



(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (51) Int.Cl.⁸: C 09 D 5/02 C 04 B 24/42 C 09 D 183/07
(21) Patentansøgning nr: PA 1989 00512
(22) Indleveringsdag: 1989-02-03
(24) Løbedag: 1989-02-03
(41) Alm. tilgængelig: 1989-08-06
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 1999-01-11
(30) Prioritet: 1988-02-05 DE 3803450
- (73) Patenthaver: Hoechst Aktiengesellschaft, Brueningstrasse 45, D-6230 Frankfurt am Main 80, Tyskland
(72) Opfinder: Ernst Noelken, Dachbergstrasse 16a, D-6232 Bad Soden am Taunus, Tyskland
Helmut Braun, Koenigsberger Strasse 74, D-6239 Kriftel, Tyskland
Michael Lonitz, Weinstrasse 23, D-6531 Trechtingshausen, Tyskland
- (74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S, Vestergade 31, 1456 København K, Danmark
-

(54) Benævnelse: Emissionsfattige, vandige farvestofpræpareringer og deres anvendelse

(56) Fremdragne publikationer:
DE offentl. skr. nr. 2148457

(57) Sammendrag:

Fremstilling af emissionsfattige dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststoffdispersionspudser i form af vandige præpareringer på basis af vandige kunststoffdispersionspolymerisater ud fra olefinisk umættede monomere med en pigmentvolumenkoncentration (PVK) på mindst 60%, indeholdende vand, fyldstoffer, pigmenter, kunststoffdispersionspolymerisater og gangse hjælpestoffer, idet kunststoffdispersionscopolymerisaterne har et indhold på fra 0,05 til 2 vægtprocent monomerenheder ud fra specielle, umættede, hydrolyserbare, organiske siliciumforbindelser, og de vandige copolymerisationsdispersioner har en minimumfilmdannelsestemperatur (MFT) på under 10°C, fortrinsvis under 5°C, især under 2°C, indholdet af de vandige præpareringer ifølge opfindelsen af flygtige, ikke-vandige bestanddele er under 0,1 vægtprocent, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel af præpareringerne, og de vandige præpareringers pH-værdi ligger i området fra 5,5 til 10. De ifølge opfindelsen fremstillede, emissionsfattige, vandige præpareringer er især fri for flygtige organiske opløsningsmidler, flygtige organiske filmdannelseshjælpestoffer, lavmolekylære blødgørere, restmonomere fra dispersionscopolymerisatfremstillingen, andre letflygtige, ikke-vandige bestanddele og lugtødelæggende biprodukter.

fortsættes

Anvendelse af de ifølge opfindelsen fremstillede dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdispersionspudser som bygningsbeskyttelsesmidler eller som byggematerialer, især i utilstrækkeligt udluftede og i beboede rum.

Den foreliggende opfindelse angår emissionsfattige
dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdisper-
sionspudser i form af vandige præpareringer på basis af
vandige kunststofdispersionspolymerisater ud fra olefinisk
5 umættede monomere med en pigmentvolumenkonzentration (PVK)
på mindst 60%, hvilke præpareringer er fri for organiske
opløsningsmidler eller flygtige, organiske filmdannelseshjæl-
pestoffer og lavmolekylære blødgørere, og som er fri for
letflygtige, ikke-vandige bestanddele og fri for lugtøde-
10 læggende biprodukter, og opfindelsen angår desuden anvendel-
sen af de vandige præpareringer som bygningsbeskyttelsesmid-
ler og/eller som byggematerialer, især i utilstrækkeligt
udluftede og i beboede rum.

Til nedsættelse af miljøbelastningen som følge af
15 skadelige stoffer er det hyppigt ønskeligt, at vandige dis-
persionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdispersions-
pudser ved deres anvendelse i fri luft eller især i lukkede
rum ud over vand ikke kan frigive nogen ikke-vandige, flyg-
tige, organiske eller uorganiske bestanddele.

20 Ifølge teknikens stadi indeholder bygningsbeskyttel-
sesmidler, f.eks. dispersionsfarver, pudser, spartelmasser
og flydeklæbere, dog større eller mindre mængder af opløs-
ningsmidler. De her som opløsnings- eller filmkonsoliderings-
midler eller filmdannelseshjælpestoffer eller som blødgørere
25 anvendte, letflygtige eller middel- til tungtflygtige til-
sætningsstoffer er almindeligvis uundværlige til opnåelse
af de påkrævede anvendelsestekniske egenskaber for bygnings-
beskyttelsesmidlerne. Til opnåelse af høj vådrivestyrke,
mekanisk bestandighed, ringe tilbøjelighed til tilsmudsning
30 og ringe blokerings tilbøjelighed hos de anvendte midler har
det ikke tidligere været muligt at anvende dispersionspolyme-
risater med en indfrysning- eller glastemperatur (T_g) eller
en minimumfilmdannelsesstemperatur (MFT) af deres vandige dis-
persioner på ca. 0°C . Disse brugsegenskaber har derfor kun
35 kunnet nås ved anvendelse af polymerdispersioner med en T_g
eller MFT på tydeligt over 0°C under medianvendelse af film-

dannelseshjælpestoffer, som sænker Tg eller MFT, således at en anvendelse også er mulig ved 5°C og eventuelt derunder. Ved tørring af midlerne går filmdannelseshjælpestoffer og midlertidige blødgørere imidlertid over i den luft, som 5 omgiver dem, hvilket kan være toksikologisk betænkeligt, især ved farvning indendørs, f.eks. ved lugtødelæggelse eller ved indånding af følsomme mennesker.

Der er også tidligere blevet anvendt permanente blødgørere. Herved kan der opstå ulemper ved forhøjet klæbrighed, 10 blødgørervandring og også ved eventuel flygtighed.

Der er også gjort forsøg på anvendelse af vinylacetat-dispersionscopolymerisater, især vinylacetat/ethylen-copolymerisatdispersioner, som har en Tg eller MFT nær ved 0°C.

Det har imidlertid vist sig, at pigmentbindeevnen af 15 sådanne dispersioner er indskrænket i forhold til dispersioner med bindemidler ud fra hårdere dispersionscopolymerisater med tilsætninger af filmkonsolideringsmidler.

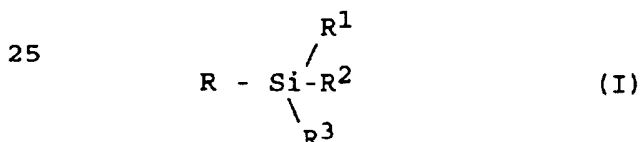
Til grund for den foreliggende opfindelse har der således ligget den opgave at stille sådanne vandige disper- 20 sionsfarver, udstrygningsmidler og pudser til rådighed, som udover vand ikke indeholder nogen nævneværdige andele af ikke-vandige, flygtige forbindelser og som bindemidler indeholder kunststofdispersioner, som er fri for filmdannelseshjælpestoffer, og som i sig selv har en høj pigmentbinde- 25 evne, og hvis film desuden har en ringe tilbøjelighed til tilsmudsning og en ringe blokeringstilbøjelighed, selv ved lavere Tg eller lavere MFT af dispersionen.

Det har nu overraskende vist sig, at de ovenfor nævnte vanskeligheder kan overvindes, når der anvendes dispersioner 30 af sådanne kunstofdispersionscopolymerisater, hvis copolymerer makromolekyle indeholder ringe mængder af monomerenheder ud fra umættede, hydrolyserbare organiske siliciumforbindelser, og som har de nødvendige Tg- eller MFT-værdier, og når dispersionerne desuden er praktisk taget fri for flygtige, 35 ikke-vandige, organiske og/eller uorganiske bestanddele.

Den foreliggende opfindelse angår i overensstemmelse

hermed emissionsfattige dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdispersionspudser i form af vandige præpareringer på basis af vandige kunststofdispersionspolymerisater ud fra olefinisk umættede monomere med en pigmentvolumenkonzentration (PVK) på mindst 60%, indeholdende vand, fyldstoffer, pigmenter, kunststofdispersionspolymerisater og hjælpestoffer fra gruppen befugtningsmidler, dispergeringsmidler, emulgatorer, beskyttelseskolloider, fortykningsmidler, anti-skummidler, farvestoffer og konserveringsmidler, hvilke præpareringer er ejendommelige ved, at den ikke-flygtige andel af de vandige præpareringer, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel, indeholder

35-94 vægtprocent fyldstof,
2-30 vægtprocent pigment,
0,1-10 vægtprocent hjælpestof, og
4-35 vægtprocent kunststofdispersionscopolymerisat, hvis vandige dispersion har en minimumfilmdannelsestemperatur (MFT) på under 10°C, fortrinsvis under 5°C, især under 2°C, og at kunststofdispersionscopolymerisatet har et indhold på 0,05-2 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-0,4 vægtprocent, især 0,05-0,2 vægtprocent, baseret på kunststofdispersionscopolymerisatet, af monomerenheder ud fra umættede, hydrolyserbare, organiske siliciumforbindelser med formlen I



hvor R betyder en i ω -stilling olefinisk umættet, organisk gruppe, og R^1 , R^2 og R^3 , som er ens eller forskellige, betyder halogen, fortrinsvis chlor, eller en gruppe -OZ, hvor Z betyder primære eller sekundære, eventuelt med alkoxygrupper substituerede alkyl- eller acylgrupper eller hydrogen, at de ved hydrolyse af monomerenhederne med formlen I i den vandige dispersion eventuelt opståede, flygtige alkoholkomponenter samt eventuelt tilstedeværende, flygtige restmonomerandele er blevet fjernet efter afsluttet polymerisationsreak-

tion ved fysiske metoder, fortrinsvis destillation under formindsket tryk, at indholdet i de vandige præpareringer af flygtige, ikke-vandige bestanddele er under 0,1 vægtprocent, fortrinsvis 5 under 0,05 vægtprocent, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel, og at pH-værdien af de vandige præpareringer ligger i området fra 5,5 til 10, fortrinsvis 7-9, især 8-9.

En foretrukket udførelsesform for opfindelsen består 10 i, at det anvendte kunststofdispersionscopolymerisat foruden monomerenheder fra forbindelser med formlen I indeholder monomerenheder fra gruppen vinylester, vinylester/ethylen, vinylester/vinylchlorid/ethylen, vinylester/"Versatic®"-syrevinylester, vinylester/acrylester og acrylester/"Ver- 15 satic®"-syrevinylester/ethylen.

Foretrukne forbindelser med formlen I er f.eks. γ -acryloxypropyl-trimethoxy-silan, γ -methacryloxypropyl-trimethoxy-silan, vinyl-trimethoxy-silan, vinyl-triethoxy-silan, vinyl-trimethylglycol-silan, vinyl-triacetoxy-silan, vinyl- 20 trichlor-silan, vinyl-methyl-dichlor-silan og γ -methacryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan.

En særlig variant for opfindelsen består i, at det anvendte kunststofdispersionscopolymerisat består af blandinger af dispersionscopolymerisater, af hvilken en del 25 ingen monomerenheder med formel I indeholder, og en anden del indeholder monomerenheder med formlen I i en sådan mængde, at det gennemsnitlige indhold af monomerenheder med formlen I i den samlede dispersionscopolymerisatblanding andrager 0,05-2 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-0,4 vægtprocent, 30 især 0,05-0,2 vægtprocent, baseret på den samlede kunststofdispersionscopolymerisatblanding.

Et særligt kendetegn ifølge opfindelsen består yderligere i, at de omhandlede, vandige præpareringer er fri for letflygtige restmonomere, for lavere alkoholer samt for 35 ammoniak og/eller flygtige aminer eller for komponenter, som eventuelt fraspalter H_2S eller mercaptaner, og at ind-

holdet i de vandige præpareringer af flygtige ikke-vandige bestanddele i alt andrager under 0,05 vægtprocent, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel.

Fremstillingen af kunststofcopolymerisatdispersioner, hvor de monomere copolymeriseres med hydrolyserbare, umættede, organiske siliciumforbindelser med formel I, er kendt.

Fra US patentskrift nr. 3.729.438 kendes kunststofdispersioner på basis af vinylacetat med 0,5-1 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, af en copolymeriserbar silan, f.eks. vinyl-trimethoxy-silan, γ -methacryloxypropyl-trimethoxy-silan og vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan. Ved tørring tværbinder den polymere, og man får en klar, højglinsende film.

I US patentskrift nr. 3.814.716 er der beskrevet kunststofdispersioner på basis af vinylacetat, acrylestere, malein- og fumarsyreestere med 0,5-5 vægtprocent af en copolymeriserbar silan. Ved tørring af kunststofdispersionerne får man klare, højglinsende og tværbundne film med fortrinlig bestandighed overfor vand og opløsningsmidler.

Fra DE patentskrift nr. 2.148.457 er anvendelsen af polymere bindemidler i vandig dispersion til fremstilling af bygningsbelægningsmidler kendt, idet kunststofdispersionerne indeholder polymerisater ud fra vinylestere, acrylestere eller butadien/styren-copolymere, hvori der er indpolymeriseret silanolgrupper. Fra dette skrift kendes der således dispersionsfarver, der indeholder 5-35 vægt% kunststofdispersionspolymerisater, hvis vandige dispersion har en minimumfilmdannelsestemperatur (MFT) på under 10°C, og som har et indhold på 0,1-5 vægt% af organiske siliciumforbindelser med en formel, der adskiller sig fra formlen I ved, at R₂, R₂' og R₂'' ikke kan være halogen. Herudover indeholder de fra skriftet kendte dispersionsfarver 5-55% fyldstof og 5-30% pigment. De kendte dispersionsfarver har god vedhæftning, også i våd tilstand, og er mekanisk robuste.

I forhold til den kendte teknik adskiller den foreliggende opfindelse sig derved, at den tilvejebringer en farve

i det høje PKV-område ($\geq 60\%$), med hvilken der også ved lave indhold af bindemidler med lav Tg ved anvendelse af små silanmængder kan opnås en høj pigmentbindeevne, idet samtidig indholdet af flygtige, ikke-vandige bestanddele er mindre end 0,1%, beregnet på den ikke-flygtige andel. Ved anvendelsen af silaner, der er nødvendige for opnåelsen af den høje pigmentbindeevne, kan der ved hydrolyse frigøres flygtige bestanddele i dispersionen, hvilke bestanddele dermed også genfindes i den med bindemidlet fremstillede farve. En miljøvenlig farve med et indhold af flygtige, ikke-vandige bestanddele på under 0,1%, fortrinsvis på under 0,05%, beregnet på den ikke-flygtige andel, kan kun fremstilles, når ikke blot de flygtige, polymeriserbare andele (restmonomere), men også samtlige andre letflygtige bestanddele (f.eks. de ved hydrolyse af silanen efter omstændighederne dannede alkoholer) fjernes ved fysiske og/eller kemiske metoder.

Fra DE patentskrift nr. 2.148.458 er fremstillingen af vandige kunststoffdispersioner på basis af vinylestere af carboxylsyrer med 2-18 carbonatomer, ethylen, eventuelt op til 25 vægtprocent yderligere, olefinisk umættede monomere og 0,3-5 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, af en umættet, hydrolyserbar, organisk siliciumforbindelse kendt. Film ud fra de beskrevne kunststoffdispersioner udviser ved copolymerisater med indhold på 1-2 vægtprocent af ovennævnte Si-forbindelser på glas og asbestcement høje tør- og vådafskalningsstyrker. De ifølge eksempel 1 i dette DE-patentskrift fremstillede kunststoffdispersioner har dog et indhold af ikke-omsat monomer vinylacetat på 0,2 vægtprocent, og de ifølge eksemplerne 6 og 10 fremstillede kunststoffdispersioner indeholder 3,8 og 4,8 vægtprocent methanol, begge dele baseret på polymerisatandelen.

Ud fra det ovenfor omtalte stade af teknikken kan det ikke uden videre erkendes eller udledes, at silanolgrupperholdige kunststoffdispersioner foruden til en høj pigmentbindeevne i dispersionsfarver også kan føre til en forbedring

af ikke-udrivningen ved de dermed fremstillede udstrygninger og desuden trods en lav Tg eller en lav MFT kan føre til en ringe tilbøjelighed til tilsmudsning og en ringe blokerings-tilbøjelighed ved de derudfra fremstillede film eller ud-
5 strygninger.

Det er derfor så meget mere overraskende, at der ved bindemidler på basis af kunststofdispersioner med lav MFT i fraværelse af flygtige, organiske filmdannelseshjælpstoffer især opnås en særlig forbedring af bindemiddelegenskaberne,
10 når dispersionscopolymerisaterne kun indeholder meget små mængder af monomerenheder med silanolgrupper ud fra forbindelser med formel I, idet mængder på 0,1-0,4 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, foretrakkes.

En foretrukken udførelsesform for den foreliggende
15 opfindelse består endvidere i, at det kunststofdispersionscopolymerisat, som er indeholdt i de vandige præpareringer, og som bærer siliciumrester ud fra monomerenhederne med formlen I, er fremstillet ved radikalisk initieret copolymerisation af de findelte monomere med en andel på 0,05-2
20 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-0,4 vægtprocent, især 0,05-0,2 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, af monomere med formel I i vandigt medium under medianvendelse af hydroxyethylcellulose, ikke-ioniske emulgatorer og monomert natriumvinylsulfonat som emulgator/beskyttelseskolloid-sy-
25 stem, og at de ved hydrolyse af monomerenhederne med formlen I i den vandige dispersion eventuelt opståede, flygtige alkoholkomponenter samt eventuelt tilstedeværende, flygtige restmonomerandele er blevet fjernet efter afsluttet polymerisationsreaktion ved fysiske metoder, fortrinsvis ved destil-
30 lation under formindsket tryk.

Ved fremstillingen af kunststofdispersionscopolymerisaterne, f.eks. ved emulsionspolymerisation, hydrolyserer alkoxy-, acyloxy- og halogengrupperne i de anvendte siliciumforbindelser med formlen I i det mindste delvis til hydroxy-
35 gruppeholdige siliciumforbindelser (silanolgrupper), som derefter er indeholdt i copolymerisatet og kan føre til

tværbindinger mellem makromolekylerne.

I betragtning som hydrolyserbare, umættede, organiske siliciumforbindelser med formlen I kommer fortrinsvis sådanne, i hvilke gruppen R i formlen I står for ω -umættet alkenyl med 2-10 carbonatomer, især 2-4 carbonatomer, eller en ω -umættet carboxylsyreester ud fra umættede carboxylsyrer med op til 4 carbonatomer og alkoholer, som bærer Si-gruppen, med op til 6 carbonatomer. I betragtning som grupper R^1 , R^2 og R^3 kommer fortrinsvis halogen, især chlor, og gruppen -OZ, hvor Z står for primære og/eller sekundære alkylgrupper med op til 10 carbonatomer, fortrinsvis op til 4 carbonatomer, eller med alkoxygrupper, fortrinsvis med op til 3 carbonatomer, substituerede alkylgrupper eller for acylgrupper med op til 6 carbonatomer, fortrinsvis op til 3 carbonatomer, eller for hydrogen. Eksempler på sådanne forbindelser med formel I er vinyl-trichlor-silan, vinyl-methyl-dichlor-silan, γ -methacryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan, vinyl-methoxy-silan, vinyl-triethoxy-silan, vinyl-diethoxy-silanol, vinyl-ethoxy-silandiøl, allyl-triethoxy-silan, vinyl-tri-propoxy-silan, vinyl-triisopropoxy-silan, vinyl-tributoxy-silan, vinyl-triacetoxy-silan, trimethylglycol-vinyl-silan, γ -methacryloxypropyl-trimethylglycol-silan, γ -acryloxypropyl-triethoxy-silan og γ -methacryloxypropyl-trimethoxy-silan.

Fjernelsen af restmonomere i de ifølge opfindelsen anvendte kunststofcopolymerisationsdispersioner kan også ske ved anvendelse af kendte kemiske metoder, f.eks. ved radikalisk initieret, fortrinsvis med redoxkatalysatorer initieret, efterpolymerisation. Hvis der derefter stadigvæk skulle være spor af flygtige monomerandele til stede i dispersionen, lader disse sig let fjerne ved andre metoder, fortrinsvis fysiske metoder, især ved destillation, fortrinsvis under formindsket tryk og eventuelt under gennemledning eller overledning af indifferente slæbegasser, f.eks. luft, nitrogen, CO₂ eller vanddamp.

Et særligt karakteristisk træk ved den foreliggende opfindelse består også i, at de ifølge opfindelsen anvendte

kunststofcopolymerisatdispersioner ikke blot er fri for flygtige restmonomerandele, men at også de ud fra hydrolysen af de anvendte comonomere med formlen I eventuelt opståede eller opståede, flygtige alkoholer, f.eks. methanol, methoxy-
5 ethanol eller isopropanol, er blevet fjernet ved den ovenfor omtalte efterbehandling med kemiske og/eller fysiske metoder. Dette kan være af afgørende betydning f.eks. ved anvendelsen af vinyl-trimethoxy-silan som comonomer, da det ved hydrolyse opståede methanolindhold i den resulterende dispersion kan
10 stå i vejen for dispersionens anvendelse af toksikologiske grunde, hvis ikke methanolindholdet i forvejen er blevet elimineret.

De her omhandlede, vandige præpareringer indeholder i deres endelige sammensætning til anvendelsen som bygnings-
15 beskyttelsesmidler eller som byggematerialer udover bestanddelene fra kunststofcopolymerisatdispersionen som yderligere hjælpestoffer eventuelt fortrinsvis tillige følgende komponenter:

0,1-0,6 vægtprocent befugtnings- eller dispergeringsmiddel
20 for fyldstof og pigment,
0,1-1 vægtprocent fortykkelsesmiddel,
0,01-2 vægtprocent konserveringsmiddel, og
0,001-0,5 vægtprocent antiskummiddel,
hver især baseret på den samlede vægt af de vandige præpa-
25 reringer.

De her omhandlede, vandige præpareringer i form af dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdispersionspudser under anvendelse af de her omhandlede kunststofdispersionscopolymerisatlatexer, som er fri for restmonomere
30 og andre flygtige bestanddele, kan fremstilles under anvendelse af kendt teknik, således som denne er blevet anvendt ved fremstillingen af gængse produkter af denne type under anvendelse af gængse, syntetiske polymerlatexer. Derved er det dog afgørende, at der ved udvælgelsen af de øvrige udgangsmaterialer udtrykkeligt er taget hensyn især til deres
35 frihed for ammoniak, aminer, ammonium, alkylammonium, op-

løsningsmiddel, H₂S, SO₂ og formaldehyd samt til frihed for andre flygtige, organiske stoffer.

Som fyldstoffer anvendes fortrinsvis f.eks. calciumcarbonat, magnesit, dolomit, kaolin, glimmer, talkum, siliciumdioxid, calciumsulfat, feldspat, bariumsulfat og plastperler.

Som hvidpigmenter anvendes f.eks. zinkoxid, zinksulfid, basisk blycarbonat, antimontrioxid, lithoponer (zinksulfid+bariumsulfat) og fortrinsvis titandioxid.

10 Som uorganiske farvepigmenter kan der fortrinsvis anvendes f.eks. jernoxider, kønrøg, grafit, luminescente pigmenter, zinkgult, zinkgrønt, pariserblåt, ultramarin, mangansort, antimonsort, manganviolet eller schweinfurtergrønt.

15 Egnede som organiske farvepigmenter er fortrinsvis f.eks. sepia, gummigutti, kasselerbrunt, toluidinrødt, pararødt, hansagult, indigo, azofarvestoffer, anthraquinon- og indigofarvestoffer samt dioxazin-, quinacridon-, phthalocyanin-, isoindolinon- og metalkomplekspigmenter af azomethinrækken.

20 Fyldstofferne kan anvendes som enkeltkomponenter. I praksis har fyldstofblandinger vist sig særlig gode, f.eks. calciumcarbonat/kaolin og calciumcarbonat/kaolin/talkum. Til forøgelse af dækkraften og til besparelse i titandioxid anvendes hyppigt findelte fyldstoffer, f.eks. findelt calciumcarbonat og blandinger af forskellige calciumcarbonater med forskellig partikelstørrelsesfordeling.

30 Til indstilling af dækkraften, farvetonen og farvedybden blandes fyldstofferne med tilsvarende mængder af hvidt pigment og uorganisk og/eller organiske farvepigmenter.

Til dispergering af fyldstofferne og pigmenterne i vand kan der tilsættes 0,1-0,6 vægtprocent, baseret på den samlede vægt af den vandige præparering, hjælpestoffer på basis af anioniske eller ikke-ioniske fugtemidler, fortrinsvis f.eks. natriumpyrophosphat, natriumpolyphosphat, naphthalensulfonater, natriumpolyacrylat, natriumpolymaleinater

og polyphosphonater, såsom 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsurt natrium og nitrilo-tris-(methylenphosphonsurt natrium).

Fortykkelsesmidler, som kan anvendes, er bl.a. fortrinsvis cellulosederivater, såsom methylcellulose, hydroxyethylcellulose og carboxymethylcellulose. Desuden kan der anvendes casein, gummiarabicum, tragantgummi, stivelse, natriumalginat, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, natriumpolyacrylat og vandopløselige copolymerisater på acryl- og methacrylsyrebasis, såsom acrylsyre/acrylamid- og methacrylsyre/acrylester-copolymerisater.

Også uorganiske fortykkelsesmidler, f.eks. bentoniter eller hektorit, kan anvendes.

Sådanne fortykkelsesmidler anvendes almindeligvis i mængder på 0,1-3 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-1 vægtprocent, baseret på den samlede vægt af de vandige præpareringer.

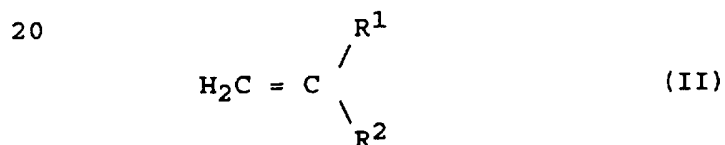
Fortykkelsesmidlet kan indarbejdes allerede under dispergeringen af fyldstofferne og pigmenterne i vand under tilsætning af et dispergeringsmiddel og eventuelt et anti-skummiddel, f.eks. i opløsningsapparatet. Det kan dog imidlertid også, hvis balancen i det færdige bygningsbeskyttelsesmiddel tillader dette, sættes til den færdige præparering.

Den som bindemiddel anvendte kunststofcopolymerisatdispersion kan være til stede allerede under pigment- og fyldstoffdispergeringen, men for det meste sættes den dog med fordel til den stadigvæk varme eller afkølede fyldstof/pigment-pasta under hurtig eller langsommere omrøring. Under opretholdelse af en pigmentvolumenkoncentration på over 60% anvendes der 4-35 vægtdele kunststoffdispersionscopolymerisat pr. 65-95,9 vægtdele fyldstof+pigment.

Fremstillingen af copolymerisatdispersionerne til de her omhandlede, på skadelige stoffer emissionsfattige, vandige bygningsbeskyttelsesmiddelpræpareringer sker på kendt måde og fortrinsvis ved emissionspolymerisation i nærværelse af en radikalisk initierende katalysator og mindst én emulgator ved en pH-værdi på 2-6. Som katalysatorer kan der anvendes de forskellige kendte, frie radikaler dannende

katalysatorer eller redoxsystemer. Koncentrationsområdet for den samlede mængde af emulgatorer ligger fortrinsvis mellem 0,5 og 5 vægtprocent, baseret på den samlede monomer-
 5 mængde, idet det kan dreje sig om anioniske, ikke-ioniske eller eventuelt kationiske emulgatorer. Der kan også anvendes latexstabilisatorer, f.eks. vandopløselige polymere fra gruppen carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose, poly-
 vinylpyrrolidon, poly-N-vinylacetamid og polyvinylalkohol, samt kombinationer af emulgatorer og latexstabilisatorer,
 10 endvidere de kendte, stabiliserende comonomere på mono- og dicarboxylsyrebasis og deres halvester og amider samt vinyl-sulfonsyre og dens salte.

Som monomere til fremstillingen af kunststofdispersionen er f.eks. vinylestere, især vinylestere af aliphatiske
 15 monocarboxylsyrer med 1-12 carbonatomer, egnet, f.eks. vinyl-estere af lavere (C₁₋₆)-carboxylsyrer, såsom vinylacetat, vinylpropionat, vinylbytyrat, vinylcaprot, endvidere vinyl-laurat, vinyldecanat og "Versatic[®]"-syrevinylester, desuden
 f.eks. olefinisk umættede forbindelser med formlen II



25 hvor R¹ betyder hydrogen, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer, en nitrilgruppe, et halogenatom, fortrinsvis chlor, eller en alkoxy-carbonylgruppe med 2-12, fortrinsvis 2-9, carbonatomer, og R² betyder hydrogen eller en methyl- eller vinylgruppe.

Egnede monomere med formel II er f.eks. især olefiner, f.eks. ethylen og isobutylene, vinylethere, f.eks. vinylmethylether, vinylethylether og vinyl-n-butylether, endvidere
 35 acrylonitril, methacrylonitril, vinylchlorid, acrylsyreestere af monovalente alkoholer, f.eks. methylacrylat, methylacrylat, butylacrylat og 2-ethylhexylacrylat, samt methacrylsyreestere af monovalente alkanoler, f.eks. methylmethacry-

lat, ethylmethacrylat, butylmethacrylat og 2-ethylhexylmethacrylat. Egnede er ligeledes maleinsyrediesterne, især af monovalente, aliphatiske alkoholer med 2-10, fortrinsvis 3-8 carbonatomer, f.eks. dibutylmaleinat, dihexylmaleinat og dioctylmaleinat.

Monomererne eller monomerblandingerne udvælges på en sådan måde, at der opstår kunststofdispersioner på homo-, co- eller terpolymerbasis med en MFT på under 10°C, fortrinsvis under 5°C, især under 0°C. På grundlag af polymerenes Tg og polymerisationsparametrene er det kendt for en fagmand, hvilke monomere eller monomerblandinger der skal indsættes dertil. Da MFT under 0°C ikke mere kan måles, kan den nedre grænse for MFT kun angives ved Tg. Tg bør derved ikke ligge under -20°C, fortrinsvis ikke under -10°C. Egnede copolymerisater er f.eks. vinylacetat/ethylen i forhold fra 86/14 til 75/25, således som de kan fremstilles ved et ethylentryk i området fra 25 til 60 atm. Desuden vinylacetat/vinylchlorid/ethylen-terpolymerisater i forholdet 58,8/25,2/16, fremstillet ved et ethylentryk på 40 atm med en MFT på 10°C, eller 60,8/15,2/24 og 45,6/30,4/24, således som de kan fås ved et ethylentryk på 50 atm og med en MFT på under 0°C og en Tg på henholdsvis -0,5°C og +5,5°C. Ved vinylacetat/butylacrylat-copolymerisationsdispersioner får man det egnede MFT-område ved anvendelse af monomere i forhold fra 80/20 til 50/50.

De hovedmonomere copolymeriseres med små mængder, fortrinsvis med 0,05-0,3 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, olefinisk umættede siliciumforbindelser med formel I indeholdende hydrolyserbare grupper, idet i formel I gruppen R fortrinsvis betyder vinyl, allyl, γ -acryloxypropyl og γ -methacryloxypropyl, og R¹, R², og R³ fortrinsvis betyder alkoxy med 1-8 carbonatomer eller alkoxyalkoxy med 2-10 carbonatomer, acetoxy eller halogen, især chlor.

Især foretrukne forbindelser med formel I er f.eks. γ -acryloxypropyl-trimethoxy-silan, γ -methacryloxypropyl-trimethoxy-silan, vinyl-trimethoxy-silan, vinyl-triethoxy-silan, vinyl-trimethylglycol-silan, vinyl-triacetoxy-silan, vinyl-

trichlor-silan, vinyl-methyl-dichlor-silan, γ -methacryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan og allyl-trimethoxy-silan.

Silanerne med formel I kan ved emulsionscopolymerisationen tilsættes blandet med hovedmonomerene eller særskilt. De kan tildoseres jævnsides med de andre monomere i løbet af polymerisationen eller med den første eller den anden halvdel af monomermængden. Til forbedringen ifølge opfindelsen af kunststofdispersionens egenskaber er det kun nødvendigt med relativt ringe mængder af de nævnte silaner, fortrinsvis op til maksimalt 2 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, fortrinsvis 0,1-0,4 vægtprocent, især 0,05-0,2 vægtprocent.

Til fjernelse af uomsatte monomere fra kunststofdispersionen kan disse fjernes kemisk, dvs. f.eks. ved udpolymerisation. Dertil anvendes katalysatorer, som danner frie radikaler. Til disse katalysatorer hører f.eks. peroxid- og azoforbindelser, f.eks. azo-bis-(isobutyramidin-hydrochlorid). Særlig egnet er ligeledes kombinerede typer af katalysatorer, ved hvilke der anvendes såvel reduktionsmidler som oxidationsmidler. Ved anvendelsen af denne type af kombinerede katalysatorer betegnes reduktionsmidlet almindeligvis som aktivator og oxidationsmidlet som initiator. Egnede aktivatorer er f.eks. bisulfiter, sulfoxylater eller forbindelser med reducerende egenskaber, f.eks. ascorbinsyre og Fe-II-salte. Initiatorerne er derved bl.a. f.eks. hydrogenperoxid, persulfater, såsom natrium- og kaliumpersulfat, perborater og andre perforbindelser. Specielle kombinationskatalysatorer eller redoxsystemer, som kan anvendes til fjernelse af restmonomerene ved polymerisation er bl.a. f.eks. hydrogenperoxid og zinkformaldehydsulfoxylat, hydrogenperoxid og natriummetabisulfit, natriumpersulfat og natriummetabisulfit, hydrogenperoxid og natriumsulfit, hydrogenperoxid og "Rongalit®", natrium- eller kaliumpersulfat og natriumsulfit, natrium- eller kaliumpersulfat og "Rongalit®", hydrogenperoxid og ascorbinsyre, t-butylhydro-

genperoxid og natriumsulfit, t-butylhydrogenperoxid og "Rongalit[®]", natriumpersulfat og natriumthiosulfat. Metal-
salte, anvendt i spor, f.eks. 1-100 pr. er monomerækvivalent
af jern- eller kobbersalte, f.eks. Mohr's salt, kan yder-
ligere aktivere redoxsystemet. Eksempler er t-butylhydrogen-
peroxid/Mohr's salt/"Rongalit[®]" eller natriumpersulfat/-
natriumsulfit/natriumthiosulfat/kobbersulfat.

Redoxkatalysatoren anvendes typisk i en mængde på
ca. 0,1 og ca. 2 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,25 og
ca. 0,75 vægtprocent, baseret på monomermængden. Aktivatoren
tilsættes normalt i vandig opløsning, og aktivatormængden
andrager almindeligvis fra 0,25 til 1 gange initiator-
mængden.

