



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 057 645 A1** 2007.06.06

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 057 645.1**

(22) Anmeldetag: **01.12.2005**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 133/04** (2006.01)

**C09D 131/04** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

**C09D 161/00** (2006.01)

**C09J 131/04** (2006.01)

**C09J 161/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Celanese Emulsions GmbH, 61476 Kronberg, DE**

(74) Vertreter:

**Ackermann, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
60313 Frankfurt**

(72) Erfinder:

**Hardt, Daniela, 65843 Sulzbach, DE; Faust, Hans  
Uwe, 65835 Liederbach, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 600 04 914 T2**

**US 46 34 727**

**EP 05 54 747 A2**

**WO 98/03 604 A1**

**WO 00/02 967 A1**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Polyvinylesterdispersionen mit niedriger Filmbildtemperatur und hoher Wasserbeständigkeit sowie deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Polyvinylesterdispersionen mit einer Mindestfilmbildtemperatur von kleiner gleich 10°C. Diese enthalten eine vernetzbare Polyvinylester-Dispersion sowie einen Ester von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder einen Ester von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen als Filmbildehilfsmittel. Diese Polyvinylester-Dispersionen lassen sich als Klebstoffe mit hoher Wasserbeständigkeit verwenden.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Polyvinylesterdispersionen, die sich als Dispersionsklebstoffe mit hoher Naßklebefestigkeit einsetzen lassen, die Herstellung dieser Kunststoffdispersionen sowie deren Verwendung zum Verkleben, insbesondere von Holz und anderen porösen oder semiporösen Substraten.

**[0002]** Kunststoffdispersionen, insbesondere solche auf Basis von von Poly(vinylestern) werden als Weißleime in großem Umfang zum industriellen Verleimen von Holz und anderen porösen oder semiporösen Substraten verwendet. Wird für die Klebverbindung nach der Applikation eine Wasserbelastung erwartet, sind diese Produkte auch wasserfest ausrüstbar, sei es durch Verwendung spezieller vernetzbarer oder selbstvernetzender Comonomere während deren Herstellung durch Emulsionspolymerisation und/oder einer nachträglichen Additivierung durch spezielle Vernetzer, häufig in Form von Vernetzerharzen in Kombination mit Vernetzungskatalysatoren. Die Wirkungsweise besteht in einer Anbindung des zur kolloidalen Stabilisierung verwendeten hydrophilen Schutzkolloids Poly(vinylalkohol). Auf diese Weise werden Spezialprodukte erhalten, die den Anforderungen einschlägiger Normen, wie beispielsweise der DIN EN 204 genügen.

**[0003]** Kaltwasserbeständige Klebstoffe, beispielsweise für die Küchenmöbelmontage, müssen dabei mindestens die Beanspruchungsgruppe D3 (Naß-Klebefestigkeit  $\geq 2 \text{ N/mm}^2$  nach Prüffolge D3/3 mit 4-tägiger Kaltwasser-Lagerung) erfüllen.

**[0004]** Auch im Do-it-yourself-Bereich (z. B. in der Parkettverleimung) gehören wasserfeste Holzklebstoffe auf Dispersionsbasis, insbesondere häufig schon auf Basis der Qualitätsstufe D3, mittlerweile zu den Gegenständen des täglichen Bedarfs. Wegen der unter Umständen stark verlängerten Vertriebszeiten durch Lagerhaltung in Baumärkten und beim Endverbraucher besteht hier die Anforderung an eine lange Standzeit der Produkte, innerhalb der die Dispersionen keine Qualitätseinbußen erleiden und auch nicht zu stark in der Viskosität ansteigen dürfen. Die qualitativen Anforderungen der Kunden umfassen ferner, daß einschlägige Prüfnormen wie DIN EN 204/D3 nicht nur erfüllt, sondern deutlich überschritten werden, vorzugsweise um 50 % auf über  $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ .

**[0005]** Ein weitere Forderung betrifft insbesondere im mittel- und nordeuropäischen Raum niedrige Filmbildertemperaturen. Die wässrigen Klebstoff-Formulierungen sollen Mindestfilmbildertemperaturen (nachstehend „MFT“) von kleiner gleich  $10^\circ\text{C}$  aufweisen. Es ist bekannt, die MFT eine Kunststoffdispersion durch Zugabe von Filmbildungsmitteln, auch Koaleszenzmittel genannt, einzustellen. Der Zusatz solcher Mittel hat in manchen Fällen jedoch die Verschlechterung anderer Eigenschaften zur Folge.

**[0006]** Kunststoffdispersionen auf Basis von Polyvinylestern, welche durch wässrige Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von polymeren Stabilisatoren (Schutzkolloiden) hergestellt werden, stellen ein Massenprodukt dar. Übersichten über die Herstellung und Applikation von Poly(vinylacetat)-Dispersionen finden sich an zahlreichen Stellen in der Literatur, so beispielsweise im Handbook of Adhesives (I. Skeist, Ed.), 3. Auflage, Kapitel 21.

**[0007]** Die Patentliteratur, betreffend selbstvernetzende Kunststoffdispersionen, insbesondere Poly(vinylester)dispersionen mit Methylolmonomeren, beispielsweise N-Methylol(meth)acrylamid oder deren Estern, ist im Klebstoffbereich erwartungsgemäß relativ umfangreich. Beispiele für solche Kunststoffdispersionen finden sich in den DE-A-26 20 738, DE-A 39 42 628, WO-A-96/36,648 und EP-A-1,170,311. Diese beschreiben sauer katalysiert vernetzende Klebstoffsysteme auf Basis von Copolymerisaten von Vinylestern mit vernetzbaren Comonomeren, darunter N-Methylolacrylamid. Diese Klebemittel ergeben gemäß der Offenbarung in den Ausführungsbeispielen normgerechte Verklebungen der Stufe EN 204/D3 (bzw. vormals der DIN 68602/B3) mit Klebefestigkeiten von  $> 2 \text{ N/mm}^2$  in Kombination mit wasserlöslichen starken Säuren oder deren Metallsalzen, insbesondere von Salzen des Cr(III), Al(III), Fe(III) und Zr(IV).

**[0008]** Es ist auch bereits bekannt, Polyvinylester-Dispersionen durch Zusatz von Estern mehrwertiger Alkohole, wie Triacetin (entsprechend dem Tris-essigsäureester des Glycerins), zu modifizieren.

**[0009]** So beschreibt die DE-A-41 18 634 eine wässrige Klebstoffzusammensetzung enthaltend ein Mischpolymerisat auf der Basis von Vinylacetat, einem Acrylat sowie dem Methylether eines Polyoxyalkylenallylalkohols. Zur Regelung des Molekulargewichts oder zur Verbesserung der Eigenschaften des Reaktionsproduktes wird vorgeschlagen, bei der Polymerisation ausgewählte Verbindungen zuzusetzen. Ein Beispiel dafür sind Glycerindi- oder -triacetat.

**[0010]** JP-A-63/265,983 beschreibt eine hydrophile Klebstoffzusammensetzung mit hoher Wasserbeständigkeit und Selbstklebeeigenschaften. Die Zusammensetzung enthält neben einer Vinylacetatdispersion einen ausgewählten Weichmacher, beispielsweise Triacetin, sowie wasserabsorbierende Polymerteilchen, beispielsweise aus Pectin.

**[0011]** EP-A-50,548 beschreibt Klebstoffdispersionen auf der Basis von mit Polyvinylalkohol stabilisierten Polyvinylacetaten. Diese können Weichmacher enthalten, welche aus der Gruppe der klassischen Koaleszenzmittel für Polyvinylacetate ausgewählt werden. Beispiele dafür sind Dibutylphthalat, Ethylenglykoladipat oder -dibenzoat, Tricresyl- oder Triphenylphosphat oder Triacetin.

**[0012]** Aus der DE-A-197 01 235 ist ein Verfahren zur Absicherung von Erdreichflächen bekannt. Zur Erhöhung der Wasserfestigkeit von Erdreichimprägnierungen wird vorgeschlagen, Emulsionspolymerisate von Vinylmonomeren, so auch von Vinylacetat, einzusetzen. In einem Beispiel wird die Behandlung einer mit einem Proteinkleber vorbehandelten Sandoberfläche mit einer Triacetin enthaltenden Polyvinylacetatdispersion beschrieben.

**[0013]** US-A-3,524,828 beschreibt Klebstoffe enthaltend ausgewählte Polyvinylacetat-Copolymere, ein Verdickungsmittel und eine Kombination ausgewählter Weichmacher. Eine Weichmacherkomponente ist ein Ester des Glycerins. Beispielhaft werden Triacetin und Tributyrin genannt. Vernetzbare Polyvinylacetate werden nicht offenbart.

**[0014]** GB-A-690,299 offenbart Klebstoffzusammensetzungen für das Laminieren von Metallfolien auf Papier, die Polyvinylacetatdispersionen, Weichmacher, Kasein, eine basische Stickstoffverbindung, wie Ammoniak oder Methylamin, sowie Formaldehyd enthalten. Als Weichmacher wird unter anderem Triacetin genannt. Vernetzende Zusätze sowie vernetzbare Polyvinylacetate werden dort nicht offenbart.

**[0015]** EP-A-705,896 beschreibt wiederanfeuchtbare Klebstoffzusammensetzungen enthaltend Polyvinylacetat-dispersionen, die in Gegenwart eines ausgewählten Polyvinylalkohols hergestellt worden sind. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit bei der Wiederanfeuchtung wird vorgeschlagen, der Zusammensetzung Triacetin zuzusetzen. Vernetzbare Polyvinylacetate werden nicht offenbart.

**[0016]** US-A-2,628,948 offenbart Klebstoffe auf der Basis von Emulsionspolymeren, vorzugsweise Polyvinylacetat-Dispersionen, denen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit Glycerinester zugesetzt worden sind. Als Beispiele werden Diacetin und Triacetin genannt. Vernetzbare Polyvinylester werden nicht offenbart.

**[0017]** Keine der erwähnten Veröffentlichungen gibt Hinweise darauf, wie eine Klebstoffformulierung mit niedriger MFT und gleichzeitig hoher Wasserfestigkeit hergestellt werden kann.

**[0018]** Es bestand demnach die Aufgabe, einen Klebstoff auf Basis einer wässrigen Kunststoffdispersion bereitzustellen, der einerseits eine niedrige MFT aufweist und andererseits eine hohe Kaltwasserfestigkeit von mindestens 3 N/mm<sup>2</sup> (ermittelt nach DIN EN 204 D3) aufweist.

**[0019]** Bevorzugte Klebstoffformulierungen sollen darüber hinaus den Creep-Test nach British Standard 3544 (BS 3544) bestehen und/oder eine Wärmebeständigkeit von mindestens 7N/mm<sup>2</sup> (ermittelt nach WATT 91 (Wood Adhesives Temperature Test)) aufweisen.

**[0020]** Außerdem sollen die erfindungsgemäßen Produkte hinreichend lagerstabil sein, vorzugsweise eine ICI Gelstärke von höchstens 50 Skalenteilen, ermittelt nach 20-tätiger Lagerung bei 50°C mit dem ICI Gel-Strength-Tester der Firma Sheen Instruments, Ltd., aufweisen.

**[0021]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabe durch eine wäßrige und vernetzbare Polyvinylester-Dispersion gelöst werden kann, der ein ausgewähltes Koaleszenzmittel zugesetzt worden ist.

**[0022]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polyvinylester-Dispersion mit einer Mindestfilmbildetemperatur von kleiner gleich 10°C, vorzugsweise kleiner gleich 6°C und insbesondere von 0 bis 6°C, enthaltend einen einpolymerisierten und/oder zugesetzten Vernetzer und ein Filmbildehilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Ester von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder der Ester von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen.

**[0023]** Das Emulsionspolymerisat für diese Kunststoffdispersion, welche als Basis den erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffen zugrundeliegt und mittels radikalischer Emulsionspolymerisation hergestellt wird, ist überwiegend auf Basis von Vinylestern als Hauptmonomerbasis aufgebaut.

**[0024]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylesterpolymeren handelt es sich um Homo- oder Copolymeren, die vernetzbar ausgerüstet sind. Dabei können die Homo- oder Copolymeren vernetzbare Gruppen im Molekül enthalten oder das Vinylesterhomo- oder Copolymer kann mit vernetzenden Zusätzen kombiniert werden. In letzterem Falle braucht das Vinylesterhomo- oder Copolymer nicht unbedingt einpolymerisierte vernetzbare Gruppen aufweisen.

**[0025]** Als Monomere für die erfindungsgemäß eingesetzten Vinylesterpolymere (auch „Polyvinylester“ genannt) kommen Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von gesättigten verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest, Vinylester von längerkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren wie beispielsweise Vinylaurat, Vinylstearat sowie Vinylester der Benzoesäure und substituierter Derivate der Benzoesäure wie Vinyl-p-tert.-butylbenzoat in Frage. Unter diesen ist jedoch Vinylacetat besonders bevorzugt. Die genannten Vinylester können im Poly(vinylester) einzeln verwendet werden oder auch im Gemisch in einem Copolymer nebeneinander vorliegen. Der Anteil der Vinylester aus dieser Gruppe im Polymerisat beträgt mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%.

**[0026]** Als Vernetzungsmittel im Polyvinylester können geringe Mengen an einpolymerisierten reaktiven und selbstvernetzenden Monomeren dienen, wie N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder deren N-Methylether.

**[0027]** Die vernetzbaren Polyvinylester-Dispersionen, welche reaktive Monomere als Vernetzungsmittel im Polymergerüst enthalten, beispielsweise N-Methylolgruppen, können mit niedermolekularen Vernetzern und/oder mit Vernetzerharzen kombiniert werden. Beispiele für solche Zusätze sind Formaldehydharze aus der Gruppe der Resorcinol-Formaldehydharze, der Harnstoff-Formaldehydharze, der Melamin-Formaldehydharze und der Phenol-Formaldehydharze oder Polyalkoxyalkyl- und Polyalkanoldiazine, -triazine und -tetrazine, Imidazolidinone und Thioimidazolidinone, oder mit Hydroxymethyl-substituierte Imidazolidinone, Hydroxymethyl-substituierte Pyrimidinone oder Hydroxymethyl-substituierte Triazinone oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischte Kondensate, oder mit ein oder mehreren Alkanolen mindestens teilveretherten Derivate aus der Gruppe der hydroxymethylierten cyclischen Ethylenharnstoffe, der cyclischen Propylenharnstoffe, der bicyclischen Glyoxaldiharnstoffe oder der bicyclischen Malondialdehyddiharnstoffe. Klebstoffe enthaltend die letztere Gruppe von Vernetzern sind in der DE-A-103 35 673 offenbart.

**[0028]** Beispiele für weitere bevorzugte Vernetzer sind ethoxylierte Hexahydro-triazine, [2,4,6-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)methylenoxy]-N,N',N''-tris[ethoxypoly-(ethylenoxy)-methylen]-N'''-methoxymethylentriazin], Tetramethylolharnstoffe, Hexakis(methoxymethyl)melamin, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxy-4,5,5-trimethyl-2-imidazolidinon, N,N'-Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethylpropylen-harnstoff, N,N',N'',N'''-Tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril, 4,5-Dihydroxy-1,3-bis(methoxymethyl)-2-imidazolidinon, 4,5-Dihydroxy-1,3-bis(hydroxy-methyl)imidazolidin-2-on, Tetrahydro-1,3-bis(hydroxymethyl)-4-methoxy-5,5-dimethylpyrimidin-2(1H)-on, 4,5-Dihydroxy-1,3-dimethylol-2-imidazolidinon, 4,5-Dihydroxy-1,3-dimethyl-2-imidazolidinon, Tetrahydro-1,3-bis(hydroxymethyl)-4-hydroxy-5,5-dimethyl-(1H)-pyrimidin-2-on (=1,3-Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethylpropylenharnstoff), Tetrahydro-1,3-bis(hydroxymethyl)-4-alkoxy-5,5-dimethyl-(1H)-pyrimidin-2-on, und N,N',N'',N'''-Tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril.

