



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: B 05 D 7/26
C 09 D 3/80
C 09 D 5/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

631 363

21 Gesuchsnummer: 15087/77

22 Anmeldungsdatum: 08.12.1977

30 Priorität(en): 28.12.1976 DE 2659133

24 Patent erteilt: 13.08.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 13.08.1982

73 Inhaber:
Röhm GmbH, Darmstadt (DE)

72 Erfinder:
Wilhelm Elser, Gräfenhausen (DE)
Dr. Dipl.-Chem. Klaus Hübner,
Ober-Ramstadt-Eiche (DE)
Hans Otto Frickenstein, Darmstadt-Eberstadt
(DE)
Dr. Dipl.-Chem. Hanns Bössler, Darmstadt (DE)
Hans-Jürgen Geyer, Darmstadt (DE)
Hubert Rauch, Weiterstadt (DE)

74 Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

54 **Verfahren zur Herstellung von blockfesten Ueberzügen.**

57 Herstellung von blockfesten Überzügen durch Auftragen eines wässrigen Beschichtungsmittels, das als Überzugs- oder Bindemittel ein Emulsionspolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur nicht über 50°C enthält, wobei das Emulsionspolymerisat durch Polymerisation eines Gemisches von mindestens 80 Gew.% Acrylsäurealkylestern und gegebenenfalls Methacrylsäurealkylestern und/oder Styrol, aber mindestens 30 Gew.% C₁₋₈-Alkylacrylaten, und 0,5 - 5 Gew.% einer ungesättigten Carbonsäure oder ihres Salzes und gegebenenfalls bis zu 19,5 Gew.% weiterer Monomere in Gegenwart von 1 - 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, abgebauter Stärke hergestellt wurde, die in Form einer 10 gew.%igen Lösung in 1 n Natronlauge bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität nicht über 15 mPa•s aufweist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von blockfesten Überzügen durch Auftragen eines wässrigen Beschichtungsmittels, das als Überzugs- oder Bindemittel ein Emulsionspolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur von nicht über 50 °C, das aus mindestens 80 Gew.-% Alkylestern der Acrylsäure und gegebenenfalls Methacrylsäurealkylestern und/oder Styrol, wovon mindestens 30 Gew.-% Alkylester der Acrylsäure mit 1–8 C-Atomen im Alkylrest sind, 0,5–5 Gew.-% einer ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure, gegebenenfalls in Form ihres Salzes, gegebenenfalls im Gemisch mit höchstens 19,5 Gew.-% weiteren, radikalisch polymerisierbaren Monomeren aufgebaut ist, und ausserdem ein Schutzkolloid enthält, auf den zu beschichtenden Untergrund, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Emulsionspolymerisat verwendet, das durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 1–5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, abgebauter Stärke, die in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung in 1 n Natronlauge bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität nicht über 15 mPa s hat, als Schutzkolloid erhältlich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Beschichtungsmittel ausserdem ein anionisches oder kationisches Emulgiermittel enthält und frei von tensidartigen, nichtionischem Emulgiermitteln ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blockfesten Überzügen, wie z. B. Anstrichen auf Holz, Metall und ähnlichen Untergründen, Kunstlederschlusslackierungen oder Papierbeschichtungen, durch Auftragen von wässrigen Beschichtungsmitteln auf Basis von Emulsionspolymerisaten von Acrylestern.

Kunststoffdispersionen, die durch Emulsionspolymerisation von Acrylestern oder deren Gemischen mit anderen Vinylmonomeren hergestellt worden sind, sind als Überzugsmittel oder Bindemittel in Überzügen der obengenannten Art schon gebräuchlich. Diese Dispersionen verdanken dem Gehalt an Acrylestern ihre Fähigkeit zur Filmbildung bei Zimmertemperatur oder mässig erhöhter Temperatur. Die entstehenden Filme haben andererseits den Nachteil, dass die daraus gebildeten Überzüge zum Teil schon bei Zimmertemperatur, auf jeden Fall aber bei mässig erhöhter Temperatur klebrig werden. Das hat zur Folge, dass aufgerollte Bahnen aus Papier, Kunststoff oder Blechen, die mit derartigen Überzügen beschichtet sind, beim Lagern zusammenkleben, was als «Blocken» bezeichnet wird. Der Blockpunkt, d. h. die Temperatur, bei der die Überzüge klebrig werden, lässt sich zwar dadurch erhöhen, dass man bei der Herstellung der Emulsionspolymerisate Monomere mitverwendet, die dem Polymerisat Härte verleihen, wie z. B. Styrol, Acrylnitril oder Methylmethacrylat. Durch diese Massnahme steigt aber gleichzeitig die Mindestfilmbildungstemperatur (MFT), so dass die Dispersionen bei Zimmertemperatur nicht zu einem klaren, zusammenhängenden Film aufdrocknen.

Es besteht daher die Aufgabe, die Temperaturdifferenz zwischen dem Blockpunkt und der Mindestfilmbildungstemperatur zu erhöhen. Der Blockpunkt ist im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert als die Höchsttemperatur, bei der man zwei aufeinanderliegende, 30 µm dicke, auf Papier aufgetragene Anstrichschichten 60 min lang mit 50 g/cm² belasten und anschliessend ohne Beschädigung der Oberfläche wieder trennen kann. Die Mindestfilmbildungs-

temperatur (MFT) ist nach DIN 53 787 diejenige Grenztemperatur, oberhalb der eine Kunststoff-Dispersion beim Trocknen unter festgelegten Bedingungen einen rissfreien Film bildet.

Die bekannten Möglichkeiten zur Vergrösserung des Temperaturabstands zwischen Blockpunkt und MFT sind nicht befriedigend. Die nachträgliche Vernetzung des Kunststoffs nach der Filmbildung ist nur durchführbar, wenn der Film auf dem beschichteten Untergrund auf eine Temperatur oberhalb 100 °C erwärmt werden kann, was häufig nicht der Fall ist. Im übrigen wird die Klebrigkeit des Filmes durch die Vernetzung nicht vollkommen beseitigt. Man hat auch schon Dispersionen von Kunststoffen mit ausreichend hohem Blockpunkt vor der Filmbildung mit flüchtigen Weichmachern versetzt, um die MFT in den Bereich der Zimmertemperatur zu senken. Dieses Verfahren ist nicht anwendbar, wenn der Film schon kurz nach dem Trocknen blockfest sein soll oder wenn die beschichteten Gegenstände in Innenräumen verwendet werden, in denen die Luft durch den verdunstenden Weichmacher verunreinigt würde.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von blockfesten Überzügen gefunden, bei dem man auf den zu beschichtenden Untergrund ein wässriges Beschichtungsmittel aufträgt, das als Überzugsmittel oder Bindemittel ein Emulsionspolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur nicht über 50 °C enthält, das aus mindestens 80 Gew.-% Alkylestern der Acrylsäure und gegebenenfalls Methacrylsäurealkylestern und/oder Styrol, wovon mindestens 30 Gew.-% Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest sind, 0,5 bis 5 Gew.-% einer ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure, gegebenenfalls in Form ihres Salzes, gegebenenfalls im Gemisch mit höchstens 19,5 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren aufgebaut ist, und ausserdem ein Schutzkolloid enthält. Erfindungsgemäss wird ein Emulsionspolymerisat eingesetzt, das in Gegenwart von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wasserphase, an abgebauter Stärke, die in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung in 1 n Natronlauge bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität nicht über 15 mPa s hat, als Schutzkolloid hergestellt worden ist. Die MFT der so hergestellten Emulsionspolymerisate unterscheidet sich nicht von derjenigen, die man bei gleichartig aufgebauten Emulsionspolymerisaten findet, die anstelle eines Schutzkolloids ausschliesslich niedermolekulare Tenside als Emulgiermittel enthalten. Dagegen ist der Blockpunkt der erfindungsgemäss hergestellten Filme deutlich erhöht.

Die Zusammensetzung der im Sinne der Erfindung eingesetzten Emulsionspolymerisate entspricht dem für Anstrich- und Beschichtungsdispersionen üblichen Aufbau. Die bekannten Acrylatdispersionen dieser Art enthalten üblicherweise als Emulgiermittel ausschliesslich niedermolekulare Tenside vom anionischen und nicht-ionischen Typ. Grundsätzlich ist es auch bekannt, Dispersionen mit einem Gehalt an Schutzkolloiden herzustellen. Diese Zusätze werden wegen der nachteiligen Beeinflussung der Filmeigenschaften in möglichst geringen Mengen eingesetzt. Um trotzdem einen grossen Effekt, z. B. Erhöhung der Viskosität, der Thixotropie, der Strukturviskosität ud. dgl., zu erzielen, müssen in der Regel möglichst hochmolekulare Schutzkolloide verwendet werden. Die Schutzkolloide werden in diesen Fällen nach Abschluss der Polymerisation zugesetzt. Derartige Anstrichmitteldispersionen sind beispielsweise in der GB-PS 1 123 559 beschrieben. Gebräuchliche Schutzkolloide sind z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, polyacrylsäure Salze oder Celluloseäther. Auch Naturprodukte sind schon als Schutzkolloide verwendet worden, beispielsweise Casein,

Alginat, Dextrin oder Stärke, die durch enzymatischen oder hydrolytischen Aufschluss wasserlöslich gemacht worden ist. Beim Verfahren der GB-PS 870 287 werden Anstrichmitteldispersionen auf Basis von Vinylacetat in Gegenwart von Amylopektin hergestellt. Amylopektin ist ein sehr hochmolekularer, stark verzweigter Anteil von natürlicher Stärke. Auch nach dem Verfahren der BE-PS 649 444 werden Kunststoffdispersionen aus Vinylestern in Gegenwart wasserlöslicher Stärkederivate hergestellt. Man verwendet verzweigte wasserlösliche Stärke, z. B. Amylopektine, zusammen mit Dextrinen. Die Neigung zur Verwendung derartiger Naturprodukte in so hochempfindlichen Systemen wie Kunststoffdispersionen, ist in der industriellen Praxis in dem Masse zurückgegangen, wie preiswerte synthetische Produkte mit stets gleichbleibenden, den technischen Bedürfnissen genau angepassten Eigenschaften zugänglich wurden. Stellt schon die Anwendung von Schutzkolloiden in Acrylatdispersionen heute einen Ausnahmefall dar, so kann die Verwendung von Stärke und Stärkederivaten in derartigen Dispersionen als vollends ungebräuchlich angesehen werden. Dies gilt nicht nur für den Zusatz von Schutzkolloiden nach Abschluss der Polymerisation, sondern in noch stärkerem Masse für den Fall, dass Schutzkolloide schon während der Polymerisation zugegeben werden. Die bei Acrylatdispersionen erwünschte hohe Dispersität geht bei Verwendung von Schutzkolloiden im allgemeinen verloren und man erhält grobteilige Dispersionen mit ungünstigen anwendungstechnischen Eigenschaften. In der Verwendung von Stärke oder Stärkeabbauprodukten bei der Herstellung von Acrylatdispersionen würde jeder Fachmann eine längst überholte Technologie sehen, wenn damit die technischen Zielsetzungen angestrebt würden, für die Schutzkolloide in früherer Zeit hauptsächlich angewendet wurden, nämlich Erhöhung der Lagerstabilität oder Beeinflussung der Viskosität. Um diese Ziele zu erreichen, stehen dem Fachmann heute wirksamere und zuverlässigere Mittel zur Verfügung.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass gerade bestimmte Stärkeabbauprodukte die Eigenschaft haben, den Blockpunkt von Filmen aus Acrylatdispersionen deutlich zu erhöhen, ohne dass gleichzeitig die MFT ansteigt. Dieser Effekt tritt jedoch nur dann auf, wenn die betreffenden Stärkederivate vor oder während der Emulsionspolymerisation vorliegen. Werden sie erst nach Abschluss des Polymerisationsverfahrens zugesetzt, so tritt die Erhöhung des Blockpunktes nicht ein. Der überraschende Effekt ist weiterhin an bestimmte Viskositätseigenschaften der Stärkederivate gebunden. Sie dürfen nämlich in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung in 1 n Natronlauge bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von 15 mPa s nicht überschreiten.

Das Viskositätsverhalten im Geschwindigkeitsgefälle wird nach der folgenden Methode bestimmt: Die Probe wird bei 20 °C in der vom Gerätehersteller angegebenen Menge in den temperierten Messzylinder des Viskosimeters («Rheomat» 15) eingefüllt, wobei man vermeidet, dass Luftblasen eingeschlossen werden. Wenn die Probe die Temperatur von $20 \pm 0,2 \text{ °C}$ angenommen hat, kann mit der Messung begonnen werden. Es werden drei Bestimmungen mit jeweils neuer Füllung beim Geschwindigkeitsgefälle $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ (Geschwindigkeitsstufe 14) durchgeführt, und es wird der Mittelwert gebildet. Handelsübliche, sogenannte lösliche Stärke oder das aus natürlicher Stärke gewonnene Amylopektin erfüllt die Testbedingungen nicht. Für diese Abbauprodukte werden unter den angegebenen Messbedingungen im allgemeinen Viskositäten in der Grössenordnung von 25–50 mPa s gefunden.

Zu Stärkeabbauprodukten mit dem beschriebenen Viskositätsverhalten kommt man, ausgehend von natürlicher

Stärke, durch gezielten oxydativen, enzymatischen oder hydrolytischen Abbau. Besonders vorteilhafte Abbauprodukte werden z. B. dadurch erhalten, dass man nach Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 16, S. 343 (1965) eine wässrige Stärkeaufschwemmung mit 36–39 Gew.-% Trockensubstanzgehalt, bei 25–30 °C und pH-Wert 0,5–7 mehrere Stunden lang mit Hypochloritlauge behandelt. Andere Abbaumittel sind Wasserstoffperoxyd, Persulfate oder Natriumperoxyd. Der enzymatische Abbau mit Amylasen oder der hydrolytische Abbau, z. B. mit katalytischen Mengen Schwefelsäure, wird zweckmässig laufend durch die Messung des Viskositätsverhaltens im Geschwindigkeitsgefälle verfolgt und wenigstens solange fortgeführt, bis die zulässige Höchstgrenze der Viskosität erreicht ist. Der Abbau kann zwar bis zur Stufe der höheren Dextrine fortgesetzt werden, jedoch stellen Stärkeabbauprodukte mit Molekulargewichten zwischen 20 000 und 100 000 das Optimum dar. Sogenannte Maltodextrine oder Gelbdextrine sind noch geeignet, niedere Dextrine mit Molekulargewichten unter 2000 bzw. mit 12 oder weniger Glucose-Einheiten aber nicht mehr.

Die Menge des Stärkederivats wird im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere des herzustellenden Emulsionspolymerisats, gewählt; der Bereich von 2 bis 4 Gew.-% ist bevorzugt. Da die Wirksamkeit mit dem Molekulargewicht etwas abnimmt, werden stark abgebaute Stärkederivate, wie z. B. Dextrine, in grösseren Mengen eingesetzt als die etwas höhermolekularen Produkte. Mengen unterhalb 1 Gew.-% lassen auch bei Verwendung von Stärkeabbauprodukten im oberen Bereich der zulässigen Viskositäten den erwünschten Effekt der erhöhten Blockfestigkeit nicht mehr erreichen. Der erreichbare Effekt lässt sich nicht dadurch steigern, dass man die Zusatzmenge über die genannte Grenze von 5 Gew.-% hinaus erhöht. Die zunehmende Viskosität der wässrigen Phase erschwert die Dispersionsherstellung.

Die Erhöhung des Blockpunktes durch das Verfahren der Erfindung beträgt im allgemeinen 10 bis 20 °C, so dass das Temperaturintervall zwischen der MFT und dem Blockpunkt, das meistens zwischen 20 und 40 °C liegt, auf 30 bis 50 °C erweitert wird. Beispielsweise hat eine aus gewichtsmässig 49 Teilen n-Butylacrylat, 50 Teilen Methylmethacrylat und 1 Teil Methacrylsäure hergestellte Kunststoffdispersion eine MFT von 12 °C. Der Blockpunkt der daraus hergestellten Filme liegt, wenn die Polymerisation ohne Zusatz von Schutzkolloiden durchgeführt wurde, bei 30 °C. Bei Zusatz handelsüblicher, löslicher Stärke nimmt die Koagulationsneigung der Dispersion schon während der Emulsionspolymerisation zu, was jedoch durch erhöhte Emulgatorzugabe kompensiert werden kann. Man erhält jedoch auch in diesem Falle keine Änderung des Blockpunktes der aus der Dispersion erzeugten Filme. Wird dagegen in einer Menge von 3 Gew.-% eine abgebaute Stärke eingesetzt, deren Viskosität unter den oben näher gekennzeichneten Bedingungen 6,3 mPa s beträgt, so erhöht sich der Blockpunkt des aus der Dispersion hergestellten Filmes um 10 °C auf 40 °C. In entsprechender Weise findet man bei Dispersionen, die aufgrund einer etwas härteren Einstellung des Polymerisats eine MFT von z. B. 20 °C haben und Filme mit einem Blockpunkt von 40 °C ergeben, eine Erhöhung des Blockpunktes auf 50 °C, wenn bei der Herstellung der Dispersion 3 Gew.-% der abgebauten Stärke mitverwendet werden.

Die Wirkungsweise der erfindungsgemäss zugesetzten Stärkeabbauprodukte ist nicht bekannt. Es wird vermutet, dass ein Teil des Emulsionspolymerisats auf die Stärkemoleküle gefropft wird, jedoch bietet auch diese Vermutung

noch keine Erklärung dafür, dass der Blockpunkt steigt, während die MFT unverändert bleibt.

Die erfindungsgemäss verwendeten Dispersionen sind vorzugsweise allein aus Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und gegebenenfalls Styrol sowie 1 bis 5 Gew.-% einer ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäure aufgebaut. Der Mindestgehalt an Alkylestern der Acrylsäure mit bis 8 C-Atomen im Alkylrest beträgt 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats. Unter diesen Estern haben Äthylacrylat und n-Butylacrylat technisch die grösste Bedeutung. Beispiele für weitere gebräuchliche Acrylester sind Methyl-, n-Propyl-, Isopropyl- und 2-Äthylhexylacrylat. Auch Gemische der genannten Acrylester untereinander können am Aufbau der Dispersion beteiligt sein. In der Regel enthalten die Emulsionspolymerisate neben den Acrylestern noch Alkylester der Methacrylsäure, insbesondere Methyl-, Propyl-, n-Butyl oder Isobutylmethacrylat oder Styrol. Das Verhältnis der «weichen» Monomere, also Acrylester und höhere Methacrylester, zu den «harten» Comonomeren, zu denen neben den niederen Methacrylestern und Styrol auch ungesättigte Carbonsäuren und ein Teil der unten aufgeführten Monomere mit funktionellen Gruppen zu rechnen sind, wird so abgestimmt, dass die MFT 50 °C nicht übersteigt.

Als ungesättigte Carbonsäure, deren Anteil an den Emulsionspolymerisaten zwischen 0,5 und 5 Gew.-% liegen kann, kommen vor allem Acryl- oder Methacrylsäure in Betracht. Anstelle der freien Säure können auch ihre wasserlöslichen Salze, insbesondere die Alkalisalze verwendet werden; für die einzusetzende Menge wird auch dann das Gewicht der freien Säure zugrunde gelegt.

Soweit zur Herstellung der Emulsionspolymerisate neben den bisher erwähnten Monomeren noch weitere Comomere mitverwendet werden, ist deren Höchstmenge auf 15 bis 19,5 Gew.-% des Polymerisatgewichts begrenzt. Es kann sich dabei beispielsweise um Comomere mit besonderen funktionellen Gruppen handeln, die dem Emulsionspolymerisat bestimmte anwendungstechnisch erwünschte Eigenschaften verleihen. So werden z. B. durch Acryl- oder Methacrylnitril Härte und Zähigkeit der Polymerisatfilme erhöht. Hydroxylgruppen oder Aminogruppen enthaltende Monomere, wie z. B. Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat, oder Dimethylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, verbessern die Haftfestigkeit der Polymerisatfilme auf verschiedenen Untergründen. Emulsionspolymerisate mit einem Gehalt an Monomeren mit Imidazol- oder Imidazolinresten haben hervorragende Haftfestigkeit auf frischen oder verwitterten Alkydharzuntergründen; diese Emulsionspolymerisate bilden den Gegenstand der DT-Patentanmeldung P 25 47 970.3 und sind aus dem hier beantragten Schutzbereich insoweit ausgenommen, als sie dort geschützt sind.

