETERS	