

NORGE



STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115 456

Int. Cl. C 08 f 15/00

Kl. 39 c-25/01

Patentsøknad nr. 152 347 Inngitt 9. mars 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 7. oktober 1968

Prioritet begjært fra: 11/3-63 Nederland, nr. 290 024

---

Shell Internationale Research Maatschappij N.V., 30, Carel van Bylandtlaan, Haag, Nederland.

Oppfinnere: Einte Pieter Grommers, 3 Badhuisweg, Amsterdam, og  
Geert Casper Vegter, 3 Badhuisweg, Amsterdam, Nederland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

#### Fremgangsmåte for fremstilling av latexer som egner seg for anvendelse i malinger.

Føreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av latexer som egner seg for anvendelse i malinger. Latexene fremstilles ved emulsjons-sampolymerisering av vinyklorid med vinylestere av mettede alifatiske monokarboksylysyre i hvilke minst en del av karboksylgruppene er bundet til tertiære og/eller kvartære karbonatomer. Mattede alifatiske monokarboksylysyre i hvilke karboksylgruppene er bundet til tertiære og/eller kvartære karbonatomer, vil i det følgende omtales som forgrenede monokarboksylysyre.

Fremstilling av latexer ved emulsjons-sampolymerisering av vinyklorid med vinylestere av mettede alifatiske monokarboksylysyre så som vinylacetat, er en kjent teknikk. Slike latexer anvendes for mange formål, men ikke som maling-latexer.

Det er funnet at de dispergeringssystemer som anbefales for fremstilling av disse sampoly-

lymerer, vanligvis ikke fører til dannelsen av stabile latexer når de anvendes ved emulsjons-sampolymerisering av vinyklorid med vinylestere av de ovenfor nevnte forgrenede monokarboksylysyre. Tilstrekkelig stabilitet kan i noen tilfelle oppnåes ved å anvende store mengder dispergeringsmidler, men da på bekostning av vannbestandigheten av de produkter som fremstilles av slike latexer.

I henhold til oppfinnelsen er det nå tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av latexer med god stabilitet og som også er egnet for fremstilling av malingbelegg med stor motstandsevne mot mekaniske og kjemiske påvirkninger, mot frysning og mot innvirkning av saltoppløsninger.

Latexene fremstilles ved emulsjons-sampolymerisering av vinyklorid med vinylestere av mettede alifatiske monokarboksylysyre i hvilke minst en del av karboksylgruppene er bundet

til tertiære og/eller kvartære karbonatomer i nærvær av anioniske eller ikke-ioniske overflateaktive stoffer, og det særegne ved denne fremgangsmåte er at sampolymeriseringen utføres i nærvær av 0,5 til 5 vektdele av en  $\alpha$ ,  $\beta$ -umettet monokarboksylysyre eller en dikarboksylysyre eller et anhydrid eller en delestere av en sådan, fortrinnsvis i nærvær av akryl- eller methakrylysyre, på 100 vektdele av vinylforbindelsene.

I tysk utlegningsskrift nr. 1 092 202 er beskrevet en emulsjons-sampolymerisering av en polymeriserbar, umettet monomer forbindelse, dvs. et vinylklorid med vinylestere av forgrenede monokarboksylysyre i nærvær av overflateaktive stoffer. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen atskiller seg fra fremgangsmåten ifølge nevnte tyske utlegningsskrift ved at ifølge den førstnevnte fremgangsmåte er emulsjonssystemet et særlig tre-komponentsystem, som fører til emulsjoner med betraktelig bedre fryse-tinestabilitet.