Wenn auch die erfindungsgemäss verwendeten Emulsionspolymerisate im bevorzugten Fall keine selbstvernetzenden Gruppen enthalten, ist es grundsätzlich dennoch möglich, Monomere mit entsprechenden Gruppen einzubauen, wie z. B. N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid, deren Methyloläther oder Glycidylacrylat oder -methacrylat. Mit der Vernetzung der aus derartigen Dispersionen gebildeten Filme geht zwar ohnehin eine deutliche Erhöhung des Blockpunktes einher, jedoch kann es in besonderen Fällen erwünscht sein, den Blockpunkt der Filme bereits vor der eigentlichen Vernetzungsreaktion zu erhöhen, beispielsweise um das Ankleben der Beschichtung auf einer beschichteten Bahn an den Transportwalzen zu verhindern.

Die Emulsionspolymerisate enthalten in der Regel die auch sonst gebräuchlichen anionaktiven oder kationaktiven Emulgiermittel in den üblichen Mengen, die zwischen 0,1

und 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wasserphase, liegen. Übliche Emulgiermittel dieser Art sind z. B. Alkali-seifen, Salze sulfierter Fettalkohole oder deren Oxäthylierungsprodukte, sulfurierte oxäthylierte Alkylphenole oder Salze von Fettaminen und deren Substitutionsprodukte. Es hat sich herausgestellt, dass nicht-ionische Emulgiermittel, die in Anstrichmitteldispersionen in der Regel in beträchtlichen Mengen enthalten sind, den erfindungsgemäss erreichten Effekt der Blockpunkterhöhung teilweise oder ganz wieder zunichte machen. Es wird daher bevorzugt, auf den Einsatz nicht-ionischer tensidartiger Emulgiermittel zu verzichten.

Im allgemeinen folgt die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Emulsionspolymerisate der dafür gebräuchlichen Arbeitsweise. Als Polymerisationsinitiatoren werden beispielsweise Kalium- oder Ammoniumsulfat, wasserlösliche Azo-Verbindungen, wie Azo-bis-cyan-valeriansäurenatriumsalz, oder Redoxsysteme, wie Wasserstoffperoxyd in Verbindung mit Eisensalzen verwendet. Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des Initiators und liegt in der Regel zwischen 50 und 80 °C, während gegen Ende der Polymerisation noch etwas höher erhitzt werden kann.

Es ist zweckmässig, das Stärkeabbauprodukt vor Beginn der Polymerisation in der wässrigen Phase zu lösen. Die Monomere und die übrigen Bestandteile können vor Polymerisationsbeginn in eine gleichmässige Emulsion übergeführt und die Polymerisation durch Erwärmen in Gang gesetzt werden. Vorzugsweise lässt man die Monomere als solche oder in Form einer wässrigen Emulsion allmählich während des Polymerisationsverfahrens in das Reaktionsgefäss einfließen. Im letztgenannten Fall kann ein Teil des Emulgiermittels, des Initiators und des erfindungsgemäss verwendeten Stärkeabbauprodukts in der zufließenden Monomeremulsion enthalten sein. Das Mengenverhältnis der insgesamt verwendeten Wasserphase zu der Monomerphase wird zweckmässig so gewählt, dass Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-% entstehen. Die Viskosität der erhaltenen Dispersionen hängt von verschiedenen Faktoren ab, von denen die durchschnittliche Teilchengrösse den stärksten Einfluss hat; sie kann beispielsweise im Bereich von 0,05 bis 1 µm liegen. Durch den Zusatz des Stärkeabbauprodukts liegen die Viskositäten der erhaltenen Dispersionen etwas höher als die von vergleichbaren Dispersionen, die ohne Stärkezusatz hergestellt worden sind.

Die Zusammensetzung der Dispersionen kann dem vorgesehenen Verwendungszweck weitgehend angepasst werden. Für die Herstellung von Anstrichfarben, insbesondere solchen, die für Aussenanwendungen vorgesehen sind, werden Dispersionen von niedriger MFT, beispielsweise 0 bis 5 °C, bevorzugt. Der Blockpunkt der damit hergestellten Überzüge liegt deutlich über der üblichen Zimmertemperatur, während bekannte Dispersionen von vergleichbar niedriger MFT Filme ergeben, die bei Zimmertemperatur schon klebrig sind. Für die Herstellung klarer Schlusslackierungen für Kunstleder ud. dgl. kann man Dispersionen mit einer MFT von 40 bis 50 °C verwenden, wenn die Beschichtung in einem Warmlufttunnel getrocknet wird. Die Empfindlichkeit der Beschichtung gegenüber vorübergehender Erwärmung, beispielsweise durch Sonnenbestrahlung, wird durch die Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen deutlich vermindert.

Nach dem Verfahren der Erfindung können pigmentierte oder unpigmentierte Überzüge auf die verschiedenartigsten Untergründe aufgebracht werden, beispielsweise auf Metalle, Kunststoffe, Papier, Kunstleder, Pressplatten, Asbestzement oder unbehandeltes oder bereits mit Anstrichen, z. B. alten Alkyd- oder Ölmalstrichen, versehenes Holz.

Vorzugsweise stellt man pigmentierte Anstriche auf behandelten oder unbehandelten Holzuntergründen her, z. B. auf Holzverschalungen, Türen oder Fenstern. Die Anstriche zeichnen sich durch guten Verlauf, mehr oder weniger hohen Glanz und gute Blockfestigkeit aus. Das Pigment/Bindemittel-Gewichtsverhältnis liegt im allgemeinen je nach dem gewünschten Glanz, bei 1 : 2 bis 1 : 1. Es können die in Anstrichen üblichen Pigmente, beispielsweise Titandioxyd, Chromgelb, Eisenoxydpigmente, Phthalocyaninblau usw., gegebenenfalls zusammen mit Füllstoffen, wie Kreide oder silikatischen Produkten, verwendet werden. Daneben können in ansich bekannter Weise Filmbildungshilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel und andere Hilfsmittel zugesetzt werden. Die Beschichtungsmittel können mit allen gebräuchlichen Verfahren, wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Walzen oder Giessen auf den zu beschichtenden Untergrund in Trockenschichtdicken von z. B. 20 bis 100 µm aufgebracht und die Überzüge bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur getrocknet werden.

Beispiel 1

In einer mit Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer ausgerüsteten Polymerisationsapparatur werden 3 Gew.-Teile Stärke nach Zulkowsky [Chem. Ber. 23 (1981), 3295] mit einer Viskosität der 10 Gew.-%igen Lösung in 1 n NaOH von $\eta = 4,8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $D = 532,1 \text{ s}^{-1}$ und 0,06 Gew.-Teile des Natriumsalzes eines sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid in 62,5 Gew.-Teilen Wasser gelöst, auf 80 °C erhitzt und mit 0,02 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Anschliessend wird innerhalb von 4 h eine Emulsion, bestehend aus 94 Gew.-Teilen Wasser, 49,5 Gew.-Teilen Methacrylsäuremethylester, 49,5 Gew.-Teilen Acrylsäure-n-butylester, 1 Gew.-Teil Methacrylsäure, 1,44 Gew.-Teilen des Natriumsalzes des sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid und 0,18 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat, zugegeben. Nach Beendigung des Zulaufs wird der Ansatz noch 2 h lang auf 80 °C gehalten und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 Gew.-%. Die MFT der Dispersion beträgt 12 °C.

Eine Anstrichfarbe wird hergestellt aus

- 97,0 Gew.-Teilen der erhaltenen 40 Gew.-%igen Dispersion
- 13,0 Gew.-Teilen Titandioxyd
- 5,2 Gew.-Teilen Verdickungsmittel (Celluloseäther, 2 Gew.-%ig in Wasser)
- 0,1 Gew.-Teilen Entschäumer auf Mineralölbasis
- 0,3 Gew.-Teilen Dispergierhilfsmittel («Rohagit» SL 252)
- 1,0 Gew.-Teilen Filmbildungshilfsmittel (Butylglykolacetat)

Zur Ermittlung des Blockpunktes wird ein schwach saugendes Papier mittels eines 200 µm-Ziehlineals mit der Farbe beschichtet und 8 Stunden lang bei 23 °C und 45% rel. Luftfeuchte getrocknet. Aus dem Papier werden $2,5 \times 17 \text{ cm}$ grosse Streifen geschnitten, in der Mitte gefaltet, so dass die beschichteten Seiten aufeinanderliegen und bei verschiedenen Temperaturen 1 Stunde lang mit 50 g/cm^2 belastet. Bis zu einer Lagerungstemperatur von 40 °C lassen sich die Beschichtungen ohne Beschädigung der Oberfläche wieder trennen. Diese Temperatur wird als Blockpunkt bezeichnet.