Til fjernelse af resterende monomere fra kunststof-
dispersionen kan der også benyttes fysiske metoder, f.eks.
afdestillation. Endvidere kan kemiske og fysiske metoder
kombineres. Afdestillationen af den resterende monomer kan
foretages under forhøjet, men fortrinsvis også under for-
mindsket tryk. Ved afdestillation af de resterende monomere
ved 760 mm Hg eller et lavere tryk kan der til fremskyndelse
af afmonomeriseringen ledes vanddamp eller en bæregas, f.eks.
luft, nitrogen eller carbondioxid, hen over kunststofdisper-
sionens overflade. Med fordel ledes bæregassen i afmonomeri-
seringsapparatet dog fra bunden og igennem kunststofdis-
persionen. Den med fysiske metoder fra kunststofdispersionen
fjernede resterende monomer kondenseres til genvinding i en
køler. Ved anvendelse af en bæregas ved afmonomeriseringen
anvendes der i køleren eventuelt lavere tempererede kølemid-
ler end 0-30°C varmt vand, f.eks. kølesoler eller acetone/-
tøris. Endvidere kan de resterende monomere fjernes under
vakuum og genvinding af de monomere fra kunststofdispersionen
ved anvendelse af drejeskivepumper. Indholdet af resterende
monomere og andre, eventuelt fra udgangstofferne stammende,
flygtige, organiske stoffer eller ved polymerisationen op-
ståede, flygtige organiske bestanddele og af den alkohol,
som opstår ved hydrolysen af den copolymeriserede forbindelse
med formlen I, i den kunststofcopolymerisatdispersion, som

skal anvendes ifølge opfindelsen, andrager under 0,1 vægtprocent, fortrinsvis 0,05-0,001 vægtprocent, baseret på dispersionscopolymerisatet.

Overraskende nok fører allerede copolymerisationen med spor af copolymeriserbare silaner ved formel I med bindemidler med lav MFT til dispersionscopolymerisater med så høj pigmentbindekraft, at den på gængs måde kun kan opnås med dispersions(co)polymerisater med høj MFT, f.eks. styren/acrylat, under tilsætning af store opløsningsmiddel mængder til kunststoffdispersionen eller en dermed fremstillet dispersionsfarve.

Foruden vand, fyldstof, pigment, dispergeringsmiddel, fortykningsmiddel, antiskummiddel og konserveringsmiddel anvendes til de her omhandlede, på lugtstoffer og skadelige stoffer emissionsfattige, vandige bygningsbeskyttelsesmiddelpræpareringer fortrinsvis kunststoffcopolymerisatdispersioner på basis af vinylacetat/ethylen og vinylacetat/vinylchlorid/ethylen. Ved sidstnævnte skal ethylentrykket vælges højere til opnåelse af en lav MFT, som kan sammenlignes med vinylacetat/ethylen, på grund af polyvinylchloridets højere indfrysningstemperatur. De derved resulterende dispersionscopolymerisater eller deres vandige dispersion har den fordel, at der kan stilles copolymerisatdispersioner til rådighed, som har den ifølge opfindelsen nødvendige, lave MFT.

På denne måde fremstillede kunststoffdispersioner har på grund af de lave kogepunkter af de anvendte monomere desuden store fordele sammenlignet med styren/acrylat- og styren/butadien-copolymerisater med deres ubehagelige ledsagestoffer, som f.eks. kan dannes ved Diels-Alder-reaktionen.

Vinylacetat/ethylen-dispensionscopolymerisaterne samt de tilsvarende terpolymerisater med vinylchlorid kan med fordel fremstilles som vandige dispersioner ved copolymerisation i vand ved hjælp af anioniske, ikke-ioniske eller kationiske emulgatorer. Derved kan der anvendes vandopløselige, stabiliserende polymere, såsom carboxymethylcellulose,

hydroxyethylcellulose, polyvinylpyrrolidon, poly-N-vinylmethylacetamid og polyvinylalkohol, endvidere de kendte, stabiliserende, comonomere på mono- og dicarboxylsyrebasis samt deres halvestere og amider. Endvidere kan der til polymerisationen med fordel anvendes kendte initiatorsystemer, f.eks. persulfater, natriumpersulfat/sulfit samt t-butylhydroperoxid/ Fe^{2+} /"Rongalit®".

Ved manglen på tilsvarende autoklaver, således som de sædvanligvis er nødvendige til copolymerisation med ethylen og/eller vinylchlorid, kan dispersionscopolymerisater ifølge opfindelsen med den nødvendige MFT også opnås ved copolymerisation af gængse monomere med sådanne monomere, som stærkt kan sænke MFT, f.eks. 2-ethylhexylacrylat, dioctylmaleinat, "Versatic®"-syrevinylester eller butadien. Der er dog ved co- og terpolymere på basis af vinylacetat/ethylen og vinylacetat/vinylchlorid/ethylen den ganske særlige fordel, at disse på grund af de lave kogepunkter for deres udgangsmonomere let lader sig befri for den ved polymerisationen uomsatte restmonomerandel.

Ved udvælgelsen af tilsvarende tekniske foranstaltninger kan desuden de genvundne restmonomere anvendes til yderligere polymerisationer.

De nævnte polymerisationscopolymerisater på basis af vinylacetat/ethylen og vinylacetat/vinylchlorid/ethylen med comonomere med formlen I er ifølge opfindelsen særlig foretrukket.

Ved kombinationen af redox- og afdrivningsprocessen eller ved afdrivningsprocessen alene til fjernelse af de restmonomere er der her i sammenhæng med fremstilling af de her omhandlede, emissionsfattige bygningsbeskyttelsesmidler og anvendelsen af hydrolyserbare og copolymeriserbare silaner med formel I for første gang stillet et forslag til fjernelse af de fra hydrolysen af silaner opstående, for det meste letflygtige alkoholer. En speciel og foretrukket udførelsesform for opfindelsen med uventet store tekniske fremskridt er baseret på følgende arbejdsmåde. Der fremstilles kunst-

stofcopolymerisatdispersioner, der som beskyttelseskolloider f.eks. indeholder hydroxyethylcellulose eller poly-N-vinyl-methylacetamid, og som foruden disse beskyttelseskolloider fortrinsvis indeholder ikke-ioniske emulgatorer eller foruden 5 ikke-ioniske kun små mængder af ioniske, såsom anioniske eller kationiske, emulgatorer. Derved er det til yderligere stabilisering af copolymerisatdispersionen fordelagtigt med en med anvendelse af umættede, hydrofile og copolymerisationsdygtige monomere, f.eks. umættede mono- og dicarboxyl- 10 syrer eller deres halvestere og amider samt methacrylamido-2-methyl-2-propansulfonsurt natrium eller natriumvinylsulfonat. Derved fås kunststofcopolymerisatdispersioner med en ikke meget lille partikelstørrelse, f.eks. under $0,1 \mu\text{m}$, men med gennemsnitlige partikelstørrelser på mindst $0,1 \mu\text{m}$, 15 fortrinsvis over $0,15 \mu\text{m}$, især over $0,2 \mu\text{m}$. Disse udmærker sig ved fremragende brugsegenskaber, f.eks. ved, at kunststofdispersionen er blandbar med tørre fyldstoffer og pigmenter uden problemer, og at de derudfra fremstillede bygningsbeskyttelsesmidler er meget bestandige ved den gængse 20 langtidslagring.

Fagverdenen har allerede i mange år uden resultat forsøgt at fremstille disse ud fra deres brugstekniske egenskaber så fordelagtige dispersioner som dem på basis af vinylacetat/ethylen og vinylacetat/vinylchlorid/ethylen 25 også med meget høj pigmentbindeevne. Denne opgave har nu kunnet løses på uventet fordelagtig måde ved den foreliggende opfindelse under anvendelse af dispersionscopolymerisater, som indeholder ringe mængder af comonomerenheder ud fra siliciumforbindelser med formel I bærende hydrolyserbare, 30 siliciumholdige grupper eller dannende $\text{Si}(\text{OH})_x$ -grupper ($x = 1-3$), og hvis vandige dispersioner har en MFT på under 10°C . Overraskende nok udebliver ved anvendelse af disse dispersionscopolymerisater som bindemidler i de på tale kommende, vandige bygningsbeskyttelsespræpareringer, trods 35 udeladelsen af opløsnings- eller filmkonsolideringsmidler, ved bedømmelsen af vaske- og skuringsbestandigheden af ud-

strygninger ifølge DIN 53778 det såkaldte udbrud af den tørrede udstrygning eller den tørrede belægning allerede efter kort tørretid for præpareringen, dvs. udstrygningen eller belægningen har ikke, således som det ellers hyppigt
5 iagttages ved farver ud fra polymerdispersioner, efter kort tørretid utilstrækkelig mekanisk styrke.

Særlig egnet og foretrukket er de vandige bygningsbeskyttelsesmiddelpræpareringer ifølge opfindelsen, der som bindemidler indeholder opløsningsmiddelfrie kunststofpolymerisatdispersioner med lav MFT, og hvis copolymerisater
10 samlet kun indeholder ringe mængder af monomerenheder ud fra siliciumforbindelser med formlen I, som er copolymerisationsdygtige og bærer hydrolyserbare, siliciumholdige grupper eller danner $\text{Si}(\text{OH})_x$ -grupper ($x = 1-3$), nemlig fortrinsvis
15 0,05-2 vægtprocent, især 0,1-0,4 vægtprocent, specielt 0,05-0,2 vægtprocent baseret på copolymerisatet, og hvor copolymerisaterne er fremstillet ved emulsionscopolymerisation ud fra comonomerkombinationer, som giver de nødvendige, lave MFT-værdier, i nærværelse af hydroxyethylcellulose, ikke-
20 ionisk emulgator, ringe mængder monomert vinylsulfonat under tilsætning af ialt kun små mængder af comonomere med formlen I.

Til toning af dispersionsfarver og dispersionspudser anvendes der ofte farvepastaer, som kan fås i handelen.
25 Disse farvepastaer indeholder i almindelighed opløsningsmidler af stabilitetsgrunde eller med henblik på deres fremstillelighed. Også til overvindelse af de vanskeligheder, som opstår herudfra, betrædes der ifølge opfindelsen en ny vej. På grund af den høje stabilitet af den ifølge opfindelsen
30 anvendte kunststofcopolymerisatdispersion og dens forenelighed med tørre pigmenter er det overflødigt med fremstilling eller anvendelse af opløsningsmiddelholdige farvepastaer, da det farvegivende middel, eventuelt i tør tilstand, kan blandes i kunststofdispersionen eller den hvide
35 dispersionsfarve eller dispersionspudsen.

Det som følge af indholdet af små mængder af monomer-

enheder ud fra siliciumforbindelser med formlen I i disper-
sionscopolymerisater med MFT-værdier af deres vandige dis-
persjoner på under 10°C opnåelige spring i egenskaber ved
de derudfra fremstillede, vandige bygningsbeskyttelsesmiddel-
5 præpareringer ifølge opfindelsen er meget overraskende for
fagmanden, da dette muliggør udnyttelsen af en række yder-
ligere fordele i kombineret form, nemlig en uproblematisk
dispersionsfremstilling, den store stabilitet af de kunst-
stofcopolymerisatdispersioner, som skal anvendes ifølge
10 opfindelsen, og deres uventet høje pigmentbindeevne. Først
kombinationen af disse uventet fordelagtige egenskabskarak-
teristika har overhovedet gjort det muligt at fremstille de
her omhandlede, opløsningsmiddelfrie, filmkonsoliderings-
middelfrie og blødgørerfrie dispersionsfarver, udstrygnings-
15 midler og kunststofdispersionspudser. Dertil kommer yder-
ligere, at der ved fremstilling af kunststofcopolymerisat-
dispersionen generelt kan gives afkald på anvendelsen af
ammonium- og aminsalte, f.eks. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, og der i deres
sted anvendes alkalimetalsalte, f.eks. natriumpersulfat,
20 således at der i de alkaliske udstrygnings- eller bygnings-
beskyttelsesmidler ikke kan opstå nogen forbruger- og
miljøet ubehagelig ammoniak- og/eller aminlugt. Ligeledes
undgås aminer, f.eks. di- og triethyl- samt di- og trietha-
nolaminer, som bestanddele af de vandige bygningsbeskyttel-
25 sesmiddelpræpareringer. Af samme grund anvendes der som
pigmentdispergeringsmiddel også især natriumsaltene af ani-
oniske dispergeringsmidler. Det samme gælder for emulgato-
rerne ved polymerisationen. Der anvendes ikke NH_4 - og/eller
alkylammoniumsalte af f.eks. sulfaterede, oxetylerede alko-
30 holer og alkylphenoler, men natriumsaltene.

Ved den tekniske fremstilling af kunststofcopolyme-
risatdispersionerne og først og fremmest ved deres afmono-
merisering samt ved fremstillingen af udstrygningsfarver og
af pudser kan en skumdannelse være meget generende. Den kan
35 forhindres ved anvendelse af ringe mængder, fortrinsvis
0,001-0,5 vægtprocent, baseret på dispersionen, af antiskum-

midler på basis af naturlige fedtstoffer og olier, f.eks. spermolie og tranolier, paraffinolie, langkædede alkoholer, såsom cetylalkohol, højpolymere glycoler og blandinger af disse alkoholer med fedtstoffer samt fedtsyrepolyglycol-
5 estere, sorbitolmonolaurat og siliconer.

Ved anvendelsen af dispersionsfarver og pudser er det ganske vist det fordelagtigste, hvis de anvendes straks efter deres fremstilling. Erfaringsmæssigt opbevares de færdigfremstillede bindemidler imidlertid ofte kortere eller
10 længere tid hos fabrikanten, hos forhandleren og/eller forbrugeren, før de rent faktisk anvendes. Til undgåelse af en kvalitetsnedsættelse konserveres bygningsbeskyttelsesmidlerne i de fleste tilfælde af fabrikanten. Til konservering imod et senere angreb af svampe eller bakterier anvendes der alt
15 efter mulighederne ingen eller kun meget ringe mængder af biocide tilsætningsstoffer. På den anden side kan der ved opvarmning af det færdige middel i 15-120 minutter til temperaturer på 60-120°C opnås en konservering, f.eks. ved pasteurisering eller tyndallisering (også betegnet fraktioneret
20 sterilisation), endvidere ved afkøling samt ved udelukkelse af luft ved opbevaringen i gastætte emballager under indifferert gas. Også ultralyd, UV-bestråling og højfrekvensfelter kan anvendes til konservering. Endvidere er tilsætninger af minimale mængder af antibiotika, f.eks. terramycin, streptomycin og subtilin, egnet og ligeledes quinosol (ækvimolær
25 forbindelse ud fra o-oxyquinolinsulfat og kaliumsulfat).

Som virksomme midler til konservering kan der endvidere bl.a. i minimale mængder anvendes chloracetamid, benzoesurt natrium, methyl-, ethyl- og propylester af
30 p-hydroxybenzoesyre og dens natriumforbindelser, sorbinsurt natrium, myresurt natrium, natriumborat samt boraks, hydrogenperoxid, mælkesyre, myresyre, propionsyre, nitriter og nitrater, salicylsyre, dehydracetsyre, thymol (methylisopropylphenol), bariummetaborat, dithiocarbaminater, chlor-
35 methylisothiazolinon og benzisothiazolinon.

Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

Sammenligningseksempel 1.

5

Fremstilling af en ikke ifølge opfindelsen anvendelig vinylacetat/ethylen-copolymerisatdispersion med efterfølgende restmonomereliminering.

I et trykapparat med omrører, kappeopvarmning og
10 doseringspumper fyldes en vandig opløsning bestående af følgende bestanddele: 10700 g vand, 142 g natriumacetat x 3 H₂O, 1760 g af en 20 vægtprocents vandig opløsning af med 30 mol ethylenoxid oxetyleret nonylphenol, 13700 g af en 5 vægtprocents vandig hydroxyethylcelluloseopløsning
15 (HEC-opløsning) (viskositet af en 2 vægtprocents vandig opløsning 300 mPa·s), 572 g af en 30 vægtprocents vandig natriumvinylsulfonatopløsning samt 34,3 g af en 1 vægtprocents vandig opløsning af Fe-II-(SO₄) x 7 H₂O. Opløsningens pH-værdi er 11,2. Apparaturen befries for luftoxygen, og
20 der trykkes ethylen ind i apparaturet. Ved et ethylentryk på 20 atm. indoseres 5900 g vinylacetat og 10% af en reduktionsmiddelopløsning ud fra 27,1 g "Rongalit®" i 2 liter vand. Der opvarmes til en indvendig temperatur på 60°C, og derved stiger ethylentrykket til 40 atm. Nu tildoseres 10%
25 initiatoropløsning ud fra 27,1 g t-butylhydrogenperoxid i 2000 g vand ved en indvendig temperatur på 60°C, og der afkøles til bortfjernelse af reaktionsvarmen. Derefter tildoseres 24600 g vinylacetat, de resterende 90% af reduktionsmiddelopløsningen og de resterende 90% af initiator-
30 opløsningen, idet ethylentrykket holdes på 40 atm. Derefter tildoseres en opløsning af 34,32 g natriumpersulfat i 800 g vand, og den indvendige temperatur forhøjes til 80°C, og denne temperatur holdes i 1 time. Derefter udgasses størstedelen af det uomsatte ethylen under omrøring og opfanges i
35 et gassometer, og der tilsættes 2 liter vand. Derefter afdestilleres der under påtrykning af vakuum 2,6 liter vand i

løbet af 2 timer, hvorved restvinylacetatindholdet af dispersionen nedsættes til 0,05 vægtprocent, baseret på dispersionen. Ved gentagelse af adskillellesmetoden opnås der et restvinylacetatindhold på 0,012 vægtprocent.

5

Karakterisering af den resulterende copolymerisatdispersion:

Faststofindhold (vægt-%)	:	55
pH-Værdi (elektrodemåling)	:	4,8
Viskositet (Pa·s)	:	0,5
10 Minimumfilmdannelsestemperatur (MFT), °C	:	<0
Indfrysningstemperatur af polymerisatet (Tg), °C	:	2

Eksempel 1-4

15

Fremstilling af ifølge opfindelsen anvendelige vinylacetat/ethylen/vinyl-trimethoxy-silan-copolymerisatdispersioner med efterfølgende eliminering af restmonomere og andre letflygtige bestanddele.

20

Der polymeriseres i apparaturet og ved metoden ifølge sammenligningseksempel 1 med den ændring, at der i den samlede mængde på 30500 g vinylacetat opløses stigende mængder af vinyl-trimethoxy-silan, og at de i hvert enkelt tilfælde resulterende, homogene vinylacetatopløsninger anvendes ved

25

polymerisationen ifølge eksempel 1-4. I de enkelte tilfælde sættes der følgende mængder af vinyl-trimethoxy-silan til vinylacetatet:

I sammenligningseksempel 1: 0 g = 0 Vægt-%, baseret på
copolyme-
risatet

30

I eksempel 1:	34,32 g = 0,1 "	"
I eksempel 2:	68,84 g = 0,2 "	"
I eksempel 3:	171,6 g = 0,5 "	"
I eksempel 4:	343,2 g = 1,0 "	"

35

Parametrene af de resulterende copolymerisatdispersioner, såsom faststofindholdet, pH-værdien og dispersionernes viskositet, ændrer sig praktisk taget ikke i eksemplerne 1-4 sammenlignet med sammenligningseksempel 1. Kun i 5 eksempel 4 falder faststofindholdet i den resulterende dispersion til 52,7 vægtprocent, og den gennemsnitlige partikeldiameter stiger til 0,9 μm . De væsentlige karakteristika af de fremkommende dispersionscopolymerisater ved stigende 10 mængde af anvendt silan er det faldende smelteindeks, nedsettelsen eller ikke-optræden af den såkaldte udrykning af udstrygningen og forbedringen i vådskurebestandigheden af udstrygningen på basis af en højfyldt indendørsfarve. Resultatet af sammenligningsforsøg til måling af de karakteristiske parametre er gengivet sammenfattet i tabel I.

15

20

25

30

35

Rammereceptur for de til sammenlignende afprøvninger fremstillede, højfyldte dispersionsindendørsfarver.

	Vægtdele
Vand	: 3110
5 Methylhydroxyethylcellulose (2%'s vandig opløsning, visk. 3000 mPa·s)	: 60
Na-salt af en polyacrylsyre med MV 2000 (30 vægt-%'s vandig opløsning)	: 35
Natriumpolyphosphat (10 vægt-%'s vandig opløsning)	: 150
Natriumhydroxid (10 vægt-%'s opløsning)	: 20
Konserveringsmiddel	: 15
Antiskummiddel	: 20
Talkum	: 600
15 Kaolin	: 400
Titandioxid	: 700
Calciumcarbonat (partikelstørrelse: 90 vægt-% < 2 µm)	: 2300
Calciumcarbonat (partikelstørrelse: 20 50 vægt-% < 2 µm)	: 1500
Kunststofdispersion (55 vægt-%'s)	: 1090
<hr/>	
Samlet mængde dispersionsfarve	10000

25 Fremstilling af dispersionsindendørsfarver ifølge ovenstående rammereceptur.

Den pulverformige methylhydroxyethylcellulose strøs i vand og opløses under omrøring, hvorefter opløsningerne af natriumsaltene af polyacrylsyre og polyphosphorsyre og 30 den 10 vægt-%'s natriumhydroxidopløsning tilsættes under omrøring. Til den fremkomne, viskose opløsning sættes konserveringsmidlet og antiskummidlet. Under omrøring ved hjælp af et opløsningsapparat inddispergeres først talkum og kaolin ved en omrøringshastighed på 2000 omdrejninger/minut, hvor- 35 efter titandioxid og calciumcarbonattyperne tilsættes under forøgelse af omrøringshastigheden til 5000 omdrejninger/mi-

nut. Der dispergeres i yderligere 20 minutter ved 5000 omdrejninger/minut, idet temperaturen af pigment/fyldstof-pastaen stiger til 60°C. Den får lov at afkøle til 30°C. pH-værdien andrager 9,3.

- 5 Til undersøgelse af parametrene for de beskrevne kunststofcopolymerisatdispersioner udrøres i hvert enkelt tilfælde 891 g af pigment/fyldstof-pastaen med 109 g af den 55 vægtprocents kunststofcopolymerisatdispersion, som skal afprøves i hver enkelt tilfælde (3 minutter, Lenardomrører
10 ved 155 omdrejninger/minut). Efter 1 døgn påføres de således fremstillede dispersionsfarver på lenetafolie med en 300 µm rakel, udstrygningerne afbørstes efter 5 døgns tørring ved 23°C og 50% relativ luftfugtighed med Gardner-apparatet, og man måler det antal dobbeltbørstestrøg (DBS) ifølge Gard-
15 ner, som udstrygningen holder stand imod. Derved betyder stigende DBS-tal voksende udstrygningskvalitet. Resultaterne fremgår af tabel I.

Tabel I

Copolymerisat- dispersion*) fra eksempel nr.	Indhold i copoly- merisatet af vi- nyl-trimethoxy- silan, vægt-%	Smelteindex af copolyme- risatet, 121,6/120°C	Antal dobbeltbørste- strøg (DBS) ifølge Gardner, som ud- strygningen modstår	Udrivning af ud- stryg- ningen	Gentagelse af målingerne efter varmebehandling af udstryg- ningen (4 timer, 60°C) DBS ifølge Gardner	Udrivning af ud- strygningen
1	0,1	11,1	348	middel	275	nogen
2	0,2	4,8	658	ingen	591	ingen
3	0,5	2,1	659	ingen	607	ingen
4	1	0,3	659	ingen	296	ingen
Sammenlignings- eksempel 1	0	18,4	217	stærk	145	stærk

*) Med kunststofcopolymerisatdispersionerne ifølge eksempel 1-4 anvendes ifølge opfindelsen afmonomeriserede copolymerisatdispersioner med et restvinyllindhold på 0,05 vægtprocent, baseret på copolymerisatet. Faststofindholdet af dispersionsfarverne bestemmes ifølge DIN 53 189 og andrager i hvert enkelt tilfælde 62,75 vægtprocent. De flygtige bestanddele af dispersionsfarverne, som næsten udelukkende består af vand, andrager tilsvarende 37,25 vægtprocent. Ved de her omhandlede dispersionsfarver indeholder de flygtige bestanddele ifølge gaschromatografisk bestemmelse ved en overgangstemperatur på op til 250°C foruden vand kun 0,017 vægtprocent flygtige, ikke-vandige stoffer.

Som resultaterne i tabel I viser, tiltager pigmentbindeevnen ved de emissionsfattige indendørsfarver med stigende mængde af vinyl-trimethoxy-silan ved stigende molekylvægt af copolymerisatet (faldende smelteindeks $i_{21,6}$ ved 120°C svarer til en stigende smelteviskositet af den copolymer, 21,6 = vægten af stemplet i kg), og derved formindskes den såkaldte udrivning.

Eksempel 5-8

10 Eksempel 2 gentages i eksemplerne 5-8 med den yderligere foranstaltning, at den gennemsnitlige partikelstørrelse af dispersionscopolymerisatet ud fra vinylacetat og ethylen under bibeholdelse af et vinyl-trimethoxy-silanindhold på 0,2 vægtprocent ved fremstillingen af copolymerisatdispersionen ifølge eksempel 2 varieres ved den for fagmanden kendte modifikation af emulgator/beskyttelseskolloidsystemet. Derved viser det sig, at dispersionens pigmentbindeevne stiger med faldende partikelstørrelse. MFT for dispersionerne ligger under 0°C. Ifølge den ved eksemplerne 1-4 angivne rammereceptur for fremstillingen af højfyldte dispersionsindendørsfarver fremstilles der under anvendelse af dispersionerne fra eksempel 5-8 sammenligningsvise dispersionsindendørsfarver, og på de derud fra fremstillede udstrygninger udføres der dobbeltbørste-afprøvninger ifølge Gardner. 25 Resultatet af disse afprøvninger samt enkeltheder over sammensætninger og egenskaber af copolymerisatdispersionerne fra eksempel 5-8 findes i tabel II.

Sammenligningseksempel 2

30 Som sammenligning til copolymerisatdispersionerne fra eksempel 5-8 anvendes der en i handelen gængs vinylacetat/vinylchlorid/ethylen-terpolymerdispersion med en MFT på 12°C. Som ved eksemplerne ifølge opfindelsen gives der afkald på tilsætning af opløsningsmidler til kunststofdispersionen eller til dispersionsfarven. Man får ved en sammenlignende anvendelse af denne handelsgængse dispersion

ved en sammenlignende forsøgsrække med dispersionerne fra eksempel 5-8 dårligere resultater end ved de her omhandlede copolymerisatdispersioner med lav MFT og ringe indhold af silancomonomerenheder. Resultatet er vist i tabel II.