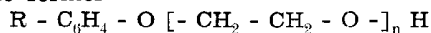
De sistnevnte karboksylysyre er alfa, beta-umettede karboksylysyre, så som akrylysyre, methakrylysyre, maleinsyre, fumarsyre og itaconsyre. Istedenfor disse karboksylysyre kan visse karboksylysyre-delestere anvendes, så som monoalkylestere av maleinsyre, fumarsyre og itaconsyre, og også monovinylestere av mettede allifatiske dikarboksylysyre, så som monovinylsuccinat. Slike syrer eller delestere kan også anvendes i form av salter, så som natrium-, kalium- eller ammoniumsalter. Mengdene som anvendes er på mellom 0,5 og 5 vektdele syre eller delestere pr. 100 vektdele monomerer. Fortrinnsvis anvendes akrylysyre og methakrylysyre.

Når fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen følges, gir allerede små mengder av dispergeringsmidler den tilstrekkelige stabilitet. Også av de anioniske, overflateaktive stoffer anvendes i alminnelighet en mengde på minst 0,5 vektdele pr. 100 vektdele monomerer. I noen tilfelle kan mindre mengder anvendes, men disse er ofte ikke tilstrekkelig effektive. I alminnelighet foretrekkes mengder på mellom 0,5 og 2 vektdele pr. 100 vektdele vinylestere.

Egnede overflateaktive stoffer som inneholder en anionisk gruppe pr. molekyl, er f. eks. alkylarylsulfonater, så som alkylbenzensulfonater. Slike alkylbenzensulfonater kan som kjent fremstilles ved alkylering av benzen med f. eks. propylentetramer, uforgrenede olefiner, eller klorert kerosen, fulgt av sulfonering og nøytralisering av den dannede sulfonsyre, med mulig het for eventuelt å fjerne disulfonsyrene og svovelsyresalter. Andre egnede anioniske overflateaktive stoffer er f. eks. salter av sulforavsyrestere, så som diheksylestere, dioktylestere og ditridecylestere. Egnede anioniske overflateaktive stoffer er også f. eks. alkylsulfonater, alkylsulfater, sulfater av hydroksetylestere av monokarboksylysyre, sulfater av alkylfenoksy-polyethoksyethanoler, sulfater og sulfonater av hydroksetylestere av monokarboksylysyre og sulfater av monoglycider av monokarboksylysyre. Forbindelser av denne kategori med 12 til 24 karbonatomer pr. molekyl foretrekkes. Andre egnede stoffer er salter av monokarboksylysyre, så som palmitinsyre, stearinsyre eller

monokarboksylysyre forgrenet i alfa-stilling og inneholdende 9—19 karbonatomer pr. molekyl. Blandinger av de ovenfornevnte anioniske overflateaktive stoffer kan også eventuelt anvendes.

Egnede ikke-ioniske overflateaktive stoffer er f. eks. reaksjonsprodukter av hydroksetylforbindelser med ett eller flere alkylenoxyder, så som ethylenoxyd og propylenoxyd. Meget egnet er reaksjonsprodukter av fenoler med alkylenoxyder, så som reaksjonsprodukter med den generelle formel



hvor R betyr en alkylgruppe med 6—16 karbonatomer, og n betyr et helt tall mellom 6 og 40. Forbindelser i hvilke R betyr en oktyl- eller en nonylgruppe, foretrekkes. Slike forbindelser kan fremstilles på kjent måte ved alkylering av fenol med olefiner, så som diisobuten eller propylentetramer, fulgt av innvirkning av ethylenoxyd. Vanligvis får man da blandinger av reaksjonsprodukter, hvilke blandinger tilstrekkelig kan karakteriseres ved hjelp av den gjennomsnittlige lengde av ethenoksykjeden.

Andre egnede ikke-ioniske overflateaktive stoffer er reaksjonsprodukter av ethylenoxyd med propylenglykoletere. Det foretrekkes forbindelser fremstilt ved omsetning av 60—90 vektdele ethylenoxyd pr. 100 vektdele produkt.

Andre egnede ikke-ioniske overflateaktive stoffer er reaksjonsprodukter av ethylenoxyd med monokarboksylysyre så som laurinsyre, palmitinsyre, stearinsyre eller blandinger av fettsyrene, og dessuten reaksjonsprodukter av ethylenoxyd med alkoholer så som oktylalkohol, laurylalkohol og cetylalkohol.

