

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 2465

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 31/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.03.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.03.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10112431**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.01.2004**
(Věstník č. 1/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/EP02/02817**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/074856**

(71) Přihlašovatel:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Heldmann Carsten, Mainz, DE;

Petri Harald, Aarbergen, DE;

Wirth Thomas, Hainburg, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vodné disperze umělých hmot, způsob jejich výroby a jejich použití

(57) Anotace:

Řešení se týká vodných disperzí umělých hmot na bázi vinylsterových kopolymerů, s obsahem pevné látky až 80 % hmotn. a s minimální teplotou vytváření filmu nižší než 20 °C, které jsou stabilizovány v podstatě iontovými sloučeninami, přičemž vinylsterový kopolymer obsahuje alespoň jeden homo- nebo kopolymer A a alespoň jeden homo- nebo kopolymer B. Řešení se týká způsobu jejich výroby jakož i jejich použití.

CZ 2003 - 2465 A3

180 00 PRANA 2, halová 2

Vodné disperze umělých hmot, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Předložený vynález se týká vodných disperzí umělých hmot na bázi vinylesterových kopolymerů, které jsou v podstatě stabilizovány iontovými sloučeninami, způsobu jejich výroby jakož i jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Disperze umělých hmot se používají jako pojiva pro výrobu pigmentovaných i nepigmentovaných vodných kompozicí, které nacházejí použití např. jako povlécací hmoty. K pigmentovaným povlécacím hmotám patří zejména lazury, disperzní laky, disperzní barvy, omítky pojené umělou pryskyřicí, těsnící hmoty a stěrkové hmoty, které nacházejí široké použití jak v ochraně staveb, tak také v dekorativní oblasti. K nepigmentovaným povlécacím hmotám patří například čiré laky. Kromě toho představují disperze umělých hmot hlavní složku potravinářských povlaků na vodní bázi, které mají chránit substrát proti vyschnutí a škodlivým vlivům okolí.

Uvedené povlécací hmoty je možno podle podílu disperze umělé hmoty v celkové povlécací kompozici rozdělit do dvou skupin. Do skupiny podkritických povlécacích kompozicí, které mají objemovou koncentraci pigmentu (PVK, Pigment-Volumen-Konzentration) pod takzvanou kritickou PVK, je možno zařadit lazury, disperzní barvy a lesklé barvy. Na druhé straně jsou nadkritické, pigment obsahující povlécací hmoty, jako například vysoce plněné vnitřní barvy nebo omítky plněné umělou pryskyřicí. Ty mají objemovou koncentraci

pigmentu nad kritickou objemovou koncentrací pigmentu a připravují se se zřetelně nižším obsahem polymerního pojiva. Přitom musí obě tyto skupiny povlákacích kompozicí vyhovovat četným praktickým požadavkům. Oběma skupinám je společné, že vedle dobré zpracovatelnosti vodných kompozicí i při nízkých zpracovacích teplotách patří k nejdůležitějším zpracovatelským vlastnostem odolnost proti slepování vysušeného povlaku jakož i odolnost povlaku proti abrazivnímu namáhání.

V případě povlákacích kompozicí s vysokým obsahem pojiva (s nízkou PVK), jejichž povrchy se vyznačují vysokým podílem polymerního pojiva, vystupuje dále do popředí, vedle jejich odolnosti proti slepování a oděruvzdornosti, lesk vysušeného povlaku.

Tyto požadavky na povlákací hmoty s vysokým obsahem pojiva splňují konvenční povlákací hmoty na bázi vodných disperzí umělých hmot, kde je jako pojivo zpravidla použit polymer s vyšší teplotou skelného přechodu (tvrdý polymer), a jsou přidána malá množství pomocných látek pro vytváření filmu, jako např. organických rozpouštědel (např. uhlovodíků), a/nebo změkčovadel (např. esteru kyseliny ftalové nebo glykoetheru), aby byla snížena minimální teplota vytváření filmu (MFT, Mindestfilmbildetemperatur), tzn. teplota, nad kterou polymer v kompozici tvoří film, a aby bylo zajištěno vytváření filmu polymeru i při nižších teplotách. Při sušení kompozice se uvolňují rozpouštědla a těkavá změkčovadla, čímž se zvyšuje mechanická pevnost povlaku, resp. narůstá tvrdost povrchu a tím odolnost proti slepování kompozice barvy. Uvolňování těkavých organických složek však je kvůli jejich škodlivému vlivu na člověka a životní prostředí nežádoucí, zejména při aplikacích ve vnitřních prostorech.

Odtud vyvstává a trvá velká potřeba vodných disperzí

umělých hmot, které umožňují vytvořit změkčovadel a rozpouštědel prosté povlékací systémy s vysokým obsahem pojiva (nízkou PVK) a nízkou teplotou vytváření filmu, které splňují požadavky na ně kladené z hlediska odolnosti proti slepování, lesku a oděruvzdornosti.

V protikladu k požadovaným zpracovatelským vlastnostem povlékacích systémů s vysokým obsahem pojiva je v případě takzvaných vysoce plněných povlékacích systémů, které se připravují s nízkým obsahem pojiva (vysokou PVK), vzhledem k vysokému obsahu plnidel a pigmentů na povrchu povlaku obvykle získána dostatečná odolnost proti slepování. Místo toho vystupuje do popředí jako uživatelská vlastnost pro tyto povlékací systémy především odolnost vysušeného povlaku vůči abrazivnímu namáhání (oděruvzdornost).

Jako v případě konvenčních povlékacích hmot s vysokým obsahem pojiva, jsou požadované vlastnosti u konvenčních povlékacích hmot s vysokým obsahem plnidla řešeny tím, že se použije polymer s vyšší teplotou skelného přechodu (tvrdší polymer) s malým množstvím pomocných látek pro vytváření filmu, které se ovšem při schnutí kompozice opět uvolňují do okolí.

V kombinaci s pomocnými látkami pro vytváření filmu slouží polymery s vyšší teplotou skelného přechodu jako univerzální pojivo pro výrobu konvenčních povlékacích hmot vysokou i nízkou PVK, které je možno zpracovávat při nízkých teplotách.

Vzhledem k této univerzální použitelnosti konvenčních pojivových systémů vyvstává a trvá kromě potřeby vodných disperzí umělých hmot, které umožňují vytvořit změkčovadel a rozpouštědel prosté povlékací systémy s nízkou PVK a nízkou teplotou vytváření filmu, které splňují požadavky na ně kladené z hlediska odolnosti proti slepování, lesku a

oděruvzdornosti, navíc velká potřeba univerzálně použitelných vodných disperzí umělých hmot, které umožňují vytvořit změkčovadel a rozpouštědel prosté povlákací systémy jak s vysokou, tak s nízkou PVK a nízkou teplotou vytváření filmu, které splňují požadavky na ně kladené z hlediska odolnosti proti slepování, lesku a oděruvzdornosti.

Z DE-A 198 11 314 jsou známy vícešupňové akrylesterové disperze, které obsahují kyselinu itakonovou jako kyselý komonomer a s výhodou se vyrábějí s aniontovými emulgátory, nebo se směsemi aniontových a neiontových emulgátorů jako stabilizátory. Popsaná pojiva vykazují výhodnou oděruvzdornost za vlhka a odolnost proti slepování, avšak jen v kompozicích barev obsahujících změkčovadla a s nízkou PVK 46,9 %.

V EP-A 0 347 760 se doporučuje použití speciálních solí amidů kyseliny sulfojantarové jako přísady a/nebo stabilizátorů při polymeraci akrylesterových a styren/akrylesterových disperzí. S takto získanými pojivy je možno vyrobit lesklé laky obsahující změkčovadla s vysokou odolností proti slepování. Naproti tomu žádné jiné zkoumané iontové emulgátory nevykazují účinek.

V EP-A 0 609 756 jsou popsány vícešupňové akrylesterové, styren/akrylesterové a vinyl/akrylesterové disperze, přičemž jedna z polymerních fází musí vykazovat teplotu skelného přechodu v rozmezí -55 až -5 °C a další polymerní fáze musí vykazovat teplotu skelného přechodu v rozmezí 0 až 50 °C. Pro výrobu těchto disperzí se s výhodou použije alespoň jeden aniontový emulgátor a volitelně alespoň jeden neiontový emulgátor. V příkladech jsou popsány stabilizační systémy sestávající z neiontového a iontového emulgátoru v poměru asi 1:1. Ukazují, že bezrozpouštědlové pololesklé, saténově a hedvábně lesklé barvy podle příkladů připravené s pojivy podle vynálezu

vykazují odolnost proti slepování, která je srovnatelná se systémy obsahujícími rozpouštědla, čehož je dosaženo prostřednictvím přítomnosti dvou polymerních fází se zvláštními oblastmi teplot skelného přechodu.

V EP-A 1 018 835 jsou popsány bezrozpuštědlové povlécací kompozice se zlepšenou odolností proti slepování, které jako pojivo obsahují směs akrylesterové a vinylesterové kopolymerní disperze. Charakteristickým znakem akrylesterové složky, přidávané v nedostatečném množství k disperzní směsi, je vedle nezbytné kopolymerace stericky bráněného silanu použití alespoň jednoho aniontového emulgátoru při výrobě této disperzní složky pro dosažení požadované vysoké odolnosti proti slepování povlécacích kompozic vyrobených s tímto pojivem. Výlučné použití neiontových tenzidů při výrobě akrylesterové složky vede podle výkladu tohoto spisu k nedostatečné odolnosti proti slepování. V protikladu k tomu nemá povaha emulgátoru, který se použije při výrobě vinylesterové složky použité v přebytku, žádný vliv na odolnost proti slepování výsledného povlaku.

Vinylesterové disperze s heterogenní morfologií jsou popsány v řadě patentových přihlášek.

Například v DE-A 198 53 461 jsou popsány ochranným koloidem stabilizované kopolymerové latexové částice s heterogenní morfologií, které jsou vytvořeny z tvrdé a měkké polymerní fáze, přičemž výhodné teploty skelného přechodu jednotlivých fází jsou -40 až +20 °C resp. +20 až +35 °C. Emulzní polymerace pro výrobu těchto disperzí, ze kterých se po usušení vyrábí disperzní prášek, předpokládá použití ochranných koloidů. Rovněž se mohou přidávat povrchově aktivní látky, jako například emulgátory. Rovněž je popsáno použití kopolymerních latexových částic jako pojiva v disperzních barvách a omítkách.



V DE-A 197 39 936 jsou popsány v podstatě polyvinylalkoholem jako ochranným koloidem stabilizované, změkčovadel prosté heterogenní vinylacetát-ethylenové disperze, vyrobené očkovanou polymerací kopolymeru A s teplotou skelného přechodu >20 °C v přítomnosti očkovacího základu z kopolymeru B se s teplotou skelného přechodu <20 °C.

Disperze popsané výše v DE-A 198 53 461 a DE-A 197 39 936 jsou v podstatě stabilizovány pomocí ochranných koloidů. V důsledku s tím spojeného vysokého obsahu ve vodě rozpustných, snadno botnatelných polymerních stabilizátorů je v případě povlékacích kompozicí, které tyto disperze obsahují jako pojiva, třeba počítat s vysokým pohlcováním vody v povlaku, což vede k malé oděruvzdornosti při abrazivním namáhání ve zbotnalém stavu.

V EP-A 0 444 827 jsou popsány vinylester/ethen/akrylesterové disperze se strukturou jádro-slupka, kde složení polymerní fáze jádra a slupky je voleno tak, že kopolymer má jen jednu teplotu skelného přechodu v rozmezí -30 až 0 °C. Prostřednictvím rovnoměrně reglementované kopolymerace vinylsilanu se získají disperze, které jsou vhodné jako výhodná pojiva pro povlékací prostředky překrývající trhliny. Nízká teplota skelného přechodu kopolymeru jádro-slupka však vylučuje použití těchto měkkých kopolymerních disperzí jako pojiv pro přípravu povlékacích kompozicí s vysokým obsahem pojiva, odolných vůči slepování.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy bylo překonat nevýhody známých heterogenních vinylesterových disperzí, zejména nedostatečnou odolnost proti slepování povlékacích kompozicí s vysokým obsahem pojiva, a poskytnout nové



vinylesterové disperze, které umožňují vytvořit změkčovadel a rozpouštědel prosté povlákací kompozice s vysokým obsahem pojiva (např. povlákací kompozice s PVK nižší než je kritická PVK), které při nízkých teplotách vytvářejí povlakové filmy bez trhlin a vyznačující se zlepšenou odolností proti slepování.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že oproti předsudku ze stavu techniky, složení stabilizačního systému vinylesterových disperzí se silně projevuje na odolnosti proti slepování povlaků, založených na těchto pojivech. V souladu s tím je úkol vynálezu řešen disperzemi umělých hmot na bázi vinylesterových kopolymerů, které jsou v podstatě stabilizovány pomocí iontových složek.

Předmětem vynálezu tedy je vodná disperze umělé hmoty na bázi vinylesterového kopolymeru P s obsahem pevné látky až 80 % hmotn. a s minimální teplotou vytváření filmu nižší než 20 °C, stabilizovaná v podstatě pomocí iontových složek, přičemž vinylesterový kopolymer P obsahuje alespoň jeden homo- nebo kopolymer A a alespoň jeden homo- nebo kopolymer B, s výhodou alespoň jeden kopolymer A a alespoň jeden kopolymer B, zvláště výhodně jeden kopolymer A a jeden kopolymer B, přičemž

- homo- nebo kopolymer A má teplotu skelného přechodu v rozmezí 0 až 20 °C a homo- nebo kopolymer B má teplotu skelného přechodu v rozmezí 20 až 50 °C, za předpokladu že teploty skelného přechodu obou homo- nebo kopolymerů A a B se liší o alespoň 10 K,
- součet obsahů homo- nebo kopolymerů A a B ve vinylesterovém kopolymeru P je alespoň 50 % hmotn., vztaženo na kopolymer P,
- hmotnostní poměr homo- nebo kopolymeru A k homo- nebo kopolymeru B je v rozmezí 95/5 až 5/95, a
- homo- nebo kopolymer A a B nezávisle na sobě obsahují kopolymerizovaně



- (a) 50 až 100 % hmotn. alespoň jednoho vinyllesteru karboxylové kyseliny s 1 až 18 atomy uhlíku (M1) a
- (b) 0 až 25 % hmotn. alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného, popřípadě halogenem substituovaného, uhlovodíku se 2 až 4 atomy uhlíku (M2), dále nazývaného monoolefin se 2 až 4 atomy uhlíku, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu homo- nebo kopolymerů A a B,

která se vyznačuje tím, že obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu vinyllesterového kopolymeru P

- 0 až 10 % hmotn. ethylenicky nenasyceného iontového monomeru (M3) a
- 0 až 5 % hmotn. iontových emulgátorů (S1), přičemž
- celková hmotnost ethylenicky nenasycených iontových monomerů (M3) a iontových emulgátorů (S1) je alespoň 2 % hmotn.

Pod pojmem obsah pevné látky se v předložené přihlášce rozumí celková hmotnost kopolymeru, vztaženo na celkovou hmotnost disperze. Obsah pevné látky v disperzích umělých hmot podle vynálezu je s výhodou v rozmezí 20 až 80 % hmotn., zvláště výhodně 40 až 70 % hmotn. a zejména v rozmezí 45 až 60 % hmotn.

Součet podílů homo- nebo kopolymerů A a B vinyllesterového kopolymeru P je s výhodou 75 až 100 % hmotn., zvláště výhodně 80 až 100 % hmotn. a zejména 85 až 100 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost kopolymeru P.

Hmotnostní poměr homo- nebo kopolymeru A k homo- nebo kopolymeru B je s výhodou v rozmezí 90/10 až 10/90, zvláště výhodně v rozmezí 80/20 až 20/80 a zejména 70/30 až 30/70.

Velikost částic homo- nebo kopolymeru v disperzích podle vynálezu může být různá v širokých mezích. Střední průměr



částic však s výhodou nepřekračuje 1000 nm, zvláště výhodně nepřekračuje 600 nm. S ohledem na optimální povlécací vlastnosti by měl být průměrný průměr částic zejména menší než 350 nm. V případě pojivových disperzí s vysokým obsahem pevné látky více než 60 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost pojivové disperze, je však z důvodu viskozity zvláště výhodné, jestliže je střední průměr částic větší než 140 nm.

Disperze umělé hmoty podle vynálezu mají s výhodou hodnotu pH v rozmezí 2 až 9, zvláště výhodně v rozmezí 3 až 7.

Minimální teplota vytváření filmu heterogenních vinylesterových disperzí podle vynálezu je nižší než 20 °C. S výhodou je minimální teplota vytváření filmu nižší než 10 °C, zvláště výhodně nižší než 5 °C a zejména nižší než 0 °C.

V případě částic vinylesterového kopolymeru disperzí podle vynálezu, podle výhodného provedení vynálezu se jedná v nejširším smyslu o vícestupňové polymery s alespoň jednou měkkou polymerní fází (tzn. s nízkou T_g) a alespoň jednou tvrdou polymerní fází (tzn. s vysokou T_g), které mohou být vyrobeny například vícestupňovou emulzní polymerací, přičemž polymerace následujícího stupně (stupňů) se provádí v přítomnosti předtím vytvořeného polymeračního stupně (stupňů). V případě vícestupňových polymeračních procesů, kterými je možno vyrobit disperze umělé hmoty podle vynálezu, se zvláště výhodně jedná o dvoustupňové procesy.

Vedle toho mohou být vinylesterové kopolymery P disperzí umělých hmot vyrobeny také mícháním alespoň dvou, předtím v disperzní formě zvláště vyrobených homo- nebo kopolymerů A a B.

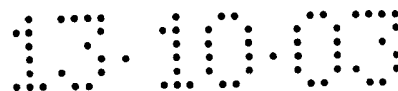
Teploty skelného přechodu hmo- nebo kopolymeru A a B v předložené přihlášce jsou počítány podle Foxovy rovnice

(T.G.Fox, Bull.Am.Phys.Soc., (Ser.II) 1,123(1956) a Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), sv. 19, str. 17-18), podle které pro teplotu skelného přechodu T_g směsných polymerů při velkých molekulových hmotnostech v dobrém přiblížení platí rovnice

$$1/T_g = X^1/T_g^1 + X^2/T_g^2 + \dots X^n/T_g^n$$

kde X^1, X^2, \dots, X^n představují hmotnostní zlomky 1,2, ..., n a $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ představují teploty skelného přechodu vždy jen z jednoho z monomerů 1,2, ..., n vytvořeného polymeru ve stupních Kelvina. Ty jsou známy např. z Ullmann's Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, sv. A21 (1992), str. 169 nebo z Brandrup, E.H. Immergut Polymer Handbook, 3. vyd., J. Wiley, New York 1989, jako např. teplota skelného přechodu homopolymeru ethylenu 148 K (viz Brandrup, E.H. Immergut Polymer Handbook, 3. vyd., J. Wiley, New York 1989, str. VI/214) a teplota skelného přechodu homopolymeru vinylacetátu 315 K (viz Ullmann's Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, sv. A21 (1992), str. 169). V rámci zjednodušeného propočtu teplot skelného přechodu je možné brát v úvahu jen hlavní monomery (M1) a (M2), podstatně přispívající k vytváření fází, a příspěvky ostatních monomerů, které vyplývají z hmotnostních zlomků menších než 2 % hmotn., zanedbat, pokud celkový součet hmotnostních zlomků těchto monomerů nepřekročí 4 % hmotn.

Jako vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 18 atomy uhlíku (M1) mohou být použity všechny odborníkovi známé monomery. Výhodné jsou vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 8 atomy uhlíku, jako například vinylformiát, vinylacetát, vinylpropionát, vinylisobutyriát, vinylpivalát a vinyl-2-ethylhexanoát; vinylestery nasycených rozvětvených monokarboxylových kyselin s 9, 10 nebo 11 atomy uhlíku v kyselinovém zbytku (@Versätsäuren); vinylestery nasycených a nenasycených mastných kyselin s dlouhým

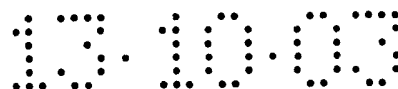


řetězcem, jako například vinylaurát a vinylstearát; vinylestery kyseliny benzoové nebo kyseliny p-terc.-butylbenzoové a jejich směsi. Zvláště výhodné však jsou vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 4 atomy uhlíku, směsi vinylacetátu a alespoň jedné kyseliny versatikové jakož i směsi vinylacetátu a vinylaurátu. Zvláště výhodný je vinylacetát.

Příklady monoethylenicky nenasycených, popřípadě halogenem substituovaných uhlovodíků se 2 až 4 atomy uhlíku (M₂), dále označovaných také jako monoolefiny se 2 až 4 atomy uhlíku, jsou ethen, propen, 1-buten, 2-buten, isobuten, vinylchlorid a vinylidenchlorid, přičemž výhodné jsou ethen a směsi ethenu a vinylchloridu. Podíl těchto monomerů (M₂) ve vinylesterovém kopolyměru P je, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru použitého pro výrobu vinylesterového kopolyměru P, s výhodou menší než 20 % hmotn.

Výhodné monomerní směsi monomerů M₁ a M₂ pro výrobu kopolyměru A a B podle vynálezu jsou vinylacetát/vinylchlorid/ethen, vinylacetát/vinylaurát/ethen, vinylacetát/vinylaurát/ethen/vinylchlorid, vinylacetát/vinylester kyseliny versatikové/ethen/vinylchlorid, vinylester kyseliny versatikové/ethen/vinylchlorid, vinylacetát/vinylester kyseliny versatikové/ethen a vinylacetát/ethen, přičemž zvláště výhodná je kombinace vinylacetát/ethen.

Ethylenicky nenasycenými iontovými monomery (M₃) se v předložené přihlášce rozumí zejména takové ethylenicky nenasycené monomery, které mají při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar rozpustnost ve vodě vyšší než 50 g/l, s výhodou vyšší než 80 g/l, a které ve zředěném vodném roztoku při pH 2 a/nebo pH 11 jsou z více než 50 %, s výhodou více než 80 %, přítomny jako iontové sloučeniny, nebo při pH 2 a/nebo pH 11



jsou protonováním nebo deprotonováním z více než 50 %, s výhodou více než 80 %, transformovány na iontovou sloučeninu.

Jako ethylenicky nenasycené iontové monomery (M3) jsou vhodné takové sloučeniny, které mají alespoň jednu karboxylovou, sulfonovou, fosfátovou nebo fosfonovou skupinu v bezprostředním sousedství skupiny s dvojnou vazbou anebo jsou s ní spojeny prostřednictvím spaceru. Jako příklady uvedme α, β -nenasycené monokarboxylové kyseliny se 3 až 8 atomy C, α, β -nenasycené dikarboxylové kyseliny s 5 až 8 atomy C a jejich anhydridy, a poloestery α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin se 4 až 8 atomy C.

Výhodné jsou nenasycené monokarboxylové kyseliny, jako např. kyselina akrylová a methakrylová jakož i jejich anhydridy; nenasycené dikarboxylové kyseliny, jako např. kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina itakonová a kyselina citrakonová jakož i jejich poloestery s alkanoly s 1 až 12 atomy C, například monomethylmaleinát a mono-n-butylmaleinát. Další výhodné ethylenicky nenasycené iontové monomery (M3) jsou ethylenicky nenasycené sulfonové kyseliny, jako například kyselina vinylsulfonová, kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová, kyselina 2-akryloxy- a 2-methakryloxyethansulfonová, kyselina 3-akryloxy- a 3-methakryloxypropansulfonová a kyselina vinylbenzen-sulfonová, a ethylenicky nenasycené fosfonové kyseliny, jako např. kyselina vinylfosfonová.

Kromě toho mohou být vedle uvedených solí použity také jejich soli, s výhodou jejich soli s alkalickými kovy nebo amoniové soli, zejména jejich sodné soli, jako například sodná sůl kyseliny vinylsulfonové a kyseliny 2-akrylamidopropansulfonové.

Uvedené ethylenicky nenasycené volné kyseliny jsou ve

vodném roztoku při pH 11 přítomny převážně ve formě jejich konjugovaných bází v aniontové formě a mohou být, stejně jako uvedené soli, označovány jako aniontové monomery.

Dále jsou vhodné jako ethylenicky nenasycené iontové monomery (M3) také monomery s kationtovou funkcí, jako například na kvartérní amoniové skupiny přecházející monomery. Výhodné však jsou aniontové monomery.

Dalším úkolem vynálezu bylo překonat nevýhody známých heterogenních vinylesterových disperzí, zejména nedostatečnou odolnost proti slepování povlákacích kompozic s vysokým obsahem pojiva, s těmito disperzemi připravených (např. povlákacích kompozic s PVK nižší než je kritická PVK), jakož i nedostatečnou oděruvzdornost povlákacích kompozic s nízkým obsahem pojiva a s vysokým obsahem pigmentu/plnidla, s těmito disperzemi připravených (např. povlákacích kompozic s PVK vyšší než je kritická PVK), a poskytnout nové univerzálně použitelné vinylesterové disperze, které jsou vhodné jak pro výrobu povlákacích systémů s vysokým obsahem pojiva se zlepšenou odolností proti slepování, tak také pro výrobu povlákacích kompozic s nízkým obsahem pojiva s vysokým obsahem pigmentu/plnidla, které vykazují zlepšenou oděruvzdornost.

Tento úkol je řešen tím, že vinylesterový kopolymer P disperze umělé hmoty podle vynálezu navíc obsahuje kopolymerizovaně až 5 % hmotn., s výhodou 0,05 až 2 % hmotn. a zvláště výhodně 0,1 až 1,5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost monomeru použitého pro výrobu vinylesterového kopolymeru P, alespoň jedné nenasycené kopolymerizovatelné organokřemičité sloučeniny (M4), dále nazývané také silanovou sloučeninou.

Příklady uvedených organokřemičitých sloučenin jsou monomery obecného vzorce $\text{RSi}(\text{CH}_3)_{0-2}(\text{OR}^1)_{3-1}$, přičemž R znamená

$\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}$ nebo $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{1-3}$, R^1 je rozvětvený nebo nerozvětvený, popřípadě substituovaný alkylový zbytek se 3 až 12 atomy C, který popřípadě může být přerušen etherovou skupinou, a R^2 představuje H nebo CH_3 .

Výhodné jsou organokřemičité sloučeniny vzorců $\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Si}(\text{CH}_3)_{0-1}(\text{OR}^1)_{3-2}$ a $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_{0-1}(\text{OR}^1)_{3-2}$, kde R^1 je rozvětvený nebo nerozvětvený alkylový zbytek s 1 až 8 atomy C a R^2 představuje H nebo CH_3 .

Zvláště výhodné organokřemičité sloučeniny jsou vinylmethyldimethoxysilan, vinyl-diethoxysilan, vinylmethyl-di-n-propoxysilan, vinylmethyl-di-iso-propoxysilan, vinylmethyl-di-n-butoxysilan, vinylmethyl-di-sec.butoxysilan, vinylmethyl-di-terc.butoxysilan, vinylmethyl-di-(2-methoxyisopropoxy)silan a vinylmethyl-dioctyloxysilan.

Zvláště výhodné jsou organokřemičité sloučeniny vzorců $\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ a $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}^1)_3$, kde R^1 je rozvětvený nebo nerozvětvený alkylový zbytek s 1 až 4 atomy C a R^2 představuje H nebo CH_3 . Příklady jsou γ -methakryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan, γ -methakryloxypropyl-tris-methoxysilan, γ -methakryloxypropyl-tris-ethoxysilan, γ -methakryloxypropyl-tris-n-propoxysilan, γ -methakryloxypropyl-tris-isopropoxysilan, γ -methakryloxypropyl-tris-butoxysilan, γ -akryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan, γ -akryloxypropyl-tris-methoxy-silan, γ -akryloxypropyl-tris-ethoxysilan, γ -akryloxypropyl-tris-n-propoxysilan, γ -akryloxypropyl-tris-isopropoxysilan, γ -akryloxypropyl-tris-butoxysilan, jakož i vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan, vinyl-tris-methoxysilan, vinyl-tris-ethoxysilan, vinyl-tris-n-propoxysilan, vinyl-tris-isopropoxysilan a vinyl-tris-butoxysilan. Uvedené organokřemičité sloučeniny mohou být použity popřípadě také ve formě jejich

(částečných) hydrolyzátů.

Dále může vinylesterový kopolymer P kopolymerizovaně obsahovat až 5 % hmotn. ethylenicky nenasycených neiontových monomerů (M5), vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, použitých pro výrobu vinylesterového kopolymeru P. S výhodou však je obsah těchto monomerů (M5) nižší než 2 % hmotn., zvláště výhodně nižší než 1 % hmotn.

Ethylenicky nenasycenými neiontovými monomery (M5) se v předložené přihlášce rozumí zejména takové ethylenicky nenasycené sloučeniny, které při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar mají rozpustnost ve vodě vyšší než 50 g/l, s výhodou vyšší než 80 g/l, a ve zředěném vodném roztoku při pH 2 a pH 11 jsou přítomny převážně v neiontové formě.

Jako ethylenicky nenasycené neiontové monomery (M5) jsou výhodné amidy karboxylových kyselin, uvedených v souvislosti s ethylenicky nenasycenými, iontovými monomery (M3), jako například methakrylamid a akrylamid, jakož i ve vodě rozpustné N-vinylaktamy, jako například N-vinylpyrolidon, a takové sloučeniny, které obsahují jako ethylenicky nenasycené sloučeniny kovalentně vázané polyethylenglykolové jednotky, jako například polyethylenglykolmonoalylether nebo -dialylether nebo estery ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin s polyalkylenglykoly.

Kromě toho může vinylesterový kopolymer P kopolymerovaně obsahovat až 30 % hmotn., s výhodou až 15 % hmotn., a zvláště výhodně až 10 % hmotn. alespoň jednoho dalšího, ethylenicky nenasyceného monomeru (M6), vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, použitých k výrobě vinylesterového kopolymeru P.

Jako další, ethylenicky nenasycené monomery (M6) jsou výhodné zejména estery ethylenicky nenasycených monoc- a



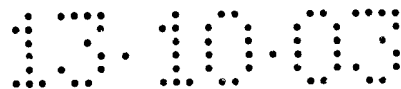
dikarboxylových kyselin se 3 až 8 atomy C s alkanoly s 1 až 18, s výhodou 1 až 12 a zvláště výhodně 1 až 8 atomy C nebo s cykloalkanoly s 5 až 8 atomy C. Vhodné alkanoly s 1 až 18 atomy C jsou například methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, i-butanol, terc.butanol, n-hexanol, 2-ethylhexanol, laurylalkohol a stearylalkohol. Vhodné cykloalkanoly jsou například cyklopentanol a cyklohexanol. Zvláště výhodné jsou estery kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny krotonové, kyseliny maleinové, kyseliny itakonové, kyseliny citrakonové a kyseliny fumarové. Zvláště výhodné jsou estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, jako například methylester kyseliny (meth)akrylové, ethylester kyseliny (meth)akrylové, isopropylester kyseliny (meth)akrylové, n-butylester kyseliny (meth)akrylové, isobutylester kyseliny (meth)akrylové, 1-hexylester kyseliny (meth)akrylové, terc.butylester kyseliny (meth)akrylové, 2-ethylhexylester kyseliny (meth)akrylové, jakož i estery kyseliny fumarové a maleinové, jako např. dimethylester kyseliny fumarové, dimethylester kyseliny maleinové, di-n-butylester kyseliny maleinové, di-n-oktylester kyseliny maleinové a di-2-ethylester kyseliny maleinové. Uvedené estery mohou být popřípadě substituovány epoxy- a/nebo hydroxylovými skupinami. Jako další ethylenicky nenasycené monomery (M6) přicházejí v úvahu dále nitrily α, β -monoethylenicky nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 8 atomy C, jako např. akrylonitril a methakrylonitril. Také mohou být jako monomery (M6) použity konjugované dieny se 4 až 8 atomy C, jako např. 1,3-butadien, isopren a chloropren.

Pro nastavení vlastností homo- nebo kopolymeru A a/nebo B, například hydrofobnosti/hydrofilnosti, se zpravidla provádí parciální substituce vinylesteru uvedenými sloučeninami.

Dále mohou být jako další ethylenicky nenasycené monomery (M6) použity také sloučeniny, které zlepšují adhezivitu a/nebo působí jako zesítovadla.

K monomerům zlepšujícím adhezi patří jak sloučeniny, které mají acetoacetoxy-skupiny vázané na systém s dvojnou vazbou, tak také sloučeniny s kovalentně vázanými močovinovými skupinami. K prvně uvedeným sloučeninám patří zejména acetoacetoxyethyl(meth)akrylát a alylester kyseliny octové. Ke sloučeninám obsahujícím močovinu patří například N-vinyl- a N-alylmočovina a deriváty imidazolidin-2-onu, jako například N-vinyl- a N-alylimidazolidin-2-on, N-vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(meth)akrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(meth)akryloxyethyl)imidazolidin-2-on a N-(2-(meth)akryloxy-acetamidoethyl)imidazolidin-2-on, jakož i další, odborníkovi známá činidla zprostředkující adhezi na bázi močoviny nebo imidazolidin-2-onu. Pro zlepšení adheze je vhodný také diacetonakrylamid v kombinaci s přísadkou hydrazidu kyseliny adipové k disperzi. Monomery zprostředkující adhezi mohou být popřípadě přidány v množství 0,1 až 10 % hmotn., s výhodou 0,5 až 5 % hmotn. vztaženo na celkové množství monomeru použitého pro výrobu vinylesterového kopolymeru P. Podle výhodného provedení však neobsahují homo- nebo kopolymery A a B žádný z těchto monomerů zprostředkujících adhezi.

Jako zesítující monomery mohou být použity jak bifunkční, tak také polyfunkční monomery. Jejich příklady jsou dialylftalát, dialylmaleinát, trialylkyanurát, tetraalyloxyethan, divinylbenzen, butandiol-1,4-di(meth)akrylát, triethylenglykoldi(meth)akrylát, divinyladipát, alyl(meth)akrylát, vinylkrotonát, methylenbisakrylamid, hexandioldiakrylát, pentaerythroidiakrylát a trimethylolpropantriakrylát. Zesítující monomery mohou být popřípadě použity v množství 0,02 až 5 % hmotn., s výhodou 0,02 až 1



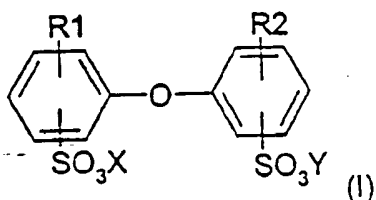
% hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vinylesterového kopolymeru P použitého pro výrobu. Podle výhodného provedení však neobsahují homo- nebo kopolymeru A a B žádný z těchto zesítujících monomerů.

Vedle vinylesterového kopolymeru P obsahuje vodná disperze umělé hmoty podle vynálezu 0 až 5 % hmotn., s výhodou 0,1 až 4 % hmotn., zvláště výhodně 1 až 4 % hmotn. a zejména 2 až 4 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vinylesterového kopolymeru P, iontového emulgátoru (S1). K iontovým emulgátorům patří jak aniontové, tak také kationtové emulgátory, přičemž aniontové emulgátory a směsi aniontových emulgátorů jsou zvláště výhodné.

K aniontovým emulgátorům patří alkalické a amoniové soli alkylsulfátů (alkylový zbytek se 6 až 18 atomy C), alkylfosfonátů (alkylový zbytek se 6 až 18 atomy C), poloesterů kyseliny sírové nebo monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné ethoxylované alkanoly (EO-stupeň: 2 až 50, alkylový zbytek: 6 až 22 atomů C) a ethoxylované alkylfenoly (EO-stupeň: 3 až 50, alkylový zbytek: 4 až 9 atomů C), alkylsulfonových kyselin (alkylový zbytek: 12 až 18 atomů C), alkylarylsulfonových kyselin (alkylový zbytek: 9 až 18 atomů C), poloesterů kyseliny sulfojantarové a diesterů kyseliny sulfojantarové s alkanoly (alkylový zbytek: 6 až 22 atomů C) a ethoxylovanými alkanoly (EO-stupeň: 2 až 50, alkylový zbytek: 6 až 22 atomů C), jakož i neethoxylovanými a ethoxylovanými alkylfenoly (EO-stupeň: 3 až 50, alkylový zbytek: 4 až 9 atomů C). Zpravidla se uvedené emulgátory používají jako technické směsi, přičemž údaje o délce alkylových zbytků a EO-řetězce se týkají vždy maxima rozdělení nacházejícího se ve směsi. Příklady uvedených emulgátorů jsou ®Texapon K12 (natriumlaurylsulfát od Cognis), ®Emulsogen EP (alkylsulfonát se 13 až 17 atomy uhlíku od Clariant), ®Maranil A25 IS (natrium-n-alkylbenzensulfonát s 10 až 13 atomy C v alkylu od Cognis),

®Genapol liquid ZRO (natrium C₁₂/C₁₄-alkylethersulfát se 3 ethylenoxidovými jednotkami od Clariant), ®Hostapal BVQ-4 (sodná sůl nonylfenol-ethersulfátu se 4 ethylenoxidovými jednotkami od Clariant), ®Aerosol MA 80 (natriumdihexylsulfosukcinát od Cyctec Industries), ®Aerosol A-268 (dinatriumisodecyl-sulfosukcinát od Cyctec Industries), ®Aerosol A-103 (dvojsodná sůl poloesteru kyseliny sulfojantarové s ethoxylovaným nonylfenolem od Cyctec Industries).

Dále jsou vhodné sloučeniny obecného vzorce I



kde R¹ a R² představují vodík nebo alkyl se 4 až 24 atomy C, s výhodou alkyl se 6 až 16 atomy C, přičemž nepředstavují vodík oba zároveň, a X a Y jsou ionty alkalických kovů a/nebo amoniové ionty. Často se také v případě těchto emulgátorů používají technické směsi, které obsahují 50 až 90 % hmotn. monoalkylovaného produktu, například Dowfax® 2A1 (R₁=alkyl se 12 atomy C; DOW Chemical). Tyto sloučeniny jsou obecně známy, např. z US 4 269 749, a jsou na trhu dostupné.

Kromě toho jsou jako iontové emulgátory také zvláště vhodné odborníkovi známé Gemini-Tensidy, jako například v článku F.M.Menger a J.S.Keiper: "Gemini-Tenzide" (Angew.Chem. 2000, str. 1980-1996) a v publikacích v něm citovaných.

Ke kationtovým emulgátorům patří například alkylamonium acetáty (s 8 až 12 atomy C v alkylovém zbytku), kvartérní sloučeniny obsahující amoniové skupiny a pyridiniové sloučeniny.

Samozřejmě je při volbě iontových emulgátorů třeba dbát na to, aby byla vyloučena nekompatibilita výsledné disperze umělé hmoty, která by mohla vést až ke koagulaci. Proto se s výhodou použijí aniontové emulgátory v kombinaci s aniontovými monomery (M3) nebo kationtové emulgátory v kombinaci s kationtovými monomery (M3), přičemž zvláště výhodné jsou kombinace aniontových emulgátorů a aniontových monomerů.

Vedle iontových emulgátorů může vodná disperze umělé hmoty podle vynálezu obsahovat také neiontové emulgátory (S2).

Vhodné neiontové emulgátory (S2) jsou arylalifatické a alifatické neiontové emulgátory, například ethoxylované mono, di- a trialkylfenoly (EO-stupeň: 3 až 50, alkylový zbytek: 4 až 9 atomů C), ethoxyláty rozvětvených nebo nerozvětvených alkoholů s dlouhým řetězcem (EO-stupeň: 3 až 50, alkylový zbytek: 6 až 36 atomů C), jakož i blokové kopolymery polyethylenoxid/polypropylenoxid. Výhodné jsou ethoxyláty rozvětvených nebo nerozvětvených alkanolů s dlouhým řetězcem (alkylový zbytek: 6 až 22 atomů C, střední stupeň ethoxylace 3 až 50), a z nich zvláště výhodné jsou guerbet-alkoholy nebo oxoalkoholy s lineárním nebo rozvětveným alkylovým zbytkem se 12 až 18 atomy C a se středním stupněm ethoxylace 8 až 50).

Další vhodné emulgátory je možno nalézt v Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, svazek XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, str. 192-208 .

Kromě toho mohou být použity iontové i neiontové emulgátory, které jako další funkční skupinu obsahují jednu nebo více nenasycených skupin s dvojnou vazbou a mohou být v průběhu procesu polymerace zabudovány do vznikajícího

polymerního řetězce jako ethylenicky nenasycené iontové monomery (M3) nebo jako ethylenicky nenasycené neiontové monomery (M5). Tyto sloučeniny, označované jako kopolymerizovatelné emulgátory ("surfmery") jsou odborníkovi obecně známy. Příklady je možno nalézt v řadě publikací (např. A.Guyot aj.: "Reactive surfactants in heterophase polymerization", Acta Polym. 1999, str. 57-66), a jsou dostupné na trhu (např. Emulsogen R 208 od Clariant nebo Trem LF 40 od Cognis).

Celková hmotnost iontových emulgátorů (S1) a ethylenicky nenasycených iontových monomerů (M3), které se použijí pro stabilizaci disperze umělé hmoty, je alespoň 2 % hmotn., s výhodou alespoň 3 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vinyllesterového kopolymeru P.

Podle zvláště výhodného provedení vynálezu je možno od přidávání neiontových složek, tzn. neiontových emulgátorů (S2) a neiontových monomerů (M5), které rovněž mohou být použity ke stabilizaci disperze umělé hmoty, upustit, neboť přítomnost takovýchto neiontových složek se projevuje nepříznivě na odolnosti proti slepování povlaků s vysokým obsahem pojiva z disperzí umělých hmot podle vynálezu vyrobených.

Pokud však jsou z důvodu stability koloidu takovéto neiontové, stabilizující složky nezbytné, je třeba dbát na to, aby poměr celkového množství iontových složek (M3) a (S1) k celkovému množství neiontových složek (M5) a (S2) nebyl nižší než 1, s výhodou 2 a zvláště výhodně 10.

Předmětem vynálezu jsou také způsoby výroby vodných disperzí umělých hmot podle vynálezu na bázi vinyllesterových kopolymerů.

Výroba vodných disperzí umělých hmot podle vynálezu na bázi vinyllesterových kopolymerů P se může provádět například

mícháním dvou, různým způsobem vyrobených homo- nebo kopolymerů A a B.

Výroba se může provádět také takzvanou stupňovou polymerací. Stupňovou polymerací se rozumí obecně postup, při kterém se v 1. stupni polymerizují monomery 1. stupně radikálovou vodnou emulzní polymerací, s výhodou v přítomnosti očkovacího latexu, který je s výhodou vyroben in situ, a následně se ve vodné disperzi takto získaného polymeru z 1. stupně polymerizují monomery 2. stupně. Popřípadě se mohou provádět další polymerační stupně. Přitom se komonomery 1. a 2. stupně liší druhem monomeru a/nebo relativním množstvím přidávaných monomerů. S výhodou jsou monomery polymerizované v obou stupních stejného druhu. Rozdíly pak jsou pouze v relativním množství monomerů.

Obecně se při volbě složení monomerů jednotlivých stupňů postupuje tak, že se v prvním stupni volí složení monomerů, které vede ke vzniku homo- nebo kopolymeru B a v dalším stupni, s výhodou ve druhém stupni, se polymerizuje příslušné složení monomerů, které vede ke vzniku homo- nebo kopolymeru A. Může se však postupovat také obráceně a vyrábět homo-nebo kopolymer B v přítomnosti předtím vyrobeného homo- nebo kopolymeru A a popřípadě dalších stupňů.

Vinylesterové kopolymery P vyrobené prostřednictvím stupňové polymerace přitom zahrnují, nezávisle na prokazatelné morfologii, všechny kopolymery, při kterých jsou prostřednictvím po sobě následujících stupňů emulzní polymerace vyrobeny homo- nebo kopolymery A a B.

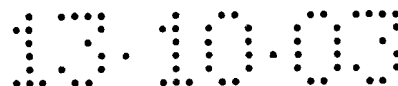
Směs monomerů pro výrobu homo- nebo kopolymeru A obsahuje, vztaženo na celkové množství monomerů použitých pro výrobu homo- nebo kopolymeru A, více než 50 % hmotn., s výhodou více než 70 % hmotn., zvláště výhodně více než 80

% hmotn. a zejména 80 až 95 % hmotn. monomerů (M1), a méně než 25 % hmotn., s výhodou 5 až 20 % hmotn. a zvláště výhodně 10 až 15 % hmotn. monoolefinů se 2 až 4 atomy C (M2), a s výhodou až 10 % hmotn., zvláště výhodně až 5 % hmotn. a zejména až 3 % hmotn. iontových monomerů (M3), přičemž složení směsi monomerů je voleno tak, že s touto směsí monomerů zvláště polymerovaný homo- nebo kopolymer vykazuje teplotu skelného přechodu v rozmezí 0 až 20 °C, s výhodou 0 až 15 °C a zvláště výhodně 0 až 10 °C.

Směs monomerů pro výrobu homo- nebo kopolymeru B obsahuje, vztaženo na celkové množství monomerů použitých pro výrobu homo- nebo kopolymeru B, více než 50 % hmotn., s výhodou více než 70 % hmotn., zvláště výhodně více než 80 % hmotn. a zejména 90 až 98 % hmotn. monomerů (M1), a méně než 25 % hmotn., s výhodou méně než 20 % hmotn., zvláště výhodně 0,1 až 10 % hmotn. a zejména 0,1 až 5 % hmotn. monoolefinů se 2 až 4 atomy C (M2), a s výhodou až 10 % hmotn., zvláště výhodně až 5 % hmotn. a zejména 0,1 až 3 % hmotn. iontových monomerů (M3), přičemž složení směsi monomerů je voleno tak, že s touto směsí monomerů zvláště polymerovaný homo- nebo kopolymer vykazuje teplotu skelného přechodu v rozmezí 20 až 50 °C, s výhodou 25 až 45 °C a zvláště výhodně 30 až 43 °C.

Kromě toho je třeba při volbě složení monomerů obou homo- nebo kopolymerů A a B heterogenního vinylesterového kopolymeru P dbát na to, aby se jejich teploty skelného přechodu lišily o více než 10 K, s výhodou o více než 15 K a zvláště výhodně o více než 20 K.

Při volbě směsi monomerů je dále třeba dbát na to, aby bylo použito méně než 20 % hmotn., s výhodou 0,1 až 20 % hmotn. a zvláště výhodně 0,1 až 15 % hmotn., vztaženo na celkové množství monomerů použitých pro výrobu kopolymeru P, ethylenicky nenasycených monoolefinů se 2 až 4 atomy uhlíku



(M2).

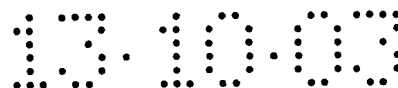
Ve zvláštním provedení může být nezbytné, vzhledem k různým obsahům monoolefinů (M2), které jsou za reakčních podmínek v plynném skupenství, provádět jednotlivé polymerační stupně při různých polymeračních tlacích. V těchto případech je tlak, vyvíjený prostřednictvím dávkování plynných monomerů (M2), v průběhu polymerace směsi monomerů pro kopolymer B s výhodou mezi 0 a 10 bar, zvláště výhodně mezi 2 a 10 bar, a v průběhu polymerace směsi monomerů A pro kopolymer A s výhodou mezi 10 a 120 bar, zvláště výhodně mezi 20 a 60 bar.

Překvapivě přitom bylo zjištěno, že pro výrobu vinylesterového kopolymeru P, kdy se vyrábí kopolymer A v přítomnosti kopolymeru B, není nezbytná polymerace jednotlivých stupňů až do obsahu monomerů <0,3 %, která se obvykle provádí pro vytvoření oddělených polymerních fází.

Ve zvláště výhodném provedení proto stačí, když se po vyrobení kopolymeru B pro vytvoření kopolymeru A, v průběhu přiměřeného časového intervalu při kontinuálním dávkování kapalných monomerních složek postupně zvýší (zvýšením tlaku) koncentrace monomerní složky (složek) M2, která je za reakčních podmínek přítomna v plynném stavu. Tento způsob se vyznačuje oproti obvykle používaným způsobům značně zkrácenou dobou obsazení reaktoru.

Polymerace se obecně provádí při teplotách v rozmezí 20 až 120 °C, s výhodou 40 až 95 °C, a zvláště výhodně v rozmezí 50 až 90 °C.

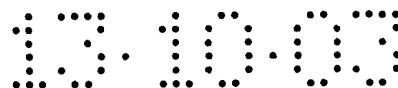
Výroba vodných disperzí umělých hmot podle vynálezu na bázi vinylesterového kopolymeru se provádí s výhodou prostřednictvím radikálové vodné emulzní polymerace uvedených monomerů v přítomnosti alespoň jednoho radikálového iniciátoru polymerace a alespoň jedné povrchově



aktivní látky.

Jako radikálově polymerační iniciátory přicházejí v úvahu všechny známé iniciátory, které jsou schopné nastartovat radikálovou vodnou emulzní polymeraci. Přitom se může jednat jak o peroxidy, jako například peroxidvojsířany alkalických kovů, tak také azosloučeniny. Jako iniciátory polymerace mohou být použity také takzvané redoxiniciátory, které sestávají z alespoň jednoho organického a/nebo anorganického redukčního činidla a alespoň jednoho peroxidu a/nebo hydroperoxidu, jako např. terc.butylhydroperoxidu se sloučeninami síry, např. se sodnou solí kyseliny hydroxymethansulfinové, siřičitanem sodným, dvojsiřičitanem sodným, thiosíranem sodným a aduktem acetonu a bisulfitu, nebo peroxidu vodíku s kyselinou askorbovou. Také mohou být použity kombinované systémy, které obsahují malé množství sloučeniny kovu rozpustné v polymeračním médiu, jejíž kovová složka může vystupovat ve více mocenstvích, jako např. kyselina askorbová/síran železnatý/peroxid vodíku, přičemž namísto kyseliny askorbové se často používá sodná sůl kyseliny hydroxymethansulfinové, adukt acetonu a bisulfitu, siřičitan sodný, hydrogensiřičitan sodný nebo dvojsiřičitan sodný, a namísto peroxidu vodíku organické peroxidy jako např. terc.butylhydroperoxid nebo peroxidvojsiřičitany alkalických kovů a/nebo peroxidvojsiřičitan amonný. Namísto uvedeného aduktu acetonu a bisulfitu mohou být použity také další odborníkově známé adukty bisulfitu, které jsou popsány například v EP-A 0 778 290 a v literatuře v něm citované. Další výhodné iniciátory jsou peroxidvojsířany, například peroxidvojsíran sodný. Množství použitých radikálových iniciátorových systémů je s výhodou 0,05 až 2,0 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymerizovaných monomerů.

Jako povrchově aktivní látky se při emulzní polymeraci obvykle používají ochranné koloidy a výše popsané iontové resp. neiontové emulgátory S1 resp. S2, jejichž molekulové



hmotnosti jsou, na rozdíl od ochranných koloidů, nižší než 2000 g/mol.

Povrchově aktivní látky se používají obvykle v množství až 10 % hmotn., s výhodou 0,5 až 7 % hmotn. a zvláště výhodně 1 až 6 % hmotn., vztaženo na polymerované monomery.

Vhodné ochranné koloidy jsou například polyvinylalkoholy, deriváty škrobů a celulózy, jakož i vinylpyrolidon, přičemž výhodné jsou polyvinylalkoholy a deriváty celulózy. Podrobný popis dalších vhodných ochranných koloidů je možno nalézt v Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, svazek XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1961, str. 411 až 420.

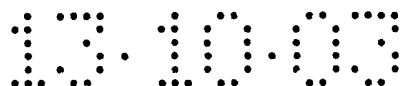
Molekulová hmotnost vinylesterového kopolymeru je možno nastavovat prostřednictvím přidavku malých množství jedné nebo více látek regulujících molekulovou hmotnost. Tyto takzvané „regulátory“ se používají zpravidla v množství až 2 % hmotn., vztaženo na polymerované monomery. Jako „regulátory“ je možno použít všechny odborníkovi známé látky. Výhodné jsou například organické thiosloučeniny, silany, alylalkoholy a aldehydy.

Emulzní polymerace se provádí obvykle vsázkově, s výhodou polokontinuálním způsobem. Při polokontinuálním způsobu se hlavní množství, tzn. alespoň 70 %, s výhodou alespoň 90 %, polymerovaných monomerů přivádí k polymerační vsázce kontinuálně, popřípadě stupňovitým nebo gradientním způsobem. Tyto postupy se označují jako způsoby přívodu monomerů, přičemž přívodem monomeru se rozumí dávkování plynných monomerů, kapalných směsí monomerů, roztoků monomerů nebo zejména vodných emulzí monomerů. Přitom se může dávkování jednotlivých monomerů provádět prostřednictvím oddělených přívodů.

Vedle způsobů výroby bez očkovaní, pro nastavení definované velikosti částic polymeru je možno provádět emulzní polymeraci také způsobem s očkovacím latexem nebo v přítomnosti in situ vytvářeného očkovacího latexu. Takovéto způsoby jsou známy a jsou podrobně popsány v množství patentových přihlášek (např. EP-A 040 419 a EP-A 567 812) a publikací („Encyclopedia of Polymer Science and Technology“, sv. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, str. 847).

V souvislosti s vlastní polymerizační reakcí může být žádoucí a/nebo nezbytné vytvořit vodné disperze umělých hmot podle vynálezu do značné míry bez nosičů zápachu, jako např. zbytkových monomerů a jiných těkavých organických složek. Toho může být dosaženo o sobě známým způsobem například fyzikálně prostřednictvím destilačního oddělení (zejména destilací s vodní parou) nebo vystripováním inertním plynem. Snížení obsahu zbytkových monomerů může být dále dosaženo radikálovým dopolymerováním, zejména pomocí účinku redoxních iniciátorových systémů, jaké jsou popsány například v DE-A 44 35 423. Výhodné je dopolymerování s redoxním iniciátorovým systémem z alespoň jednoho organického peroxidu a organického a/nebo anorganického siřičitanu. Zvláště výhodná je kombinace fyzikálních a chemických způsobů, přičemž po snížení obsahu zbytkových monomerů prostřednictvím chemického dopolymerování se provádí další snížení obsahu zbytkových monomerů pomocí fyzikálních metod na s výhodou <1000 ppm, zvláště výhodně <500 ppm, zejména <100 ppm.

Vodné disperze umělých hmot podle vynálezu na bázi vinylesterových kopolymerů se používají například jako pojiva ve vodných kompozicích obsahujících pigmenty, které slouží k povlákání substrátů. Patří k nim například omítky spojené umělou pryskyřicí, lepidla na obkladačky, nátěrové



hmoty jako například disperzní barvy, disperzní laky a lazury, tmely a těsnicí hmoty, zejména pro porézní stavební díly, ale také hmoty pro natírání papíru.

Vodné disperze umělých hmot mohou být použity přímo nebo po přidavku přísad modifikujících rheologii a/nebo dalších složek jako vodné kompozice pro povlékání substrátů. Takovéto vodné kompozice jsou například základní barvy, čiré laky nebo také potravinářské povlaky, které chrání potraviny, např. sýry nebo masné výrobky, proti škodlivým vlivům prostředí a/nebo proti vysychání.

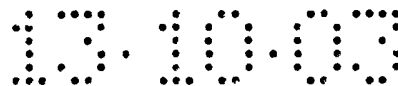
Dalším předmětem vynálezu tedy jsou vodné kompozice obsahující vodné disperze umělých hmot podle vynálezu na bázi vinylesterových kopolymerů. Výhodné provedení vodných kompozicí představují vodné kompozice s obsahem pigmentu.

Tyto výhodné kompozice s obsahem pigmentu, zvláště výhodně disperzní barvy, obsahující obecně 30 až 75 % hmotn., s výhodou 40 až 65 % hmotn. netěkavých podílů. Těmi se rozumí všechny složky kompozice mimo vody, alespoň však celkové množství pevného pojiva, plnidla, pigmentu, změkčovadla a polymerní pomocné látky.

Z netěkavých složek přitom s výhodou připadá

- a) 3 až 90 % hmotn., zvláště výhodně 10 až 60 % hmotn., na pevná pojiva, tzn. vinylesterový kopolymer P,
- b) 5 až 85 % hmotn., zvláště výhodně 10 až 60 % hmotn., na alespoň jeden anorganický pigment,
- c) 0 až 85 % hmotn., zvláště výhodně 20 až 70 % hmotn. na anorganická plnidla
- d) 0,1 až 40 % hmotn., zvláště výhodně 0,5 až 15 % hmotn., na obvyklé pomocné látky.

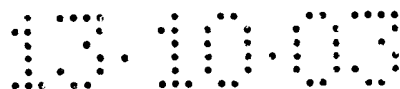
Zvláště výhodné jsou bezrozpuštědlové a změkčovadel prosté vodné kompozice.



Objemová koncentrace pigmentu (PVK) vodných kompozicí s obsahem pigmentu podle vynálezu je obecně vyšší než 5 %, s výhodou 10 až 90 %. Ve zvláště výhodných provedeních jsou PVK buď v rozmezí 10 až 45 % nebo v rozmezí 60 až 90 %, zejména 70 až 90 %.

Jako pigmenty mohou být použity všechny pro uvedený účel odborníkovi známé pigmenty. Výhodné pigmenty pro vodné kompozice podle vynálezu, s výhodou pro disperzní barvy, jsou například oxid titaničitý, s výhodou ve formě rutilu, síran barnatý, oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, zásaditý uhličitán olovnatý, oxid antimonitý a litopon (sulfid zinečnatý a síran barnatý). Vodné kompozice však mohou obsahovat také barevné pigmenty, například oxid železitý, saze, grafit, luminiscenční pigmenty, zinkovou žlut, zinkovou zeleň, ultramarín, manganovou čern, antimonovou čern, manganovou violet, pařížskou modř nebo schweinfurtskou zeleň. Vedle anorganických pigmentů mohou kompozice podle vynálezu obsahovat také organické barevné pigmenty, například sépiový pigment, gummigut, kasselskou hněd, toluidinovou červeň, paračerveň, hansagelb, indigo, azobarviva, antrachinoidní a indigoidní barviva jako například dioxazin, chinakridonové, ftalokyaninové, isoindolinové pigmenty a pigmenty na bázi komplexů kovů.

Jako plnidla mohou být použita všechna pro uvedený účel odborníkovi známá plnidla. Výhodná plnidla jsou hlinítokřemičitany, jako např. živec, silikáty, jako např. kaolín, talek, slída, magnezit, uhličitany kovů alkalických zemin, jako např. uhličitán vápenatý, například ve formě kalcitu nebo křídý, uhličitán hořečnatý, dolomit, sírany kovů alkalických zemin, jako např. síran vápenatý, a oxid křemičitý. Plnidla mohou být použita jako jednotlivé složky nebo jako směsi plnidel. V praxi jsou výhodné směsi plnidel jako např. uhličitán vápenatý/kaolín a uhličitán vápenatý/talek. Omítky plněné umělou pryskyřicí mohou



obsahovat také hrubší přísady, jako písek nebo pískovcový granulát.

V disperzních barvách jsou obecně výhodná jemnozrná plnidla. Pro zvýšení krycí schopnosti a pro úsporu bílých pigmentů se v disperzních barvách často používají s výhodou jemnozrná plnidla, jako např. srážený uhličitan vápenatý nebo směsi různých uhličitanů vápenatých s různými velikostmi částic. Pro nastavení krycí schopnosti barevného odstínu a hloubky barvy se s výhodou používají směsi barevných pigmentů a plnidel.

K obvyklým pomocným látkám patří zesíťovací nebo dispergační prostředky, jako například polyfosforečnany sodné, draselné nebo amonné, alkalické nebo amoniové soli polyakrylových kyselin a polymaleinové kyseliny, polyfosfonáty, jako například sodná sůl kyseliny 1-hydroxyethan-1,1-difosfonové, a soli kyselin naftalensulfonových, zejména jejich sodné soli. Jako dispergační činidla mohou být použity vhodné aminoalkoholy, jako např. 2-amino-2-methylpropanol. Dispergační činidla popř. smáčedla mohou být použita s výhodou v množství 0,1 až 2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost disperzní barvy.

Pomocné látky mohou dále zahrnovat zahušťovadla, například deriváty celulózy, jako je methylcelulóza, hydroxyethylcelulóza a karboxymethylcelulóza, dále kasein, arabskou gumu, tragantovou pryskyřici, škroby, alginát sodný, polyvinylalkohol, polyvinylpyrolidon, polyakryláty sodné, ve vodě rozpustné kopolymery na bázi kyseliny akrylové a methakrylové, jako například kopolymery kyselina akrylová/akrylamid a kyselina (meth)akrylová/akrylester a tzv. asociativní zahušťovadla, jako například polymery styren-maleinanhydrid nebo s výhodou odborníkovi známé hydrofobně modifikované polyurethany (HEUR), hydrofobně modifikované kopolymery kyseliny akrylové (HASE) a

polyetherpolyoly.

Mohou být použita také anorganická zahušťovadla, jako např. bentonit nebo hektorit.

Zahušťovadla se používají s výhodou v množstvích 0,1 až 3 % hmotn., zvláště výhodně 0,1 až 1 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vodné kompozice.

Vodné kompozice podle vynálezu mohou obsahovat také zesítující přísady. Takovéto přísady mohou být aromatické ketony, jako například alkylnylketony, které mají popřípadě na fenylovém kruhu jeden nebo více substituentů, nebo benzofenon a substituované benzofenony jako fotoiniciátory. Pro tento účel vhodné fotoiniciátory jsou popsány například v DE-A 38 27 975 a EP-A 417 568. Vhodné zesítující sloučeniny jsou také ve vodě rozpustné sloučeniny s alespoň dvěma aminoskupinami, například dihydrazidy alifatických dikarboxylových kyselin, jaké jsou popsány např. v DE-A 39 01 073, jestliže vinylesterový kopolymer P kopolymerovaně obsahuje monomery obsahující karbonylové skupiny.

Kromě toho mohou vodné kompozice podle vynálezu obsahovat jako pomocné látky také vosky na bázi parafinů a polyethylenu, jakož i matovací přísady, odpěňovadla, konzervační a hydrofobizační činidla, biocidy, vlákna a další odborníkovi známé přísady.

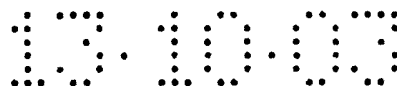
S disperzemi podle vynálezu mohou být, vedle bezrozpouštědlových a změkčovadel prostých kompozicí, samozřejmě vyrobeny také povlécací systémy, které obsahují jako pomocné látky pro vytváření filmu rozpouštědla a/nebo změkčovadla. Pomocné látky pro vytváření filmu jsou odborníkovi obecně známy a mohou být použity obvykle v množství 0,1 až 20 % hmotn., vztaženo na vinylesterový kopolymer P obsažený v kompozici, takže tyto vodné kompozice

vykazují minimální teplotu vytváření filmu méně než 15 °C, s výhodou 0 až 10 °C. Použití těchto pomocných látek pro vytváření filmu však není v souvislosti s výhodnými vlastnostmi disperzí umělých hmotn podle vynálezu nezbytné. Podle výhodného provedení proto vodné kompozice podle vynálezu neobsahují žádné pomocné látky pro vytváření filmu.

Vodné kompozice podle vynálezu jsou stabilní tekuté systémy, použitelné pro povlákání čtených substrátů. Vynález se tedy týká také způsobu povlákání substrátů, jakož i povlákacích prostředků samotných. Vhodné substráty jsou například dřevo, beton, kov, sklo, keramika, plasty, omítky, tapety, papír, natřené, upravené nebo zvětralé podklady. Nanášení kompozice na povlakaný substrát se provádí způsobem závislejícím na vytvoření kompozice. Nanášení se může provádět, v závislosti na viskozitě, na obsahu pigmentu kompozice a na substrátu pomocí válečků, štětců, stěrek nebo sprejem.

Výhodné vlastnosti vinylesterového kopolymeru P jako pojiva ve srovnání s vinylesterovými kopolymery ze stavu techniky, především zlepšená odolnost proti slepování v povlákacích kompozicích s vysokým obsahem pojiva, se projevují zejména u kompozicích s obsahem pigmentu s PVK <45 %, s výhodou 10 až 45 %.

Kromě toho vykazují vinylesterové kopolymery P, které kopolymerovaně obsahují organokřemičité sloučeniny, vedle zlepšené odolnosti proti slepování v povlákacích kompozicích s vysokým obsahem pojiva s PVK menší než 45 %, další výhodné vlastnosti, jako zlepšenou oděruvzdornost za vlhka ve vodných kompozicích s PVK >60 %. Zlepšená oděruvzdornost za vlhka, tzn. zlepšená mechanická stabilita povlaků proti abrazivním vlivům ve vlhkém stavu je výhodná pro odolnost povlaků při mokřém čištění, jakož i při venkovním použití například pro stabilitu vůči povětrnosti, a vede



k omyvatelným povlakům. Výhody vinylesterových kopolymerů P podle vynálezu, které kopolymerovaně obsahují organokřemičité sloučeniny, jsou zvláště zřetelné v kompozicích, které vykazují PVK v rozmezí 10 až 90 %, např. při PVK 10 až 45 % nebo při PVK v rozmezí 60 až 90 %, zejména 70 až 90 %.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude dále podrobněji popsán na příkladech provedení, aniž by jimi byl jakkoliv omezen.

I. Výroba a typické znaky disperzí umělých hmot podle vynálezu

Disperze vyrobené v rámci příkladů provedení a srovnávacích příkladů byly vyrobeny v 70-litrovém tlakovém autoklávu s plášťovým chlazením v oblasti přípustných tlaků až 160 bar. Díly a procenta uvedená v následujících příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Viskozita disperzí byla stanovována pomocí rotačního viskozimetru Haake (Rheomat® VT 500) při pokojové teplotě a střižné rychlosti $17,93 \text{ s}^{-1}$.

Střední velikost částic a rozdělení velikosti částic se stanoví prostřednictvím laserové spektroskopie a aerosolové spektroskopie v bílém světle. Uvedené velikosti částic odpovídají průměru částic po vysušení.

Zbytková množství monomerů uvedená v příkladech jsou stanovena prostřednictvím plynové chromatografie (GC).

Stanovení minimální teploty vytváření filmu (MFT, Mindestfilmbildungtemperatur) polymerních disperzí je založeno na postupu podle Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. vyd., sv. 19, VCH Weinheim 1980, str.

17. Jako měřicí přístroj slouží takzvaná filmová tvořicí deska, která sestává z kovové desky, na které je vytvořen gradient teploty a která je opatřena na různých místech teplotními čidly pro kalibraci teploty, přičemž gradient teploty je zvolen tak, že jeden konec filmové tvořicí desky má teplotu vyšší než je očekávaná MFT a druhý konec má teplotu nižší než je očekávaná MFT. Na filmovou tvořicí desku se nanese vodná polymerní disperze. V oblastech filmové tvořicí desky, jejichž teplota je vyšší než MFT, vzniká při sušení čirý film, naproti tomu v chladnějších oblastech vznikají trhliny a při ještě nižších teplotách se tvoří bílý prášek. Na základě známého teplotního profilu desky se stanoví MFT jako ta teplota, při které poprvé vzniká film bez trhlín.

Teplota skelného přechodu jednotlivých polymeračních stupňů se s ohledem na hlavní monomery přibližně vypočte podle Foxovy rovnice. Jako základ výpočtu se použijí teploty skelného přechodu homopolymerů odpovídajících jednotlivým monomerům, jak jsou popsány v Ullmann's Enzyklopädia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, sv. A21 (1992), str. 169 nebo v Brandrup, E.H. Immergut Polymer Handbook, 3. vyd., J. Wiley, New York 1989. Pro ethylen se bere teplota skelného přechodu homopolymeru 148 K (viz Brandrup, E.H. Immergut Polymer Handbook, 3. vyd., J. Wiley, New York 1989, str. VI/214) a pro vinylacetát se bere teplota skelného přechodu homopolymeru 315 K (viz Ullmann's Enzyklopädia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, sv. A21 (1992), str. 169).

Údaje pro obsah ethylenu se vztahují k relativnímu obsahu monomerních jednotek ethylenu v kopolymeru P.

Srovnávací příklad A1

Polymerační stupeň 1:

Do 70-litrové tlakové reakční nádoby se zařízením pro regulaci teploty, míchadlem, dávkovacími čerpadly a dávkovacím zařízením pro plynný ethylen (měření průtoku) byl uveden roztok (vsázka) sestávající z následujících složek:

8060 g	voda
88,55 g	octan sodný
594,5 g	30% roztok ethensulfonátu sodného ve vodě
70,45 g	laurylsulfát sodný (®Texapon K12 granulát, Cognis)
5284 g	20% roztok nonylfenoxylátu s 30 ethylenoxidovými jednotkami (®Arkopal N300, Clariant) ve vodě
34,87 g	1% roztok $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve vodě
14 240 g	5% roztok hydroxyethylcelulózy ve vodě (HEC-roztok, viskozita hmotnostně 2% vodného roztoku 350 mPa)

Hodnota pH vsázky byla 7,2. Aparatura byla dvojitě evakuována a propláchnutím dusíkem zbavena vzdušného kyslíku. Pak byla aparatura potřetí evakuována a doplněna celkem 350 g ethylenu, po přidání tohoto množství ethylenu byl tlak v reaktoru asi 7 bar. Poté byl uzavřen přívod ethylenu a bylo přidáno 3170 g vinylacetátu a 2,82 g ®Rongalitu C (BASF) rozpuštěného ve 208 g vody. Následně byla zvýšena vnitřní teplota na 60 °C. Při dosažení vnitřní teploty 50 °C byla přidána směs 4,0 g vodného 70% roztoku terc.butylhydroperoxidu a 208 g vody a směs byla chlazená k odvedení reakčního tepla. Při dosažení vnitřní teploty 60 °C bylo v průběhu 90 minut přidáno 7133 g vinylacetátu, a v průběhu 130 minut byl přidán roztok 9,1 g ®Rongalitu C v 669 g vody a směs 12,9 g vodného 70% roztoku terc.butylhydroperoxidu a 669 g vody. Po celou dobu dávkování byla udržována vnitřní teplota na 60 °C. Vzorek disperze, který byl odebrán na konci dávkování složek

iniciátoru, vykazoval zbytkový obsah vinylacetátu <0,3 % a obsah pevné látky 31,2 %.

Polymerační stupeň 2:

Po ukončení dávkování roztoku iniciátoru v prvním stupni byl ventil přívodu ethylenu otevřen a při vnitřní teplotě 60 °C byl přidáním ethylenu zvýšen vnitřní tlak v reaktoru na 40 bar. Po dosažení vnitřního tlaku v reaktoru 40 bar bylo při vnitřní teplotě 60 °C v průběhu 270 minut přidáno 21 400 g vinylacetátu a roztok 18,8 g ®Rongalitu C v 1389 g vody a směs 27 g vodného 70% roztoku terc.butylhydroperoxidu a 1389 g vody. Přitom zůstal přívod ethylenu při vnitřním tlaku 40 bar tak dlouho otevřen, až bylo přidáno dalších 3172 g ethylenu. Po ukončení veškerého dávkování byl přidán roztok 35,7 g peroxidvojsíranu sodného v 832 g vody, vnitřní teplota byla zvýšena na 80 °C a po ukončení reakce po další hodině byla směs ochlazena. Vnitřní tlak v reaktoru po ochlazení na 30 °C byl 0,15 bar.

Příklad A2

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A1. Odchylně od něho byla vsázka tvořena roztokem následujících složek:

10 580 g	voda
88,55 g	octan sodný
594,5 g	30% roztok ethensulfonátu sodného ve vodě
2439 g	30% roztok alkylsulfonátu sodného se 13 až 17 atomy uhlíku (®Emulsogen EP, Clariant)
34,87 g	1% roztok Fe(SO ₄).7H ₂ O ve vodě
14 240 g	5% roztok hydroxyethylcelulózy ve vodě (HEC-roztok) (viskozita hmotnostně 2% vodného roztoku 350 mPa)

Hodnota pH vsázky byla 7,3.

Vzorek disperze, který byl odebrán na konci polymeračního stupně 1, vykazoval zbytkový obsah vinylacetátu <0,3 % a obsah pevné látky 30,8 %. Vnitřní tlak v reaktoru po ochlazení na 30 °C byl 0,24 bar.

Příklad A3

Do 70-litrové tlakové reakční nádoby se zařízením pro regulaci teploty, míchadlem, dávkovacími čerpadly a dávkovacím zařízením pro plynný ethylen (měření průtoku) byl uveden jako vsázka roztok sestávající z následujících složek:

10 955 g	voda
88,55 g	octan sodný
594,5 g	30% roztok ethensulfonátu sodného ve vodě
2439 g	30% roztok alkylsulfonátu sodného se 13 až 17 atomy uhlíku (®Emulsogen EP, Clariant)
34,87 g	1% roztok $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve vodě
14 240 g	5% roztok hydroxyethylcelulózy ve vodě (HEC-roztok) (viskozita hmotnostně 2% vodného roztoku 350 mPa)

Hodnota pH vsázky byla 7,3. Následně byla aparatura dvojnásobně evakuována a propláchnutím dusíkem zbavena vzdušného kyslíku. Pak byla aparatura potřetí evakuována a doplněna celkem 350 g ethylenu (začátek polymeračního stupně 1), po přidání tohoto množství ethylenu byl tlak v reaktoru asi 7 bar. Poté byl uzavřen přívod ethylenu a bylo přidáno 3170 g vinylacetátu a 2,82 g ®Rongalitu C (BASF) rozpuštěného ve 208 g vody. Následně byla zvýšena vnitřní teplota na 60 °C. Při dosažení vnitřní teploty 50 °C byl přidán roztok 4,0 g vodného 70% roztoku terc.butylhydroperoxidu ve 208 g vody a směs byla chlazena k odvedení reakčního tepla. Při dosažení vnitřní teploty 60 °C bylo v průběhu 360 minut přidáno 28 532 g vinylacetátu, a roztok 25,4 g ®Rongalitu C v 1871 g vody a směs 36,2 g

vodného 70% roztoku terc.butylhydroperoxidu a 1871 g vody. Po celou dobu dávkování byla udržována vnitřní teplota na 60 °C. 90 minut po začátku dávkování byl přívod ethylenu opět otevřen (začátek polymeračního stupně 2) a přidáním ethylenu byl zvýšen vnitřní tlak v reaktoru na 40 bar, přičemž zůstal přívod ethylenu při tomto vnitřním tlaku tak dlouho otevřen, až bylo přidáno dalších 3172 g ethylenu. Vzorek disperze odebraný pod 90 minutách vykazoval zbytkový obsah vinylacetátu 0,89 % a obsah pevné látky 30,8 %. Po ukončení veškerého dávkování byl přidán roztok 35,7 g peroxidvojsíranu sodného v 832 g vody, vnitřní teplota byla zvýšena na 80 °C a po ukončení reakce po další hodině byla směs ochlazená. Vnitřní tlak v reaktoru po ochlazení na 30 °C byl 0,25 bar.

Příklad A4

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A3. Odchylně od něho byla vsázka tvořena roztokem následujících složek:

12 663 g	voda
88,55 g	octan sodný
594,5 g	30% roztok ethensulfonátu sodného ve vodě
731,7 g	laurylsulfát sodný (®Texapon K12 granulát, Cognis)
34,87 g	1% roztok $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve vodě
14 240 g	5% roztok hydroxyethylcelulózy ve vodě (HEC-roztok) (viskozita hmotnostně 2% vodného roztoku 350 mPa)

Hodnota pH vsázky byla 10,2. Vnitřní tlak v reaktoru po ochlazení na 30 °C byl 0,24 bar.

Příklad A5

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A3. Odchylně od něho byla vsázka tvořena roztokem následujících složek:

10 781 g voda
88,55 g octan sodný
594,5 g 30% roztok ethensulfonátu sodného ve vodě
2613 g 28% roztok natrium C₁₂/C₁₄-alkylethersulfátu se 3 ethylenoxidovými jednotkami ve vodě (@Genapol ZRO liquid, Clariant),
34,87 g 1% roztok Fe(SO₄).7H₂O ve vodě
14 240 g 5% roztok hydroxyethylcelulózy ve vodě (HEC-roztok) (viskozita hmotnostně 2% vodného roztoku 350 mPa)

Hodnota pH vsázky byla 10,3. Vnitřní tlak v reaktoru po ochlazení na 30 °C byl 1,6 bar.

Příklad A6

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A2. Odchylně od něho bylo místo hmotnostního množství vinylacetátu přidaného v příkladu A2 (celkem 31 703 g) přidáno vždy stejné hmotnostní množství směsi 99,555 % hmotn. vinylacetátu a 0,455 % hmotn. γ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu (celkem 31 562 g vinylacetátu a 141 g -methakryloxypropyltrimethoxysilanu). Vzorek disperze, který byl odebrán na konci polymeračního stupně 1, vykazoval zbytkový obsah vinylacetátu <0,3 % a obsah pevné látky 29,8 %. Vnitřní tlak v reaktoru na konci reakce a po ochlazení na 30 °C byl 0,7 bar.

Příklad A7

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A3. Odchylně od něho bylo místo hmotnostního množství vinylacetátu přidaného v příkladu A3 (celkem 31 703 g) přidáno vždy stejné hmotnostní množství směsi 99,555 % hmotn. vinylacetátu a 0,455 % hmotn. γ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu (celkem 31 562 g

vinylacetátu a 141 g γ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu). Vzorek disperze, který byl odebrán na konci polymeračního stupně 1, vykazoval zbytkový obsah vinylacetátu 0,9 % a obsah pevné látky 28,5 %. Vnitřní tlak v reaktoru na konci reakce a po ochlazení na 30 °C byl 0,35 bar.

Příklad A8

Výroba disperze byla prováděna analogicky výrobě disperze popsané v příkladu A4. Odchylně od něho bylo místo hmotnostního množství vinylacetátu přidaného v příkladu A4 (celkem 31 703 g) přidáno vždy stejné hmotnostní množství směsi 99,555 % hmotn. vinylacetátu a 0,455 % hmotn. γ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu (celkem 31 562 g vinylacetátu a 141 g γ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu). Vnitřní tlak v reaktoru na konci reakce a po ochlazení na 30 °C byl 2,0 bar.

V následující tabulce 1 jsou uvedena hmotnostní množství emulgátorů jakož i složení monomerů použitá pro výrobu jednotlivých kopolymeračních stupňů pro výrobu disperzí z příkladů A1 až A8.

Tabulka 1

Složení disperzí z příkladů A1 až A8

Příklad	A1 ^{a)}	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Složení monomerů: kopolymer P (% hmotn. ^{b)})								
vinylester (M1)	89,5	89,5	89,5	89,5	89,5	89,1	89,1	89,1
monoolefiny (M2)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
iontové monomery (M3)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
silanové monomery (M4)	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4
množstevní poměr kopolymeru A/B	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6	69,4/ 30,6
Emulgátory (% hmotn. ^{b)})								
iontové emulgátory (S1)	0,2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
neiontové emulgátory (S2)	3,0	-	-	-	-	-	-	-
Složení monomerů: kopolymer A (% hmotn. ^{c)})								
vinylester (M1)	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	86,7	86,7	86,7
monoolefiny (M2)	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9
silanové monomery (M4)	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4
Tg(A) [°C] ^{e)}	asi 2	asi 2	asi 2	asi 2	asi 2	asi 2	asi 2	asi 2
Složení monomerů: kopolymer B (% hmotn. ^{d)})								
vinylester (M1)	95,1	95,1	95,1	95,1	95,1	94,7	94,7	94,7
monoolefiny (M2)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
iontové monomery (M3)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
silanové monomery (M4)	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4
Tg(B) [°C] ^{e)}	asi 31	asi 31	asi 31	asi 31	asi 31	asi 31	asi 31	asi 31
a) srovnávací příklad b) % hmotn. jsou vztažena na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu kopolymeru P c) % hmotn. jsou vztažena na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu kopolymeru A d) % hmotn. jsou vztažena na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu kopolymeru B e) teplota skelného přechodu polymeračního stupně (vypočtená podle Foxe)								

Charakteristické údaje disperzí podle příkladů A1 až A8 a na trhu dostupných homogenních vinylacetát/ethenových disperzí V2 (Tg 14 °C, DSC-analýza, rychlost ohřevu 20 K/min) jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Charakteristické vlastnosti disperzí z příkladů A1 až A8

Příklad	A1 A ^{a)}	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	V2 ^{a)}
pevná látka [%]	54,0	53,6	53,7	53,9	53,3	53,8	53,3	53,4	53,0
hodnota pH	4,9	4,9	4,9	4,9	4,8	4,9	4,9	4,6	4,4
rozdělení velikosti částic [nm]	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500
hmotnostně střední průměr částic [nm]	218	301	266	273	174	328	258	302	214
viskozita [Pas]	1,31	0,312	0,380	0,475	1,12	0,380	0,362	0,340	1,04
zbytkový obsah monomeru (GC)[%]	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
MFT [°C] ^{b)}	3	3	<0	4	<0	2	<0	6	<0
a) srovnávací příklad									
b) minimální teplota vytváření filmu									

Zpracovatelské vlastnosti (povrchová lepidivost) povlákacích hmot, získaných po vysušení čistých disperzí A1 až A8 a V2, jsou uvedeny v tabulce 3.

Výsledky zpracovatelských testů povlákacích hmot podle vynálezu v tabulce 3, získané po vysušení čistých disperzí z příkladů A2 až A8, ukazují, že prostřednictvím heterogenity a převažující stabilizace iontovými složkami podle vynálezu je možno dosáhnout zřetelně menší povrchové lepidivosti vysušených povlaků, ve srovnání s vinylacetát/ethenovými kopolymerními disperzemi známými ze stavu techniky a na trhu dostupnými homogenními vinylacetát/ethenovými kopolymerními disperzemi V2.

Tabulka 3

povrchová lepidivost vysušených disperzních filmů

Disperze	Stabilizace disperze		Povrchová lepidivost
	$\Sigma M_5^a)$ a $S_2^b)$ [%] ^{e)}	$\Sigma M_3^c)$ a $S_1^d)$ [%] ^{e)}	
A1(V1 ^{f)})	3	0,7	6
A2	0	2,6	3
A3	0	2,6	4
A4	0	2,6	3
A5	0	2,6	1
A6	0	2,6	3
A7	0	2,6	3
A8	0	2,6	1
V2 ^{g)}	- ^{h)}	- ^{h)}	6

a) M_5 : neiontové monomery
 b) S_2 : neiontové emulgátory
 c) M_3 : iontové monomery
 d) S_1 : iontové emulgátory
 e) údaje v procentech jsou vztaženy na celkové množství monomerů použitých k výrobě disperze
 f) srovnávací disperze 1
 g) srovnávací disperze 2: na trhu dostupná homogenní vinylacetát/ethenová kopolymerní disperze
 h) neuvedeno

II. Výroba kompozicí s obsahem pigmentu podle vynálezu

II.1. Bezrozpouštědlový disperzní lak s PVK 16,8 %;
 kompozice (I) (srovnávací příklady B1 a B9, příklady B2 až B8)

Do nádoby byly předloženy následující složky:

- 86,0 g voda
- 8,0 g dispergační činidlo LoPON®890; BK Guilini Chemie GmbH & Co. OHG
- 2,0 g dispergační činidlo 2-amino-2-methylpropanol (90 % ve vodě)
- 2,0 g odpěňovadlo Agitan® 295; Münzig-Chemie GmbH, Heilbronn
- 2,0 g konzervační činidlo Mergal® K 10 N; Troy Chemie

GmbH, Seelze

3,0 g koncentrovaný roztok amoniaku (25%)

K tomu bylo za míchání přidáno:

210 g pigmentu oxidu titaničitého Kronos® 2300; Kronos Titan GmbH, Leverkusen

Tyto složky byly míchány po dobu 20 minut ve vysokorychlostním dispergátoru. Následně byly za míchání přidány následující složky:

528,3 g polymerní disperze A z I.) resp. V2 (hmotnostně 53,0%)

113,7 g voda

25,0 g hmotnostně 30% vodný roztok akrylátového zahušťovadla; Mowilith® VDM 7000; Clariant

20,0 g vosková disperze (30 % ve vodě) Südranol® 240; Süddeutsche Emulsions-Chemie GmbH Chemische Fabrik, Mannheim

PVK bezrozpouštědlového a změkčovadel prostého disperzního laku byla 16,8 %. Výsledky zpracovatelských testů jsou uvedeny v tabulce 4.

Disperzní laky podle vynálezu podle příkladů B2 až B8 ukazují, že ve srovnání s heterogenní, ze stavu techniky známou, vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí v příkladu disperzního laku B1, a s na trhu dostupnou homogenní vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí v příkladu B9, na základě heterogenity a převažující stabilizace disperzí A2 až A8 podle vynálezu iontovými složkami je možno vyrobit bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté disperzní laky, které se vyznačují zřetelně zlepšeným zpracovatelským profilem, zejména zvýšenou odolností proti slepování a částečně zlepšeným leskem.

Tabulka 4

Zpracovatelské testy kompozice I

Disperzní lak	Disperze	Stabilizace disperze		Odolnost proti slepování	Lesk 20° [Skt]
		$\Sigma M_5^{a)}$ a $S_2^{b)}$ [%] ^{e)}	$\Sigma M_3^{c)}$ a $S_1^{d)}$ [%] ^{e)}		
B1(V ^{f)})	A1(V1 ^{g)})	3	0,7	5	53
B2	A2	0	2,6	2	52
B3	A3	0	2,6	2	56
B4	A4	0	2,6	1	50
B5	A5	0	2,6	3	54
B6	A6	0	2,6	2	54
B7	A7	0	2,6	2	56
B8	A8	0	2,6	1	47
B9(V ^{f)})	V2 ^{g)})	- ^{h)}	- ^{h)}	5	49

a) M₅: neiontové monomery
b) S₂: neiontové emulgátory
c) M₃: iontové monomery
d) S₁: iontové emulgátory
e) údaje v procentech jsou vztaženy na celkové množství monomerů použitých k výrobě disperze
f) srovnávací příklad
g) srovnávací disperze
h) neuvedeno

II.2. Bezrozpuštědlová a změkčovadel prostá disperzní barva s PVK 32,6 %; kompozice (II) (srovnávací příklady C1 a C9, příklady C2 až C8)

Do nádoby byly předloženy následující složky:

178,2 g voda

2,0 g činidlo pro úpravu viskozity hydroxyethylcelulóza s viskozitou 6 Pas (stanoveno jako 1,9% roztok ve vodě při 25 °C); Tylose® H 6000 YP2; Clariant

4,1 g dispergační činidlo Lopon®894; BK Guilini Chemie GmbH & Co. OHG

4,1 g odpěňovadlo Agitan® 295; Münzig-Chemie GmbH, Heilbronn

2,0 g louh sodný (10%)

2,0 g konzervační činidlo Mergal® K 9 N; Troy Chemie GmbH,
Seelze

K tomu bylo za míchání přidáno:

202,5 g pigment oxidu titaničitého Kronos® 2190; Kronos
Titan GmbH, Leverkusen

151,9 g uhličitan vápenatý, srážený kalcit 1 μm , kalcit se
střední velikostí částic 1 μm ; Omya Carb extra-C1;
Omya GmbH, Köln

Tyto složky byly míchány po dobu 20 minut ve
vysokorychlostním dispergátoru. Následně byly za míchání
přidány následující složky:

453,2 g polymerní disperze A z I.) resp. V2 (hmotnostně
53,0%)

PVK bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté disperzní
barvy byla 32,6 %. Výsledky zpracovatelských testů jsou
uvedeny v tabulce 5.

Disperzní barvy podle vynálezu podle příkladů C2 až C8
ukazují, že ve srovnání s heterogenní, ze stavu techniky
známou, vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí
v příkladu C1, na základě heterogenity a převažující
stabilizace disperzí A2 až A8 podle vynálezu iontovými
složkami je možno vyrobit bezrozpouštědlové a změkčovadel
prosté disperzní barvy s vysokým obsahem pojiva
(PVK=32,6 %), které se vyznačují zřetelně zlepšeným
zpracovatelským profilem. Zvláště je třeba vyzdvihnout
oproti příkladu C1 a C9 zvýšenou odolnost proti slepování,
jakož i oproti C1 zlepšený lesk příkladů C2 až C8 při
srovnatelné oděruvzdornosti.

Tabulka 5

Zpracovatelské testy kompozice II

Disperzní barva	Disperze	Stabilizace disperze		Odolnost proti slepování	Lesk 60° [Skt]
		$\Sigma M_5^{a)}$ a $S_2^{b)}$ [%] ^{e)}	$\Sigma M_3^{c)}$ a $S_1^{d)}$ [%] ^{e)}		
C1(V ^{f)})	A1(V1 ^{g)})	3	0,7	5	25
C2	A2	0	2,6	2	29
C3	A3	0	2,6	2	30
C4	A4	0	2,6	1	26
C5	A5	0	2,6	3	30
C6	A6	0	2,6	2	25
C7	A7	0	2,6	2	25
C8	A8	0	2,6	1	26
C9(V ^{f)})	V2 ^{g)})	- ^{h)}	- ^{h)}	5	31

a) M₄: neiontové monomery
b) S₂: neiontové emulgátory
c) M₃: iontové monomery
d) S₁: iontové emulgátory
e) údaje v procentech jsou vztaženy na celkové množství monomerů použitých k výrobě disperze
f) srovnávací příklad
g) srovnávací disperze
h) neuvedeno

II.3. Bezrozpuštědlová a změkčovadel prostá disperzní barva s PVK 35,3 %; kompozice (III) (srovnávací příklady D1 a D9, příklady D2 až D8)

Do nádoby byly předloženy následující složky:

186,9 g voda

2,1 g činidlo pro úpravu viskozity hydroxyethylcelulóza s viskozitou 6 Pas (stanoveno jako 1,9% roztok ve vodě při 25 °C); Tylose® H 6000 YP2; Clariant

4,2 g dispergační činidlo Loapon®894; BK Guilini Chemie GmbH & Co. OHG

4,2 g odpěňovadlo Agitan® 295; Münzig-Chemie GmbH, Heilbronn

2,1 g louh sodný (10%)

2,1 g konzervační činidlo Mergal® K 9 N; Troy Chemie GmbH,
Seelze

K tomu bylo za míchání přidáno:

211,4 g pigmentu oxidu titaničitého Kronos® 2190; Kronos
Titan GmbH, Leverkusen

158,6 g uhličitan vápenatý, kalcit 1 μm , kalcit se střední
velikostí částic 1 μm ; Omya Carb extra-Cl; Omya
GmbH, Köln

Tyto složky byly míchány po dobu 20 minut ve
vysokorychlostním dispergátoru. Následně byly za míchání
přidány následující složky:

15,9 g činidlo pro úpravu viskozity: hmotnostně 20% vodný
roztok asociativně zahušťujícího polyurethanu;
Tafigel® PUR 50; Münzig-Chemie GmbH, Heilbronn

420,0 g polymerní disperze A z I.) resp. V2 (hmotnostně
53,0%)

PVK bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté disperzní
barvy byla 35,3 %. Výsledky zpracovatelských testů jsou
uvedeny v tabulce 6.

Disperzní barvy podle vynálezu podle příkladů D2 až D8
ukazují, že ve srovnání s heterogenní, ze stavu techniky
známou, vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí
v příkladu D1, a s na trhu dostupnou homogenní
vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí v příkladu D9, na
základě heterogenity a převažující stabilizace disperzí A2
až A8 podle vynálezu iontovými složkami je možno vyrobit
bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté disperzní barvy s
vysokým obsahem pojiva (PVK=35,5 %), které se vyznačují
zřetelně zlepšeným zpracovatelským profilem. Zvláště je
třeba vyzdvihnout oproti příkladu D1 a D9 zvýšenou odolnost
proti slepování, jakož i oproti D1 zlepšený lesk příkladů D2
až D8 při srovnatelné oděruvzdornosti.

Tabulka 6

Zpracovatelské testy kompozice III

Disperzní barva	Disperze	Stabilizace disperze		Odolnost proti slepování	Oděru- vzdornost	Lesk 60° [Skt]
		$\Sigma M_5^a)$ a $S_2^b)$ [%] ^{e)}	$\Sigma M_3^c)$ a $S_1^d)$ [%] ^{e)}			
D1(V ^{h)})	A1(V1 ^{g)})	3	0,7	5	1	18
D2	A2	0	2,6	2	1	23
D3	A3	0	2,6	3	1	23
D4	A4	0	2,6	1	2	20
D5	A5	0	2,6	3	1	26
D6	A6	0	2,6	1	1	20
D7	A7	0	2,6	2	1	23
D8	A8	0	2,6	1	2	29
D9(V ^{h)})	V2 ^{g)}	- ^{h)}	- ^{h)}	5	1	26

a) M₅: neiontové monomery
b) S₂: neiontové emulgátory
c) M₃: iontové monomery
d) S₁: iontové emulgátory
e) údaje v procentech jsou vztaženy na celkové množství monomerů použitých k výrobě disperze
f) srovnávací příklad
g) srovnávací disperze
h) neuvedeno

II.4. Bezrozpouštědlová a změkčovadel prostá disperzní barva s PVK 75,6 %; kompozice (IV) (srovnávací příklady E1 a E9, příklady E2 až E8)

Do nádoby byly předloženy následující složky:

248,0 g voda

3,0 g činidlo pro úpravu viskozity hydroxyethylcelulóza s viskozitou 30 Pas (stanoveno jako 1,9% roztok ve vodě při 25 °C); Tylose® MH 30000 YP2; Clariant GmbH, Frankfurt

13,0 g hmotnostně 10% roztok natriumpolyfosfátu ve vodě, Calgon®; BK Guilini Chemie GmbH & Co. OHG

3,0 g dispergační činidlo Lopon®894; BK Guilini Chemie GmbH & Co. OHG

- 4,0 g odpěňovadlo Agitan® VP 315; Münzig-Chemie GmbH,
Heilbronn
- 2,0 g louh sodný (10%)
- 4,0 g konzervační činidlo Mergal® K 9 N; Troy Chemie GmbH,
Seelze
- 5,0 g činidlo pro úpravu viskozity hmotnostně 10% vodný
roztok Hectorit; Hectone H; G.M.Langer & Co. GmbH,
Ritterhude

K tomu bylo za míchání přidáno:

- 100,0 g slída, 50 µm Glimmer MU-N 85, Ziegler & Co, GmbH,
Wunsiedel
- 100,0 g uhličitan vápenatý, srážený, 0,3 µm Socal P2;
Deutsche Solvay GmbH, Solingen
- 25,0 g hlinítekřemičitan, 2,5 µm kaolin China Clay Grade B;
Imerys, St. Austell, Cornwall, GB
- 90,0 g uhličitan vápenatý, kalcit 2 µm, kalcit se střední
velikostí částic 2 µm; Omya Carb 2GU; Omya GmbH,
Köln
- 90,0 g uhličitan vápenatý, kalcit 5 µm, kalcit se střední
velikostí částic 5 µm; Omya Carb 5GU; Omya GmbH,
Köln
- 185,0 g pigment oxidu titaničitého Kronos® 2190; Kronos
Titan GmbH, Leverkusen

Tyto složky byly míchány po dobu 20 minut ve vysokorychlostním dispergátoru. Následně byly za míchání přidány následující složky:

- 130,0 g polymerní disperze A z I.) resp. V2 (hmotnostně 53,0%)

PVK bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté disperzní barvy byla 75,6 %. Výsledky zpracovatelských testů jsou uvedeny v tabulce 7.

Příklady E2 až E5 podle vynálezu ukazují, že ve srovnání s heterogenní, ze stavu techniky známou, vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí A1, a s na trhu dostupnou homogenní vinylacetát/ethenovou kopolymerní disperzí V2, disperze A2 až A5 podle vynálezu vykazují v bezrozpouštědlových a změkčovadel prostých povlékacích systémech zlepšené zpracovatelské vlastnosti viz tabulky 3 až 6), a je možno z nich vyrobit bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté vnitřní barvy (PVK=75,6 %), které jsou svým zpracovatelským profilem srovnatelné s heterogenními vinylacetát-ethylenovými kopolymerními disperzemi známými ze stavu techniky (srovnávací příklad E1).

Tabulka 7

Zpracovatelské testy kompozice IV

Disperzní barva	Disperze	Stabilizace disperze		Odolnost proti slepování	Oděruvzdornost
		$\Sigma M_5^a)$ a $S_2^b)$ [%] ^{e)}	$\Sigma M_3^c)$ a $S_1^d)$ [%] ^{e)}		
E1(V ^{f)})	A1(V1 ^{g)})	3	0,7	0	11
E2	A2	0	2,6	0	10
E3	A3	0	2,6	0	10
E4	A4	0	2,6	0	11
E5	A5	0	2,6	0	11
E6	A6	0	2,6	0	7
E7	A7	0	2,6	0	8
E8	A8	0	2,6	0	8
E9(V ^{h)})	V2 ^{g)})	- ^{h)}	- ^{h)}	0	8

a) M₅: neiontové monomery
b) S₂: neiontové emulgátory
c) M₃: iontové monomery
d) S₁: iontové emulgátory
e) údaje v procentech jsou vztaheny na celkové množství monomerů použitých k výrobě disperze
f) srovnávací příklad
g) srovnávací disperze
h) neuvedeno

Dále příklady E6 až E8 podle vynálezu ukazují, že s heterogenními, převážně pomocí iontových složek

stabilizovanými disperzemi A6 až A8 podle vynálezu, obsahujícími kopolymerovaně silan, navíc k jejich výhodným vlastnostem v bezrozpouštědlových a změkčovadel prostých povlékacích systémech s vysokým obsahem pojiva (viz tabulky 3 až 6), je možno vyrobit bezrozpouštědlové a změkčovadel prosté vnitřní barvy, které vykazují oproti vnitřní barvě, namíchané s heterogenní vinylester/ethenovou disperzí odpovídající stavu techniky, zlepšenou oděruvzdornost. Tato oděruvzdornost odpovídá oděruvzdornosti, jaké může být dosaženo s na trhu obvyklými homogenními vinylester/ethenovými disperzemi (E9).

III. Stanovení zpracovatelských vlastností

III.1. Povrchová lepidivost vysušených disperzních filmů

Pro testování povrchové lepidivosti vysušených disperzních filmů vyrobených z disperzí A byly příslušnou disperzí pomocí stěrky povlečeny skleněné desky (5x20 cm, tloušťka mokré vrstvy 200 μm). Po 24hodinovém sušení za normálních podmínek (23 °C, 50% rel. vlhkost vzduchu) byla testována povrchová lepidivost pomocí přístroje Polyken Probe Tacktester (TMI). Přitom byl lisovník přístroje pro měření lepidivosti za normálních podmínek po dobu 20 sekund přitlačným tlakem $5,1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ přitlačen na zkoušený disperzní film a po této době kolmo oddálen od povrchu odtrhávací rychlostí 1 cm/s. Přitom byla stanovena síla, která je potřebná pro oddělení lisovníku od povrchu disperzního filmu.

Hodnocení: známka 1: 0 N/m^2 ; známka 2: $0,01 \times 10^4$ až $2,5 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 3: $2,51 \times 10^4$ až $5,1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 4: $5,11 \times 10^4$ až $7,6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 5: $7,61 \times 10^4$ až $10,20 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 6: $>10,20 \times 10^4 \text{ N/m}^2$. Se zvyšující se známkou tedy lepidivost roste.

III.2. Odolnost proti slepování vysušených povlaků obsahujících pigment

Pro testování odolnosti proti slepování kompozicí I byly krycí štítky firmy BYK Malinckrodt nebo firmy Morest povlečeny příslušným disperzním lakem (tloušťka mokré vrstvy 200 μm). Po 24hodinovém sušení při 50 °C byly dva povlečené štítky položeny povlečenými stranami na sebe a po dobu 0,5 hodiny při pokojové teplotě zatíženy silou $0,78 \times 10^4 \text{ N/m}^2$. Následně byla stanovena síla potřebná k tomu, aby byly povlečené štítky opět navzájem odtrženy.

Pro testování odolnosti proti slepování kompozicí II, III a IV byly krycí štítky firmy BYK Malinckrodt nebo firmy Morest povlečeny příslušnou disperzní barvou (tloušťka mokré vrstvy 200 μm). Po 24hodinovém sušení za normálních podmínek (23 °C, 50% relativní vlhkost vzduchu) byly dva povlečené štítky položeny povlečenými stranami na sebe a po dobu 0,5 hodiny při pokojové teplotě zatíženy silou $3,1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$. Následně byla stanovena síla potřebná k tomu, aby byly povlečené štítky opět navzájem odtrženy.

Hodnocení odolnosti proti slepování kompozicí I až III: známka 0: 0 N/m^2 ; známka 1: $0,1 \times 10^4$ až $0,8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 2: $0,81 \times 10^4$ až $1,6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 3: $1,61 \times 10^4$ až $2,4 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 4: $2,41 \times 10^4$ až $3,20 \times 10^4 \text{ N/m}^2$; známka 5: $>3,20 \times 10^4 \text{ N/m}^2$. Se zvyšující se známkou se tedy odolnost proti slepování zvyšuje.

III.3. Lesk vysušených povlaků obsahujících pigment

Pro testování lesku byly krycí štítky firmy BYK Malinckrodt nebo firmy Morest povlečeny příslušnou disperzní barvou (tloušťka mokré vrstvy 200 μm). Po 24hodinovém sušení za normálních podmínek (23 °C, 50% rel. vlhkost vzduchu) byl

testován lesk těchto povlaků laboratorním měřičem odrazu RL (Reflektormesskopf RL) firmy Dr. Bruno Lange GmbH v úhlech 20°, 60° a 85°. Lesk se zvyšuje s narůstající hodnotou odrazu.

III.4. Oděruvzdornost vysušených povlaků obsahujících pigment

Stanovení oděruvzdornosti kompozicí II, III a IV barev se provádí podle evropské normy 13300 pomocí zkušebního leštícího přístroje Scheuerprüfgerät Modell 494 firmy Erichsen s adaptérem pro leštící zkoušky podle ISO 11998. Jako standardní leštící médium bylo použito leštící rouno (3M Scotch Brite Handpad 7448, typ S Ultrafine) o rozměrech 39×90 mm. Disperzní barvy byly pomocí přístroje pro potahování filmem, model 509/1 od firmy Erichsen, nanášeny pomocí stěrky s šířkou štěrby 200 μm na fólie Leneta. Následně byly fólie vysušeny za normálních podmínek (23 °C, 50% rel. vlhkost vzduchu) po dobu 28 dní v klimatizovaném prostoru. Tloušťka suché vrstvy byla asi 130 μm (kompozice II), 120 μm (kompozice III) resp. 160 μm (kompozice IV). Z povlečené fólie Leneta byla nařezána zkušební tělesa o délce 430 mm a šířce alespoň 80 mm a zvážena. Po napnutí zkušebních těles v odíracím stroji byla na povrch barevného filmu pomocí měkkého štětce nanášena mycí kapalina (hmotnostně 25% roztok dodecylbenzensulfonátu sodného v destilované vodě). Poté bylo leštící rouno napuštěno mycí kapalinou tak, že hmotnost rouna včetně mycí kapaliny byla 3,5 až 4,5 g. Po době působení nanášené mycí kapaliny 60 sekund byl barevný film ve 200 cyklech čištění abrazivně namáhán nepřitlačenou stranou napuštěného čistícího rouna. Ihned po ukončení 200 cyklů čištění bylo zkušební těleso očištěno mírným proudem vody od odřených částic a za normálních podmínek vysušeno až na konstantní hmotnost. Hmotnostní ztráta byla stanovena na analytických vahách a

vyjádřena jako hmotnostní ztráta vztažená na plochu, kterou je možno stanovit jako 148 m² odřené plochy, která vychází ze šířky rouna 3,9 cm násobené délkou dráhy 38 cm.

Hodnocení plošné ztráty hmotnosti: známka 0: 0 mg/cm²;
známka 1: 0,01 až 1,0 mg/cm²; známka 2: 1,01 až 2,0 mg/cm²;
známka 3: 2,01 až 3,0 mg/cm²; známka 4: 3,01 až 4,0 mg/cm²;
známka 5: 4,01 až 5,0 mg/cm²; známka 6: 5,01 až 6,0 mg/cm²;
známka 7: 6,01 až 7,0 mg/cm²; známka 8: 7,01 až 8,0 mg/cm²;
známka 9: 8,01 až 9,0 mg/cm²; známka 10: 9,01 až 10,0 mg/cm²;
známka 11: 10,01 až 11,0 mg/cm²; známka 12: 11,01 až 12,0
mg/cm²; známka 13: >12,0 mg/cm². Se zvyšující se známkou tedy oděruvzdornost roste.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodná disperze umělé hmoty na bázi vinylesterového kopolymeru P s obsahem pevné látky až 80 % hmotn. a s minimální teplotou vytváření filmu nižší než 20 °C, stabilizovaná v podstatě pomocí iontových složek, přičemž vinylesterový kopolymer P obsahuje alespoň jeden homo- nebo kopolymer A a alespoň jeden homo- nebo kopolymer B, a přičemž

- homo- nebo kopolymer A má teplotu skelného přechodu v rozmezí 0 až 20 °C a homo- nebo kopolymer B má teplotu skelného přechodu v rozmezí 20 až 50 °C, za předpokladu že teploty skelného přechodu obou homo- nebo kopolymerů A a B se liší o alespoň 10 K,
- součet obsahů homo- nebo kopolymerů A a B ve vinylesterovém kopolymeru P je alespoň 50 % hmotn., vztaženo na kopolymer P,
- hmotnostní poměr homo- nebo kopolymeru A k homo- nebo kopolymeru B je v rozmezí 95/5 až 5/95, a
- homo- nebo kopolymer A a B nezávisle na sobě obsahují kopolymerizovaně
 - (a) 50 až 100 % hmotn. alespoň jednoho vinylesteru karboxylové kyseliny s 1 až 18 atomy uhlíku (M1) a
 - (b) 0 až 25 % hmotn. alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného, popřípadě halogenem substituovaného, uhlovodíku se 2 až 4 atomy uhlíku (M2), dále nazývaného monoolefin se 2 až 4 atomy uhlíku, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu homo- nebo kopolymerů A a B,

vyznačující se tím, že obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů použitých pro výrobu vinylesterového kopolymeru P

- 0 až 10 % hmotn. ethylenicky nenasyceného iontového

- monomeru (M3) a
- 0 až 5 % hmotn. iontových emulgátorů (S1), přičemž
 - celková hmotnost ethylenicky nenasycených iontových monomerů (M3) a iontových emulgátorů (S1) je alespoň 2 % hmotn.

2. Disperze umělé hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že má obsah pevné látky v rozmezí 20 až 80 % hmotn.

3. Disperze umělé hmoty podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že součet podílů homo- nebo kopolymerů A a B vinylesterového kopolymeru P je 75 až 100 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost kopolymeru P.

4. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vykazuje hodnotu pH v rozmezí 2 až 9.

5. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že homo- nebo kopolymer A a/nebo B obsahuje polymerovaně, jako vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 18 atomy uhlíku (M1), vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 8 atomy uhlíku, vinylestery nasycených rozvětvených monokarboxylových kyselin s 9, 10 nebo 11 atomy uhlíku v kyselinovém zbytku, vinylestery nasycených a nenasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem, vinylester kyseliny benzoové nebo kyseliny p-terc.butylbenzoové nebo jejich směs.

6. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že homo- nebo kopolymer A a/nebo B obsahuje polymerovaně, jako vinylestery karboxylových kyselin s 1 až 18 atomy uhlíku (M1), vinylacetát.

7. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že kopolymer A a/nebo B obsahuje kopolymerovaně, jako monoethylenicky nenasycené uhlovodíky se 2 až 4 atomy uhlíku (M2), ethylen.

8. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že podíl monoethylenicky nenasycených uhlovodíků se 2 až 4 atomy uhlíku (M2) ve vinylesterovém kopolymeru P je, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru použitého pro výrobu vinylesterového kopolymeru P, menší než 20 % hmotn.

9. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že homo- nebo kopolymer A/nebo B obsahuje kopolymerovaně, jako ethylenicky nenasycené iontové monomery (M3), nenasycené monokarboxylové kyseliny, nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejich poloestery s alkanoly s 1 až 12 atomy C, nenasycené sulfonové kyseliny a/nebo nenasycené fosfonové kyseliny.

10. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vinylesterový kopolymer P obsahuje kopolymerizovaně až 5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost monomeru použitého pro výrobu vinylesterového kopolymeru P, alespoň jedné nenasycené kopolymerizovatelné organokřemičité sloučeniny (M4).

11. Disperze umělé hmoty podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že jako nenasycené kopolymerizovatelné organokřemičité sloučeniny (M4) jsou monomery obsahující siloxanové skupiny obecného vzorce $\text{RSi}(\text{CH}_3)_{0-2}(\text{OR}^1)_{3-1}$, přičemž R znamená $\text{CH}_2=\text{CR}^2-(\text{CH}_2)_{0-1}$ nebo $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{1-3}$, R^1 je rozvětvený nebo nerozvětvený, popřípadě substituovaný alkylový zbytek se 3 až 12 atomy C, který popřípadě může být přerušen etherovou skupinou, a R^2 představuje H nebo CH_3 .

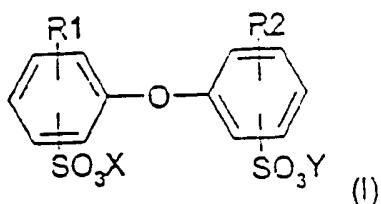
12. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vinylesterový kopolymer P kopolymerovaně obsahuje až 5 % hmotn. ethylenicky nenasycených neiontových monomerů (M5), vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, použitých pro výrobu vinylesterového kopolymeru P.

13. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vinylesterový kopolymer P kopolymerovaně obsahuje až 30 % hmotn. alespoň jednoho dalšího, ethylenicky nenasyceného monomeru (M6), vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, použitých k výrobě vinylesterového kopolymeru P.

14. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje 0,1 až 4 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vinylesterového kopolymeru P, iontových emulgátorů (S1).

15. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že jako iontové emulgátory (S1) obsahuje aniontové emulgátory.

16. Disperze umělé hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako aniontové emulgátory obsahuje alkalické a amoniové soli alkylsulfátů, alkylfosfonátů, poloesterů kyseliny sírové nebo monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné ethoxylované alkanoly a ethoxylované alkylfenoly, alkylsulfonových kyselin, alkylarylsulfonových kyselin, a/nebo sloučeniny obecného vzorce I



kde R^1 a R^2 představují vodík nebo alkyl se 4 až 24 atomy C přičemž nepředstavují vodík oba zároveň, a X a Y jsou ionty alkalických kovů a/nebo amoniové ionty.

17. Disperze umělé hmoty podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje neiontové emulgátory (S2).

18. Disperze umělé hmoty podle nároku 12 a 17, **vyznačující se tím**, že poměr celkového množství iontových složek (M3) a (S1) k celkovému množství neiontových složek (M5) a (S2) není nižší než 1.

19. Způsob výroby disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18, **vyznačující se tím**, že nejprve se vodnou radikálovou emulzní polymerací vyrobí homo- nebo kopolymer B a poté se ve vodné disperzi homo-nebo kopolymeru B vyrobí homo-nebo kopolymer A.

20. Způsob výroby disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18, **vyznačující se tím**, že se homo- nebo kopolymer A a B vyrobí zvláště vodnou radikálovou emulzní polymerací a následně se smísí.

21. Použití disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18 jako vodné kompozice pro povlékání substrátů.

22. Použití disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho

z nároků 1 až 18 jako pojiva ve vodných kompozicích obsahujících pigment.

23. Použití disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18 jako pojiva pro omítky pojené umělou pryskyřicí, lepidla na obkladačky, nátěrové hmoty, tmely a těsnící hmoty nebo hmoty pro natírání papíru.

24. Použití disperze umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18 jako pojiva pro disperzní barvy.

25. Vodná kompozice pro povlékání substrátů obsahující disperzi umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18.

26. Vodná kompozice obsahující pigment, obsahující disperzi umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18.

27. Disperzní barva, obsahující disperzi umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18.

28. Potravinářský povlak, obsahující disperzi umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18.

29. Nátěrová hmota na papír, obsahující disperzi umělé hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 18.