Tabel II

Eksempel nr.	Variation i den gennemsnitlige partikeldiameter af copolymerisatet ifølge eksempel 2, μm	Antal dobbeltbørstestreg (DBS) ifølge Gardner, som udstrygningen modstår	Udrivning af udstrygningen	Gentagelse af målingerne efter varmebehandling af udstrygningen (4 timer, 60°C) DBS ifølge Gardner	Udrivning af udstrygningen
5	0,359	570	ingen	531	ingen
6	0,264	1373	ingen	904	ingen
7	0,218	1266	ingen	946	ingen
8	0,176	1034	ingen	1210	ingen
Sammenligningseksempel 2	0,161	593	middel	573	middel

Eksempel 9

I en 2 liter kolbe med omrører, indvendigt termometer og nitrogentilslutning fyldes 556,7 g elektrolytfrit vand (E-vand), 40 g af en 20 vægtprocents vandig opløsning af
5 oxetyleret phenylphenol (oxetyleringsgrad 30), 8 g natrium-
laurylsulfat, 13,3 g 30 vægtprocents natriumvinylnsulfonat og
3,3 g krystalliseret natriumacetat, og der blandes under
omrøring. Ved stuetemperatur tilsættes 10% af en monomer-
blanding ud fra 558,9 g vinylacetat, 239,5 g butylacrylat
10 og 1,6 g vinyl-trimethoxy-silan, og blandingen opvarmes.
Ved 35-45°C tilsættes 1,6 g natriumpersulfat opløst i 19,2
g vand, og blandingen opvarmes yderligere til en indvendig
temperatur på 70°C. I løbet af 2 1/2 timer tildoseres de
resterende 90% af monomerblandingen. 10 minutter efter af-
15 slutningen af tildoseringen af de monomere tilsættes 0,8 g
natriumpersulfat i 19,2 g vand, og dispersionen efteropvarmes
i 2 timer ved 85°C. I løbet af dette tidsrum afdestilleres
på en destillationsbro resterende uomsat monomer ved gennem-
ledning af en svag N₂-strøm, hvorefter restmonomerindholdet
20 er 0,05 vægtprocent, baseret på dispersionscopolymerisatet.
Dispersionen afkøles og filtreres over en 160 µm sigte,
hvorved der som remanens fås 0,28 g fugtigt koagulat. Dis-
persionen har et faststofindhold af copolymer på 55,1 vægt-
procent, en gennemsnitlig partikeldiameter på 137 nm og en
25 filmdannelsestemperatur (hvidpunkt/filmrivning) på under
0/2°C.

Efter den i eksempel 1-4 angivne rammereceptur for fremstillingen af højfyldte dispersionsindendørsfarver fremstilles der ud fra 891 g pigment/fyldstofpasta og 109 g
30 55,1 vægtprocents kunststofcopolymerisatdispersion fra eksempel 9 en dispersionsfarve. En derudfra fremstillet udstrygning giver efter 5 døgnstørring ved 23°C ved skurestyrkeafprøvningen ifølge Gardner en værdi på 500 DBS uden udrivning.

Sammenligningseksempel 3

Der gås frem som i eksempel 9, dog med den ændring, at der som monomerblanding anvendes en blanding af 560 g vinylacetat og 240 g butylacrylat. Den fremkomne kunststof-

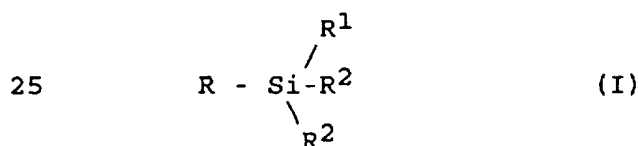
5 copolymerisatdispersion har praktisk taget samme MFT som den ifølge eksempel 9 fremstillede copolymerisatdispersion. Den ud fra den her fremkomne kunststofcopolymerisatdispersion, som ikke er ifølge opfindelsen, i sammenligning med eksempel 9 fremstillede, højfyldte dispersionsindendørsfarve

10 giver en udstrygning, som efter 5 døgns tørring ved 23°C ved skurestyrkeafprøvningen ifølge Gardner giver en værdi på kun 300 DBS ved middelstærk udrykning. Dette resultat er tydeligt dårligere end det resultat, som til sammenligning er opnået i eksempel 9 med copolymerisatdispersionen ifølge

15 opfindelsen indeholdende silanolenheder.

P A T E N T K R A V.

1. Emissionsfattige dispersionsfarver, udstrygningsmidler og kunststofdispersionspudser i form af vandige præpareringer på basis af vandige kunststofdispersionspolymerisater ud fra olefinisk umættede monomere med en pigmentvolumenkonzentration (PVK) på mindst 60%, indeholdende vand, fyldstoffer, pigmenter, kunststofdispersionspolymerisater og hjælpestoffer fra gruppen befugtningsmidler, dispergeringsmidler, emulgatorer, beskyttelseskolloider, fortykningsmidler, antiskummidler, farvestoffer og konserveringsmidler, k e n d e t e g n e t ved, at den ikke-flygtige andel af de vandige præpareringer, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel, indeholder
- 35-94 vægtprocent fyldstof,
- 2-30 vægtprocent pigment,
- 0,1-10 vægtprocent hjælpestof, og
- 4-35 vægtprocent kunststofdispersionscopolymerisat, hvis vandige dispersion har en minimumfilmdannelsestemperatur (MFT) på under 10°C, og at kunststofdispersionscopolymerisatet har et indhold på 0,05-2 vægtprocent monomerenheder ud fra umættede, hydrolyserbare, organiske siliciumforbindelser med formlen I



- hvor R betyder en i ω -stilling olefinisk umættet, organisk gruppe, og R^1 , R^2 og R^3 , som er ens eller forskellige, betyder halogen, eller en gruppe -OZ, hvor Z betyder primære eller sekundære, eventuelt med alkoxygrupper substituerede alkyl- eller acylgrupper eller hydrogen,
- at de ved hydrolyse af monomerenhederne med formlen I i den vandige dispersion eventuelt opståede, flygtige alkoholkomponenter samt eventuelt tilstedeværende, flygtige restmonomereandele er blevet fjernet efter afsluttet polymerisationsreaktion ved fysiske metoder, fortrinsvis destillation under

formindsket tryk,

at indholdet i de vandige præpareringer af flygtige, ikke-vandige bestanddele er under 0,1 vægtprocent, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel,

5 og at pH-værdien af de vandige præpareringer ligger i området fra 5,5 til 10.

2. Udførelsesform ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kunststofdispersionscopolymerisatet indeholder monomerenheder fra gruppen vinylester, vinylester/ethylen, 10 vinylester/vinylchlorid/ethylen, vinylester/"Versatic[®]"-syrevinylester, vinylester/acrylester og acrylester/"Versatic[®]"-syrevinylester/ethylen.

3. Udførelsesform ifølge krav 1 og/eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at kunststofdispersionscopolymerisatet 15 som hydrolyserbare monomerenheder med formel I indeholder forbindelser fra gruppen γ -acryloxypropyl-trimethoxy-silan, γ -methacryloxypropyl-trimethoxy-silan, vinyl-trimethoxy-silan, vinyl-triethoxy-silan, vinyl-trimethylglycol-silan, vinyl-triacetoxysilan, vinyl-trichlor-silan, vinyl-methyldichlor-silan og γ -methacryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)- 20 silan.

4. Udførelsesform ifølge ét eller flere af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at kunststofdispersionscopolymerisatet består af blandinger af dispersionscopolymerisater, af hvilken en del ingen monomerenheder med formel I indeholder, og en anden del indeholder monomerenheder med 25 formlen I i en sådan mængde, at det gennemsnitlige indhold af monomerenheder med formlen I i den samlede dispersionscopolymerisatblanding andrager 0,05-2 vægtprocent, baseret på den samlede kunststofdispersionscopolymerisatblanding. 30

5. Udførelsesform ifølge ét eller flere af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den gennemsnitlige partikeldiameter af kunststofdispersionscopolymerisatpartiklerne ligger på mindst 0,1 μm eller derover.

35 6. Udførelsesform ifølge ét eller flere af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at de vandige præpareringer

er fri for letflygtige restmonomere, for lavere alkoholer samt for ammoniak og/eller flygtige aminer eller for komponenter, som eventuelt fraspalter H_2S eller mercaptaner, og at indholdet i de vandige præpareringer af flygtige, 5 ikke-vandige bestanddele i alt andrager under 0,05 vægtprocent, baseret på den samlede, ikke-flygtige andel.

7. Udførelsesform ifølge ét eller flere af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at det kunststofdispersionscopolymerisat, som er indeholdt i de vandige præpareringer, 10 og som bærer siliciumrester ud fra ved monomerenhederne med formel I, er fremstillet ved radikalisk initieret copolymerisation af de findelte monomere med en andel på 0,05-2 vægtprocent, baseret på den samlede monomermængde, af monomere med formel I i vandigt medium under med anvendelse af 15 hydroxyethylcellulose, ikke-ioniske emulgatorer og monomert natriumvinylnsulfonat som emulgator/beskyttelseskolloid-system, og at de ved hydrolyse af monomerenhederne med formel I i den vandige dispersion eventuelt opståede, flygtige alkoholkomponenter samt eventuelt tilstedeværende, flygtige 20 restmonomerandele er blevet fjernet efter afsluttet polymerisationsreaktion ved destillation under formindsket tryk.

8. Anvendelse af de vandige præpareringer ifølge ét eller flere af kravene 1-7 som bygningsbeskyttelsesmidler og/eller som byggematerialer.