**[0029]** Enthält die Polyvinylester-Dispersion vernetzbare Gruppen im Polymergerüst, so handelt es sich bei letzteren in der Regel um N-Alkylolgruppen, vorzugsweise N-C<sub>1-3</sub>Alkylolgruppen. Beispiele für Monomere zur Copolymerisation mit dem Vinylester sind N-Methylol(meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Ethanol(meth)acrylamid, N-Propanol(meth)acrylamid, N-Methylolallylcarbamat, N-Methylolmaleamid, N-Methylolmaleamsäure sowie die N-Methylolamide aromatischer Vinylcarbonsäuren wie beispielsweise N-Methylol-p-vinylbenzamid. Die N-Methylolamide der Acrylsäure und Methacrylsäure sind besonders bevorzugt. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%.

**[0030]** Besonders geeignet sind weitere Stickstoffhaltige Comonomere mit N-Funktionellen Gruppen, darunter insbesondere N-Ethanol(meth)acrylamid, N-Propanol(meth)acrylamid, (Meth)acrylamid, Allylcarbamat, Acrylnitril, die N-Methylol-ester, -alkylether oder Mannichbasen des N-Methylol(meth)acrylamids oder N-Methylolallylcarbamats, Acrylamidoglykolsäure und/oder deren Salze, Acrylamidomethoxyessigsäuremethylester,

N-(2,2-Dimethoxy-1-hydroxyethyl)acrylamid, N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Butyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid, N-Dodecyl(meth)acrylamid, N-Benzyl(meth)acrylamid, p-Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)methacrylamid, Ethylimidazolidonmethacrylat, N-Vinylformamid, oder N-Vinylpyrrolidon. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%.

**[0031]** Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den Vinylestern copolymerisiert werden können, sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, sowie deren Ester mit primären und sekundären gesättigten einwertigen Alkoholen mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, cycloaliphatischen oder polycyclischen Alkoholen sowie länger-kettigen Fettalkoholen. Weiterhin können  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäuren, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure, sowie deren Mono- oder Diester mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen mitverwendet werden. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%.

**[0032]** Geeignete Comonomere sind weiterhin ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethylen oder  $\alpha$ -Olefine mit 3–28 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propylen oder Butylen, sowie ferner Styrol, Vinyltoluol, Vinylxylool und halogenierte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%.

**[0033]** Zusätzlich zu oder anstelle von den bereits erwähnten, eine N-Methylolgruppe aufweisenden Monomeren können weitere Monomere eingesetzt werden, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, und die wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy- oder Carbonylgruppe aufweisen, oder die wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für die letztere Gruppe sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige mehrfach ethylenisch ungesättigte, und damit vernetzend wirkende Monomere sind Diallylphthalat, Diallylmalinat, Diallylfumarat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tetraallyloxyethan, Divinylbenzol, Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldi-methacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, oder Triethylenglykoldimethacrylat; Divinyladipat, Allyl(meth)-acrylat, Vinyl(meth)-acrylat, Cyclopentadienylacrylat, Vinylcrotonat, Methylenbisacrylamid, Hexandioldiacrylat, Pentaerythroidiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat oder Gemische von zwei oder mehr von Verbindungen aus dieser Gruppe im Polymerisat enthalten sein. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%.

**[0034]** Weiterhin besonders geeignete Comonomere sind hydroxyfunktionelle Monomere wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat sowie deren Addukte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid. Der Anteil dieser Comonomeren an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%.

**[0035]** Besonders geeignet sind ferner über Carbonylgruppen vernetzbare oder selbstvernetzende Comonomere aus der Gruppe Diacetonacrylamid, Allylacetoacetat, Vinylacetoacetat sowie Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

**[0036]** Als eine weitere Gruppe von Comonomeren sind Monomere aus der Gruppe der ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat, der siliciumfunktionellen Comonomere wie Acryloyloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloyloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethylalkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

**[0037]** Der Anteil der neben den Vinylestereinheiten im Polymerisat enthaltenen Comonomereinheiten beträgt zusammengenommen bis zu 50 Gew.-%.

- [0038]** Die Kunststoffdispersion enthält als Stabilisator mindestens ein Schutzkolloid und/oder mindestens einen Emulgator.
- [0039]** Als Schutzkolloid ist beispielsweise Polyvinylalkohol geeignet, insbesondere Polyvinylalkohol vom Hydrolysegrad 60–100 Mol.-%, vorzugsweise 70 bis 98 Mol.-%, und Viskositäten der 4 Gew.-%igen wäßrigen Lösungen bei 20 °C von 2 bis 70 mPa·s. Geeignet sind auch funktionelle Polyvinylalkohole wie die formalen Copolymere des Vinylalkohols und gegebenenfalls Vinylacetats mit Ethen, mit Vinylacetoacetat oder Isopropenylalkohol oder solche mit Carboxylgruppen oder Alkoxysilangruppen. Weiterhin können als Schutzkolloide veretherte Cellulosederivate, beispielsweise Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose, eingesetzt werden. Diese können entweder alleine oder in Kombination mit Polyvinylalkohol verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind Polyvinylpyrrolidon, Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure sowie Copolymere der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Methylvinylether oder Styrol. Weiterhin geeignet sind Polyalkylenglykole oder die Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Stärke- und Gelatinederivate, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420. Bevorzugt ist die überwiegende Verwendung von Polyvinylalkohol. Bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, beträgt der Anteil der Schutzkolloide vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 14 Gew.-%
- [0040]** Zusätzlich zu oder anstelle von den Schutzkolloiden können bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, nichtionische und/oder ionische Emulgatoren in der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion als Stabilisierungsmittel mitverwendet werden. Zu diesem Zwecke geeignete Verbindungen finden sich in dem Fachmann bekannten, einschlägigen Zusammenstellungen wie beispielsweise der Surfactant Applications Directory (D.R. Karsa et al., Ed., Blackie, London 1991) oder in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/I, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Seiten 190 bis 208.
- [0041]** Die erfindungsgemäße Kunststoffdispersion enthält mindestens ein Filmbildehilfsmittel (Koaleszenzmittel), das ausgewählt wird aus der Gruppe der Ester von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder der Ester von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen.
- [0042]** Bei den Estern von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens aliphatischen dreiwertigen Alkoholen kann es sich um Ester handeln, bei denen sämtliche oder nur ein Teil der Alkoholgruppen verestert ist.
- [0043]** Als aliphatische Monocarbonsäuren lassen sich gesättigte oder ungesättigte einwertige Carbonsäuren einsetzen. Beispiele dafür sind C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonsäuren oder C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylcarbonsäuren. Diese Säuren können auch substituiert sein, beispielsweise durch Halogenatome, Hydroxyl- oder Aminogruppen. Die Alkyl- oder Alkenylreste dieser Säuren können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, alpha-Chloressigsäure, alpha-Hydroxyessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Laurinsäure, Ölsäure oder Stearinsäure. Bevorzugt werden Fettsäuren mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen eingesetzt, insbesondere Essigsäure.
- [0044]** Als aliphatische Alkohole lassen sich Verbindungen mit mindestens drei Hydroxylgruppen einsetzen. Die Alkoholgruppen können primäre, sekundäre und/oder tertiäre Alkoholgruppen sein. Neben den Alkoholgruppen können weitere funktionelle Gruppen vorliegen, beispielsweise Carboxylgruppen, Estergruppen oder Ketogruppen.
- [0045]** Mindestens dreiwertige Alkohole weisen vorzugsweise drei, vier, fünf oder sechs Hydroxylgruppen auf.
- [0046]** Bevorzugt werden mindestens dreiwertige aliphatische Alkohole mit drei bis acht Kohlenstoffatomen.
- [0047]** Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder Kohlenhydrate, wie Aldosen oder Ketosen.
- [0048]** Besonders bevorzugt eingesetzt werden Di- oder insbesondere Triester des Glycerins mit Essigsäure,

Propionsäure oder Buttersäure. Ganz besonders bevorzugt wird der Tributtersäureester des Glycerins (Tributyrin) oder der Triessigester des Glycerins (Triacetin) eingesetzt.

**[0049]** Bei den Estern von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen kann es sich um Ester handeln, bei denen sämtliche oder nur ein Teil der Carboxylgruppen verestert ist.

**[0050]** Als einwertige aliphatische Alkohole lassen sich gesättigte oder ungesättigte Verbindungen einsetzen. Beispiele dafür sind  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-monohydroxyverbindungen oder  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-monohydroxyverbindungen. Die Alkoholgruppen können primäre, sekundäre und/oder tertiäre Alkoholgruppen sein. Diese Alkohole können auch substituiert sein, beispielsweise durch Halogenatome, Carboxy- oder Aminogruppen. Bevorzugt werden einwertige aliphatische Alkohole mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen eingesetzt, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Weitere Beispiele für einwertige Alkohole sind Hexanol, Lauryl- oder Stearylalkohol, Oleylalkohol oder Milchsäure.

**[0051]** Als aliphatische Carbonsäuren lassen sich Verbindungen mit mindestens drei Carboxylgruppen einsetzen. Neben diesen können weitere funktionelle Gruppen vorliegen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Ketogruppen.

**[0052]** Mindestens dreiwertige Carbonsäuren weisen vorzugsweise drei oder vier Carboxylgruppen auf.

**[0053]** Beispiele für solche Verbindungen sind Butantetracarbonsäure oder bevorzugt Citronensäure.

**[0054]** Besonders bevorzugt eingesetzt werden Mono-, Di- oder Trialkylester, insbesondere Mono-, Di- oder Trimethylester der Citronensäure.

**[0055]** Die Kunststoffdispersion kann neben dem Polymer und dem Filmbildehilfsmittel zur MFT-Erniedrigung noch weitere übliche Additive enthalten, beispielsweise Weichmacher, Entschäumer, Füllstoffe und Konservierungsmittel.

**[0056]** Die erfindungsgemäße Kunststoffdispersion kann freie Säuren, oder bevorzugt saure Metallsalze als Vernetzungskatalysatoren enthalten. Es eignen sich hierzu Salze mit mehrwertigen komplexierbaren Kationen, wie sie beispielsweise in DE-B 22 61 402, DE-C 26 20 738 und DE-A 39 42 628 aufgeführt sind. Verwendet werden vorzugsweise die wasserlöslichen Metallsalze des Al(III) oder Zr(IV), insbesondere Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, und Zirkonoxychlorid, Zirkoniumnitrat. Zur Verbesserung der Wasserfestigkeit können zusätzlich weitere Salze oder Additive wie beispielsweise Magnesiumchlorid, organischen und/oder anorganischen Säuren wie Citronensäure, Glykolsäure oder sauer reagierenden anorganischen Salze z. B. Natriumtetrafluoroborat, mitverwendet werden.

