



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 F 220/12
C 08 F 212/08
C 09 D 3/80

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

627 765

<p>⑳ Gesuchsnummer: 15507/76</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 09.12.1976</p> <p>③① Priorität(en): 13.12.1975 DE 2556327</p> <p>㉔ Patent erteilt: 29.01.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.01.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Josef Mondt, Königstein/Taunus (DE) Dr. Karl Josef Rauterkus, Kelkheim/Taunus (DE) Dr. Helmut Rinno, Lorsbach/Taunus (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
---	--

⑤④ Verfahren zur Herstellung feinteiliger Kunststoffdispersionen.

⑤⑦ Eine feinteilige Kunststoffdispersion, welche zum verfestigenden Grundieren von Anstrichuntergründen besonders geeignet ist, wird durch Polymerisieren eines Gemisches von ungesättigten Monomeren hergestellt. Als Monomere werden verwendet

- a) 20 bis 80 Gew.-% Styrol und/oder Methylmethacrylat als hartmachende Komponente,
- b) 20 bis 80 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure als weichmachende Komponente,
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Amids einer α,β -ungesättigten Carbonsäure und
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer α,β -ungesättigten Monocarbonsäure.

Die Polymerisation erfolgt unter den im Patentanspruch 1 angegebenen Bedingungen. Die erhaltenen Polymere weisen eine Teilchengröße von 0,01 bis 0,06 μm auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von feinteiligen Kunststoffdispersionen, die zum verfestigenden Grundieren von Anstrichuntergründen besonders geeignet sind, durch Polymerisieren eines Gemisches von ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus

a) 20 bis 80 Gew.-% Styrol oder Methylmethacrylat oder eines Gemisches aus Styrol und Methylmethacrylat als hartmachende Komponente,

b) 20 bis 80 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure mit einem geradkettigen oder verzweigten Alkohol mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eines Esters der Methacrylsäure mit einem geradkettigen oder verzweigten Alkohol mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eines Gemisches der genannten Ester als weichmachende Komponente,

c) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Amids einer α,β -ungesättigten Carbonsäure und

d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer α,β -ungesättigten Monocarbonsäure, wobei die Gesamtmenge der Monomeren c) und d) 0,2 bis 8,5 Gew.-% beträgt, als solches oder in Form einer wässrigen Voremulsion gleichzeitig mit einem Initiator in eine wässrige Flotte, die 0,5 bis 10 Gew.-% eines anionischen Emulgators enthält, dosiert und darin polymerisiert, wobei man die genannten Monomeren in einer solchen Menge verwendet, dass der Feststoffgehalt der fertigen Dispersion 45 Gew.-% nicht übersteigt, und den pH-Wert der erhaltenen Dispersion, deren Polymerpartikel eine mittlere Teilchengrösse von 0,01 bis 0,06 μm aufweisen, auf 7 bis 10 einstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer b) Äthylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Butylmethacrylat oder 2-Äthylhexylmethacrylat verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer c) Acrylamid oder Methacrylamid verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer d) Acrylsäure oder Methacrylsäure verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Feststoffgehalt der Dispersion auf 20 bis 45 Gew.-% einstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH-Wert der Dispersion auf 7,5 bis 9 einstellt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Flotte 20 bis 50 Gew.-% des anionischen Emulgators enthält und die Voremulsion den restlichen Teil.

Grundiermittel zum verfestigenden Vorbereiten von Anstrichuntergründen müssen im wesentlichen folgende Forderungen erfüllen:

Das Bindemittel muss tief in den Untergrund eindringen, ihn nach dem Trocknen gut verfestigen und sein Saugvermögen herabsetzen. Die Grundierung muss einen guten Haftgrund für nachfolgende Anstriche bilden. Sie muss gegen Wasser, Verseifung und atmosphärische Einflüsse beständig sein. Lösungsmittelhaltige Grundiermittel, die diesen Forderungen bisher alleine gerecht werden, haben verschiedene Nachteile. Der Gehalt an Lösungsmitteln ist physiologisch und wegen der Brandgefahr bedenklich. Das Arbeitsgerät muss mit Lösungsmitteln gereinigt werden. Das Molekulargewicht der Bindemittel ist begrenzt, weil die Viskosität der Grundiermittel bei hohem Molekulargewicht zu hoch wird bzw. keine hohen Konzentrationen mehr erlauben.