(Vergleichsversuch a)

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Stärke erst nach Beendigung der Polymerisation in 10 Gew.-%iger Lösung zugesetzt wird. Die zur Herstellung der Stärkelösung erforderliche Wassermenge wird bei der Emulsionsherstellung berücksichtigt. Wie nach Beispiel 1 wird eine koagulatfreie Dispersion mit ca. 40 Gew.-% Feststoffgehalt und einer MFT von 12 °C erhalten. Der Blockpunkt der Farbe ist gegenüber Beispiel 1 um 10 °C vermindert und liegt bei 30 °C.

(Vergleichsversuch b)

Anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Stärke nach Zulkowsky wird dünnkochende Hoffmann-Stärke HO 125 eingesetzt ($\eta = 10 \text{ Gew.-%ig}$) in 1 n-NaOH $29,2 \text{ mPa} \cdot \text{s/D} = 532,1 \text{ s}^{-1}$). Der Ansatz koaguliert während der Polymerisation.

Beispiel 2

Eine Emulsion aus 48,5 Gew.-Teilen Methacrylsäuremethylester, 48,5 Gew.-Teilen Acrylsäure-n-butylester, 3 Gew.-Teilen Methacrylsäure, 1,44 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid, 0,18 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat und 63 Gew.-Teilen Wasser wird innerhalb von 4 h zu einer auf 80 °C erhitzten, mit 0,02 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat versetzten Lösung aus 3 Gew.-Teilen Dextrin ($\eta = 4,9 \text{ mPa} \cdot \text{s/D} = 532,1 \text{ s}^{-1}$, gemessen in 10 Gew.-%iger Lösung in 1 n NaOH), 0,06 Teilen des o. g. Triisobutylphenoladditionsproduktes und 42 Gew.-Teilen Wasser gegeben. Nach Abschluss des Zulaufs wird der Ansatz noch 3 h lang zur Nachpolymerisation auf 80 °C gehalten und danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erhaltene Dispersion ist frei von Koagulat und hat einen Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-%. MFT der Dispersion: 13 °C.

Analog Beispiel 1 wird eine Farbe hergestellt und der Blockpunkt ermittelt. Er liegt bei 50 °C.

Beispiel 3

3 Gew.-Teile einer handelsüblichen Stärke (dünnkochende Hoffmann-Stärke HO-125) werden mit 27 Gew.-Teilen Wasser aufgeschwemmt, unter Rühren auf 80 °C erhitzt und mit 0,3 Gew.-Teilen Natriumperoxid versetzt. Nach 1–2 h Reaktionsdauer erhält man eine klare Lösung mit einer Viskosität von $9,6 \text{ mPa} \cdot \text{s/D} = 532,1 \text{ s}^{-1}$ nach Einstellung auf 1 n NaOH. Die abgebaute Stärkelösung wird nun mit 35,5 Gew.-Teilen Wasser verdünnt, mit 1 n-HCl neutralisiert sowie mit 0,06 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid versetzt. Man erwärmt erneut auf 80 °C, gibt 0,02 Gew.-Teile Ammoniumperoxodisulfat zu und lässt innerhalb von 4 h eine Emulsion aus 94 Gew.-Teilen Wasser, 48,5 Gew.-Teilen Methacrylsäuremethylester, 48,5 Gew.-Teilen Acrylsäure-n-butylester, 3 Gew.-Teilen Natriummethacrylat, 1,44 Gew.-Teilen des o. g. Äthylenoxidationsproduktes und 0,18 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat zufließen. Zur Nachpolymerisation wird der Ansatz noch 2 h lang auf 80 °C gehalten. Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 Gew.-%. MFT der Dispersion: 13 °C.

Analog Beispiel 1 wird eine Farbe hergestellt und der Blockpunkt ermittelt. Er liegt bei 60 °C.