
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001928**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het maken van polymeerdispersies.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08F 2/24, C09D 5/02// C04B 9/14, C04B 11/14, C04B 13/24, C04B 17/05, C04B 23/08, C04B 25/04.
- ⑦1 Aanvrager: Synres Internationaal B.V. te Hoek van Holland.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8001928.
- ②2 Ingediend 2 april 1980.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 november 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR HET MAKEN VAN POLYMEERDISPERSIES

De uitvinding betreft een werkwijze voor het maken van waterige dispersies van een in water onoplosbaar polymeer, welke onder meer toegepast kunnen worden als verfbindmiddel. In het bijzonder betreft de uitvinding dispersies, die in combinatie met een in

5 alkalisch waterig milieu toegepast kunnen worden.

Het is bekend dat een waterige dispersie van een in water onoplosbaar additiepolymeer, gecombineerd met in alkalisch waterig milieu oplosbaar polymeer, toegepast kan worden als bindmiddel voor glansverf. De te verkrijgen deklaag wordt in hoofdzaak gevormd door

10 het onoplosbaar polymeer. Het in alkalisch milieu oplosbare polymeer zorgt voor een goede verwerkbaarheid van het systeem, in het bijzonder een goed vloeigedrag, en een goede glans en wordt vaak als maalmedium voor het in de verf, te verwerken pigment toegepast. Een nadeel van

15 de bekende systemen, zoals onder andere beschreven in het Britse Octrooischrift 1.500.517, is dat een relatief grote hoeveelheid van het oplosbare polymeer nodig is om een goede verwerkbaarheid, in het bijzonder vloeit, te verkrijgen. Door de aanwezigheid van grotere hoeveelheden in alkali oplosbaar polymeer worden de deklagen echter

20 gevoelig voor de inwerking van vocht, en wordt de alkalibestendigheid en de hechting op het substraat slechter.

Het doel van de uitvinding is een verbeterde waterige polymeerdispersie, in het bijzonder een dispersie die als bindmiddel in glansverf toegepast kan worden.

Volgens de uitvinding wordt een waterige dispersie van een

25 in water onoplosbaar polymeer bereid door additiepolymerisatie van onverzadigde monomeren in water met een geschikte initiator en tenminste één emulgator, waarbij tenminste één monomeer, dat een fosforzure, sulfonzure of carboxylzure groep of een als emulgator werkzame

30 groep bezit, wordt toegepast in een hoeveelheid tussen 0,1 en 5,0 gewicht %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren, en de polymerisatie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van tenminste één non-ionische of anionische emulgator in een hoeveelheid tussen 0,1 en 10,0 gewicht %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren, terwijl tenminste één verbinding aanwezig is die een tussen 60 en 400 oxyethyleeneenheden

bevattende polyoxyethyleenketen bevat, en gekozen is uit de groep van polyethyleenglycolen, een polyoxyethyleenketen bevattende non-ionische of anionische niet-copolymeriseerbare emulgatoren en een polyoxyethyleenketen bevattende nonionische of anionische copolymeriseerbare emulgatoren.

De uitvinding berust op de toepassing van tenminste één in het polymeer ingebouwde monomeer met een stabiliserende zure groep of een emulgerende groep en de aanwezigheid van tenminste één verbinding met een lange polyoxyethyleenketen. Door deze combinatie kunnen dispersies verkregen worden die een goede opslagstabiliteit en een goede vloeit van de dispersie en een goede waterbestendigheid van het polymeer bezitten. Deze dispersies kunnen in het algemeen toegepast worden in deklaagsystemen en verven, als toelagstof in bouwmaterialen (gips-, cement- en betonmortels), als impregneermiddel en adhesief.

De dispersies zijn in het bijzonder geschikt voor toepassingen waarbij ter verbetering van de vloeit ook een in alkalisch waterig milieu oplosbaar polymeer toegevoegd wordt aan de dispersie. Het blijkt dat slechts een geringe hoeveelheid in alkali oplosbaar polymeer nodig is om een dispersie met goede vloeit-eigenschappen te krijgen. Dergelijke gemengde systemen kunnen voor de hierboven genoemde toepassingen gebruikt worden. Zij zijn in het bijzonder geschikt voor toepassing als lak en als bindmiddel in glansverven, meer in het bijzonder lucht-drogende glansverven.

De hiermee verkregen deklagen zijn hoogglanzend, goed hechtend, overschilderbaar en goed bestand tegen water en alkali. De verven zijn door de uitstekende vloeit goed verwerkbaar.

Volgens de uitvinding dient bij de polymerisatie tenminste één verbinding met een lange polyoxyethyleenketen aanwezig te zijn. Deze keten dient tussen 60 en 400 oxyethyleen-eenheden te bevatten. Hierna zal een polyoxyethyleengroep met n oxyethyleen-eenheden in samengestelde verbindingen worden aangeduid met ' nEO ', zoals bijvoorbeeld in nonylfenol .100 EO. De waarde van n is de werkelijke, door analyse bepaalde, waarde.

Als verbinding met een lange polyoxyethyleenketen kan polyethyleenglycol met een molecuulgewicht tussen ongeveer 2600 en

15.000 en liefst tussen 3500 en 6.000 toegepast worden, in een hoeveelheid tussen 0,1 en 5,0 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren. Naast het polyethyleenglycol dient tenminste één anionische of non-ionische emulgator toegepast te worden. Eventueel kan naast

5 het polyethyleenglycol ook een, al dan niet copolymeriseerbare, emulgator met een lange polyoxyethyleenketen toegepast worden. De toepassing van polyethyleenglycol geeft goede resultaten, maar heeft het nadeel dat naast de emulgatoren een extra, in water oplosbare, component toegevoegd wordt. Liever past men daarom als verbinding

10 met een lange polyoxyethyleenketen een geschikte nonionische of anionische emulgator toe.

Nonionische of anionische niet-copolymeriseerbare emulgatoren met een lange polyoxyethyleenketen kunnen afzonderlijk of in combinatie toegepast worden in een hoeveelheid tussen 0,1 en

15 10 gewichts %, bij voorkeur tussen 0,5 en 7,5 gewichts % en in het bijzonder tussen 1,0 en 5,0 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren. De polyoxyethyleenketen dient tussen 60 en 400 oxyethyleeneenheden te bevatten. De beste resultaten wat betreft verwerkbaarheid, in het bijzonder de vloeï, van de dispersies en

20 daarop gebaseerde lakken en verven worden bereikt bij 80 tot 120 oxyethyleeneenheden bevattende ketens.

Als non-ionische emulgator met een lange polyoxyethyleenketen kan onder andere een gepolyoxyethyleerde C_6-C_{20} alcohol, een gepolyoxyethyleerde (C_4-C_{20}) alkylfenol, een polyoxyethyleen-

25 polyoxypropyleen blokcopolymeer of een polyoxyethyleenketen(s) bevattend additieproduct van etheenoxÿde en propeenoxÿde aan een polyamine toegepast worden. De laatste twee typen emulgatoren dienen voor meer dan 60 gewichts % en bij voorkeur tenminste 80 gewichts % uit polyoxyethyleenketen(s) te bestaan. Voorbeelden van geschikte

30 emulgatoren zijn nonylfenol .80 EO, nonylfenol .100 EO, decyl .200 EO nonylfenol .120 EO, stearyl .100 EO, n-butylfenol .100 EO, dodecylfenol .150 EO, een etheenoxÿde-propeenoxÿde (80/20) blokcopolymeer met een molecuulgewicht van 8700, een voor 80 gewichts % uit oxyethyleeneenheden bestaand additieproduct van etheenoxÿde en

35 propeenoxÿde aan ethyleendiamine met een molecuulgewicht van 8000

en andere in de handel verkrijgbare producten. Bij voorkeur worden bovengenoemde typen emulgatoren toegepast in combinatie met een gangbare, geen of weinig oxyethyleengroepen bevattende, anionische emulgator, omdat hierdoor de polymerisatie beter geregeld kan worden.

- 5 Als anionische emulgator met een lange polyoxyethyleenketen komen in het algemeen de gesulfoneerde, gefosfateerde en gecarboxyleerde analogen van de hierboven genoemde nonionische emulgatoren in aanmerking, als zodanig of in de vorm van alkali-, ammonium of aminezouten.
- 10 Bij voorkeur wordt het carboxylaats- of het fosfaatproduct gebruikt, vanwege de sterkere verbetering van het vloeigedrag. Voorbeelden van geschikte verbindingen zijn lauryl .120 EO fosfaat, dodecyl .100 EO fosfaat, nonyl .150 EO carboxylaats, nonylfenol .80 EO sulfaat, nonylfenol .100 EO carboxylaats, 15 hexylfenol .120 EO fosfaat en analoge verbindingen.

Naast de niet-copolymeriseerbare emulgatoren met een lange polyoxyethyleenketen kunnen nog andere gebruikelijke nonionische of anionische emulgatoren aanwezig zijn, welke geen of weinig oxyethyleeneenheden bevatten. Voorbeelden van dergelijke nonionische emulgatoren zijn onder andere nonylfenol .20 EO, n-butylfenol .40 EO, 20 lauryl .25 EO en etheenoxylde-propeenoxylde blokkopolymeren.

Als een non-ionische emulgator met een lange polyoxyethyleenketen aanwezig is biedt het voordelen om daarnaast ook een anionische emulgator, welke geen of weinig oxyethyleeneenheden bevat, toe te 25 passen. Voorbeelden van geschikte anionische emulgatoren van dit type zijn di-(C₆-C₁₂ alkyl)sulfosuccinaats, dodecylsulfaat, laurylsulfaat, (C₄-C₂₀ alkyl)benzeensulfonaats, nonylfenol .10 EO sulfaat, nonyl .5 EO fosfaat, lauryl .10 EO carboxylaats, stearyl .4 EO fosfaat en n-octylfosfaat. In alle gevallen 30 is de totale hoeveelheid niet-copolymeriseerbare emulgatoren tussen 0,1 en 10,0 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren.

Als verbinding met een lange polyoxyethyleenketen kan ook een-copolymeriseerbare emulgator toegepast worden, liefst in een hoeveelheid tussen 1,0 en 5,0 gewichts %, berekend op de totale 35 hoeveelheid monomeren. Voorbeelden zijn hiervan nonylfenol .100 EO (hydroxyethylmethacrylaats)fosfaat, lauryl .120 EO (hydroxyethyl-

methacrylaat) fosfaat, nonylfenol .80 EO 2-sulfopropylmaleinaat, een halfester van maleinezuur of fumaarzuur met een etheenoxydepropeenoxyde blokcopolymeer (70 % EO, molgewicht 6500), lauryl.90EO 2-sulfopropylitaconaat, butylfenol .120 EO methacrylaat en in het algemeen esters van een copolymeriseerbare zure verbinding met een van de hierboven opgesomde nonionische emulgatoren met lange polyoxyethyleenketen. Ook deze copolymeriseerbare emulgatoren dienen een 60-400 oxyethyleen-eenheden, en bijvoorkeur 80-120 oxyethyleen-eenheden bevattende groep te bezitten.

10 Naast de copolymeriseerbare emulgatoren kunnen een of meer niet-copolymeriseerbare emulgatoren toegepast worden.

Bij de polymerisatie dient tussen 0,10 en 5,0 gewichts %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren, van een copolymeriseerbare emulgator en/of een copolymeriseerbare emulsiestabilisator die een sulfonzure, fosforzure, of carboxyzure groep bezit aanwezig te zijn. Onder monomeren worden hier alle aanwezige onverzadigde copolymeriseerbare verbindingen verstaan. Copolymeriseerbare emulgatoren zijn op zich bekend. Voorbeelden zijn dodecyl-2-sulfopropylitaconaat, dodecyl-2-sulfopropylmaleinaat, de alkalizouten, ammoniumzouten, aminezouten daarvan, en de in het Amerikaanse octrooi 4.101.490 beschreven fosfaten zoals dodecyl (hydroxyethylacrylaat) fosfaat, polyoxyethyleennonylfenol (hydroxypropylmethacrylaat) fosfaat of lauryl(hydroxyethylmethacrylaat) fosfaat.

Verder kunnen de elders in de tekst beschreven copolymeriseerbare emulgatoren, die een lange polyoxyethyleenketen bezitten, toegepast worden. Als de copolymeriseerbare emulgator een relatief laag moleculgewicht bezit is de toegepaste hoeveelheid liefst tussen 0,1 en 1,5 gewichts %. Als het moleculgewicht door de aanwezigheid van een grote polyoxyethyleengroep hoog is kan de toegepaste voorkeurshoeveelheid ook groter zijn, bijvoorbeeld tussen 1,0 en 4,0 gewichts %.

Copolymeriseerbare, tenminste een fosforzure of sulfonzure groep bezittende verbindingen die als emulsiestabilisator kunnen fungeren zijn eveneens bekend. Voorbeelden zijn bis-(2-sulfopropyl)itaconaat en het overeenkomstige fumarfaat en maleinaat, para-sulfofenylmethacrylaat en zouten daarvan, 4-sulfobutylmethacrylaat, 2-acrylamido 2-methylpropaan sulfonzuur, en zouten daarvan en de

uit het Amerikaanse octrooi 4.110.285 bekende mono- en difosfaat-esters zoals mono-(2-hydroxypropylmethacrylaat)fosfaat. De stabilisatoren kunnen een vrije zuurgroep of een daarvan afgeleid zout bezitten. Onverzadigde carbonzuren vertonen eveneens een stabiliserende werking. Voorbeelden van een carboxylgroep bevattende stabilisatoren zijn acrylzuur, methacrylzuur, halfesters van maleinezuur, fumaarzuur, itaconzuur en citraconzuur zoals monobutylmaleinaat, monoethylitaconaat. Om een stabiliserend effect te hebben moeten deze carbonzure monomeren zich in de buitenste schil van de polymeerdeeltjes bevinden. In verband hiermee is het noodzakelijk om carbonzure, als stabilisator bedoelde, monomeren pas aan het eind van de polymerisatie toe te voegen. De monomeren die een fosforzure of sulfonzure groep bevatten kunnen op een willekeurig tijdstip toegevoegd worden en genieten daarom de voorkeur.

15 Monomere carbonzuren kunnen echter ook om andere redenen toegepast worden, bijvoorbeeld ter verbetering van de hechting of voor verknoping. Voorzover zij aan het begin van de polymerisatie of gedurende de gehele polymerisatie toegevoegd worden, laat men de carbonzuren buiten beschouwing bij de berekening van de hoeveelheid copolymeriseerbare emulsiestabilisator. De copolymeriseerbare stabilisatoren worden bij voorkeur toegepast in een hoeveelheid tussen 0,1 en 1,5 gewichts % berekend op de hoeveelheid monomeren. De toepassing van copolymeriseerbare emulgatoren geeft iets meer effect dan de inbouw van zure stabilisatoren, voor wat betreft de combinatie van emulsie-

25 stabiliteit, vloeit van de lak of verf en waterbestendigheid.

Het in water onoplosbare polymeer bestaat in hoofdzaak uit de gebruikelijke monomeren uit de groep styreen, acrylaten, methacrylaten, vinylesters en vinylchloride. Daarnaast kunnen ook monomeren zoals acrylamide, N-alkoxymethacrylamide, α -methylstyreen, acrylonitril, etheen, butadieen, onverzadigde carbonzuren, hydroxyalkyl(meth)acrylaten, di-esters van maleinezuur en dergelijke toegepast worden. Voorbeelden van geschikte monomeren, voorzover nog niet genoemd, zijn methylmethacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, 2-ethylhexylacrylaat, dodecylacrylaat, laurylacrylaat, vinylacetaat, vinylpropionaat, vinylbenzoaat, vinylversataat, glycidylmethacrylaat, dibutylmaleinaat. Ook kan een kleine hoeveel-

35

heid van een polyfunctionele onverzadigde verbinding toegepast worden, zoals een di-, tri- of tetra(meth)acrylaat of een di- of triallylverbinding. Voorbeelden hiervan zijn diethyleenglycol-diacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat en propyleenglycol-
5 diallylether. Bij voorkeur wordt ook een kleine hoeveelheid van een monomeer toegepast dat de hechting op de substraten vergroot, zoals N-vinylpyrrolidon, NN-dimethylaminoethanolacrylaat, allyl-acetoacetaat, 2-vinylpyridine en 4-vinylpyridine. De hoeveelheid van deze speciale monomeren bedraagt 0,2 tot 5,0 en liefst 0,5 tot 1,5
10 gewichts %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren.

Naast de emulgator(en) kan met voordeel een kleine hoeveelheid schutcolloid toegepast worden. Geschikte typen zijn hydroxyethylcellulose, polyvinylalcohol, homo- en copolymeren van vinylpyrrolidon, homo- en copolymeren van acrylamide en homo- en copoly-
15 meren van methacrylzuur. Bij voorkeur past men 0,1 tot 1,50 gewichts % schutcolloid, berekend op de hoeveelheid monomeren, toe.

In het polymerisatiemengsel kan ook een hoeveelheid vrij polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van tussen 1000 en 10.000, aanwezig zijn in een hoeveelheid van maximaal 25 gewichts %, berekend
20 op de hoeveelheid emulgatoren die een lange polyoxyethyleenketen bevatten. Bij hogere gehalten neemt de glans van de deklagen sterk af. Dergelijke relatief ondergeschikte hoeveelheden polyethyleenglycol zijn vaak aanwezig als verontreiniging in de handel verkrijgbare emulgatoren. De totale hoeveelheid verbindingen dient echter niet gro-
25 ter te zijn dan 10 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren.

De polymerisatie wordt op de gebruikelijke wijze uitgevoerd, ofwel continu of chargegewijs. Een geschikte continue uitvoering is beschreven in het Britse octrooischrift 1.220.777. Bij de chargegewijze uitvoering kunnen alle componenten gelijktijdig
30 toegevoegd worden of kan een deel van de monomeren en desgewenst van de emulgator(en) en initiatoren in porties tijdens de polymerisatie toegevoegd worden. In het algemeen bereid men een dispersie met een vaste-stof gehalte tussen 30 en 65 gewichts % bij een gemiddelde grootte van de gedispergeerde deeltjes tussen 200 en 1500 nm. De pH
35 van de dispersie wordt na afloop van de polymerisatie liefst op een waarde tussen 7,5 en 9, en bij voorkeur ongeveer 8, ingesteld

om de stabiliteit te vergroten. Geschikte initiatoren zijn onder andere alkali- en ammoniumpersulfaten, organische peroxiden en redoxsystemen, bijvoorbeeld die met natriumthiosulfaat, natriummetabisulfaat of natriumformaldehydesulfoxylaat als reductiemiddel.

5 Om de watervastheid van de deklagen te vergroten past men bij voorkeur ammonium-zouten of aminezouten toe in plaats van alkali-zouten.

De volgens de uitvinding verkregen dispersies van het in water onoplosbare polymeer worden bij voorkeur toegepast in combinatie
10 met een in alkalisch waterig milieu (pH ongeveer 8) oplosbaar polymeer. In het algemeen kan tussen 1 en 25 gewichts-%, berekend op het totaalgewicht aan polymeren, van het in alkali oplosbare polymeer toegepast worden. Bij voorkeur zal men zo weinig mogelijk oplosbaar polymeer toepassen, omdat dit polymeer weliswaar het vloeigedrag en de verwerkbaarheid van de verf verbetert, maar de waterbestendigheid, alkalibestendigheid, hechting en overschilderbaarheid van de deklagen vermindert. Bij voorkeur past men 3 tot 10 gewichts % oplosbaar polymeer toe. Het bindmiddelsysteem wordt gemaakt door
15 een oplossing van het in alkali oplosbaar polymeer in de volgens de uitvinding bereide dispersie te mengen. Als zeer weinig, dat wil zeggen minder dan ongeveer 5 gewichts %, in alkali oplosbaar polymeer toegepast wordt, kan het aan de dispersie van het onoplosbare polymeer toegevoegd worden zonder gevaar voor de opslagstabiliteit van de dispersie. Men kan de in de handel verkrijgbare en onder andere
20 in het Britse Octrooi 1.500.513 en het Amerikaanse Octrooi 4.120.841 beschreven in alkalisch milieu oplosbare polymeren toepassen. In het algemeen zijn dit hoofdzakelijk uit (meth)acrylaten en onverzadigde mono- of dicarbonsuren bestaande copolymeren, bijvoorbeeld uit ethylacrylaat of butylacrylaat en (meth)acrylzuur, maleinezuur of
30 fumaarzuur.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, zonder tot de daarin beschreven uitvoeringsvormen te zijn beperkt.

Voorbeeld I

Een waterige dispersie van een in water onoplosbaar polymeer werd bereid in een reactor, voorzien van een roerwerk, inertgas-spoeling, temperatuurregeling en refluxkoeler. In de reactor werden
 5 300 delen water verwarmd tot 80 °C, waarna 19 delen van een 10 gewichts % oplossing van ammoniumpersulfaat in water werd toegevoegd. Aansluitend werd begonnen met de dosering van een apart bereide pre-emulsie.

De pre-emulsie bestond uit:

- 10 492 dln water
 10 dln methacrylzuur
 480 dln butylacrylaat
 510 dln methylmethacrylaat
 37 dln nonylfenol .100 EO ('lange' nonionische emulgator)
 15 8 dln nonylfenol .5 EO-fosfaat (anionische emulgator)
 5 dln mono-lauryl-mono (hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat
 (een inbouwbare emulgator volgens US-octrooi 4.101.490)
 2 dln NN dimethylethanolamine

De pre-emulsie werd toegevoegd over een periode van 3,5 uur, waarbij
 20 de temperatuur in de reactor op ongeveer 80 °C werd gehouden. Na afloop van deze periode liet men het geheel nog 1 uur nareageren bij 85 °C. Hierna werd de dispersie tot 25 °C gekoeld en via een zeef afgetapt. Coagulatie trad nauwelijks op. Op deze wijze werd
 25 ongeveer 56 gewichts % verkregen. De pH werd ingesteld op 8. Alle in dit en de volgende voorbeelden aangegeven delen zijn gewichts-delen.

Voorbeelden II-X

Op de in voorbeeld I beschreven wijze werden dispersies
 30 gemaakt onder toepassing van 480 dln butylacrylaat, 510 delen methylmethacrylaat, 10 dln methacrylzuur en 5 dln lauryl-mono(hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat en verschillende combinaties van niet-copolymeriseerbare emulgatoren. De toegepaste hoeveelheden en typen emulgatoren worden hieronder weergegeven:

	voorbeeld II	16 dln	natrium-laurylsulfonaat
		37 dln	nonylphenol .100 EO
	voorbeeld III	8 dln	nonylphenol .5 EO fosfaat
		37 dln	nonylphenol .92 EO
5		5,5 dln	polyethyleenglycol molgewicht 5.000
	voorbeeld IV	16 dln	nonylphenol .5 EO fosfaat
		37 dln	polyethyleenglycol, molgewicht 6.000
	voorbeeld V	37 dln	nonylphenol .120 EO
		9 dln	lauryl .4 EO
10	voorbeeld VI	8 dln	nonylphenol .5 EO fosfaat
		37 dln	nonylphenol .100 EO-mono (hydroxyethyl-methacrylaat)fosfaat, volgens US-octrooi 4.101.490
	voorbeeld VII	15 dln	nonylphenol .150 EO
15	voorbeeld VIII	8 dln	nonylphenol .25 EO sulfaat
		18,5 dln	etheenoxide-propeenoxide blokcopolymeer molgewicht 8700, met 80 gewicht % EO (Pluronic F 68 ex BASF Wyandotte)
20		18,5 dln	etheenoxide-propeenoxide blokcopolymeer molgewicht 1900, met 50 % EO (Pluronic L 35 ex BASF Wyandotte)
	voorbeeld IX	8 dln	nonylphenol .25 EO sulfaat
		17 dln	nonylphenol .100 EO
		20 dln	etheenoxide-propeenoxide blokcopolymeer molgewicht 16300 met 80 gew. % EO (Pluronic F 108 ex BASF Wyandotte)
25			
	voorbeeld X	8 dln	nonylphenol .5 EO fosfaat
		37 dln	C ₁₂ -C ₁₃ alkanol .120 EO

Voorbeelden XI-XV

Op de in voorbeeld I beschreven wijze werden dispersies
30 gemaakt met andere typen en/of hoeveelheden monomeren en emulgatoren.
De toegepaste componenten worden hieronder gegeven:

voorbeeld XI	480 dln	butylacrylaat
	500 dln	methylmethacrylaat
	10 dln	methacrylzuur

		10 dln glycidylmethacrylaat
		5 dln lauryl-mono (hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat
		8 dln nonylfenol .25 EO sulfaat
		37 dln nonylfenol .100 EO
5	voorbeeld XII	560 dln methylmethacrylaat
		430 dln 2-ethylhexylacrylaat
		10 dln methacrylzuur
		2,5 dln 2-acrylamido-2 methylpropaansulfonzuur
10		8 dln nonylfenol .25 EO sulfaat
		37 dln nonylfenol .120 EO
	voorbeeld XIII	480 dln butylacrylaat
		410 dln methylmethacrylaat
		100 dln styreen
15		10 dln methacrylzuur
		5 dln lauryl-mono (hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat
		8 dln nonylfenol .100 EO
	voorbeeld XIV	350 dln butylacrylaat
		350 dln methylmethacrylaat
20		300 dln butylmethacrylaat
		10 dln methacrylzuur
		5 dln lauryl-mono (hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat
		37 dln nonylfenol .100 EO
		5 dln schutcolloid (Luriskol K 30)
25	voorbeeld XV	440 dln butylacrylaat
		550 dln methylmethacrylaat
		10 dln methacrylzuur
		2,5 dln lauryl-mono (hydroxyethylmethacrylaat)fosfaat
		10 dln nonylfenol .25 EO sulfaat
30		35 dln nonylfenol .100 EO

Vergelijkingsvoorbeelden A en B

Op de in voorbeeld I beschreven wijze werden dispersies bereid met de daarin genoemde soorten en hoeveelheden monomeren.

Er werden echter andere emulgatoren toegepast die, in afwijking

35 van de samenstellingen volgens de uitvinding, slechts relatief korte

polyoxyethyleenketens bevatten. De emulgatorcombinaties waren:

	voorbeeld A	8	dln	nonylfenol .5 EO fosfaat
		37	dln	nonylfenol .50 EO
	voorbeeld B	8	dln	nonylfenol .5 EO fosfaat
5		37	dln	etheenoxide-propeenoxide blokkopolymeer, molgewicht 3500 met 50 gewichts % EO (Pluronic P 65 ex BASF Wyandotte).

Bereiding en onderzoek van verven

Luchtdrogende glansverven op basis van volgens de
 10 uitvinding verkregen dispersies werden op de volgende wijze bereid.
 In een disperseer-beker, voorzien van waterkoeling mengt men 22 delen
 water, 2,5 deel propyleenglycol en 6 delen van een dispersie van een
 in alkalisch milieu oplosbaar polymeer (handelsprodukt Viscalex VG 2
 van Allied Colloids). Vervolgens voegt men 3 delen 25 %-ige ammonia
 15 toe. Door de verhoging van de pH gaat het polymeer in oplossing,
 zodat de viscositeit van het mengsel toeneemt. Hierna voegt men
 0,5 deel anti-schuimmiddel, 17,5 deel butylcarbitol, 80 delen
 titaandioxyde pigment en 80 delen glasparels toe. Het mengsel wordt
 25 minuten in een parelmolen gemalen bij 2500 omwentelingen per
 20 minuut. Na afkoelen worden de glasparels afgezeefd en wordt de pasta
 onder roeren in de dispersie van het in water onoplosbare polymeer
 ingemengd. Op deze wijze wordt een verf verkregen waarin 12 delen
 onoplosbaar polymeer (als vaste stof berekend) per deel in alkali
 oplosbaar polymeer aanwezig zijn. De verf wordt met water afgedund
 25 en op de volgende wijze getest.

De vloei wordt bepaald door de verf met de kwast op glas aan te
 brengen. De waardering loopt van 1 (zeer slecht, kwaststrepen
 duidelijk zichtbaar) tot 5 (uitstekend, onder alle omstandigheden
 gladde verflaag).

30 De glans wordt na 7 dagen bepaald aan de hand van de op glas aange-
 brachte deklaag. De overschilderbaarheid wordt bepaald door op de
 droge deklaag op glas nog een verflaag van 0,075 mm natte dikte met
 de applicator aan te brengen, deze 24 uur te laten drogen en te
 beoordelen op de combinatie van glans, hechting en zwellling.

35 De watervastheid wordt bepaald door een laag van de te testen verf

met de kwast aan te brengen op met een alkydhars gegrond hout en de verf 16 uur bij 25 °C te laten drogen. Vervolgens worden druppels water op de verflaag gebracht en wordt de tijd gemeten welke verstrijkt tot de vorming van blaasjes in de verflaag. De waardering loopt van 1 (zeer slecht, blaasjes na 1 uur) tot 5 (uitstekend, nog geen blaasjes na 6 uur). Hierna werd de hechting van de verflaag op de ondergrond onderzocht.

Een aantal van de dispersies verkregen volgens de voorgaande voorbeelden werden op deze wijze in verf toegepast. De restresultaten zijn samengevat in tabel 1.

Tabel 1

	dispersie volgens voorbeeld	vloei	glans	overschil-derbaar-heid	water-vast-heid	hechting na watervast-heid
15	I	4	90/70	5	5	2
	II	3,5	88/75	1,5	5	2
	III	4	92/70	4	5	2,5
	IV	3	86/50	2	5	4
	V	3,5	87/62	4,5	5	3
20	VI	3	86/50	3	5	3
	VII	3	91/55	5	5	5
	VIII	3	90/71	2,5	5	2,5
	IX	3	88/60	3	4	3
	X	4	85/61	5	5	4
25	XI	3	91/60	2	5	5
	XII	3,5	88/54	1	5	3
	XIII	3	94/78	4,5	1,5	2
	XIV	3	90/60	3	5	3
	XV	4	83/47	3	5	3
30	A	1	90/50	5	3	2,5
	B	1	90/38	4	1	2,5

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van een waterige dispersie van een in water onoplosbaar polymeer door additiepolymerisatie van onverzadigde monomeren in water met een geschikte initiator en tenminste één emulgator, met het kenmerk, dat tenminste één monomeer dat een fosforzure, sulfonzure of carboxylzure groep of een als emulgator fungerende groep bezit, wordt toegepast in een hoeveelheid tussen 0,1 en 5,0 gewichts %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren, dat tenminste één anionische of non-ionische emulgator wordt toegepast in een hoeveelheid tussen 0,1 en 10 gewichts % berekend op de totale hoeveelheid monomeren, en dat tenminste één verbinding met een lange, tussen 60 en 400 oxyethyleeneenheden bevattende, polyoxyethyleenketen aanwezig is, gekozen uit de groep van polyethyleenglycolen, een polyoxyethyleenketen bevattende non-ionische emulgatoren, een polyoxyethyleenketen bevattende anionische emulgatoren en copolymeriseerbare, een polyoxyethyleenketen bevattende, verbindingen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tenminste één verbinding met een tussen 80 en 120 oxyethyleeneenheden bevattende polyoxyethyleenketen wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat tussen 0,5 en 7,5 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren, van een nonionische niet-copolymeriseerbare emulgator met een uit 60-400 en liefst 80-120 oxyethyleeneenheden bestaande polyoxyethyleenketen wordt toegepast.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de nonionische emulgator wordt gekozen uit de groep gevormd door geëthoxyeerde C_6-C_{20} alifatische alcoholen, geëthoxyeerde (C_4-C_{20} alkyl) fenolen, voor meer dan 60 gewichts % uit oxyethyleeneenheden bestaande additieproducten van etheenoxylde en propeenoxylde aan een polyamine en voor meer dan 60 gewichts % uit oxyethyleeneenheden bestaande etheenoxylde-propeenoxylde blokkopolymeren.
5. Werkwijze volgens conclusie 3-4, met het kenmerk, dat naast de non-ionische emulgator tenminste één anionische emulgator toegepast wordt.

8001928

6. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat tussen 0,5 en 7,5 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren, van een anionische niet-copolymeriseerbare emulgator met een uit 60-400 en liefst 80-120 oxyethyleeneenheden bestaande polyoxyethyleenketen wordt toegepast.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de anionische emulgator gekozen wordt uit de groep gevormd door gefosfateerde, gecarboxyleerde of gesulfoneerde derivaten van geëthoxyleerde C_6-C_{20} alifatische alcoholen en geëthoxyleerde (C_4-C_{20} alkyl)fenolen, en zouten daarvan.
8. Werkwijze volgens conclusie 6-7, met het kenmerk, dat een carboxylaat of fosfaat toegepast wordt.
9. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat een copolymeriseerbare emulgator met een uit 60-400 en liefst 80-120 oxyethyleeneenheden bestaande polyoxyethyleenketen wordt toegepast in een hoeveelheid tussen 0,5 en 5,0 gewichts %, berekend op de hoeveelheid monomeren.
10. Werkwijze volgens conclusie 1-9, met het kenmerk, dat tussen 0,1 en 1,5 gewichts % van een copolymeriseerbaar monomeer, dat een fosforzure of sulfonzure groep bezit, wordt toegepast.
11. Werkwijze volgens conclusie 1-9, met het kenmerk, dat tussen 0,1 en 1,5 gewichts % van een copolymeriseerbare emulgator, welke geen lange polyoxyalkyleenketen bezit, wordt toegepast.
12. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals beschreven in de tekst en toegelicht in de voorbeelden.
13. Waterige dispersies van een in water onoplosbaar polymeer, bereid met de werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-12.
14. Werkwijze voor de bereiding van een waterige polymeerdispersie met vergrote vloeï, met het kenmerk, dat men een waterige dispersie van een in water onoplosbaar polymeer dat tussen 0,1 en 5,0 gewichts %, berekend op de totale hoeveelheid monomeren, bevat van een monomeer dat een fosforzure, sulfonzure of carboxylzure groep of een als emulgator fungerende groep bezit, en in welke dispersie tenminste één verbinding met een lange, tussen 60-400 oxyethyleeneenheden bevattende polyoxyethyleen-

- keten aanwezig is gekozen uit de groep van polyethyleenglycolen, een polyoxyethyleenketen bevattende niet-copolymeriseerbare non-ionische of anionische emulgatoren en copolymeriseerbare, een polyoxyethyleenketen bevattende, verbindingen, mengt met
- 5 een in alkalisch waterig milieu oplosbaar polymeer in een zodanige verhouding dat tussen 1 en 25 gewichts % in alkali oplosbaar polymeer aanwezig is, berekend op de totale hoeveelheid polymeren.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men tussen 3 en 10 gewichts %, berekend op de totale hoeveelheid polymeren,
- 10 van het in alkali oplosbare polymeer toepast.
16. Verf, waarin als bindmiddel een volgens conclusie 14 of 15 bereide polymeerdispersie toegepast is.