Wässrige Kunststoff-Dispersionen bieten demgegenüber wesentliche Vorteile. Sie enthalten keine brennbaren oder physiologisch bedenklichen Lösungsmittel. Das Arbeitsgerät kann

mit Wasser gereinigt werden. Vor allem aber sind bei solchen Dispersionen bei hohem Molekulargewicht des Bindemittels hohe Feststoffgehalte möglich, ohne dass unvertretbar hohe Viskositäten in Kauf genommen werden müssen. Ausserdem trocknen Restmengen Wasser aus einem Anstrichfilm leichter als Lösungsmittelreste. Schliesslich können Kunststoff-Dispersionen, vorausgesetzt, dass ihre Emulgator-Schutzkolloidsysteme verträglich sind, vielseitiger gemischt werden als Lösungen, so dass das Eigenschaftsbild durch Mischen verschiedener Dispersionen breit variiert werden kann.

Trotz der offensichtlichen Vorteile haben wässrige Systeme sich bisher nicht als Grundiermittel einführen können. Wasserlösliche Bindemittel dringen zwar tief in den Untergrund ein, sind aber nicht ausreichend wasserfest und/oder verseifungsstabil. Kunststoff-Dispersionen geben zwar bei richtiger Wahl der Monomeren und des Emulgator-Schutzkolloidsystems wasser- und verseifungsbeständige Anstriche, ihre Eindringtiefe reicht aber vor allem zum Verfestigen und Absperren des Untergrundes nicht aus. Wie durch Einpolymerisieren von optisch auflösenden Monomeren festgestellt werden konnte, dringen die bisher verwendeten Dispersionen wegen ihres grossen mittleren Teilchendurchmessers kaum in Hohlräume und Kapillaren des Substrates ein und bilden im wesentlichen nur einen Film an seiner Oberfläche.

Aus der DE-PS 1 925 353 ist zwar ein zweistufiges Verfahren bekannt, nach welchem Vinylester-Copolymerdispersionen mit Teilchengrössen kleiner als 0,2 μ erhalten werden. Die dort beschriebenen Polymerisate sind aber nicht genügend wasser- und verseifungsstabil, und das zweistufige Herstellungsverfahren ist kompliziert.

Es wurde nun gefunden, dass man feinteilige Kunststoff-Dispersionen, die zum verfestigenden Grundieren von Anstrichuntergründen besonders geeignet sind, durch Polymerisieren eines Gemisches von ungesättigten Monomeren herstellen kann, indem man ein Gemisch aus

a) 20 bis 80 Gew.-% Styrol oder Methylmethacrylat oder eines Gemisches aus Styrol und Methylmethacrylat als hartmachende Komponente,

b) 20 bis 80 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure mit einem geradkettigen oder verzweigten Alkohol mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eines Esters der Methacrylsäure mit einem geradkettigen oder verzweigten Alkohol mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eines Gemisches der genannten Ester als weichmachende Komponente,

c) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Amids einer α,β -ungesättigten Carbonsäure und

d) 0,1 bis 5 Gew.-% einer α,β -ungesättigten Monocarbonsäure, wobei die Gesamtmenge der Monomeren c) und d) 0,2 bis 8,5 Gew.-% beträgt, als solches oder in Form einer wässrigen

Voremulsion gleichzeitig mit einem Initiator in eine wässrige Flotte, die 0,5 bis 10 Gew.-% eines anionischen Emulgators enthält, dosiert und darin polymerisiert, wobei man die genannten Monomeren in einer solchen Menge verwendet, dass der Feststoffgehalt der fertigen Dispersion 45 Gew.-% nicht übersteigt, und den pH-Wert der erhaltenen Dispersion, deren Polymerpartikel eine mittlere Teilchengrösse von 0,01 bis 0,06 μm aufweisen, auf 7 bis 10 einstellt.

Die erhaltenen Kunststoffdispersionen ergeben wasser- und verseifungsbeständige, tief eindringende Grundierungen.

Die Auswahl der Monomeren ist nach den dem Fachmann bekannten Regeln so zu treffen, dass stabile Dispersionen entstehen, und dass die Filmbildungstemperaturen der Copolymerisate in den für die Anstrichtechnik bekanntermassen günstigen Bereichen liegen, also zweckmässig zwischen -10°C und $+25^{\circ}\text{C}$.

Als hartmachende Komponente wird mit besonderem Vorteil ausschliesslich Styrol verwendet.

Beispiele für die weichmachende Komponente sind Äthylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat und die Acryl- oder

Methacrylsäureester des Butylalkohols und des 2-Äthylhexylalkohols.

Amide von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylamid oder Methacrylamid, unterstützen die Bildung feinteiliger Dispersionen, wenn sie während der Polymerisation gemeinsam mit den anderen Monomeren dem Ansatz zugegeben werden, weshalb es eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist, 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 3,5 Gew.-% Acrylamid oder Methacrylamid, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, als Comonomeres mitzuverwenden.

Der Einbau α,β -ungesättigter Monocarbonsäuren in das Copolymerisat erhöht die Stabilität der Dispersion bei Herstellung, Lagerung und Anwendung. Acrylsäure und Methacrylsäure in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, sind bevorzugte Beispiele.

Es ist andererseits zu berücksichtigen, dass die Amide der Gruppe c) und die Carbonsäuren der Gruppe d) als hydrophile Monomere die Hydrophilität des Gesamtmoleküls erhöhen. Um die Wasserbeständigkeit der mit den erfindungsgemäss erhaltenen Dispersionen hergestellten Grundierungen und Anstriche nicht über Gebühr zu erniedrigen, soll der Gesamtgehalt an den genannten Monomeren 0,2 bis 8,5 Gew.-% betragen. Er kann innerhalb dieser Grenzen um so höher liegen, je höher der Gehalt an hydrophoben Monomeren in den Gruppen a) und b) ist, also an der oberen Grenze des genannten Bereiches von 0,2 bis 8,5 Gew.-%, wenn die anderen Monomeren besonders hydrophob sind, wie z. B. Styrol, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat oder 2-Äthylhexylmethacrylat, und an der unteren Grenze, wenn die anderen Monomeren weniger hydrophob sind, wie z. B. Methylmethacrylat und Äthylacrylat.

Als hartmachendes Monomeres der Gruppe I wird bevorzugt nur Styrol verwendet.

Beispiele geeigneter Monomerenkombinationen sind (Gewichtsteile):

Butylacrylat-Styrol-Acryl- und/oder Methacrylsäure-Acryl- und/oder Methacrylamid (40 bis 80 / 60 bis 15 / 0,1 bis 4 / 0,1 bis 4).

2-Äthylhexylacrylat-Styrol-Acryl- und/oder Methacrylsäure-Acryl- und/oder Methacrylamid (30 bis 80 / 65 bis 15 / 0,1 bis 4 / 0,1 bis 4).

2-Äthylhexylacrylat-Methylmethacrylat-Acryl- und/oder Methacrylsäure-Acryl- und/oder Methacrylamid (30 bis 80 / 65 bis 15 / 0,1 bis 4 / 0,1 bis 4).

Butylacrylat-Methylmethacrylat-Acryl- und/oder Methacrylsäure-Acryl und/oder Methacrylamid (40 bis 80 / 55 bis 15 / 0,1 bis 3 / 0,1 bis 3).

Die Polymerisation muss in Gegenwart eines anionischen Emulgators erfolgen. Als anionische Emulgatoren können beispielsweise die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern, von Alkylphenolen oder Alkoholen verwendet werden, ferner die Schwefelsäurehalbesten von oxäthylierten Alkylphenolen oder Alkoholen oder auch Alkyl- oder Arylsulfonat. Beispiele für diese anionischen Emulgatoren sind die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 bis 5 Mol Äthylenoxid umgesetzten Nonylphenols, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylthoxylatsulfat, das 2 bis 5 Mol Äthylenoxid enthält, Natriumdodecylbenzolsulfonat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 bis 20 C-Atome hat.

Die Menge der anionischen Emulgatoren beträgt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%. Dabei führt in der Regel eine Erhöhung der Menge des eingesetzten anionischen Emulgators zu einer Herabsetzung der Teilchengrösse.

Ferner können zur Erhöhung der Stabilität der Dispersionen zusätzlich nichtionische Emulgatoren vom Typ äthoxylierter Alkylphenole oder Fettalkohole, z. B. Nonylphenole mit 4 bis 30 Mol Äthylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden. Bei der Auswahl der zur Herstellung verwendeten Emulgatoren, Monomeren und des angewendeten Her-

stellungsverfahrens ist darauf zu achten, dass Dispersionen entstehen, die weder nach der Herstellung noch nach dem Verfahren mit Wasser zur Bildung von Aggregaten neigen. Bei der Verwendung der feinstteiligen Kunststoff-Dispersionen für Imprägnierungen und Grundierungen kann die Ausbildung grösserer Aggregate das Eindringvermögen vermindern.

Als Initiatoren eignen sich die üblichen anorganischen Perverbindungen wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumperphosphat und organische Peroxide, wie z. B. Benzoylperoxid, organische Perester wie Perisopivalat, z. T. in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumdisulfid, Hydrazin, Hydroxylamin und katalytische Mengen Beschleuniger wie Eisen-, Kobalt-, Cer- und Vanadylsalze eingesetzt, vorzugsweise Alkali- bzw. Ammoniumperoxidisulfate.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen + 10 und + 100°C, vorzugsweise zwischen + 30 und + 90°C liegen.