**[0057]** Der zur Vernetzung optimale pH-Bereich liegt vorzugsweise zwischen 2 und 6, insbesondere zwischen 2,5 und 4. Ein geeigneter pH-Wert kann schon nach der Emulsionspolymerisation erreicht sein oder er kann, wie bevorzugt, durch Zugabe der obengenannten sauren Verbindungen nachträglich eingestellt werden.

**[0058]** Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion beträgt vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 30 bis 63 Gew.-%.

**[0059]** Der Gehalt an Filmbildehilfsmittel wird so ausgewählt, dass die vorgegebene MFT erreicht wird. Typische Gehalte an Filmbildehilfsmittel bewegen sich im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15, ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polymer und Schutzkolloid.

**[0060]** Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion enthält

- a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, vorzugsweise ein Polyvinylacetathomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 Gew.-% an zugesetztem Vernetzer, vorzugsweise an zugesetztem Vernetzerharz, und/oder 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 Gew.-% an einpolymerisierten von vernetzbare Gruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten enthält,
- b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids, vorzugsweise Poly(vinylalkohol),
- c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponente a) und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und

d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6, vorzugsweise von 2,5 bis 4.

**[0061]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion enthält

a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, vorzugsweise ein Polyvinylacetathomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 Gew.-% an einpolymerisierten von N-Methylolgruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten enthält,

a') gegebenenfalls 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 % an mit den N-Methylolgruppen reagierendem Vernetzer,

b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids, vorzugsweise Poly(vinylalkohol),

c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a) a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und

d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6, vorzugsweise von 2,5 bis 4.

**[0062]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion enthält

a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, vorzugsweise ein Polyvinylacetathomo- oder Copolymer, welches gegebenenfalls 0,001–5 % Gew.-% an einpolymerisierten von N-Methylolgruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten enthält,

a') 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 % an maskiertem Polyisocyanat oder an maskiertem polyfunktionellen Aldehyd,

b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids, vorzugsweise Poly(vinylalkohol),

c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a), a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und

d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6, vorzugsweise von 2,5 bis 4.

**[0063]** Klebstoffe enthaltend maskierte Polyisocyanate sind in EP-A-206,059 beschrieben. Klebstoffe enthaltend maskierte polyfunktionelle Aldehyde sind in EP-A-686,682 beschrieben.

**[0064]** Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion enthält

a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, vorzugsweise ein Polyvinylacetathomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 Gew.-% an einpolymerisierten von vernetzbare N-Methylolgruppen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise von N-Methylol(meth)acrylamid, abgeleitete Struktureinheiten enthält,

a') 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Kunststoffdispersion, eines mit den vernetzbaren N-Methylolgruppen reagierenden Zusatzes,

b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids, vorzugsweise Poly(vinylalkohol),

c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a), a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und

d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6, vorzugsweise von 2,5 bis 4.

**[0065]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C, insbesondere 62 °C–85 °C beträgt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen, beispielsweise Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril, anorganische Initiatoren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man gegebenenfalls Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydroxymethansulfinat oder Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

**[0066]** Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt überwiegend mittels der genannten Schutzkolloide, gegebenenfalls unter Verwendung, vorzugsweise ohne Verwendung, von zusätzlichen Emulgatoren. Vorzugsweise wird der Schutzkolloid-Anteil und ggfs. Emulgatoranteil dabei teilweise vorgelegt Die Schutzkolloide und ggfs. Emulgatoren können jedoch auch vor, während oder nach der Polymerisation zugegeben werden. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden.

**[0067]** Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiiertes Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

**[0068]** Nach Abschluß der Polymerisation und gegebenenfalls Entmonomerisierung wird dieser Dispersion dann eines der oben beschriebenen Koaleszenzmittel zugesetzt sowie gegebenenfalls noch weitere Zusätze, wie saure Metallsalze und/oder Säuren in ausreichender Menge zur Einstellung des geeigneten pH-Wertes sowie gegebenenfalls vernetzende Zusätze. Der Kunststoffdispersion werden bei der Konfektionierung gegebenenfalls noch weitere Additive zugesetzt, beispielsweise Weichmacher, Entschäumer, Füllstoffe und Konservierungsmittel. Innerhalb des Rahmens dieser Erfindung sind beliebige Kombinationen hinsichtlich der Reihenfolge der Zugaben zulässig.

**[0069]** Die erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen besitzen eine niedrige Filmbildetemperatur sowie ausgezeichnete Kaltwasserbeständigkeit und Lagerstabilität. Überraschenderweise besitzen die Kunststoffdispersionen eine sehr hohe Wärmebeständigkeit und bestehen den Creep Test nach BS 3544, obgleich die zugesetzten Filmbildemittel vergleichsweise hohe Siedepunkte von deutlich mehr als 200°C (bei Normaldruck) aufweisen.

**[0070]** Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffs zum Verkleben und Beschichten von Substraten aller Art oder als wasserfestes Bindemittel, vorzugsweise zum Verkleben von porösen und semiporösen Substraten, wie Holz, Papier oder Pappe.