Blandinger av de ovenfornevnte ikke-ioniske overflateaktive stoffer kan også eventuelt anvendes. Mengden av ikke-ionisk, overflateaktivt stoff eller stoffer kan i alminnelighet være mellom 0,5 og 6 vektprosent, basert på vinylestere. Mengder på mellom 1 og 3 vektprosent foretrekkes.

Ifølge oppfinnelsen kan de ovenfornevnte dispergeringsmidler anvendes både til emulsjons-sampolymerisering av vinylklorid med vinylestere av forgrenede monokarboksylysyre, og for emulsjons-sampolymerisering av vinylklorid med vinylestere av andre monokarboksylysyre. Slike vinylestere av monokarboksylysyre kan fremstilles ved en kjent metode fra monokarboksylysyrene, f. eks. ved omsetning av syrene med acetylen i nærvær av sinksilikater, kadmitsilikater eller kvikksølvforbindelser. Mange vinylestere kan også fremstilles ved omsetning av syrene med vinylacetat i nærvær av et kvikksølv-salt.

Som mettede, alifatiske monokarboksylysyre hvis karboksylylgruppe er bundet til tertiære og/eller kvartære karbonatomer, kan man hensiktsmessig anvende monokarboksylysyrene fremstilt ved omsetning av maursyre eller karbonmonoxyd og vann med olefiner under innvirkning av flytende syrekatalysatorer, så som svovelsyre, fosforsyre eller komplekse forbindelser av fosforsyre, bortrifluorid og vann. Slike monokarboksylysyre kan også fremstilles under innvirkning av de ovenfornevnte katalysatorer ved omsetning av maursyre eller karbonmonoxyd og

vann med parafiner, hvis hydrogenakseptorer er til stede. Som hydrogenakseptorer kan anvendes olefiner og også forbindelser fra hvilke olefiner lett dannes, så som alkoholer og alkylhalogenider. Monokarboksyliksyrer forgrenet i alfa-stilling kan dessuten fremstilles i henhold til Reppes metode. Av særlig verdi er syrene av monoolefiner med 8 til 18 karbonatomer. Man går fortrinnsvis ut fra blandinger av olefiner fremstilt ved cracking av parafinske hydrokarboner, f. eks. mineraloljefraksjoner. Disse blandinger kan inneholde forgrenede så vel som uforgrenede acykliske olefiner og også sykloalifatiske olefiner. Innvirkning av maursyre eller av karbonmonoksyd og vann gir en blanding av mettede acykliske og sykloalifatiske monokarboksyliksyrer. Man kan også gå ut fra olefiner fremstilt ved polymerisasjon av lavere olefiner, f. eks. dimerer, trimerer eller tetramerer av propen, eller dimerer av isobuten.

Ved passende valg av art og mengde av de monomere vinylforbindelser kan man få en dispersjon hvis partikler i malingbelegget kan, når vannet fordampes, flyte sammen selv ved romtemperatur. Dette kan man se f. eks. ved å starte fra vinylestere av forgrenede monokarboksyliksyrer som inneholder minst syv karbonatomer pr. molekyl, sammen med vinylklorid. Hvis de forgrenede monokarboksyliksyrer inneholder 9—11 karbonatomer pr. molekyl, kan man vente å oppnå de ønskede resultater hvis 50—900 vektdele av deres vinylestere kombineres med 100 vektdele vinylklorid. For anvendelse i latexmaling oppnåes de beste resultater når 175—225 vektdele av de ovenfornevnte vinylestere av forgrenede monokarboksyliksyrer kombineres med 100 vektdele vinylklorid.

Andre vinylestere som kan anvendes sammen med vinylklorid, er de som er avledet fra de følgende forgrenede monokarboksyliksyrer; syrer fremstilt ved omsetning av karbonmonoksyd og vann med crackede olefiner inneholdende 6—8 karbonatomer pr. molekyl, med crackede olefiner inneholdende 12—14 karbonatomer pr. molekyl, med crackede olefiner inneholdende 14—18 karbonatomer pr. molekyl, med propylen trimer eller med propylen tetramer.

Vinylesterblandinger angitt i det foregående avsnitt kan anvendes alene eller blandet.

Monomere vinylestere og deres innbyrdes forhold kan velges på en slik måte at de polymere partikler derav kan flyte sammen ved temperaturer som er forskjellig fra romtemperatur, f. eks. for å fremstille latexer for brennlakker, for lim eller for fremstilling av gjenstander så som ark, plater og lignende.

Polymeriseringen eller sampolymeriseringen kan igangsettes og/eller katalyseres på vanlig måte. Vanligvis tilsettes stoffer som tilveiebringer radikaler, så som peroksyder, f. eks. benzoylperoksyd og ditertiært butylperoksyd, andre perforbindelser, så som kaliumpersulfat og hydrogenperoksyd, og diazoforbindelser, så som alfa-azoisobutyronitril. Ofte anvendes også redokssystemer. Temperaturen er vanligvis mellom 30 og 150°C, særlig mellom 50 og 90°C. Polymeriseringen kan også frembringes ved bestråling, særlig med ultrafiolett lys.

Polymerisering og sampolymerisering av vinylesterblandingene er i alminnelighet eksotherm. Det trykk ved hvilket fremgangsmåten utføres, velges slik at det under polymeriseringen ikke finner sted noen kokning.

Polymeriseringen utføres fortrinnsvis under utelukkelse av oksygen eller luft. For dette formål kan utgangsmaterialet så som vann og vinylestere på forhånd være befridd for oksygen, f. eks. ved kokning eller destillasjon mens de passerer gjennom indifferente, oksygenfrie gasser, så som nitrogen, helium, argon eller neon. Luften fjernes fortrinnsvis på forhånd fra reaksjonsutstyret ved hjelp av én av de ovenfornevnte, inerte gasser.

Polymeriseringen kan utføres på forskjellige måter, både satsvis og kontinuerlig med konstant tilførsel og uttømmning av materialet. Ved en satsvis prosess kan alle bestanddelene blandes, hvorefter polymerisasjon frembringes ved å regulere temperaturen. Én eller flere av bestanddelene kan eventuelt også tilsettes under polymeriseringen, enten gradvis eller porsjonsvis. Fortrinnsvis fremstilles en vinylestermonomeremulsjon på forhånd ved en temperatur ved hvilken ingen polymerisasjon finner sted, og deretter bringes en del av monomeremulsjonen i reaktoren til en temperatur ved hvilken polymerisasjon finner sted, og deretter kan den gjenværende mengde av monomeremulsjon tilsettes gradvis. Man kan også, eventuelt med dispergeringsmidler og initiatorer, først bringe vannet i reaktoren til reaksjonstemperatur, hvorefter monomeremulsjonen tilsettes gradvis. Den tid som er nødvendig for fullstendig polymerisasjon, er avhengig av det valgte initiatorsystem og av temperaturen, og kan variere fra ti minutter til noen få timer.

Meget egnede er også kontinuerlige utførelser ved hvilke materialet under polymeriseringen kontinuerlig tilføres eller uttømmes, idet blandingen holdes homogent fordelt i ett eller flere reaksjonsrom, og sammensetningen av blandingen i hvert reaksjonsrom holdes tilnærmet konstant. Også i disse tilfelle foretrekkes at en monomeremulsjon inneholdende alle bestanddelene er fremstilt på forhånd. På denne måte kan man oppnå en meget stor ensartethet med hensyn til temperatur og andre reaksjonsbetingelser. I alminnelighet er én reaktor tilstrekkelig for slike kontinuerlige prosesser. Eventuelt kan man også anvende en serie av to eller flere slike reaktorer, i hvilke f. eks. forskjellige temperaturer kan opprettholdes i den andre og de følgende reaktorer. Man kan også, for å avslutte polymeriseringen, føre en latex som etter polymerisering i én reaktor som beskrevet ovenfor, fremdeles inneholder små mengder monomere vinylestere, gjennom en rørformet reaktor som holdes ved en passende temperatur, f. eks. 5 til 10°C høyere enn temperaturen i hovedreaktoren.

Monomeremulsjonen som skal polymeriseres, kan også føres gjennom én eller flere rørformede reaktorer, idet oppvarmning og/eller avkjøling sikrer jevne temperaturer i hver av reaktorene eller i atskilte deler av disse.

Latexer fremstilt i henhold til oppfinnelsen atskiller seg fra andre sampolymerer av vinyl-

klorid med vinylestere av karboksylsyrer ved øket stabilitet mot hydrolyse og forsåpning. De er i alminnelighet meget stabile ved lagring, risting eller omrøring og meget motstandsdyktige mot innvirkning av oppløsninger av salter inneholdende ett eller flere flerverdige ioner, så vel som gjentatt frysning og tining. Stabilitet og motstandsevne skal her forstås som at det ikke forekommer noe koagulat, plater eller klumper og lignende, enten i latexen selv eller på overflaten i kontakt med luft eller i kontakt med reaktorveggene, transportledninger eller lagringskar under de ovenfornevnte betingelser.

Latexer fremstilt i henhold til oppfinnelsen kan viderebehandles til malinger i henhold til mange resepter, ved tilsetning av pigmenter, fyllstoffer, fortykningsmidler og lignende. Tilsetning av anti-skumningsmidler er i noen tilfelle ønskelig. Pigmenter og andre hjelpestoffer kan bearbeides til pigmentpastaer, som kan homogeniseres ved kjente metoder og deretter blandes med latexer i henhold til oppfinnelsen.

Latexer i henhold til oppfinnelsen og latexmalinger fremstilt av disse, oppviser meget god adhesjon på mange materialer, så som tre (også etter påføring av et grunnbelegg), sten, betong og asbestement. Malingbelegg fremstilt av slike malinger utmerker seg ved høy stabilitet overfor kjemiske og mekaniske påvirkninger, de har en lav vannabsorpsjon, de er meget bestandige overfor innvirkning av alkaliske stoffer, så som betong eller alkaliske vaskemidler, og de er også meget bestandige mot våtbørstning med vann eller med vaskemidler.

Oppfinnelsen skal illustreres ved noen eksempler. Delene i disse er vektdeler hvis ikke annet er angitt. Noen prøvemetoder skal beskrives nærmere.

Stabiliteten mot omrøring ble undersøkt ved å omrøre 50 ml latex i en plastkopp med en horisontalt anordnet metallplate, diameter 3 cm,

tykkelse 1,5 mm, hvis underflate var 1,5 cm over koppens bunn. Hastigheten var 10 000 omdreining pr. minutt.

Stabiliteten mot omrøring ble angitt som utmerket når ingen koagulering hadde funnet sted etter 30 minutters omrøring.

Ionestabiliteten av latexene ble studert ved å tilsette et likt volum av 5 prosent oppløsninger av salter, så som natriumklorid, kalsiumklorid og kaliumaluminiumsulfat.

For å vurdere fryse-tine-stabiliteten ble latexene holdt i 24 timer ved  $-20^{\circ}\text{C}$  og deretter i 24 timer ved romtemperatur. Denne behandling ble gjentatt 5 ganger.

For å undersøke stabiliteten mot våtbørstning, ble pigmenterte latexmalinger påført på ru glassplater. En nylonbørste med et børsteområde på  $21\text{ cm}^2$  og belastet med en vekt på 500 g ble beveget mekanisk over det kontinuerlig vannfuktede malingbelegg. Det antall strøk med børsten etter hvilke malingen sprekker er et mål på mekanisk stabilitet. Børstemotstandsevnen angis som utmerket når malingbelegget fremdeles er helt intakt etter 10 000 strøk.

For fremstilling av de forgrenede monokarboksylsyrer ( $\text{C}_9\text{--C}_{11}$ ) var det anvendte utgangsmateriale en blanding av olefiner med 8—10 karbonatomer pr. molekyl, fremstilt ved termisk cracking av et parafinsk utgangsmateriale i gassfasen, i nærvær av damp. De forgrenede monokarboksylsyrer ble fremstilt ved omsetning av denne olefinfraksjon med karbonmonoksyd og vann i nærvær av en katalysator fremstilt av fosforsyre, bortrifluorid og vann.

Vinylestere av de ovenfornevnte, forgrenede monokarboksylsyrer ble fremstilt ved omsetning av syrene med vinylacetat i nærvær av et kvikksølv salt. Vinylestere ble destillert i en nitrogenstrøm og deretter lagret under utelukking av luft.

#### Eksempel I.

##### A. Fremstilling og undersøkelse av latexen.

I 70	deler vann ble oppløst	)	
0,4	deler ammoniumpersulfat	)	
0,95	deler boraks	)	
0,4	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	Oppløsning I
3	deler nonylfenoksy-polyethoksyethanol med gjennomsnittlig 20 etergrupper pr. molekyl	)	
0,56	deler natriumhydroksyd	)	
I 30	deler vann ble oppløst	)	
0,6	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	Oppløsning II
0,1	del ammoniumpersulfat	)	
0,05	deler boraks	)	
59	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylsyrer ( $\text{C}_9\text{--C}_{11}$ )	)	
40	deler vinylklorid	)	monomerblanding
1	del akrylsyre	)	

Oppløsning II ble overført til en emaljert autoklav og oppvarmet til 85—90°C. Deretter ble oppløsning I og monomerblandingen hver for seg tilsatt dråpevis under omrøring til innholdet av autoklaven i løpet av en periode på 4 timer. Etter at latexen hadde vært holdt i ytterligere en time ved en temperatur på 85—90°C, ble den avkjølt i autoklaven til romtemperatur. pH-verdien var 4,5, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9. Den gjennomsnittlige polymerpartikkelstørrelse i henhold til lysspredningsmåling var 2700 Å. Tørrstoffinnholdet var ca. 50 pst.

Stabiliteten mot omrøring, motstandsevnen mot natriumklorid og kalsiumklorid, og frysetine-stabiliteten ble studert. Disse var utmerkede. Latexfilmer med en tykkelse på 150 mikron påført på glassplater, ga etter tørkning homogene, gjennomsiktige belegg.

#### B. Fremstilling og undersøkelse av hvitpigmentert maling.

En pigmentpasta ble fremstilt av 140 deler

vann, 6,85 deler av en 25-prosent oppløsning av «Tamol 731» (natriumsalt av karboksylert polyelektrolytt), 1,02 deler av «Triton X 102» (isooktylfenylpolyethoksyethanol), 60 deler av en 2-prosent oppløsning av methylcellulose, 5 deler preserveringsmiddel og 350 deler pigment. Pigmentsammensetningen var 5 deler titanhvitt (rutil), 1 del kaolin og 1 del talg. Pastaen ble homogenisert på en tre-valsemølle for maling.

Den homogeniserte pasta ble langsomt tilsatt under omrøring til 393 deler latex. Pigmentvolumkonsentrasjonen av denne maling var 35 pst. Malingen var stabil ved romtemperatur.

Latexmalingen ble påført på sandblåste glassplater. Etter 1 ukes tørking ved romtemperatur var malingfilmen motstandsdyktig overfor innvirkning av en 2-prosent natriumhydrok-sydoopløsning i 24 timer. Stabiliteten mot våtbørstning var utmerket, og selv når 0,5 pst. av et vaskemiddel inneholdende sekundært alkylsulfat ble oppløst i vannet som filmen ble fuktet med, var filmen fremdeles motstandsdyktig mot gjennomsnittlig 10 000 strøk.

#### Eksempel II.

Oppløsning I og oppløsning II ble fremstilt som i eksempel I.

64	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
35	deler vinylklorid	)	monomerblanding
1,2	deler methakrylsyre	)	

Oppløsning II ble overført til en emaljert autoklav og oppvarmet til 75°C. Deretter ble oppløsning I og monomerblandingen tilsatt hver for seg dråpevis under omrøring til innholdet av autoklaven i løpet av en periode på 4 timer. Etter at latexen var holdt i ytterligere en time ved en temperatur på 80°C, ble den avkjølt i autoklaven til romtemperatur. pH-verdien var 4,4, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9. Tørrstoffinnholdet var ca. 50 pst. Stabiliteten av

denne latex var utmerket. Latexfilmer med en tykkelse på 150 mikron påført på glassplater ga, etter tørkning, homogene, gjennomsiktige belegg.

En hvitpigmentert maling, fremstilt fra den ovenfornevnte latex og fra pigmentpastaen i henhold til eksempel I, ga malingfilmer med utmerket motstandsevne overfor fortynnet kaus-tisk soda og våtbørstning. Egenskapene som betongmaling var også utmerkede.

#### Eksempel III.

Oppløsning I og oppløsning II ble fremstilt som i eksempel I.

50	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
49	deler vinylklorid	)	monomerblanding
3,1	deler maleinsyre monoisooktylester	)	

Latexen ble fremstilt som beskrevet i eksempel I. pH-verdien for latexen var 4,5, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9. Tørrstoffinnholdet var 50 pst. Stabiliteten av denne latex var utmerket.

#### Eksempel IV.

Oppløsning I ble fremstilt som i eksempel I, men istedenfor 0,56 deler natriumhydroksyd ble 1,12 deler natriumhydroksyd anvendt.

Oppløsning II ble fremstilt som i eksempel I.

84	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
15	deler vinylklorid	)	monomerblanding
2	deler akrylsyre	)	
1,0	del glycidylestere av forgrenede monokarboksylyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	

Latexen ble fremstilt som beskrevet i eksempel I. Latexens pH-verdi var 4,8. Tørrstoffinnholdet var ca. 50 pst. Stabiliteten av denne

latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resul-tater som en betongmaling.

*Eksempel V.*

I 70	deler vann ble oppløst	)	
0,8	deler kaliumpersulfat	)	
0,95	deler boraks	)	Oppløsning I
0,4	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	
3	deler nonylfenoksyppolyethoksyethanol med gjennomsnittlig 20 etergrupper pr. molekyl	)	
1,12	deler natriumhydroksyd	)	
I 30	deler vann ble oppløst	)	
0,6	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	Oppløsning II
0,2	deler kaliumpersulfat	)	
0,05	deler boraks	)	
64	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylysyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
34	deler vinyklorid	)	monomerblanding
2,4	deler methakrylsyre	)	

Latexen ble fremstilt som beskrevet i eksempel I. pH-verdien for latexen var 5,0, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9. Tørrstoffinnholdet var ca. 50 pst. Stabiliteten av denne latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

*Eksempel VI.*

I 70	deler vann ble oppløst	)	
0,4	deler kaliumpersulfat	)	
0,4	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	
3	deler nonylfenoksyppolyethoksyethanol med gjennomsnittlig 20 etergrupper pr. molekyl	)	Oppløsning I
0,96	deler kaliumkarbonat	)	
I 30	deler vann ble oppløst	)	
0,6	deler alkylarylsulfonat «SF 78»	)	
0,1	del kaliumpersulfat	)	Oppløsning II
0,04	deler kaliumkarbonat	)	
64	deler vinylestere av forgrenede monokarboksylysyrer (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
35	deler vinyklorid	)	Monomerblanding
1	del akrylsyre	)	

Latexen ble fremstilt som beskrevet i eksempel I, men tilsetningen var nå fullstendig etter 2 timer istedenfor etter 4 timer. pH-verdien for latexen ble hevet til 9 med 10 pst. ammoniakk. Stabiliteten av denne latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

*Eksempel VII.*

Latexfremstillingen ifølge eksempel VI ble gjentatt, men tilsetningen ble nå fullført i løpet av 1 time istedenfor 2 timer. pH-verdien for latexen ble hevet til 9 med 10 pst. ammoniakk. Stabiliteten av denne latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

*Eksempel VIII.*

Latexen ble fremstilt med oppløsning I, oppløsning II og monomerblandingen fra eksempel VI.

Oppløsning II ble overført til en emaljert autoklav og oppvarmet til 85—90°C. Deretter ble monomerblandingen emulgert i oppløsning I, og denne emulsjon ble tilsatt dråpevis under omrøring til autoklavinnholdet i løpet av en periode på 2 timer. Etter at latexen var holdt ved 85—90°C i ytterligere én time, ble den avkjølt i autoklaven til romtemperatur. pH-verdien var 4,5, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9.

Stabiliteten av denne latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

*Eksempel IX.*

I 100	deler vann ble oppløst	)	
0,5	deler ammoniumsulfat	)	
1	del kaliumkarbonat	)	
1	del alkylarylsulfonat «SF 78»	)	Oppløsning I
3	deler nonylfenoksyepolyethoksyethanol med gjennomsnittlig 20 etergrupper pr. molekyl	)	
64	deler vinylester av forgrenede monokarboksylyserer (C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> )	)	
35	deler vinylklorid	)	Monomerblanding
1	del akrylsyre	)	

Monomerblandingen ble emulgert i oppløsning I. ¼ av denne emulsjon ble overført til en emaljert autoklav og oppvarmet hurtig til 70°C. Etter 15 minutter ble resten av emulsjonen tilsett dråpevis under omrøring til autoklavinnholdet i løpet av en periode på 3 timer. Etter at latexen var holdt i ytterligere én time ved en temperatur på 75°C, ble den avkjølt i autoklaven til romtemperatur. pH-verdien var 4,3, og med 10 pst. ammoniakk ble den hevet til 9.

Stabiliteten av denne latex var utmerket. En hvitpigmentert maling, fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

*Eksempel X.*

En monomeremulsjon ble fremstilt som beskrevet i eksempel IX. Denne emulsjon ble ført med en hastighet på 50 ml pr. time kontinuerlig inn i en reaktor holdt ved 75°C. Volumet av reaktoren var 200 ml. Dispersjonen i reaktoren ble holdt homogen ved omrøring. Deretter ble dispersjonen holdt ved 80°C i én time for å fullende polymerisasjonen. Latexen ble så avkjølt til romtemperatur. pH-verdien var 4,2. Deretter ble 2 deler av en epoksyharpiks med en epok-

syekvivalentvekt på 260, pr. 100 deler fast stoff omrørt i latexen. Epoksyharpiksen ble anvendt i form av en 50 pst. oppløsning i toluen.

Stabiliteten av latexen var utmerket. En hvitpigmentert maling fremstilt som i eksempel I, ga utmerkede resultater som betongmaling.

## Patentkrav:

Fremgangsmåte for fremstilling av latexer som egner seg for anvendelse i malinger ved emulsjonssampolymerisering av vinylklorid med vinylestere av mettede alifatiske monokarboksylyserer i hvilke minst en del av karboksylgruppene er bundet til tertiære og/eller kvartære karbonatomer i nærvær av anioniske eller ikke-ioniske overflateaktive stoffer, karakterisert ved at sampolymeriseringen utføres i nærvær av 0,5 til 5 vektdeler av en α,β-umettet monokarboksylysyre eller en dikarboksylysyre eller et anhydrid eller en delester av en sådan, fortrinnsvis i nærvær av akryl- eller methakrylsyre, på 100 vektdeler av vinylforbindelsene.

## Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 108 805.