Der Feststoffgehalt der Dispersionen liegt vorteilhaft zwischen 20 und 45 Gew.-% nach der Herstellung.

Für die erfindungsgemässe Herstellung der erfindungsgemässen, besonders feinteiligen Dispersionen ist es vorteilhaft, wenn bei geringer Feststoffkonzentration polymerisiert wird. Die Herabsetzung der Feststoffkonzentration führt in der Regel zu feinteiligen Dispersionen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, haben Latices mit grösseren Teilchen ein geringeres Eindringvermögen und eine geringere verfestigende Wirkung als die erfindungsgemäss hergestellten feinteiligen Dispersionen. Enthalten feinteilige Dispersionen durch eine breite Teilchengrössenverteilung einen Anteil von grösseren Teilchen, so trägt dieser Anteil nicht zum guten Eindringvermögen und auch nicht zu einer verfestigenden Wirkung bei. Deshalb werden bevorzugt Kunststoff-Dispersionen mit einer engen Teilchengrössenverteilung hergestellt.

Die feinteiligen Kunststoffdispersionen werden nach dem Polymerisationsende noch beispielsweise mit Alkali, Ammoniak oder Aminen auf pH = 7–10, vorzugsweise auf 7,5–9 eingestellt. Bei den Dispersionen, die mit einem geringen Feststoffgehalt anfallen, ist es möglich, den Feststoffgehalt durch Vakuumdestillation auf höhere Werte einzustellen, ohne dabei die extreme Feinteiligkeit der Dispersionen zu beeinträchtigen.

Die Polymerisation kann z. B. in der Weise durchgeführt werden, dass man 30–50 Gew.-% des Wassers mit 20–50 Gew.-% des nichtionischen Emulgators vorlegt und aus den Monomeren, dem restlichen Teil des Wassers und den verbleibenden Emulgatoren eine VoremulSION herstellt, die über 1–3 Stunden der auf 50–90°C erwärmten Flotte zudosiert wird.

Dabei wird das Mengenverhältnis zwischen Monomeren und dem Wasser so gewählt, dass die resultierende Dispersion in der Regel 20–45 Gew.-% Feststoff enthält.

Die Menge an anionischem Emulgator liegt vorteilhaft je nach dem gewählten Feststoffgehalt bei 2 bis 8 %, bezogen auf die Monomeren.

Der Reaktionsansatz wird gerührt, der Initiator in 1–5%iger wässriger Lösung parallel zur Emulsionsdosierung zugeschleust. Nach dem Zulaufende wird der gesamte Ansatz noch für 1–3 Stunden bei 70–90°C nachgerührt. Anschliessend wird zweckmässigerweise mit Ammoniak, aliphatischen Aminen oder Alkalihydroxiden auf pH = 7,5 bis 9 eingestellt.

Die Emulsionszudosierung ist für die Herstellung der feinteiligen Dispersionen keine zwingende Voraussetzung, da auch bei der Zudosierung der Monomermischung zu einer Flotte, die das gesamte Wasser und die Emulgatoren enthält, feinteilige Kunststoff-Dispersionen erhalten werden können. Bei der Verwendung von Kunststoff-Dispersionen für Grundierungen und Imprägnierungen hat der Feststoffgehalt der Dispersionen bei der Anwendung einen wesentlichen Einfluss auf die Eindringtiefe, die Stärke der verfestigenden Wirkung und auf die Herabsetzung der Saugfähigkeit der behandelten Oberflächen.

Zerdünnte Dispersionen dringen tiefer in die Poren des

Substrates ein als konzentrierte. Bei der Verwendung von konzentrierten Dispersionen dringt nur ein Teil der Latexpartikel in die Poren ein, der Rest bildet an der Oberfläche einen Film. Dies bedingt, dass durch die Verwendung von konzentrierten Dispersionen die Saugfähigkeit des Substrates durch die Behandlung sehr stark, bei der Verwendung von verdünnten Dispersionen nur sehr wenig herabgesetzt wird.

Die verfestigende Wirkung hängt ausser von der Natur des Polymerisats auch von dem Gehalt an Polymerisat pro Volumeneinheit in der behandelten Oberfläche ab. Sehr stark verdünnte Dispersionen haben zwar eine hohe Eindringtiefe, der Kunststoffgehalt pro Volumeneinheit ist aber relativ gering. Bei konzentrierten Dispersionen trägt der Teil des Polymerisates, der nach dem Trocknen an der Oberfläche verbleibt, nicht zur Verfestigung von tieferen Schichten bei.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass durch die Wahl des Feststoffgehaltes der feinteiligen Dispersionen eine Einstellung des Verhältnisses zwischen Eindringtiefe, Verfestigung und Verschluss der Oberfläche, sowie eine Abstimmung auf die verschiedenen in der Praxis vorkommenden Substrate möglich sind. Mit den erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen werden in der Regel gute Ergebnisse bei Feststoffgehalten zwischen 5 und 25 Gew.-% und bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.-% erhalten. Es ist ein Vorteil der erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen, dass in einem verhältnismässig weiten Konzentrationsbereich sowohl gute Eindringtiefen als auch gute Verfestigung durch hohen spezifischen Kunststoffanteil in der behandelten Oberfläche in besonders günstiger Abstimmung möglich sind, wenn die Latexpartikel im Bereich einer mittleren Teilchengrösse von 0,01 bis 0,06 μm liegen (Bestimmung der Teilchengrösse nach der Lichtstreuungsmethode und Elektronenmikroskopie). Wie bei den Dispersionsanstrichmitteln üblich, können Hilfsstoffe zugesetzt werden. Von den vielen bekannten Möglichkeiten werden hier nur einige als Beispiel erwähnt:

Lösemittel für die Verbesserung der Filmbildung und für die Herabsetzung der Filmbildungstemperatur, Weichmacher, Entschäumer, Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen zur besseren Benetzung und Pigmente oder lösliche Farbstoffe zur Anfärbung.

Die Prüfung des Eindringvermögens kann auf verschiedene Art erfolgen. So kann z. B. das zu prüfende Material auf den ausgewählten Untergrund, z. B. durch Streichen, Giessen oder Auftropfen aufgebracht werden. Nach der Trocknung wird an einem Querschnitt das eingedrungene Material identifiziert. Bei der Verwendung von gelösten Harzen bietet sich die Einfärbung mit löslichen Farbstoffen an. Diese Methode kann bei Materialien auf Dispersionsbasis zu falschen Resultaten führen, wenn die wässrige Phase mit eingefärbt wird. Da bei den meisten Dispersionen die wässrige Phase tiefer eindringt als die Latexpartikel, sagt hier die angefärbte Zone zunächst noch nichts über das tatsächliche Eindringen der Latexteilchen aus.

Zum Nachweis der verbesserten Tiefenwirkung mit den erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen wurden durch Copolymerisation mit Vinylsulfonylpyrazolin-Aufhellern in Konzentrationen von 0,01–0,05 Gew.-% (bez. auf Monomere) optisch aufgehellte Copolymerdispersionen erhalten, die im Latexteilchen die Aufhellermoleküle statistisch als Baustein der Polymerkette über das Makromolekül verteilt enthalten. Der optische Aufheller kann also nicht aus dem Polymerisat durch Extraktion entfernt werden. Dort, wo die charakteristische Fluoreszenz des optischen Aufhellers im Substrat unter UV-Licht erscheint, befindet sich auch das Polymerisat.

Die optisch aufgehellten, feinteiligen Copolymerdispersionen wurden auf eine Vielzahl von Substraten wie z. B. Holzplatten, Kalksandstein, Gipsplatten, Kalkputz, Zementputz, Füllspachtel, unglasierte Tonplatten, Gasbeton, Ziegelstein usw. aufgetragen, die trockenen Proben unter UV-Licht beobachtet und an den Schnittflächen die hohe Eindringtiefe gemessen.

Neben der Methode der Einpolymerisation von fluoreszierenden Stoffen, die unter UV-Licht eine genaue Bestimmung der Eindringtiefe des Polymeren ermöglichen, sind auch andere Methoden bekannt. Gut geeignet ist z. B. das Abfächeln der Querschnittsfläche von grundierten oder imprägnierten Substraten mit einem Bunsenbrenner, wodurch sich das Polymere durch eine Graufärbung anzeigt. Auf säureunlöslichen Substraten ist weiterhin das Bestreichen der Querschnittsflächen mit konzentrierter Schwefelsäure zur Identifizierung des eingedrungenen Polymeren möglich. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass bei gleichem Feststoffgehalt die feinteiligen, erfindungsgemäss hergestellten Kunststoffdispersionen gleich gute Eindringtiefen und verfestigende Wirkung hatten, wie die bekannten Bindemittel in lösemittelhaltigen Tiefengrundierungen und, dass die Eindringtiefe bei guter verfestigender Wirkung wesentlich grösser war als bei vom Polymeraufbau vergleichbaren Dispersionen mit mittleren Teilchengrössedurchmessern von $> 0,06 \mu\text{m}$.

Die Überlegenheit der Dispersionen im Teilchengrössebereich von $< 0,06 \mu\text{m}$ zeigte sich insbesondere darin, dass auch bei relativ hohen Feststoffgehalten, bei denen in einem Arbeitsgang bereits eine grosse Kunststoffmenge pro Flächeneinheit aufgebracht werden kann – z. B. im Bereich von 15 bis 20 Gew.-% Feststoffgehalt – die feinstteiligen Dispersionen noch nahezu vollständig in das Substrat eindringen und dort zur Verfestigung und zur besseren Verankerung von Folgeanstrichen beitragen, während grobteiligere Dispersionen zum grössten Teil nicht in das Substrat eindringen und lediglich an der Oberfläche einen Film bilden.

Daneben besteht bei einer weiteren Testmethode die Möglichkeit, durch Einwirken der erfindungsgemäss hergestellten feinteiligen Dispersionen auf feinkörniges, loses Material nicht nur die Eindringtiefe, sondern auch die mit einer bestimmten Bindemittelmenge erreichbare verfestigende Wirkung zu studieren. Vorteilhaft ist hierbei, dass das Material im Bereich seines Eindringens nach der Trocknung zu einem Verbund des körnigen Materials führt. Der verfestigte Kern kann leicht herausgenommen und gewogen werden. Das Gewicht ist ein Mass für das Eindringvermögen und die verfestigende Wirkung. Durch diesen Test wird z. B. die Verfestigung der Oberfläche von alten, verwitterten Bauteilen simuliert.

Zur Durchführung der Prüfung wurde das Quarzmehl W6 der Quarzwerke GmbH, 5 Köln-Marienburg (Durchschnittsanalyse: 50% $< 40 \mu\text{m}$) verwendet, das in flachen Behältern aufgeschüttet wurde. An der Aufgabestelle des zu prüfenden Materials wurde eine halbkugelförmige Vertiefung von 2,5 cm Durchmesser durch Eindringen eines entsprechend geformten Stempels erzeugt. In diese Vertiefung wurden 2 ml der zu prüfenden Dispersion eingetropt. Nach vier Stunden Trocknungszeit bei Raumtemperatur wurde die beschriebene Aufschüttung noch für 15 Stunden bei 50°C im Trockenschrank belassen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurden erfindungsgemäss hergestellte geeignete Kunststoffdispersionen getestet, deren Teilchengrösse zwischen 0,01 und 0,06 μm liegt und die gemäss den Beispielen 1 bis 7 hergestellt wurden.

Als Vergleichsmaterial dienten Dispersionen mit Teilchengrössen $D > 0,08 \mu\text{m}$ auf der Basis verschiedener Monomersysteme (Vergleichsbeispiele A, B, C) und handelsübliche Polymerisate (Vergleichsbeispiele D, E) in organischen Lösemitteln, die für Tiefengrundierungen empfohlen werden.

Aus den Ergebnissen folgt, dass das grösste Kerngewicht und damit das beste Eindringvermögen, verbunden mit guter verfestigender Wirkung, mit den erfindungsgemäss hergestellten Dispersionen und mit den Polymerisatlösungen in organischen Lösemitteln erreicht wird (Tabelle 1).

Die mit den wässrigen Kunststoff-Dispersionen mit grösseren mittleren Teilchendurchmessern ($D > 0,1 \mu\text{m}$) erhaltenen Ergebnisse sind in allen Fällen deutlich schlechter, als mit den

erfindungsgemäss hergestellten feinstteiligen Dispersionen.

Eine weitere Forderung, die an Grundierungen mit Tiefenwirkung gestellt wird, besteht darin, dass der auf den grundierten Untergrund aufgebrauchte Folgeanstrich eine gute Haftung hat und über die Grundierung gut mit dem Untergrund verankert ist. Diese Forderung muss auch dann erfüllt sein, wenn infolge unterschiedlicher Saugfähigkeit des Untergrundes nach mehrmaligem Auftrag der Grundierung der Folgeanstrich auf unterschiedlich dicke Schichten des Grundiermaterials aufgetragen wird. Zur Prüfung dieser Forderung wurden ca. 12%ige feinteilige, erfindungsgemäss hergestellte Dispersionen dreimal mit Zwischentrocknung auf Asbestzementplatten als Untergrund gestrichen. Nach dreitägiger Lufttrocknung erfolgte auf dieser Grundierschicht der Aufstrich einer Dispersionsfarbe, die als Bindemittel eine Styrol/Butylacrylat-Dispersion enthielt und 1:1,6 (Dispersion zu Pigmentfüllstoffgemisch) pigmentiert war. In die noch frische Farbe wurde ein Armierungsgewebestreifen aus Polyäthylenterephthalat eingebettet und nach der Trocknung des ersten Anstrichs mit der gleichen Farbe noch einmal überstrichen.

Bei dem Versuch, den Gewebestreifen abzuziehen, zeigte sich sowohl im trockenen als auch durch Wasserlagerung nassen bzw. wiedergetrockneten Zustand gute Haftung der Grundierung auf dem Untergrund und gute Haftung zwischen Grundierung und Dispersionsfarbenbeschichtung. Das gilt sowohl für die durch das Monomerenverhältnis einstellbaren weichen als auch harten Bindemittelfilme der Polymerisate nach den Beispielen 1 bis 7. In allen Fällen wurde der Gewebestreifen unter Hinterlassung des Gewebegittermusters im Anstrich aus dem Dispersionsfarbenanstrich ohne Abhebung der Farbe vom Untergrund bzw. der Grundierung herausgezogen.

Die gleichen Ergebnisse wurden beim Gitterschnitt auf dem getrockneten Dispersionsfarbenanstrich, beim Versuch, den Dispersionsfarbenfilm mit einem aufgeklebten Klebeband über den Gitterschnittquadraten abzuziehen, erhalten. Es erfolgte auch hier kein Ausreißen der Anstrichschicht.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung feinteiliger Dispersionen wird in den folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1

Aus	
Styrol	134 GT
Butylacrylat	200 GT
Acrylamid	4,5 GT
Methacrylsäure	12,0 GT
Natriumsalz eines sek. Alkansulfonats (C ₁₂ -C ₁₆)	10 GT
Umsetzungsprodukt	
aus Nonylphenol mit 10-12 Mol Äthylenoxid	5,0 GT
Wasser	400 GT

wird eine stabile Monomeremulsion hergestellt. Die Emulsion wird zu einer Flotten-Lösung aus 230 GT Wasser, 2 GT nichtionischem Emulgator und 8 GT ionischem Emulgator dosiert. Parallel zur Emulsionszudosierung wird eine Lösung aus 2 GT Ammoniumpersulfat in 40 GT Wasser zudosiert.

Der mittlere Teilchengrössedurchmesser der auf pH 8-9 eingestellten Dispersion beträgt 0,036 µm.

Beispiel 2

Man erhält optisch aufgehellte, feinteilige Copolymerdispersionen, wenn man in dem Monomerenmischung nach Beispiel 1 zusätzlich 0,1 GT eines Vinylsulfonpyrazolin-Aufhellers (s. DOS 2 011 552) löst und dann die Kunststoff-Dispersion nach Vorschrift herstellt.

Sowohl die wässrige Kunststoff-Dispersion als auch der trockene Polymerisatfilm zeigen unter UV-Bestrahlung eine charak-

teristische blaue Fluoreszenz, die auch den Nachweis von sehr geringen Polymerisatmengen in den verschiedenen Substraten ermöglicht. Durch gelpermeationschromatographische Fraktionierungen konnte bewiesen werden, dass der optische Aufheller gleichmässig in das Polymerisat eingebaut wird, d. h. es gibt keine Anreicherungen in bestimmten Molekulargewichtsbereichen. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser der optisch aufgehellten Copolymerdispersion beträgt 0,038 µm.

Beispiel 3

Zu einer Flotte aus 680 GT Wasser, 25 GT eines sek. Natriumalkansulfonats (C₁₂-C₁₆) und 10 GT eines Umsetzungsproduktes aus Nonylphenol und 8-12 Mol Äthylenoxid dosiert man ein Monomerenmischung aus

Styrol	170 GT
Butylacrylat	170 GT
Acrylamid	4 GT
Methacrylsäure	10 GT

Als Initiator verwendet man eine Lösung von 2 GT Ammoniumpersulfat in 40 GT Wasser.

Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,038 µm.

Beispiel 4

Aus	
Styrol	3600 GT
Butylacrylat	3600 GT
Acrylamid	100 GT
Methacrylsäure	250 GT
Natriumlaurylsulfat	340 GT
Umsetzungsprodukt	
aus Nonylphenol + 8-12 Mol Äthylenoxid	180 GT
Wasser	1000 GT

wird eine stabile Monomeremulsion hergestellt. Die Emulsion wird zu einer Flottenlösung aus 5000 GT Wasser, 80 GT des nichtionischen Emulgators und 280 GT des anionischen Emulgators dosiert. Gleichzeitig werden parallel zur Monomeremulsion noch eine Lösung von 40 GT Ammoniumpersulfat in 900 GT Wasser zudosiert. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser der auf pH 8-9 eingestellten Dispersion beträgt 0,042 µm.

Im gleichen Reaktionsgefäss kann die Dispersion bis auf einen Feststoffgehalt von ca. 45 % unter Wasserstrahlvakuum aufkonzentriert werden. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser verbleibt unverändert bei 0,042 µm.

Beispiel 5

Zu einer Flotte aus 660 GT Wasser, 20 GT Natriumlauryl-äthoxylatsulfat (mit 2-5 Mol Äthylenoxid) und 8 GT eines Umsetzungsproduktes aus Nonylphenol + 6-10 Mol Äthylenoxid dosiert man ein Monomerenmischung aus

Methylmethacrylat	130 GT
Butylacrylat	200 GT
Acrylsäure	12 GT
Acrylamid	4 GT

Als Initiator verwendet man eine Lösung von 3 GT Kaliumpersulfat in 30 GT Wasser.

Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,041 µm.

Beispiel 6

Flottenbestandteile nach Beispiel 5.

Monomerenmischung aus

Methylmethacrylat	100 GT
Butylacrylat	230 GT
Acrylsäure	13 GT
Acrylamid	5 GT

Als Initiator verwendet man 2 GT Kaliumpersulfat in 20 GT Wasser. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,045 µm.

Beispiel 7

Aus
 Styrol 170 GT
 Butylacrylat 170 GT
 Laurylsulfat-Na 15 GT¹⁰
 Umsetzungsprodukt aus Nonylphenol mit 8–12 Mol Äthylenoxid 5 GT
 Wasser 450 GT

wird eine stabile Monomeremulsion hergestellt. Die Emulsion wird zu einer Flottenlösung aus 200 GT Wasser, 3 GT nichtionischen Emulgator und 8 GT ionischen Emulgator dosiert. Parallel zur Emulsionszudosierung wird eine Lösung aus 3 GT Ammoniumpersulfat in 30 GT Wasser zudosiert. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser der auf pH=8–9 eingestellten Dispersion beträgt 0,060 µm.

Vergleichsbeispiel A

Es wird eine Copolymerdispersion aus
 Vinylacetat 70 GT²⁵
 Versatic[®]-10-säure-vinylester 25 GT
 Crotonsäure 5 GT

mit einem anionischen Emulgator und einer anorganischen Perverbindung mit einem Feststoffgehalt von 40–50 % hergestellt. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,620 µm.

Vergleichsbeispiel B

Es wird eine Copolymerdispersion aus
 Vinylacetat 70 GT³⁵
 Butylacrylat 30 GT

nach den Angaben von Beispiel A hergestellt. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,270 µm.

Vergleichsbeispiel C

Es wird eine Copolymerdispersion aus
 Styrol 50 GT
 Butylacrylat 50 GT
 Acrylsäure 2 GT⁴⁵
 Methacrylsäure 5 GT
 Acrylamid 3 GT

mit einem Gemisch aus anionischen und nichtionischen Emulgatoren und einer anorganischen Perverbindung hergestellt. Der mittlere Teilchengrössedurchmesser beträgt 0,150 µm.

Vergleichsbeispiel D

Ein Copolymerisat aus
 Vinylacetat 70 GT
⁵ Maleinsäuredibutylester 30 GT

wird 60%ig in Äthylacetat gelöst. Die Viskosität bei 20°C nach Höppler (DIN 53 015) beträgt 80 P.

Aus dieser Lösung wird auf folgende Weise eine Grundierung mit Tiefenwirkung hergestellt
 60%ige Copolymerisatlösung in Äthylacetat 28 GT
 Shellsol A^R 62 GT
 Äthylglykolacetat 10 GT

Vergleichsbeispiel E

Aus einem Copolymerisat aus
²⁰ Vinyltoluol 85 GT
 Acrylsäure-2-äthylhexylester 15 GT

das in 30%iger Lösung in Xylol eine Viskosität von ca. 60 cP bei 20°C nach Höppler hat, wird eine Grundierlösung auf folgende Weise hergestellt:
 Copolymerisat 170 GT
 Testbenzin 545 GT
 Shellsol A^R 285 GT

Tabelle 1

Eindringversuche in Quarzsandaufschüttungen

Beispiel	Mittlerer Teilchengrössedurchmesser (µm) (nach Lichtstreuungsmethode)	Kerngewicht (g) nach der Aufgabe von 2 ml einer 17%igen und 11%igen Dispersion	
1	0,036	12,3	13,6
2	0,038	11,8	12,5
3	0,038	12,1	12,8
4	0,042	10,5	11,9
5	0,041	11,3	11,9
6	0,045	11,1	11,5
7	0,060	10,5	11,0

Vergleichsbeispiele

A	0,620	0,6	1,1
B	0,270	3,4	3,8
C	0,150	6,0	6,4
D	–	10,8	11,0
E	–	10,4	11,2