**[0071]** Die spezielle Eignung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion liegt in der Anwendung als kaltwasserresistenter Klebstoff insbesondere für cellulosische Substrate wie Holz. Die Klebstoffe eignen sich für den Do-it-yourself-Bereich oder als Industrieklebstoff für die maschinelle Leimung sowie insbesondere auch für Anwendungen, in denen die Klebfugen durch hochfrequente Wechselströme gehärtet werden. Besonders geeignet sind sie in Anforderungen, bei denen kaltwasserbeständige Klebstoffe mit höherem Anforderungsprofil verwendet werden müssen.

**[0072]** Weitere generelle Anwendungsbeispiele sind wasserfeste Verklebungen von Papier, Pappe, Wellpappe, Schaumstoff, Zement, Leder, Textil oder Preßschichtstoffen.

**[0073]** Andere Anwendungen liegen in Klebstoffen für den Baubereich als Fußboden-, Wand- oder Deckenklebstoff oder als Möbelfolien- oder Teppichrückenkleber.

**[0074]** Weitere Eignungsgebiete liegen in wasserfesten Bindemitteln für Holzfaserplatten oder Faserleder sowie Bindemittel für Dämm-Materialien aus Papier- oder Kunststoff-Fasern, ferner in wasserresistenten Baustoffdispersionen als Bindemittel für Putz oder Zement. Ein weiteres Einsatzgebiet besteht als Bindemittel für Textil und Non-Woven sowie im Textildruck und als Textilappretur.

**[0075]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz von Estern von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder von Estern von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen als Filmbildemittel zum Einstellen der Mindestfilmbildetemperatur von Polymerdispersionen, insbesondere von Polyvinylester-Dispersionen.

**[0076]** Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch in irgendeiner Weise beschränkt zu werden. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt.

## Vergleichsbeispiele 1, 2 und 3

**[0077]** Handelsübliche Klebstoffformulierungen auf Basis von mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid stabilisierten Polyvinylacetat-Dispersionen mit einpolymerisierten N-Methylolacrylamid-Resten wurden mit handelsüblichen Koaleszenzmitteln vermischt und auf ihre Lagerstabilität untersucht. Ferner wurden Verklebungen hergestellt.

**[0078]** Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte nach der Vorgehensweise der DIN EN 205.

**[0079]** Die Verleimung und Prüfung wurde unter Berücksichtigung folgender Kenndaten durchgeführt:

Leimauftrag:	150 ± 20 g/m <sup>2</sup> beidseitiger Auftrag
Offene Wartezeit:	3 Minuten
Geschlossene Wartezeit:	3 Minuten
Preßzeit:	2 Stunden
Preßdruck:	0,7 ± 0,1 N/mm <sup>2</sup>
Anzahl Prüfkörper pro Prüffolge	10
Prüfung nach	7 Tage Normalklima*)
Lagerungsfolge gemäß DIN EN 204 D3/3:	4 Tage in kaltem Wasser (20 +/- 5 °C)
Prüftemperatur:	23 °C ± 2 °C
Vorschubgeschwindigkeit:	50 mm/Min.

\*) 23 ± 2 °C und 50 ± 5 % relative Luftfeuchte

**[0080]** Die Ergebnisse der Untersuchung einiger anwendungstechnischer Eigenschaften finden sich in Tabelle 1.

**[0081]** In Vergleichsbeispiel 1 (VG1) wurde Mowilith® LDL 2555W (Handelsprodukt der Celanese Emulsions GmbH) eingesetzt. Bei diesem Produkt handelte es sich um eine Polyvinylacetat-Dispersion mit einpolymerisierten N-Methylolacrylamid-Resten. Dieses Produkt enthielt typischerweise 4,4 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Polymer und Schutzkolloid, an Butyldiglykolacetat (BDGA).

**[0082]** In Vergleichsbeispiel 2 (VG2) wurde Mowilith® SHP 3 (Handelsprodukt der Celanese Emulsions GmbH) eingesetzt. Bei diesem Produkt handelte es sich um eine Polyvinylacetat-Dispersion mit einpolymerisierten N-Methylolacrylamid-Resten, der ein externer Vernetzer zugesetzt war. Dieses Produkt enthielt typischerweise 4,8 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Polymer und Schutzkolloid, an BDGA.

**[0083]** In Vergleichsbeispiel 3 (VG3) wurde ein dem Mowilith® SHP 3 entsprechendes Polymersystem eingesetzt, allerdings ohne das Filmbildehilfsmittel. Diesem Produkt wurde anstelle von BDGA 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Polymer und Schutzkolloid, an Texanol (handelsübliches Filmbildehilfsmittel auf Basis von Pentandiolisobutyrat) zugesetzt.

## Beispiel 1

**[0084]** Handelsübliche Klebstoffformulierungen auf Basis von mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid stabilisierten Polyvinylacetat-Dispersionen mit einpolymerisierten N-Methylolacrylamid-Resten wurden auf ihre Lagerstabilität untersucht. Ferner wurden daraus – wie bei den Vergleichsversuchen beschrieben – Verklebungen hergestellt und einige anwendungstechnische Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Tabelle 1.

**[0085]** In Beispiel 1 (B1) wurde ein dem Mowilith® SHP 3 entsprechendes Polymersystem eingesetzt, allerdings ohne das Filmbildehilfsmittel. Diesem Produkt wurde anstelle von BDGA 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Polymer und Schutzkolloid, an Triacetin zugesetzt.

