



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 057 813
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 82100126.0

Anmeldetag: 08.01.82

Int. Cl.³: **D 06 M 15/38**
D 06 M 15/32, C 03 C 17/32
D 06 N 3/04, C 23 F 11/10
C 23 F 5/00, C 03 C 25/02
C 09 D 5/08

Priorität: 23.01.81 DE 3102169

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.82 Patentblatt 82/33

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR LI NL SE

Anmelder: SKW Trostberg Aktiengesellschaft
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach 1150/1160
D-8223 Trostberg(DE)

Erfinder: Goll, Werner, Dr.
Hart, Frank-Caro-Strasse 51
D-8268 Garching(DE)

Vertreter: Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. H. Weickmann Dipl.-Phys.Dr. K.
Fincke Dipl.-Ing. F.A. Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber
Dr.-Ing. H. Liska Möhlstrasse 22
D-8000 München 86(DE)

Wässrige Dispersion und Verfahren zur Beschichtung von Werkstoffen.

(57) Eine wässrige Dispersion zur Erzeugung von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen auf Werkstoffen, insbesondere Synthesefasergeweben, enthält 20 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid, 20 bis 50 Gew.-% Wasser, 1,5 bis 25 Gew.-% eines Acrylcopolymeren, 1,5 bis 5 Gew.-% eines Pigments und/oder eines Füllstoffs, 0,05 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylidenfluorid, eines Lichtschutzmittels und 4 bis 20 Gew.-% eines niedrigsiedenden Alkohols oder eines Gemisches aus niedrigsiedendem Alkohol und höhersiedendem Lösungsmittel. Zusätzlich kann die Dispersion Weichmacher, Haftvermittler und Hilfslösungsmittel enthalten. Zur Erzeugung von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen auf Werkstoffen, insbesondere auf Synthesefasergeweben, trägt man diese Dispersion auf und brennt sie anschließend ein, wobei man zweckmäßig die aufgetragene Dispersion bei 100 bis 140°C vortrocknet und bei 170 bis 210°C einbrennt.

Wäßrige Dispersion und Verfahren zur Beschichtung von Werkstoffen

- Die Erfindung betrifft eine wäßrige Dispersion zur Erzeugung von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen auf Werkstoffen, wie Fasergeweben, insbesondere Synthesefasergeweben, Glas, Glasgeweben, Metall, Keramik und dergleichen, die ein Polyvinylidenfluorid, ein Acryl-
05 copolymeres und ein Pigment enthält, sowie ein Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen unter Verwendung dieser Dispersion.
- 10 Es ist bereits bekannt, Synthesefasergewebe, wie beispielsweise Polyestergewebe mit dicken Polyvinylchloridschichten zu versehen. Das hierzu verwendete Polyvinylchlorid wird mit Hilfe von Zusätzen weich eingestellt und enthält in der Regel einen Weichmacheranteil von 40 bis 60 Gew.-%.
- 15 Trotz der Verwendung von Stabilisatoren und Pigmenten unterliegt die Polyvinylchloridoberfläche beim Einsatz im Freien, beispielsweise als LKW-Plane oder als Material für Traglufthallen, einem Abbau und einer Zerstörung unter Lichteinwirkung. Infolge dieses Abbaus versprödet
20 das Polyvinylchlorid, wird rauh und rissig, was zur Folge hat, daß die damit beschichteten Oberflächen stark verschmutzen und angegriffen werden.
- Es ist weiterhin bekannt, Membranbaustoffe, z.B. mit Poly-
25 tetrafluoräthylen beschichtete Glasgewebe herzustellen. Diese Membranbaustoffe zeigen eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit im Freien, sehr gute schmutzabweisen-

1 de Eigenschaften und sind praktisch nicht brennbar. Ihr
Nachteil ist die aufwendige Herstellungsweise, die zu
einem sehr teuren Endprodukt führt. Ferner können als Ge-
webe nur spezielle Glasfilamentgewebe eingesetzt werden,
5 deren Garne aus feinen Fäden bestehen und die demzufolge
ebenfalls kostenintensiv sind. Diese Substratgewebe be-
sitzen weiterhin ein wesentlich geringeres Dehnungsver-
mögen als beispielsweise Polyestergewebe. Deshalb liegt
die Weiterreißfestigkeit von beschichteten Glasgeweben
10 niedriger als bei entsprechenden Polyestergeweben.

Aus der DE-OS 23 25 304 sind lufttrocknende wäßrige Poly-
vinylidenfluorid-Dispersionen bekannt, die Vinylidenfluo-
rid, ein Acrylatpolymeres und gegebenenfalls Pigmente,
15 Verlaufshilfsmittel, Lösungsmittel, oberflächenaktive
Mittel, Verdickungsmittel und dergleichen enthalten. Die-
se Dispersionen ergeben harte und zähe Überzüge. Werden
sie in Schichtdicken, wie sie für Beschichtungen aus
weichem Polyvinylchlorid üblich sind auf Synthesefaserge-
webe aufgetragen, so erhält man starre Produkte, die für
20 LKW-Planen, Traglufthallen, Transportbänder und dergleichen
nicht geeignet sind. Außerdem erhöhen die nach diesem
Stand der Technik zu verwendenden Netzmittel die Schmutz-
anfälligkeit der Fasergewebe.

25 Die DE-OS 28 18 385 beschreibt Polyvinylidenfluorid-Form-
körper mit textilem Flächengebilde, die dadurch erhalten
werden, daß man extrudierte Polyvinylidenfluorid-Bahnen
bei erhöhter Temperatur mit einem thermoplastischen Poly-
30 estervlies verpreßt. Die hierbei erhaltenen steifen Ver-
bundplatten dienen als Halbzeug für den Behälterbau. Auf-
grund ihrer Steifigkeit eignen sie sich ebenfalls nicht
für das oben angesprochene Einsatzgebiet der Membranbau-
stoffe.

35 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin,
eine wäßrige Dispersion und ein Verfahren anzugeben, mit

- 1 dem es gelingt, korrosions- und witterungsbeständige Über-
züge auf Werkstoffen, insbesondere auf Synthefaserge-
weben auszubilden, so daß man Membranbaustoffe erhält, die
als LKW-Planen, für Traglufthallen, Zelte, Abdeckmatten,
5 Transportbänder und dergleichen geeignet sind, wobei
gleichzeitig eine möglichst geringe Belastung der Umwelt
durch organische Lösungsmittel erreicht wird.

Diese Aufgabe wird nun gelöst durch die kennzeichnenden
10 Merkmale der wäßrigen Dispersion gemäß Hauptanspruch.

Die Unteransprüche betreffen besonders bevorzugte Aus-
führungsformen dieses Anmeldungsgegenstandes sowie ein
Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und witterungs-
15 beständigen Überzügen auf Werkstoffen, insbesondere
Synthefasergeweben, unter Verwendung dieser erfindungs-
gemäßen wäßrigen Dispersion.

Überraschenderweise ergibt die erfindungsgemäße wäßrige
20 Dispersion auch in höheren Auftragsmengen auf Synthese-
fasergeweben homogene, festhaftende und sehr flexible
Beschichtungen, die außerdem glatt, glänzend und wasser-
dicht sind.

25 Sie umhüllen das Synthefasergewebe sehr fest und ver-
leihen dem erhaltenen Produkt die besonderen Vorzüge und
Eigenschaften des Polyvinylidenfluorids, nämlich eine
außerordentlich hohe chemische Beständigkeit, Lichtecht-
heit, Wärmebeständigkeit, Kratzfestigkeit und geringe
30 Schmutzanfälligkeit.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine wäßrige Dispersion
der eingangs definierten Gattung, die gekennzeichnet ist
durch einen Gehalt an

- 1 20 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid
 20 bis 50 Gew.-% Wasser
 1,5 bis 25 Gew.-% eines Acrylcopolymeren,
 1,5 bis 5 Gew.-% eines Pigments und/oder eines
 5 Füllstoffs,
 0,05 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf Polyvinyliden-
 fluorid, eines Lichtschutzmit-
 tels, und
 4 bis 20 Gew.-% eines niedrigsiedenden Alkohols
 10 oder eines Gemisches aus niedrig-
 siedendem Alkohol und höher-
 siedendem Lösungsmittel.

Vorzugsweise enthält die wäßrige Dispersion das Polyvinylidenfluorid in einer Menge von 30 bis 45 Gew.-%. Dabei
 15 wird das Polyvinylidenfluorid vorzugsweise mit einer
 mittleren Primärteilchengröße von weniger als 0,5 µm,
 hergestellt nach dem Verfahren gemäß DE-PS 1 939 852,
 eingesetzt. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungs-
 20 form der Erfindung enthält die wäßrige Dispersion 35 bis
 45 Gew.-% Wasser.

Das in der wäßrigen Dispersion enthaltene Acrylcopolymer
 25 re ist vorzugsweise ein wasserlösliches Copolymeres aus
 Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einem oder meh-
 reren damit copolymerisierbaren Monomeren, wie Acryl-
 amid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methylacrylat, Methyl-
 methacrylat, Äthylacrylat, Äthylmethacrylat, Butyl-
 acrylat, Butylmethacrylat, Styrol, Butadien und/oder
 30 Vinylacetat. Dabei wird das Acrylcopolymer vorzugswei-
 se in Form des Ammoniumsalzes eingesetzt. Besonders be-
 vorzugt verwendet man die wäßrigen Acrylcopolymer-Lö-
 sungen, die unter der Bezeichnung "Glascol HA 4" von
 der Firma Allied Colloids, Ltd., Großbritannien bezogen
 35 werden können. Es handelt sich dabei um klare, weiße
 oder schwachgelbe Lösungen des Ammoniumsalzes des Acryl-

- 1 copolymeren, die eine Viskosität von 30 bis 70 Poise bei
20°C, einen Feststoffgehalt von 30 + oder - 1 %, einen
pH-Wert von 7,5 bis 8,5, ein spezifisches Gewicht von
1,07 p/cm³ aufweisen. Diese Acrylcopolymer-Lösungen
5 bilden wasserbeständige, weiche und flexible Filme.
Die in der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion einge-
setzten Acrylcopolymere bewirken eine Steigerung der
Haftfestigkeit der Beschichtungsmasse auf dem Untergrund
sowie eine Erhöhung der Flexibilität und der Griffweich-
10 heit des gesamten Verbundmaterials.

- Wenn korrosions- und witterungsbeständige Überzüge in
besonders hohen Auflagemengen ausgebildet werden sollen,
enthält die erfindungsgemäße wäßrige Dispersion vorzugs-
15 weise zusätzlich 2,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis
5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylidenfluorid, eines Weich-
machers, wie Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Poly-
propylensebacat, Polybutylensebacat und/oder ein Äthylen/
Vinylacetat-Copolymeres. Hierbei empfiehlt sich auch der
20 Einsatz von geringen Mengen, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-
% eines Haftvermittlers, wie eines Silanhaftvermittlers,
wie beispielsweise γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

- In diesem Falle empfiehlt es sich der wäßrigen Dispersion
25 ein Hilfslösungsmittel zuzusetzen, das gleichzeitig als
Hilfslösungsmittel für das Lichtschutzmittel dient, wie
beispielsweise Methyläthylketon, Äthylacetat und/oder
Xylol.

- 30 Zur leichteren Benetzbarkeit des zu beschichtenden Werk-
stoffes enthält die erfindungsgemäße wäßrige Dispersion
4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines nied-
rigsiedenden Alkohols, der vorzugsweise einen Siedepunkt
von nicht mehr als 120°C bei Normaldruck aufweist. Er-
35 findungsgemäß bevorzugte niedrigmolekulare Alkohole dieser
Art sind primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische
Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methanol,

1 Äthanol, Propylalkohol, eines der Butanole und insbeson-
dere Isopropylalkohol. Dieser niedrigmolekulare Alkohol
hat zur Folge, daß die beanspruchte Dispersion eine gute
Benetzung des Substrats aufweist, ohne daß störende Netz-
5 mittelrückstände in den fertiggestellten Überzug einge-
bracht werden. Gleichzeitig erleichtert dieser niedrig-
molekulare Alkohol das Eindispergieren des Polyvinyliden-
fluorids. Sollte die Trocknung der beanspruchten Disper-
sion zu schnell erfolgen, ist es zweckmäßig, den niedrig-
10 siedenden Alkohol in Kombination mit einem die Trocknung
verzögernden Lösemittel zu verwenden. Bevorzugt werden
dazu eingesetzt Lösemittel mit Siedepunkten/-bereichen
zwischen 120 und 180°C wie z.B. Diäthylenglykoldimethyl-
äther, Xylol, Butylglykol oder deren Gemische. Die Menge
15 dieser höhersiedenden Lösemittel kann bis zu 50 Gew.-%
die niedrigsiedende Alkoholmenge ersetzen.

Einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zufolge
enthält die wäßrige Dispersion 0,5 bis 5 Gew.-% eines
20 Verdickungsmittels, beispielsweise eines wasserlöslichen
Ammoniumpolyacrylats. Besonders bevorzugt ist die "Late-
koll AS" von der Firma BASF erhältliche wäßrige Lösung
von Ammoniumpolyacrylat.

25 Als Lichtschutzmittel enthält die erfindungsgemäße wäßrige
Dispersion übliche UV-Lichtschutzmittel, wie Benzotriazol-
derivate und/oder sterisch gehinderte Aminogruppen aufwei-
sende Lichtschutzmittel. Besonders bevorzugt ist das
Lichtschutzmittelgemisch, bestehend aus "Tinuvin P" und
30 "Tinuvin 770". Dabei verwendet man dieses Lichtschutzmit-
tel vorzugsweise als Lösung in insbesondere Äthylacetat.

Als Pigmente oder Füllstoffe eignen sich erfindungsgemäß
licht- und witterungsbeständige Substrate, wie beispiels-
35 weise Titandioxid des Rutiltyps, anorganische Pigmente
oder Metallbronzen.

- 1 Um die erfindungsgemäß erhältlichen Überzüge, schwerent-
flammbar auszurüsten, eignet sich ein Zusatz von Antimon-
trioxid zur wässrigen Dispersion der Erfindung, wobei
die Aufwandmengen zweckmäßig zwischen 3 und 7 Gew.-%,
5 bezogen auf die Gesamtmenge, liegen. Ein besonders
deutlicher Effekt hinsichtlich der Schwerentflammbarkeit
wird durch eine synergistische Kombination von Antimon-
trioxid und Melamincyanurat erreicht. Solche besonders
wirksamen Gemische bestehen vorzugsweise aus 1 bis 5
10 Gew.-% Antimontrioxid und 0,5 bis 2 Gew.-% Melamincyanurat,
bezogen auf die Gesamtmenge. Am meisten bevorzugt
wird eine Kombination von etwa 2 Gew.-% Antimontrioxid
mit etwa 1 Gew.-% Melamincyanurat.
- 15 Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion besitzt den Vor-
teil, daß sie nicht nur unter Einsatz von getrocknetem
Polyvinylidenfluorid sondern auch unter Verwendung von
zentrifugenfeuchtem Material hergestellt werden kann.
Dieses relativ viel Wasser bindende Material (40 Gew.-%
20 Wasser) wird zur Herstellung der beanspruchten Disper-
sion mit den bereits beschriebenen Bestandteilen (Acryl-
copolymeres, Pigmente, Füllstoffe, usw.) vermischt und
schonend auf einer Kugelmühle, Sandmühle oder dergleichen
vermahlen. Dabei werden das Lichtschutzmittel und der
25 Weichmacher jeweils in geeigneten Lösungsmitteln vorge-
löst eingesetzt. Lediglich zur Herstellung von Disper-
sionen mit besonders hohem Polyvinylidenfluoridgehalt
sollte dem zentrifugenfeuchten Material ein Teil des
Wassers bzw. die gesamte Restfeuchte entzogen werden.
- 30 Die beanspruchte wässrige Dispersion ist zur Erzeugung
von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen auf
beliebigen Werkstoffen, wie gewebten, nicht gewebten oder
gewirkten Faserflächengebilden, insbesondere aus synthe-
35 tischen Fasern, auf Glas, Glasgeweben, Metall, Keramik
und dergleichen geeignet. Besonders gut eignet sich die
beanspruchte wässrige Dispersion zur Beschichtung von

- 1 Polyesterfasergewebe oder Polyamidfasergewebe. Diese Fasergewebe besitzen vorzugsweise Flächengewichte von 80 bis 350 g/m².
- 5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und witterungsbeständigen Überzügen auf Werkstoffen, insbesondere auf Synthesefasergewebe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die oben beschriebene wäßrige Dispersion auf den Werkstoff
- 10 aufträgt und nach einem eventuellen Vortrocknen einbrennt. Dabei wird die wäßrige Dispersion durch übliche Auftragsmethoden, wie Streichen, Rollen, Tauchen, Spritzen und dergleichen auf den zu beschichtenden Untergrund aufgebracht und bei Temperaturen von 100 bis 140°C, vorzugs-
- 15 weise von 120 bis 130°C getrocknet.

Man arbeitet vorzugsweise bei einer Trocknungsdauer von 3 bis 6 Minuten. Anschließend wird der aufgebrachte Überzug bei Temperaturen von 170 bis 210°C, und insbesondere

20 von 190 bis 200°C während 1 bis 3 Minuten eingebrannt.

Bei besonders glatten Werkstoffen und zur Steigerung der Haftfestigkeit wird der Werkstoff erfindungsgemäß mit einem Polyvinylidenfluorid-Latex vorimprägniert. Hierzu verwen-

25 det man vorzugsweise die in der DE-PS 19 39 852 beschriebenen Polyvinylidenfluorid-Latices. Die in dieser Weise erzeugte Vorimprägnierung wird bei Temperaturen getrocknet und eingebrannt, wie sie oben bezüglich der zu erzeugenden Überzüge angegeben sind. Dabei kann die Vorim-

30 prägnierung des Werkstoffs mit dem Polyvinylidenfluorid-Latex bis zu 3-mal wiederholt werden, wobei jeder Auftrag zu trocknen und einzubrennen ist, wenngleich dies auch nach Abschluß der gesamten Vorimprägnierung erfolgen kann. Man trocknet vorzugsweise während 3 bis 6 Minuten

35 bei 100 bis 140°C und brennt während 1 bis 3 Minuten bei 170 bis 190°C ein. Dann erfolgt die Auftragung des

- 1 Decküberzugs in der oben beschriebenen Weise.

Erfindungsgemäß kann man auch den zu beschichtenden Werkstoff vor dem Aufbringen der Vorimprägnierung mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler vorbehandeln.

- Erfindungsgemäß werden pro Auftrag der Dispersion je nach deren Konzentration und der Art des Werkstoffs Auftragsmengen von 80 bis 200 g/m² erhalten. Mit Hilfe der beanspruchten wäßrigen Dispersion können zum Beispiel auch im Tauchverfahren beide Seiten des Werkstoffs gleichzeitig beschichtet werden. Eine zusätzliche Oberflächenglättung, z.B. mit Hilfe sogenannter Glättwalzen oder eine Strukturierung der Oberfläche mit Hilfe von Strukturwalzen ist bei Temperaturen von 180 bis 220°C zusätzlich möglich.

- Die erfindungsgemäße überwiegend aus Polyvinylidenfluorid bestehende wäßrige Dispersion ermöglicht die dauerhafte Beschichtung von insbesondere Synthefasergeweben, da sie keine Abbaureaktionen durch Witterungseinflüsse erleidet und somit das dekorative Aussehen der beschichteten Oberfläche unverändert erhält.

- Die beanspruchte wäßrige Dispersion besitzt weiterhin den Vorteil, daß sie auch in höheren Schichtstärken einfach aufzubringen ist und dank den niedrigen Auftragstemperaturen die Verwendung hochfester Polyesterfasergewebe ermöglicht. Dabei erlauben die Reißfestigkeit sowie die Vielzahl dieser Gewebe eine genaue Anpassung an den späteren Verwendungszweck. Die beanspruchte Dispersion und das erfindungsgemäße Verfahren liefern witterungsbeständige, flexible, glatte, geschlossene und schmutzabweisende Überzüge hoher Qualität. Die in dieser Weise beschichteten Gewebe eignen sich besonders zur Verwendung bei Traglufthallen, Zeltdächern, Förderbändern sowie Spezialplanen

1 aller Art.

Die Erfindung sei weiterhin anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

5

Beispiel 1

Man verwendet ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 135 g/m² als Werkstoff. Man bewirkt zunächst eine Vorimprägnierung durch Auftrag eines 0,1 % γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan enthaltenden Polyvinylidenfluorid-Latex. Man trocknet während 6 Minuten bei 130°C vor und brennt dann während 2 Minuten bei 210°C ein. Dann beschichtet man das Material mit einer wäßrigen Dispersion der folgenden Zusammensetzung:

15

- 30,4 % Polyvinylidenfluorid (PVDF)
- 7,6 % Acrylcopolymer (Glascol HA4; PVDF: Acrylcopolymer = 80 : 20)
- 3,0 % Pigment (TiO₂ Kronos 2160)
- 20 0,022 % Lichtschutzmittel (Tinuvin P: 770 = 80 : 20)
in
- 2,128 % Äthylketon
- 1,52 % Polymerweichmacher (Uraplast RA 16) in
- 1,52 % Methyläthylacetone
- 25 9,5 % Isopropanol
- 0,1 % Haftvermittler (γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan = MEMO)
- 43,5 % Wasser
- 0,71 % Verdickungsmittel (Latekoll AS).

30

Man bewirkt zwei Beschichtungen, trocknet dann während 5 bis 6 Minuten bei 130 bis 135°C und brennt während 2 bis 3 Minuten bei 200 bis 210°C ein. Man erzielt einen Polymerüberzug mit einem Flächengewicht von 180 bis 210 g/m² mit einer glatten, weißen und geschlossenen Oberfläche.

35

1 Beispiel 2

Man verwendet ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 275 g/m² und bewirkt die Vorimprägnierung des Gewebes nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise.

Dann beschichtet man das Material dreimal mit einer wäßrigen Dispersion der nachstehend angegebenen Zusammensetzung:

10	30,4	% Polyvinylidenfluorid
	7,6	% Acrylcopolymer
	2,50	% Aluminiumpigment (Stapa Hydrolac W. 60 n.L. 65 %ig)
	0,022	% Tinuvin-Gemisch (P: 770 = 80 : 20) in
15	2,128	% Äthylacetat
	1,52	% Polymerweichmacher in
	1,52	% Methyläthylketon
	9,5	% Haftvermittler (γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan = MEMO)
20	0,75	% Verdickungsmittel
	43,96	% Wasser.

Man trocknet während 6 Minuten bei 120 bis 125°C und brennt während 3 Minuten bei 190 bis 200°C ein. Man erzielt einen Polymerzüßerzug mit einem Flächengewicht von 250 bis 270 g/m² und erhält einen metallisch glänzenden, flexiblen sowie wasserdichten Membranbaustoff.

Beispiel 3

30 Man verwendet als Werkstoff ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 200 g/m². Man behandelt das Gewebe mit wäßrigem 0,1 %igen γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (pH-Wert = 3,6, eingestellt mit Essigsäure).

35 Dann beschichtet man das Polyestergewebe dreimal mit einer wäßrigen Dispersion der nachstehenden Zusammensetzung:

1	40,0	% Polyvinylidenfluorid
	10,0	% Acrylsäurecopolymer (Glascol HA4)
	2,8	% TiO ₂ Kronos 2160
	0,025	% Tinuvin-Gemisch in
5	2,475	% Äthylacetat
	2,0	% Polymerweichmacher in
	2,0	% Methyläthylketon
	5,0	% Isopropanol
	0,1	% Haftvermittler (γ -Methacryloxypropyltri-
10		methoxysilan = MEMO)
	35,6	% Wasser

Man trocknet während 5 Minuten bei 130 bis 135°C und brennt dann während 3 Minuten bei 190 bis 200°C ein.

- 15 Man erzielt in dieser Weise ein Polymerflächengewicht von 420 g/m² und erhält einen flexiblen Membranbaustoff mit glatter, weißer und geschlossener Oberfläche.

Beispiel 4

- 20 Man verwendet als Werkstoff ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 200 g/m².

- Man imprägniert das Polyestergewebe mit einem Polyvinylidenfluorid-Latex vor, der 0,1 % γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan enthält. Man trägt das Material durch Tauchen und Streichen auf, trocknet während 6 Minuten bei 130°C vor und brennt während 3 Minuten bei 210°C ein.

- Dann beschichtet man das Material mit einer wäßrigen
30 Dispersion der nachstehend angegebenen Zusammensetzung:

	34,45	% Polyvinylidenfluorid
	8,64	% Acrylcopolymer
	2,4	% Pigment (Titandioxid Kronos 2160)
35	0,025	% Lichtschutzmittel in
	2,475	% Äthylacetat

- 1 3,445 % Polymerweichmacher (Wacker Copolymer VAE 631)
 in
 18,78 % Xylol
 11,62 % Isopropanol
 5 0,1 % Haftvermittler
 23,065 % Wasser

Man trocknet während 5 Minuten bei 125°C und brennt während
 3 Minuten bei 205°C ein. Nach dem dreimaligen Beschichten
 10 erzielt man eine Polymerauftragsmenge von etwa 380 g/m²
 und erhält einen sehr flexiblen, glatten Membranbaustoff.

Beispiel 5

Man verwendet das in Beispiel 4 beschriebene Polyester-
 15 gewebe und bewirkt die Vorimprägnierung in der dort be-
 schriebenen Weise. Dann beschichtet man das vorimprä-
 nierte Polyestergewebe dreimal mit einer wäßrigen Disper-
 sion der nachstehend angegebenen Zusammensetzung:

- 20 46,00 % Polyvinylidenfluorid (PVDF)
 11,50 % Acrylcopolymer (Glascol HA4, PVDF: Glas-
 col HA4 = 80 : 20)
 3,22 % Pigment (TiO₂ Kronos 2160, 7 % bez. auf PVDF)
 0,03 % Lichtschutzmittel (Tinuvin P : 770,
 25 0,065 % bez. a. PVDF) in
 2,85 % Äthylacetat
 2,30 % Weichmacher (Uraplast RA 16,5 % bez. a. PVDF)
 in
 2,30 % Methyläthylketon
 30 4,87 % Isopropanol
 0,10 % Haftvermittler (γ-Methacryloxypropyltrimeth-
 oxysilan = MEMO)
 26,83 % Wasser.

35 Man erzielt einen Polymerauftrag von 550 bis 600 g/m².

1 Beispiel 6

Man verwendet das in Beispiel 1 beschriebene Polyester-
gewebe und bewirkt die Vorimprägnierung in der dort
beschriebenen Weise. Dann beschichtet man das vorimprä-
5 nierte Polyestergewebe dreimal mit einer wäßrigen Disper-
sion der nachstehend angegebenen Zusammensetzung:

	20,00	% Polyvinylidenfluorid (PVDF)
	20,00	% Acrylcopolymer (Glascol HA4, PVDF : Glas-
10		col HA4 = 50 : 50)
	1,50	% Pigment (TiO_2 Kronos 2160, 7,5 % bez. a. PVDF)
	0,01	% Lichtschutzmittel (Tinuvin P : 7 β = 80 : 20,
		0,5 % bez. a. PVDF) in
	0,99	% Äthylacetat
15	1,00	% Weichmacher (Uraplast RA 16,5 % bez. a. PVDF)
		in
	1,00	% Methyläthylketon
	6,00	% Isopropanol
	0,10	% Haftvermittler (γ -Methacryloxypropyltrimeth-
20		oxysilan = MEMO)
	49,40	% Wasser

Man bewirkt einen Polymerauftrag von 250 bis 350 g/m².

25 Beispiel 7

Man verwendet das in Beispiel 3 beschriebene Polyestergewebe, führt jedoch keine Vorimprägnierung durch.

Man beschichtet das Polyestergewebe dreimal mit einer wäß-
30 rigen Dispersion der nachstehend angegebenen Zusammensetzung:

	35,00	% Polyvinylidenfluorid (PVDF)
	8,75	% Acrylcopolymer (Glascol HA4, PVDF : Glas-
35		col HA4 = 80 : 20)
	2,45	% Pigment (TiO_2 Kronos 2160, 7 % bez. a. PVDF)

-15-

- 1 0,2625 % Lichtschutzmittel (Tinuvin P : 770 = 80 : 20),
 0,75 % bez. a. PVDF) in
 4,9875 % Äthylacetat
 3,50 % Weichmacher (Uraplast RA 16, 10 % bez. a. PVDF)
 5 in
 3,50 % Methyläthylketon
 18,00 % Isopropanol
 0,10 % Haftvermittler (γ -Methacryloxypropyltrimeth-
 oxysilan = MEMO)
 10 23,45 % Wasser.

Man erzielt einen Polymerauftrag von 360 bis 420 g/m².

Beispiel 8

- 15 Man verwendet das in Beispiel 2 beschriebene Polyesterger-
 webe ohne Vorimprägnierung und beschichtet dieses dreimal
 mit einer wäßrigen Dispersion der
 nachstehend angegebenen Zusammensetzung:
- 20 30,00 % Polyvinylidenfluorid (PVDF)
 1,58 % Acrylcopolymer (Glascol HA 4, PVDF : Glas-
 col HA 4 = 95 : 5)
 2,10 % Pigment (TiO₂ Kronos 2160, 7 % bez. a. PVDF)
 0,03 % Lichtschutzmittel (Tinuvin P : 770 = 80 : 20,
 25 0,1 % bez. a. PVDF) in
 2,97 % Äthylacetat
 10,00 % Isopropanol
 3,00 % Weichmacher (Wacker VAE 631*, 10 % bez. a. PVDF)
 in
 30 27,00 % Xylol
 0,10 % Haftvermittler (γ -Methacryloxypropyltrimeth-
 oxysilan = MEMO)
 43,22 % Wasser.
- 35 Man erzielt einen Polymerauftrag von 250 bis 330 g/m² und
 erhält flexible, wasserdichte Beschichtungen.

1 Beispiel 9

Man verwendet ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 200 g/m² und beschichtet dieses dreimal mit einer wäßrigen Dispersion der nachstehenden Zusammensetzung.

5

40,00 % Polyvinylidenfluorid

10,00 % Acrylsäurecopolymer (Glascol HA 4)

2,80 % TiO₂ Kronos 2160

0,025 % Tinuvin-Gemisch in

10

2,475 % Äthylacetat

2,00 % Polymerweichmacher in

2,00 % Methyläthylketon

2,50 % Isopropanol

2,50 % Butylglykol

15

0,10 % Haftvermittler (γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan = MEMO)

35,60 % Wasser

Man erzielt in dieser Weise einen Polymerauftrag von 410

20 bis 430 g/m².Beispiel 10

Zur Demonstration der Schwerentflammbarkeit der Beschichtung verwendet man ein gleiches Polyestergewebe wie in Beispiel 25 9 und beschichtet dieses dreimal mit der ebenfalls in Beispiel 9 genannten Dispersion, in der 3,0 Gew.-% Wasser durch 2,0 Gew.-% Antimontrioxid (Stibiox) und 1,0 Gew.-% Melamincyanurat ersetzt wurden.

30 Das so beschichtete Gewebe mit einem Polymerauftrag von 425 g/m² erweist sich im Vergleich zu den anderen Beschichtungen im Brandtest nach DIN 4102 als deutlich schwerer entflammbar.

35

1 Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersion zur Erzeugung von korrosions- und
witterungsbeständigen Überzügen auf Werkstoffen, ins-
5 besondere Synthesefasergewebe, enthaltend Polyvinyliden-
fluorid, ein Acrylcopolymeres und ein Pigment,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an

	20	bis 50	Gew.-% Polyvinylidenfluorid
10	20	bis 50	Gew.-% Wasser
	1,5	bis 25	Gew.-% eines Acrylcopolymeren,
	1,5	bis 5	Gew.-% eines Pigments und/oder eines Füllstoffs,
	0,05	bis 0,75	Gew.-%,bezogen auf Polyvinyliden- fluorid, eines Lichtschutz- mittels und
15	4	bis 20	Gew.-% eines niedrigsiedenden Al- kohols oder eines Gemisches aus niedrigsiedendem Alkohol und höhersiedendem Lösungs- mittel.
20			

- 25 2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 2,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylidenfluorid, eines Weichmachers enthält.

3. Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,01 bis 1 Gew.-% eines Haftvermittlers enthält.

4. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 1 bis 30 Gew.-% eines Hilfslösungsmittels für das Lichtschutzmittel und/oder den Weichmacher enthält.

- 1 5. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 45 Gew.-% Polyvinylidenfluorid enthält.
- 5 6. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylidenfluorid mit einer mittleren Primärteilchengröße von weniger als 0,5 µm enthalten ist.
- 10 7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylcopolymere ein wasserlösliches Copolymeres aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren damit copolymerisierbaren Monomeren ist.
- 15 8. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylcopolymere als eincopolymerisiertes Monomeres Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, 20 Äthylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Styrol, Butadien und/oder Vinylacetat enthält.
- 25 9. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Acrylcopolymere in Form des Ammoniumsalzes enthält.
- 30 10. Dispersion nach den Ansprüchen 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylidenfluorid, eines Weichmachers enthält.
- 35 11. Dispersion nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weichmacher Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypropylensebacat, Polybutylensebacat und/oder ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres enthält.

- 1 12. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 15 Gew.-% des
niedrigsiedenden Alkohols oder eines Gemisches aus
5 niedrigsiedendem Alkohol und höhersiedendem Lösungs-
mittel enthält.
13. Dispersion nach den Ansprüche 1 bis 12, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie als niedrigsiedenden Alkohol
einen Alkohol mit einem Siedepunkt von bis zu 120°C be
10 Normaldruck enthält.
14. Dispersion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,
daß sie als niedrigsiedenden Alkohol einen primären,
sekundären oder tertiären aliphatischen Alkohol mit
15 1 bis 5 Kohlenstoffatomen enthält.
15. Dispersion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß sie als niedrigsiedenden Alkohol Isopropylalkohol
enthält.
20
16. Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß die Gemischzusammensetzung aus niedrigsiedendem
Alkohol und höhersiedendem Lösungsmittel bis zu 50
Gew.-% höhersiedendes Lösungsmittel enthält.
25
17. Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß höhersiedende Lösungsmittel mit einem Siedepunkt/
-bereich von 120 bis 180°C eingesetzt werden.
- 30 18. Dispersion nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
daß Diäthylenglykoldimethyläther, Xylol, Butylglykol
oder deren Gemische verwendet werden.
- 35 19. Dispersion nach den Ansprüchen 3 bis 18, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie als Haftvermittler einen Silan-
haftvermittler enthält.

- 1 20. Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Haftvermittler γ -Methacryloxypropyltri-
methoxysilan enthält.
- 5 21. Dispersion nach den Ansprüchen 4 bis 19, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie als Hilfslösungsmittel Methyl-
äthylketon, Äthylacetat und/oder Xylol enthält.
- 10 22. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 1 bis 5
Gew.-% eines Verdickungsmittels enthält.
- 15 23. Dispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Verdickungsmittel wasserlösliches Ammonium-
polyacrylat enthält.
- 20 24. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lichtschutzmittel
ein Benzotriazolderivat und/oder ein sterisch gehin-
derte Aminogruppen aufweisendes UV-Lichtschutzmittel
enthält.
- 25 25. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Antimon-
trioxid enthält.
- 30 26. Dispersion nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich Melamincyanurat enthält.
- 35 27. Dispersion nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet,
daß sie 1 bis 5 Gew.-% Antimontrioxid und 0,5 bis 2
Gew.-% Melamincyanurat enthält.
28. Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und witterungs-
beständigen Überzügen auf Werkstoffen, insbesondere
auf Synthesefasergeweben, dadurch gekennzeichnet,

- 1 daß man eine Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis
27 aufträgt und anschließend einbrennt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man die aufgetragene Dispersion bei 100 bis 140°C
vortrocknet und bei 170 bis 210°C einbrennt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet,
10 daß man die aufgetragene Dispersion während 3 bis 6
Minuten vortrocknet und dann während 1 bis 3 Minuten
einbrennt.
31. Verfahren nach den Ansprüchen 28 bis 30, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Dispersion mehrfach aufträgt,
15 die Überzüge jeweils bei 100 bis 140°C während 3 bis
6 Minuten vortrocknet und anschließend während 1 bis
3 Minuten bei 170 bis 210°C einbrennt.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, dadurch
20 gekennzeichnet, daß man das Synthesefasergewebe mit
einem Polyvinylidenfluorid-Latex vorimprägniert.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch
gekennzeichnet, daß man das Synthesefasergewebe mit
25 einem Polyvinylidenfluorid-Latex vorimprägniert, der
0,1 % β -Methacryloxypropyltrimethoxysilan enthält.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 33, dadurch
gekennzeichnet, daß man das Material nach dem Vorim-
30 prägnieren bei 100 bis 140°C vortrocknet und anschlies-
send bei 170 bis 210°C einbrennt.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 34, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Vorimprägnierung während
35 3 bis 6 Minuten vortrocknet und während 1 bis 3 Minu-
ten einbrennt.

- 1 36. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 35, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Vorimprägnierung bei mehr-
fachem Auftrag jeweils während 3 bis 6 Minuten bei
100 bis 140°C vortrocknet und anschließend während 1
5 bis 3 Minuten bei 170 bis 210°C einbrennt.

10

15

20

25

30

35