Tabelle: Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchung

Eigenschaft	V1	V2	V3	B1
Feststoffgehalt (%)	50,3	50,3	51	51
Viskosität nach Formulierung <sup>1)</sup> [m*Pas]	16200	12900	13700	12650
ICI Gelstärke <sup>2)</sup> nach Formulierung	3	2	2	1
ICI Gelstärke <sup>2)</sup> nach 5 Tagen	29	25	27	29
ICI Gelstärke <sup>2)</sup> nach 10 Tagen	65	59	38	38
ICI Gelstärke <sup>2)</sup> nach 20 Tagen	81	89	43	42
MFT (°C)	6	5	5,5	5,5
D 3/3 (N/mm <sup>2</sup> ) <sup>3)</sup>	2,7	3,5	3,1	4,2
Creep Test nach BS 3544	bestanden	nicht bestimmt	nicht bestanden	bestanden
WATT 91 <sup>4)</sup> (N/mm <sup>2</sup> )	7,0	6,6	6,8	7,1

<sup>1)</sup> ermittelt mit Brookfield Viskosimeter, Messsystem RVT, Spindel#6, 20 upm bei 23°C

<sup>2)</sup> Lagerbeständigkeit ermittelt durch Lagerung bei 50°C mit dem ICI Gel-Strength-Tester der Firma Sheen Instruments, Ltd., Angaben in Skalenteilen

<sup>3)</sup> Kaltwasserbeständigkeit ermittelt nach DIN EN 204 D3

<sup>4)</sup> Wood Adhesives Temperature Test

### Patentansprüche

1. Polyvinylester-Dispersion mit einer Mindestfilmbildetemperatur von kleiner gleich 10°C enthaltend einen einpolymerisierten und/oder zugesetzten Vernetzer und ein Filmbildehilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Ester von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder der Ester von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen.

2. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der einpolymerisierte Vernetzer des Vinylesterpolymeren bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, vernetzbare Gruppen enthält, vorzugsweise N-Methylolacrylamid-Gruppen.

3. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vinylesterpolymer ein Vinylacetatpolymer ist.

4. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Vinylesterpolymeren

niedermolekulare Vernetzer und/oder Vernetzerharze zugesetzt worden sind.

5. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzerharze ausgewählt werden aus der Gruppe der Resorcinol-Formaldehydharze, der Harnstoff-Formaldehydharze, der Melamin-Formaldehydharze, der Phenol-Formaldehydharze, der Polyalkoxyalkyl- und Polyalkanoldiazine, -triazine und -tetrazine, der Imidazolidinone, der Thioimidazolidinone, der mit Hydroxymethyl-substituierten Imidazolidinone, der Hydroxymethyl-substituierten Pyrimidinone, der Hydroxymethyl-substituierten Triazinone oder deren Selbstkondensationsprodukte oder gemischten Kondensate, der mit ein oder mehreren Alkanolen mindestens teilveretherten Derivate aus der Gruppe der hydroxymethylierten cyclischen Ethylenharnstoffe, der cyclischen Propylenharnstoffe, der bicyclischen Glyoxaldiharnstoffe oder der bicyclischen Malondialdehyddiharnstoffe.

6. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese wenigstens ein Schutzkolloid enthält

7. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid Polyvinylalkohol ist.

8. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Filmbildehilfsmittel ein Ester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Essigsäure, mit einem mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit drei bis acht Kohlenstoffatomen ist.

9. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens dreiwertige aliphatische Alkohol Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Sorbit ist.

10. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens dreiwertige aliphatische Alkohol Glycerin ist.

11. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Filmbildehilfsmittel ein Triester des Glycerins mit Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure ist, vorzugsweise Triacetin.

12. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese

- a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-% an zugesetztem Vernetzer und/oder 0,001–5 % Gew.-% an einpolymerisierten von vernetzbare Gruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten aufweist,
- b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids,
- c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a) und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und
- d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6 enthält.

13. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese

- a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-% an einpolymerisierten von N-Methylolgruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten aufweist,
- a') gegebenenfalls 0,001–5 % Gew.-% an mit den N-Methylolgruppen reagierendem Vernetzer,
- b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids,
- c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a), a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und
- d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6 enthält.

14. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese

- a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, welches gegebenenfalls 0,001–5 % Gew.-% an einpolymerisierten von N-Methylolgruppen aufweisende Monomeren abgeleitete Struktureinheiten enthält,
- a') 0,001–5 % Gew.-% an maskiertem Polyisocyanat oder an maskiertem polyfunktionellen Aldehyd,
- b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids,
- c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a), a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und

d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6 enthält.

15. Polyvinylester-Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese

- a) ein Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, welches 0,001–5 % Gew.-% an einpolymerisierten von vernetzbare N-Methylolgruppen aufweisenden Monomeren, aufweist,
- a') 0,001 bis 1 Gew.-% eines mit den vernetzbaren N-Methylolgruppen reagierenden Zusatzes,
- b) 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylesterhomo- oder Copolymer, eines Schutzkolloids,
- c) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe an Komponenten a), a') und b), eines Esters von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder eines Esters von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen und
- d) gegebenenfalls ein saures Metallsalz und/oder eine Säure in ausreichender Menge zur Einstellung eines pH-Wertes von 2–6 enthält.

16. Verwendung von Polyvinylester-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Bindemittel.

17. Verwendung von Estern von aliphatischen Monocarbonsäuren und mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder von Estern von mindestens dreiwertigen aliphatischen Carbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen als Filmbildehilfsmittel zum Einstellen der Mindestfilmbildetemperatur von Polymerdispersionen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Filmbildehilfsmittel in Polyvinylesterdispersionen eingesetzt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen