



(51) МПК
C08F 20/38 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C04B 41/48 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010129835/04, 16.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 21.12.2007 EP 07150307.2

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2012 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.12.2012 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: DE 19514266 A1, 17.10.1997. WO 03/029300 A1, 10.04.2003. JP 8337738 A, 24.12.1996. US 5468799 A, 21.11.1995. Ramazan Coskun, Cengiz Soykan, Ali Delibas. Study of free-radical copolymerization of itaconic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and their metal chelates // European Polymer Journal 42, (2006), p.625-637. US 2004/0191199 A1, 30.09.2004. RU 2218355 C2, 10.12.2003.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 21.07.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2008/067620 (16.12.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/080614 (02.07.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

**ЯНС Эккехард (DE),
 РОЛЛЕР Себастиан (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) ВОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИСПЕРСИИ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к водной полимерной дисперсии. Описан способ получения водных полимерных дисперсий, предназначенных в качестве средства для покрытий или связующего, чей получаемый радикально иницируемой водно-

эмульсионной полимеризацией, находящийся в дисперсном распределении полимеризат Р образован из (мет)акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты или ее соли щелочных металлов, итаконовой кислоты, акриловой кислоты и сложных эфиров (мет)акриловой кислоты и спиртов,

содержащих 1-12 атомов углерода, отличающийся тем, что во время процесса полимеризации итаконовую кислоту, и/или акриловую кислоту, и/или (мет)акриламид дозируют с изменяющейся, что означает с непостоянной, скоростью (градиентный режим) к реакционной смеси, причем (мет)акриламид и/или акриловую кислоту полимеризуют в таком количестве, что их количество вместе с количеством полимеризуемых 2-акриламидо-2-

метилпропансульфокислоты или ее соли щелочных металлов и итаконовой кислоты не превышает 10 мас.% в расчете на общее количество мономеров. Технический результат - водные полимерные дисперсии, предназначенные в качестве средства для покрытий или связующего, обладающие низким водопоглощением, при этом одновременно с этим их прочность и внешнее состояние не ухудшаются при длительном воздействии влаги. 34 прим.

R U 2 4 6 9 0 5 0 C 2

R U 2 4 6 9 0 5 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 20/38 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C04B 41/48 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010129835/04, 16.12.2008**(24) Effective date for property rights:
16.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:
21.12.2007 EP 07150307.2(43) Application published: **27.01.2012 Bull. 3**(45) Date of publication: **10.12.2012 Bull. 34**(85) Commencement of national phase: **21.07.2010**(86) PCT application:
EP 2008/067620 (16.12.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/080614 (02.07.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**JaNS Ehkkekhard (DE),
ROLLER Sebastian (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of producing aqueous polymer dispersions which are meant as coating agents or binder whose polymerisate P, which is obtained via radically initiated aqueous-emulsion polymerisation and is in dispersed distribution, is formed from (meth)acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid or alkali metal salt thereof, itaconic acid, acrylic acid and (meth)acrylic esters and alcohols containing 1-12 carbon atoms, characterised by that during the polymerisation process, itaconic acid and/or acrylic acid and/or (meth)acrylamide are fed at a variable,

i.e. not constant, rate (gradient conditions) to the reaction mixture, wherein (meth)acrylamide and/or acrylic acid polymerise in such an amount that their amount together with the amount of polymerised 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid or alkali metal salt thereof and itaconic acid does not exceed 10 wt % with respect to the total amount of monomers.

EFFECT: aqueous polymer dispersions meant as coating agents or binder, having low water absorption and whose strength and outer state do not deteriorate during prolonged exposure to moisture.

1 cl, 34 ex

Настоящее изобретение касается водной полимерной дисперсии, чей полимеризат Р, находящийся в дисперсном распределении, отличается тем, что полимеризат Р водной полимерной дисперсии содержит, по меньшей мере, один заполимеризованный полярный мономер с растворимостью в воде больше чем 50 г/л (измерено при 20°C) в радикально полимеризованной форме, который может быть получен при помощи радикально иницируемой водной эмульсионной полимеризации, причем полярный мономер во время полимеризационного процесса добавляется к реакционной смеси с изменяющейся, что означает - с непостоянной, скоростью, например, имеется в виду, с градиентом скорости. Кроме того, настоящее изобретение касается способа получения данных водных полимерных дисперсий, их применения в качестве связующего вещества и/или в покрытиях, а также покрытий, содержащих полимерные дисперсии согласно изобретению.

Водные полимерные дисперсии из уровня техники для применения в качестве связующего вещества и/или для покрытий получают обычно с использованием стабилизирующих мономеров. Они представляют собой, например акриловую кислоту или акриламид. Эти стабилизирующие мономеры, однако, тоже полярны и могут являться причиной некоторых отрицательных моментов при применении данных дисперсий в качестве связующего вещества и/или для покрытий. Таким отрицательным моментом является, например, высокое водопоглощение пленки, которое часто является нежелательным. Данное водопоглощение таит в себе опасность, что низкомолекулярные компоненты покрытий, например поверхностно-активные вещества, которые часто применяются при получении водных композиций, вымываются при длительном воздействии атмосферных условий. Водопоглощение проявляет себя, например, в увеличенном коэффициенте белесоватости пленки или в охрупчивании покрытий. К тому же водопоглощение, по причине сопутствующего ему набухания полимеров, ведет к снижению механической стабильности покрытия. К тому же существует опасность в случае содержащих пигмент покрытий, что по причине водопоглощения или белесоватости покрытия изменяется в худшую сторону глубина цвета.

Водные полимерные дисперсии из уровня техники применяют в качестве связующего вещества или в качестве добавок для минеральных и неминеральных веществ, а также средств для создания покрытий, в частности для покрытий древесины, стекла, пластмасс, металлов, минеральных поверхностей или минеральных формованных изделий, таких как бетонная черепица или черепица из бетонного шлама, брусчатка, покрытий из волокнистого цемента, битумных покрытий, а также связующего вещества для штукатурки с цветной каменной крошкой, которые должны отличаться низким водопоглощением, и одновременно их прочность и внешнее состояние также не должны изменяться в худшую сторону при длительном воздействии влаги.

Штукатурка с цветной каменной крошкой состоит из окрашенных частиц песка или натурального камня миллиметровых размеров и в основном прозрачного связующего материала, который после высушивания удерживает все покрытие. Штукатурки с цветной каменной крошкой часто применяются на наружной поверхности зданий, главным образом в цокольной части. Там они подвержены в особенной мере влиянию атмосферных воздействий, таких как дождь или водяные брызги. Они к тому же должны быть легко проницаемы и не должны содержать видимых следов водопоглощения, например, в форме белесоватостей.

Битумные покрытия защищают битумные кровельные материалы в форме

прозрачных или окрашенных покрытий. Они чаще всего окрашены в темный цвет, например красный или черный. В случае данных темных покрытий негативные влияния на связующий материал, такие как водопоглощение или белесоватость, особенно сильно бросаются в глаза.

5 Под минеральными формованными изделиями здесь и далее понимают, в частности, формованные изделия, которые содержат минеральное связующее вещество. Конкретно под этим понимают формованное изделие, которое образуется
10 после формования из смеси (строительного раствора) включающей связующее вещество, воду, наполнители, а также при необходимости вспомогательные средства посредством того, что смесь минерального связующего вещества и воды затвердевает в результате действия времени и при необходимости под воздействием повышенной температуры. Минеральные связующие вещества в основном известны. Речь идет о
15 тонкодисперсных неорганических веществах, как известняк, гипс, глина и/или цемент, которые при помощи смешивания с водой переводят в их готовую форму, причем последняя сама по себе позволяет камнеподобно затвердевать на воздухе или также под водой, при необходимости под воздействием повышенной температуры, в результате действия времени.

20 Наполнители, как правило, состоят из гранулированной или волокнистой, натуральной или синтетической горной породы (галька, песок, минеральные волокна), в особом случае также из металлов или органических наполнителей или смесей вышеназванных наполнителей, с размером гранул или длиной волокон, которые известным образом приспособливают к соответствующему назначению.
25 Часто для цели придания окраски также дополнительно применяют в качестве наполнителей цветные пигменты.

В качестве вспомогательных веществ подходят в частности такие вещества, которые влияют на эластичность или пористость затвердевших формованных изделий.
30 При этом речь идет в частности о полимеризатах, которые известны, например, из патента США US-A 4340510, британской заявки на патент GB-PS 1505558, патентов США US-A 3,196,122 US-A 3043790, US-A 3239479, немецких заявок на патент DE-A 4317035, DE-A 4317036, японской заявки на патент JP-A 91/1131 533 и других публикаций.

35 Примерами покрываемых согласно изобретению минеральных формованных изделий являются, например, бетонные трубы, которые применяют для транспортировки сточных вод (см., например, JP-A 55/144273), бетонная черепица (см., например, DE-A 2164256 и DE-A 3901073) или бордюрные камни, лестничные ступени,
40 фундаментные плиты, цокольные плиты на основе минеральных связующих материалов, а также плиты из волокнистого цемента, т.е. плоские минеральные формованные изделия, которые наполнены неорганическими и органическими волокнами, например полиэстеровыми или нейлоновыми волокнами.

Недостатком минеральных формованных изделий является то, что под влиянием
45 атмосферных воздействий (в частности, воздействием воды) катионные компоненты, как Ca^{2+} , с течением времени вымываются, что снижает их прочность. Дальнейшим отрицательным свойством минеральных формованных изделий является возникновение симптомов высаливания. Это объясняется предположительно тем, что
50 минеральные связующие материалы содержат многовалентные катионы, как Ca^{2+} в щелочной среде. В результате реакции с углекислым газом из воздуха на поверхности минеральных формованных изделий могут образовываться трудно растворимые в воде, невзрачные белые известковые пятна. Внешние признаки высаливания могут

проявляться как непосредственно во время затвердевания свежеприготовленных минеральных формованных изделий, так и под влиянием атмосферных воздействий на уже затвердевших минеральных формованных изделиях.

5 Во избежание вышеназванных отрицательных свойств минеральные формованные изделия часто снабжают покрытиями. При этом в настоящее время, как правило, применяют покрывающие системы, которые содержат в качестве пленкообразующих компонентов водные полимерные дисперсии. Обычные связующие материалы включают стирол/акрилатные сополимеризаты, гомо- и сополимеризаты
10 винилацетата, чистые акрилаты и им подобные (см., например, DE 2164256). Полученные таким образом покрытия, однако, не в состоянии удовлетворительным образом предотвратить просачивание катионных компонентов (высаливание). К тому же такого рода покрытия легко подвергаются загрязнению.

15 Так как известковый кристаллический налет возникает уже при схватывании цемента, является важным, чтобы покрытия в качестве защиты от высаливания применялись на еще не затвердевшем бетоне, который обозначают также как «свежий» бетон. После затвердевания или соответственно схватывания могут следовать при необходимости еще второе или дальнейшие покрытия с красителем или
20 прозрачным лаком, и каждый раз следующая за этим сушка.

Для полировки или окрашивания минеральных формованных изделий, в частности бетонной черепицы, может также применяться цементосвязующая минеральная покрывающая масса (так называемый цементный шлам). Она состоит из цемента, воды и пигментов, а также при необходимости из пылеватых песков. Эту
25 покрывающую массу непосредственно после нанесения на бетонное формованное изделие и перед затвердеванием или соответственно схватыванием покрывают прозрачным лаком.

Лак при этом имеет задачу предотвратить образование известкового
30 кристаллического налета и улучшить устойчивость к атмосферным воздействиям. Наносимый в случае данного способа прозрачный лак сильно влияет на блеск затвердевшего бетонного формованного изделия.

Обычно применяемые для покрытия минеральных формованных изделий красители для черепицы или прозрачные лаки на основе водных полимерных дисперсий
35 приводят к достаточной защите от высаливания или приемлемо низкой предрасположенности к загрязнению, но дают при покрытии окрашенных цементосвязывающих минеральных покрывающих масс после затвердевания и высыхания прозрачного лака только сильно матовые поверхности.

40 Из немецких заявок на патент DE-A 3827975 и DE-A 4003909 известны покрытия на основе водных полимерных дисперсий, которые содержат, по меньшей мере, один ароматический кетон в качестве фотосенсибилизатора. Посредством фотосенсибилизатора происходит поверхностная сшивка покрытия. И хотя таким образом можно в широких пределах снижать проявление высаливания, тем не менее,
45 данные покрытия при длительном влиянии атмосферных воздействий не стабильны.

Защита минеральных формованных изделий от вышеописываемых высаливаний могла быть также улучшена посредством покрывающих масс на основе стирол/акрилатных дисперсий или соответственно чистых акрилатных дисперсий из
50 европейской заявки на патент EP-A 469295 и немецкой заявки на патент DE-A 19514266. Для этого в европейской заявке на патент EP-A 469295 рекомендуется применение специального анионного эмульгатора, а в немецкой заявке на патент DE-A 19514266 - применение полимеризатов, которые содержат заполимеризованные

специальные мономеры с сульфонатными группами.

В немецкой заявке на патент DE 10343726 раскрываются покрытые бетонные формованные изделия, которые отличаются хорошей защитой от высаливаний в результате применения водных полимерных дисперсий и анионного эмульгатора, по меньшей мере, с одной фосфатной и/или фосфонатной группой.

В европейской заявке на патент EP 915071 раскрываются покрытия на основе сополимеров этиленненасыщенных мономеров, содержащих более чем 0,2-5 мас.% итаконовой кислоты

Способ предохранения бетонной черепицы при помощи водной полимерной дисперсии, включающей полимеризат Р, преимущественно содержащий заполимеризованную акриламидо-2-метил-пропансульфо кислоту в радикально полимеризованной форме, раскрыт в европейской заявке на патент EP 821660.

Все покрытия из уровня техники имеют недостаток, заключающийся в сравнимо высоком уровне водопоглощения. Данное водопоглощение создает опасность, что низкомолекулярные компоненты покрытий, например поверхностно-активные вещества, которые часто применяются при получении водных композиций, вымываются при длительном воздействии атмосферных условий. Водопоглощение проявляет себя, например, в увеличенном коэффициенте белесоватости пленки или в охрупчивании покрытий. К тому же водопоглощение, по причине сопутствующего ему набухания полимеров, ведет к снижению механической стабильности покрытия и повышению скользкости поверхности, что по соображениям техники безопасности в любом случае является нежелательным. К тому же в случае содержащих пигмент покрытий существует опасность, что по причине водопоглощения изменяется в худшую сторону глубина цвета.

В основе настоящего изобретения лежит, таким образом, задача представить связующее вещество и наполнители для минеральных и неминеральных веществ, а также средств для создания покрытий, в частности для покрытий древесины, стекла, пластмасс, металлов, минеральных поверхностей или минеральных формованных изделий, таких как бетонная черепица или черепица из бетонного шлама, брусчатка, покрытий из волокнистого цемента, битумных покрытий, а также в качестве связующего вещества для штукатурки с цветной каменной крошкой, которые должны отличаться низким водопоглощением, и одновременно их прочность и внешнее состояние также не должны изменяться в худшую сторону при длительном воздействии влаги.

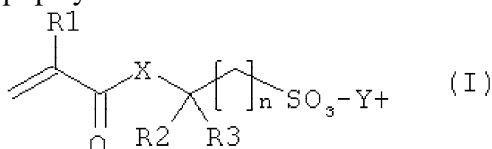
Покрытия согласно изобретению должны также отличаться превосходным коэффициентом белесоватости.

Неожиданно было обнаружено, что может быть улучшено водопоглощение и внешнее состояние покрытий на основе водных дисперсий, чей полимеризат Р, находящийся в дисперсном распределении, отличается тем, что полимеризат Р водной полимерной дисперсии содержит, по меньшей мере, один заполимеризованный полярный мономер с растворимостью в воде больше чем 50 г/л (измерено при 20°C) в радикально полимеризованной форме, который может быть получен при помощи радикально иницируемой водной эмульсионной полимеризации, причем полярный мономер во время полимеризационного процесса добавляется к реакционной смеси с изменяющейся, что означает - с непостоянной, скоростью, например, имеется в виду, с градиентом скорости.

«Под растворимостью в воде понимают свойство вещества образовывать в воде прозрачный раствор. Предпосылкой являются способные к диссоциации солевые

группы или определенное количество гидрофильных групп, которые равномерно распределены по молекуле.» (Цитата: Thieme Römpp Chemielexikon Online, 2007). Растворимость в воде вещества можно определить, добавляя вещество в воду, перемешивая и/или встряхивая и спустя несколько минут оценивая, получен ли прозрачный раствор без мути. Признак «растворимость в воде» означает следовательно максимальное количество вещества в воде, которое непосредственно дает еще прозрачный раствор. Так как растворимость в воде часто сильно зависит от температуры, то признак «растворимость в воде» всегда приводят для определенной температуры. В данном случае растворимость в воде приводят для температуры 20°C. В данном случае указывают растворимость в воде в граммах растворенного вещества в литре раствора, полученного из вещества и воды, или сокращают как «г/литр».

Предпочтительно под водной полимерной дисперсией согласно изобретению понимают водную полимерную дисперсию, чей полимеризат Р, находящийся в дисперсионном распределении, содержит, по меньшей мере, одну этиленненасыщенную кислоту и/или ее конъюгированное основание в радикально полимеризованной форме, отличающийся тем, что полимеризат Р водной полимерной дисперсии содержит, по меньшей мере, один запolyмеризованный мономер общей формулы I:



в которой переменные имеют следующие значения:

$n=0-2$,

R1, R2, R3 = независимо друг от друга, водород или метильная группа,

X=O или NH,

Y=H, щелочной метал, NH₄,

а также, по меньшей мере, один способный к радикальной полимеризации мономер II, который имеет, по меньшей мере, две COOX-группы (где X=H, метал), в радикально полимеризованной форме, получаемый в результате радикально инициируемой водоземulsionной полимеризации, причем, по меньшей мере, один из двух мономеров I или II во время полимеризации добавляется к реакционной смеси с изменяющейся, что означает - с непостоянной, скоростью, например, имеется в виду, с градиентом скорости.

Кроме того, настоящее изобретение касается способа получения водных полимерных дисперсий согласно изобретению, а также их применения в качестве связующего средства и/или наполнителя для минеральных и неминеральных веществ, а также их применения в средствах для создания покрытий, в частности для покрытий древесины, стекла, пластмасс, металлов, минеральных поверхностей или минеральных формованных изделий, как бетонная черепица или черепица из бетонного шлама, брусчатка, покрытий из волокнистого цемента, битумных покрытий, а также в качестве связующего средства для штукатурки с цветной каменной крошкой.

Дальнейшим объектом данного изобретения являются покрытия, включающие водные полимерные дисперсии согласно изобретению, а также минеральные формованные изделия, включающие полимерные дисперсии согласно изобретению.

Посредством добавления полярных мономеров с растворимостью в воде более чем 50 г/литр (измерено при 20°C) во время полимеризационного процесса получают значительно улучшенные связывающие материалы и покрытия в сравнении с

такowymi, полученными из дисперсий, в случае которых полярные мономеры как обычно линейно дозируются во время полимеризации. В частности частично заметным образом улучшаются способность к увлажнению и устойчивость к белесоватости посредством способа получения согласно изобретению.

Также посредством добавления мономера I и II исключительно согласно переменному режиму введения получают значительное улучшение покрытий для минеральных формованных изделий, в частности бетонной черепицы и черепицы из бетонного шлама.

В результате оптимально отрегулированного взаимодействия водного покрытия с находящимися на поверхности формованного изделия ионами, в частности с ионами Ca^{2+} , устраняется с одной стороны просачивание, а с другой стороны коагуляция водных средств для создания покрытий. Неожиданно было обнаружено, что в противоположность линейному дозированию описываемое дозирование вспомогательных мономеров делает возможным получение дисперсий для прозрачных покрытий минеральных формованных изделий, в частности бетонной черепицы и черепицы из бетонного шлама, которые обеспечивают превосходную защиту от высаливания и одновременно великолепный коэффициент белесоватости

Водные полимерные дисперсии, чей полимеризат, находящийся в дисперсионном распределении, содержит, по меньшей мере, один заполимеризованный полярный мономер с растворимостью в воде более чем 50 г/литр в радикально полимеризованной форме, известны.

Под полярными мономерами с растворимостью в воде более чем 50 г/литр (измерено при 20°C) понимают например α,β -моноэтиленненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты, моно- и дифосфоновые кислоты и фосфаты и их амиды, например:

акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, аконитовая кислота, мезаконовая кислота, кретоновая кислота, цитраконовая кислота, акрилоксипропионовая кислота, метакрилоксипропионовая кислота, винилуксусная кислота, монометилитаконат, монометилфумарат, монобутилфумарат, ангидрид акриловой кислоты, ангидрид метакриловой кислоты, ангидрид малеиновой кислоты, или ангидрид итаконовой кислоты,

акриламидогликолевая кислота и метакриламидогликолевая кислота, акриламид, метакриламид, изопропилакриламид, замещенные (мет)акриламиды, как то N,N-диметиламино(мет)акрилат, 3-диметиламино-2,2-диметилпропил-1-(мет)акрилат, N-диметиламинометил(мет)акриламид, N-(4-морфолинометил)(мет)акриламид, диацетонакриламид, ацетоацетоксиэтилметакрилат, N-метилол(мет)акриламид, полиэтиленоксид(мет)акрилат, метоксиполиэтиленоксид(мет)акрилат, акролеин, метакролеин, N-(2-метакрилоксиэтил)этиленкарбамид, 1-(2-(3-аллилокси-2-гидроксипропиламино)этил)-имидазолидин-2-он, уреидо(мет)акрилат, 2-этиленуреидоэтилметакрилат,

винилсульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метил-пропансульфоновая кислота (АМПСК), 3'-сульфопропиловый эфир метакриловой кислоты, 3'-сульфопропиловый эфир акриловой кислоты, 2'-сульфоэтиловый эфир метакриловой кислоты, этилметакрилат-2-сульфоновая кислота, винилбензолсульфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота,

винилфосфоновая кислота, способные к сополимеризации модифицированные фосфатными и/или фосфонатными группами спиртовые эфир-фосфаты, как например

фосфоэтил(мет)акрилат; и их растворимые в воде соли.

Гидроксиэтил(мет)акрилат, и гидроксипропил(мет)акрилат, 4-гидроксибутилакрилат, 4-гидроксibuтил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, а также N-винилпирролидон, винилимидазол.

5 Разумеется, в качестве возможных мономеров подходят соли щелочных металлов или аммониевые соли вышеуказанных кислот, в частности их натриевые и калиевые соли. Естественно кислотные мономеры согласно изобретению, чья растворимость в воде меньше чем 50 г/литр, также можно применять в виде их щелочных или
10 аммониевых солей, если их растворимость в воде в результате этого будет больше чем 50 г/литр (измерено при 20°C).

Пригодными согласно изобретению мономерами общей формулы I являются, например:

- 15 -2-акриламидо-2-метил-пропансульфоновая кислота (АМПСК),
- 3'-сульфопропиловый эфир метакриловой кислоты,
- 3'-сульфопропиловый эфир акриловой кислоты,
- 2'-сульфоэтиловый эфир метакриловой кислоты.

Пригодными согласно изобретению мономерами II являются, например:

- 20 - итаконовая кислота,
- аконитовая кислота,
- мезаконовая кислота.

В качестве щелочных солей мономеров общей формулы I подходят в особенности натриевые, аммониевые и калиевые соли.

25 Преимущественно содержит находящийся в дисперсионном распределении полимеризат Р применяемых согласно изобретению водных полимерных дисперсий, в расчете на их массу, от 0,1 до 5, предпочтительно от 0,2 до 2, особо предпочтительно от 0,2 до 1,5 и в высшей степени предпочтительно от 0,3 до 1 мас.% по меньшей мере, одного мономера общей формулы I,

а также от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,5 до 2, особо предпочтительно от 0,5 до 1,5 и в высшей степени предпочтительно от 0,7 до 1,2 мас.% мономеров II.

Предпочтительным образом протекает получение применяемого согласно изобретению полимеризата Р по методу радикальной полимеризации, причем
35 в качестве сомономеров подходят отличные от мономеров I и II мономеры, содержащие, по меньшей мере, одну этиленненасыщенную группу. В качестве таковых пригодны например олефины, как этилен, винилароматические мономеры, как стирол, α-метилстирол, о-хлорстирол или винилтолуол, сложный эфир из винилового спирта и
40 монокарбоновой кислоты, имеющей 1-18 атомов углерода, как винилацетат, винилпропионат, винил-н-бутират, винилаурат, винилпивалат и винилстеарат, а также доступные в продаже мономеры VEOVA® 9-11 (VEOVA X торговое имя фирмы Shell и означает сложный виниловый эфир карбоновых кислот, которые также обозначают как Versatic® X-кислоты), сложные эфиры из содержащих предпочтительно 3-6 атомов
45 углерода α,β-моноэтиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, как в частности акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота и итаконовая кислота, с содержащими в основном 1-12, предпочтительно 1-8, в особенности 1-4 атомов углерода спиртами, как в особенности метиловый-,
50 этиловый-, н-бутиловый-, изо-бутиловый-, трет-бутиловый- и 2-этилгексиловый эфир акриловой и метакриловой кислоты, диметиловый или н-бутиловый эфир малеиновой кислоты, нитрилы α,β-моноэтиленненасыщенных карбоновых кислот, как акрилонитрил, а также сопряженные диены, имеющие 4-8 атомов углерода, как 1,3-

бутадиен и изопрен. Названные мономеры представляют собой, как правило, основные мономеры, которые, в расчете на общее количество полимеризуемых мономеров, составляют обычно долю, по меньшей мере, в 90 мас.%. Как правило данные мономеры при нормальных условиях (25°C, 1 атм) имеют исключительно

5 низкую растворимость в воде. Мономерами, которые в названных условиях имеют повышенную растворимость в воде, являются например α,β -моноэтиленненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты и их амиды, как например акриловая кислота, метакриловая кислота, 10 малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, акриламид и метакриламид, кроме того винилсульфоновая кислота и ее водорастворимые соли, как N-винилпирролидон. Естественно пригодны также в качестве мономеров щелочные и аммониевые соли вышеназванных кислот, в особенности их натриевые и калиевые соли. Эти имеющие повышенную растворимость в воде мономеры, в 15 обычном случае заполимеризованны в полимеризат Р в таком количестве, что их количество совместно с количеством заполимеризованных мономеров общей формулы I и II не превышает 10 мас.%, предпочтительно 5 мас.%. Более высокое содержание этих мономеров, как правило, снижает водостойкость защищающих 20 согласно изобретению покрытий.

Мономеры, которые обычно повышают внутреннюю устойчивость пленок, образованных водными полимерными дисперсиями, имеют обычно, по меньшей мере, одну эпоксидную, гидроксильную, N-метилольную или карбонильную группу, или, по 25 меньшей мере, две несопряженные этиленненасыщенные двойные связи. Примерами этого являются N-алкилоламиды α,β -моноэтиленненасыщенных карбоновых кислот, содержащих 3-10 атомов углерода, а также их сложные эфиры со спиртами, содержащими 1-4 атомов углерода, среди которых N-метилолакриламид и N-метилолметакриламид в высшей степени предпочтительны, мономеры, содержащие 30 два винильных остатка, мономеры, содержащие два винилиденовых остатка, а также мономеры, содержащие два алкенильных остатка. Особенно предпочтительными являются сложные диэфиры двухатомных спиртов с α,β -моноэтиленненасыщенными монокарбоновыми кислотами, среди которых акриловая и метакриловая кислоты особо предпочтительны. Примерами такого рода мономеров, содержащих две не 35 сопряженные этиленненасыщенные двойные связи, являются алкиленгликольдиакрилат и -диметакрилат, как этиленгликоль-диакрилат, 1,2-бутиленгликоль-диакрилат, а также пропиленгликольдиакрилат, дивинил-бензол, винилметакрилат, винилакрилат, аллилметакрилат, аллилакрилат, диаллилмалеат, 40 диаллилфумарат, метиленбисакриламид, циклопентаденилакрилат или триаллилцианурат. В этой связи особое значение имеют также гидроксиалкиловые эфиры метакриловой и акриловой кислоты, с 1-8 атомами углерода в гидроксиалкиловом остатке, такие как n-гидроксиэтил-, n-гидроксипропил- или n-гидроксибутил-акрилат и метакрилат, а также соединения, такие как 45 диацетонакриламид и ацетилацетокси-этил-акрилат или соответственно -метакрилат, уреидоэтилметакрилат и акриламидогликолевая кислота. При необходимости могут быть также сополимеризованы этиленненасыщенные мономеры, которые являются производными бензофенона или ацетофенона и под воздействием электромагнитного 50 излучения повышают внутреннюю устойчивость пленок образованных водными полимерными дисперсиями. Ранее названные, повышающие внутреннюю устойчивость мономеры полимеризуют в большинстве случаев в количестве до 10 мас.%, предпочтительно до 5 мас.%, в расчете на общее количество полимеризуемых

мономеров.

Пленки, образованные водными полимерными дисперсиями, полученными согласно изобретению, как правило, имеют пониженную склонность к загрязнению.

В качестве активных мономеров могут быть сополимеризованы, например
 5 этиленненасыщенные оловоорганические соединения в количестве до 5 мас.%, предпочтительно до 2 мас.%, в расчете на общее количество полимеризуемых мономеров, как они описаны в немецкой заявке на патент DE-A 3901073.

Образованные при этом пленки обладают биоцидным действием, и показывают,
 10 например, пониженное обрастание водорослями.

Подходящие мономерные композиции для получения полимеризата Р согласно изобретению содержат около 0,5-5 мас.% мономеров общей формулы I и II, в основном
 70-99,5 мас.% сложного эфира акриловой и/или метакриловой кислоты и спиртов,
 содержащих 1-12 атомов углерода, и/или стирола

15 или
 70-99,5 мас.% стирола и/или бутадиена,
 или
 70-99,5 мас.% винилхлорида и/или винилиденхлорида,

20 или
 40-99,5 мас.% винилацетата, винилпропионата и/или этилена.

Особо значимы с точки зрения способа получения полимеризатов Р согласно изобретению мономерные композиции, которые содержат:

25 90-99,5 мас.% сложного эфира акриловой и/или метакриловой кислоты и спиртов,
 содержащих 1-12 атомов углерода, и/или стирола,

0,1-5 мас.%, по меньшей мере, одного из полярных мономеров с растворимостью в воде более чем 50 г/литр (измерено при 20°C).

30 Также значимы полимеризаты Р, содержащие мономерные композиции
 включающие:

| | |
|---------------|--|
| 90-99,5 мас.% | сложного эфира акриловой и/или метакриловой кислоты и спиртов, содержащих 1-12 атомов углерода, и/или стирола |
| 0,1-5 мас.% | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 35 0-5 мас.% | одного или нескольких мономеров из группы, включающей α,β-моноэтиленненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие 3-6 атомов углерода, их щелочные соли, аммониевые соли и амиды |

Особо значимы с точки зрения способа получения полимеризатов Р согласно изобретению мономерные композиции, которые содержат:

| | |
|------------------|--|
| 40 90-99,5 мас.% | сложного эфира акриловой и/или метакриловой кислоты и спиртов, содержащих 1-12 атомов углерода, и/или стирола |
| 0,1-5 мас.% | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 0-5 мас.% | одного или нескольких мономеров из группы, включающей α,β-моноэтиленненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие 3-6 атомов углерода, их щелочные соли, аммониевые соли и амиды |

45 **ИЛИ**

| | |
|---------------|--|
| 90-99,5 мас.% | стирола и/или бутадиена |
| 0,1-5 мас.% | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 0-5 мас.% | одного или нескольких мономеров из группы, включающей α,β-моноэтиленненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие 3-6 атомов углерода, их щелочные соли, аммониевые соли и амиды |

50

ИЛИ

| | |
|---------------|-------------------------------------|
| 90-99,5 мас.% | винилхлорида и/или винилиденхлорида |
|---------------|-------------------------------------|

| | |
|--------------|--|
| 0,1-5 мас. % | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 0-5 мас. % | одного или нескольких мономеров из группы, включающей α,β -моноэтиленненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие 3-6 атомов углерода, их щелочные соли, аммониевые соли и амиды |

ИЛИ

5

| | |
|----------------|--|
| 90-99,5 мас. % | винилацетата, винилпропионата и/или этилена |
| 0,1-5 мас. % | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 0-5 мас. % | одного или нескольких мономеров из группы, включающей α,β -моноэтиленненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие 3-6 атомов углерода, их щелочные соли, аммониевые соли и амиды |

10

В качестве дальнейшей пригодной мономерной композиции подходят для полимеризата Р мономерные композиции, которые содержат

| | |
|----------------|---|
| 90-99,5 мас. % | сложного эфира акриловой и/или метакриловой кислоты и спиртов, содержащих 1-12 атомов углерода, и/или стирола |
| 0,1-5 мас. % | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и/или II, и |
| 0-5 мас. % | одного или нескольких мономеров из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, щелочные соли этих кислот, аммониевые соли этих кислот, акриламид и метакриламид |

20 Среди данных мономерных композиций предпочтительны такие, которые не содержат винилароматических мономеров.

Согласно Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1980) стр.17/18, из водной полимерной дисперсии протекает только тогда отвечающее требованиям применения образование полимерной пленки, если так называемая минимальная температура образования пленки водной полимерной дисперсии лежит ниже температуры применения. На минимальную температуру образования пленки водной полимерной дисперсии можно влиять известным специалистам образом, например тем, что добавляют так называемые малолетучие внешние размягчители, как, например, сложный эфир фталевой кислоты, и/или легколетучие вспомогательные средства для образования пленки, как низкокипящие органические растворители, причем комбинация из мало растворимых в воде при 25°C внешних размягчителей и хорошо растворимых в воде при 25°C вспомогательных средств для образования пленки оказывается особенно предпочтительной для образования пленки. В качестве относительно легколетучих вспомогательных средств для образования пленки помимо остальных подходят этиленгликоль, 1,2-пропандиол, глицерин и другие алифатические полиспирты, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, гексиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир диэтилен гликоля, монопропиловый эфир диэтиленгликоля, метиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир дипропиленгликоля, т-бутиловый эфир пропиленгликоля, метиловый эфир трипропиленгликоля и другие алифатические гликолевые эфиры, ацетат моноэтилового эфира этиленгликоля, ацетат монобутилового эфира диэтиленгликоля, ацетат моноэтилового эфира пропиленгликоля и другие сложные эфиры алифатических гликолевых эфиров, диизобутиловый эфир адипиновой кислоты, диизобутиловый эфир янтарной кислоты, диизобутиловый эфир глутаровой кислоты, диизобутиловый эфир малеиновой кислоты и другие сложные диэфиры алифатических дикарбоновых кислот, и уайт-спирит.

В качестве малолетучих внешних размягчителей помимо остальных подходят диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат, и другие сложные эфиры фталевой кислоты, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолмоноизобутират, пропоксированный м-

крезол со среднечисленной степенью пропоксирования 6, пропоксированный п-крезол со среднечисленной степенью пропоксирования 6, а также смесь обоих олиго(пропиленгликоль)-крезольных эфиров, олиго(пропиленгликоль)-крезольный эфир со среднечисленной степенью пропоксирования 3, олиго(пропиленгликоль)-
 5 крзольный эфир со среднечисленной степенью пропоксирования 12, а также олиго(пропиленгликоль)-фениловый эфир и олиго(пропиленгликоль)-алкилфениловый эфир со среднечисленной степенью пропоксирования от 3 до 12, ароматический гликолевый эфир, этиловый эфир п-толуолсульфоновой кислоты,
 10 алкиловый эфир ароматических сульфоновых кислот, трибутоксипропантрифосфат, три-н-бутилфосфат и другие сложные эфиры фосфорной кислоты.

Естественно, что переход от вспомогательных средств для образования пленки к внешним размягчителям плавный.

Предпочтительно однако, применяется принцип внутреннего размягчения
 15 (разумеется возможно также применение в комбинации с внешним размягчением). Т.е. внутри ранее приведенного раstra возможных мономерных композиций последние выбираются таким образом, что статическая температура стеклования полимеризата Р в основном соответствовала необходимой минимальной температуре образования
 20 пленки. Под статической температурой стеклования T_g здесь понимают температуру средней точки интервала (midpoint temperature) согласно ASTM D 3418-82, определенную посредством дифференциального термического анализа (Differentialthermoanalyse DSC) (см. также Ullmann's Encyclopedia of Industrial
 25 Chemistry, VCH Weinheim (1992), стр.169 и Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), стр.125-134).

Согласно Фоксу (Т.G.Fox, Bull. Am. Phys.Soc. (Ser.II)1, 123[1956]), а также Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, Bd. 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1980), стр.18, для статической температуры стеклования, в крайнем случае, слабо сшитых смешанных полимеризатов действует с хорошим приближением:

$$30 \frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

где X¹, X², ..., Xⁿ означают массовые доли мономеров 1, 2, ..., n, а T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ - статические температуры стеклования полимера, полученного в каждом случае из
 35 одного из мономеров 1, 2, ..., n, в Кельвинах. Статические температуры стеклования этих гомополимеров в основном этиленненасыщенных мономеров известны (или соответственно могут быть экспериментально определены простым известным способом) и например, приводятся в J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook 1st Ed., J.Wiley, New York 1966, 2nd Ed., J.Wiley, New York 1975, und 3rd Ed., J.Wiley, New York,
 40 1989, а также в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim (1992), стр.169. При помощи статической температуры стеклования можно влиять известным специалистам способом также на устойчивость к циклам замерзание-оттаивание консервирующих покрытий согласно изобретению.

Предпочтительно статическая температура стеклования пленок образованных
 45 водными дисперсиями применяемых согласно изобретению полимеризатов Р составляет от -10 до +60°C, особо предпочтительно от -5 до +40°C и в высшей степени предпочтительно от 0 до 30°C. Таким образом мономерные композиции, применяемого согласно изобретению полимеризата Р, преимущественно содержат
 50

| | |
|--------------|--|
| 40-60 мас. % | метилметакрилата |
| 40-60 мас. % | н-бутилакрилата и/или 2-этилгексилакрилата (мономер b) |
| 0,2-5 мас. % | по меньшей мере, одного из мономеров общей формулы I и |

0,2-5 мас.%

по меньшей мере, одного из мономеров II из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, щелочные соли этих кислот, аммониевые соли этих кислот, акриламид и метакриламид

Целесообразно проводить получение полимеризата Р из мономеров, содержащих, по меньшей мере, одну моноэтиленненасыщенную группу, по методу радикальной водоземulsionной полимеризации, т.е. как правило в присутствии радикальных инициаторов полимеризации, а также диспергирующих средств, находящихся в дисперсном распределении непосредственно в водной среде (хотя в случае совместно используемых согласно изобретению водных дисперсий полимеризата Р речь может идти также и о вторичных дисперсиях, получение вторичных дисперсий описано, например, в европейской заявке на патент EP-A 320865).

Этот способ получения многократно описан и поэтому достаточно известен специалистам (см. например Encyclopedia of Polymer Science und Engineering, vol.8, стр.659 и следующие страницы (1987); D.C.Blackley, in High Polymer Latices, vol.1, стр.35 и следующие страницы (1966); H.Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, стр.246 и следующие страницы, глава 5 (1972); D.Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, стр.135-142 (1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York (1965); немецкую заявку на патент DE-A 4003422 и Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F.Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)).

Размеры полимерных частиц, диспергированных в водных полимерных дисперсиях, т.е. их диаметр, определяют известным специалистам способом, в частности посредством типа и количества применяемого при этом диспергирующего средства. Как правило, возрастающее количество диспергирующего средства приводит к уменьшению диаметра полимерных частиц. Обычно диаметр диспергированных полимерных частиц лежит в пределах от 10 до 5000 нм, часто главным образом в пределах от 10 до 1000 нм.

Среднечисленный диаметр, применяемой в рамках способа согласно изобретению водной полимерной дисперсии преимущественно составляет от 50 до 400 нм, предпочтительно от 80 до 300 нм и особо предпочтительно от 100 до 250 нм.

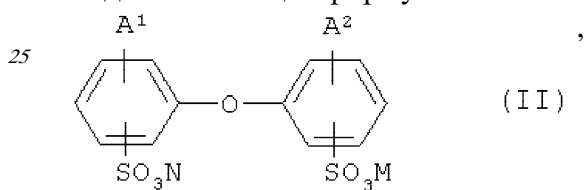
Для снижения вязкости полимерной дисперсии является преимуществом, если статистическое распределение диаметра полимерных частиц является мультимодальным, т.е. оно имеет более чем один максимум. Предпочтительно число максимумов составляет 2, 3 или 4 (определено при помощи капиллярного гидродинамического фракционирования (CHDF) согласно J. of Colloid and Interface Science, vol.135, стр.165-177 (1990)).

В качестве диспергирующего средства пригодны как защитные коллоиды, обычно применяемые для проведения радикальной водоземulsionной полимеризации, так и эмульгаторы.

Подходящими защитными коллоидами являются, например поливиниловые спирты, производные целлюлозы или сополимеризаты, содержащие винилпирролидон. Детальное описание дальнейших пригодных защитных коллоидов находится в Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, стр.411-420. Естественно могут быть также использованы смеси из эмульгаторов и/или защитных коллоидов. Предпочтительно в качестве диспергирующего средства используют исключительно эмульгаторы, чьи относительные молекулярные массы в отличие от защитных коллоидов обычно составляют менее 2000, часто менее 1000. Они могут иметь как анионную или катионную, так и неионную природу. Естественно в случае применения смесей

поверхностно активных веществ отдельные компоненты должны быть совместимы между собой, что в случае сомнения может быть проверено на основе нескольких предварительных экспериментов. В основном анионные эмульгаторы совместимы между собой и с неионными эмульгаторами. То же самое действительно и для катионных эмульгаторов, в то время как анионные и катионные эмульгаторы, как правило, между собой не совместимы. Обычными эмульгаторами являются например этоксилированные моно-, ди-, и триалкилфенолы (ЕО-показатель (количество этиленоксидных структурных единиц): 3-100, алкильный остаток: 4-12 атомов углерода), этоксилированные спирты (ЕО-показатель: 3-100, алкильный остаток: 8-18 атомов углерода), а также щелочные и аммониевые соли алкилсульфатов (алкильный остаток: 8-16 атомов углерода), полуэфиров серной кислоты или одинарных эфиров фосфорной кислоты с этоксилированными спиртами (ЕО-показатель: 1-70, алкильный остаток: 12-18 атомов углерода) и этоксилированными алкил-фенолами (ЕО-показатель: 3-100, алкильный остаток: 4-12 атомов углерода), алкилсульфоновых кислот (алкильный остаток: 12-18 атомов углерода) и алкиларилсульфоновых кислот (алкильный остаток: 9-18 атомов углерода). Дальнейшие пригодные эмульгаторы, такие как сложные эфиры сульфоянтарной кислоты, описаны в Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, стр 192-208.

В качестве пригодных поверхностно-активных веществ показали себя, кроме того, соединения общей формулы II



30 где A^1 и A^2 означают водород или алкил с 4-24 атомами углерода, но не являются оба одновременно водородом, а N и M могут быть ионами щелочных металлов и/или ионом аммония. В формуле II A^1 и A^2 означают преимущественно линейные или разветвленные алкильные остатки с 6-18 атомами углерода или водород, в частности с 6, 12 и 16 атомами углерода, причем A^1 и A^2 не являются оба одновременно водородом. N и M предпочтительно являются ионами натрия, калия или аммония, причем натрий особо предпочтителен. Особо предпочтительны соединения II, в которых N и M означают натрий, - разветвленный алкильный остаток с 12 атомами углерода и A^2 - водород, или A^1 . Часто применяют технические смеси, которые имеют 40 долю моноалкилированных продуктов в 50-90 мас.%, например Dowfax® 2A1 (товарный знак фирмы Dow Chemical Company), Dowfax® 3B2 и Dowfax® 8390. Предпочтительно соединения II в способе согласно изобретению применяются сами по себе или особенно в смеси с этоксилированными спиртами жирного ряда и/или оксиспиртами (ЕО-показатель: 3-50, алкильный остаток: 8-36 атомов углерода) в качестве диспергирующего средства. Соединения II в основном известны, например, из патента США 4269749 и доступны в продаже.

50 Кроме названных анионных эмульгаторов могут быть также использованы неионные эмульгаторы. Пригодными неионными эмульгаторами являются аралифатические или алифатические неионные эмульгаторы, например этоксилированные моно-, ди- и триалкилфенолы (ЕО-показатель: 3-50, алкильный остаток: 4-9 атомов углерода), этоксилаты длинноцепных предельных спиртов (ЕО-

показатель: 3-50, алкильный остаток: 8-36 атомов углерода), а также полиэтиленоксид/полипропиленоксид-блоксополимеры. Предпочтительно применяют этоксилаты длинно-цепных предельных спиртов (алкильный остаток: 10-22 атомов углерода, средний ЕО-показатель: 3-50) и в том числе особо предпочтительны таковые на основе оксоспиртов и природных спиртов с линейным или разветвленным алкильным остатком, имеющим от 12 до 18 атомов углерода и степенью этоксилирования от 8 до 50. Предпочтительно применяют анионные эмульгаторы, в частности эмульгаторы общей формулы II, или комбинации из, по меньшей мере, одного анионного и одного неионного эмульгатора.

Молекулярная масса полимеризатов может регулироваться посредством добавки незначительного количества, как правило, до 2 мас.%, в расчете на количество полимеризуемых мономеров, одного или нескольких веществ, регулирующих молекулярную массу, например органических тио-соединений, силанов, аллильных спиртов или альдегидов.

Помимо беззатравочных способов получения, для регулировки определенных размеров полимерных частиц может проводиться эмульсионная полимеризация согласно способу с использованием затравочного латекса или в присутствии in-situ полученного затравочного латекса.

К тому же данные способы известны и могут быть позаимствованы из уровня техники (см. европейскую заявку на патент EP-B 40419, а также Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, стр.847).

В одной из форм исполнения настоящего изобретения полимеризацию проводят в присутствии 0,01-3 мас.% и в особенности 0,05-1,5 мас.% затравочного латекса (содержание твердого вещества затравочного латекса, в расчете на общее количество мономеров), предпочтительно оригинального затравочного латекса (оригинальная затравка). Данный латекс, как правило, имеет среднемассовые размеры частиц от 10 до 400 нм, предпочтительно от 20 до 120 нм и в частности от 20 до 50 нм. Его основополагающими мономерами являются, например стирол, метилметакрилат, н-бутилакрилат, и смеси из них, причем затравочный латекс может содержать во вспомогательном количестве также заподимеризованные мономеры, как акриловая кислота и/или метакриловая кислота и их амиды, предпочтительно менее чем 10 мас.%, в расчете на общую массу полимерных частиц затравочного латекса.

Давление и температура процесса полимеризации имеют скорее второстепенное значение. В основном работают при температурах от комнатной до 120°C, преимущественно при температурах от 40 до 110°C, предпочтительно между 50 и 100°C. Применение повышенного и пониженного давления возможно таким образом, чтобы температура полимеризации превышала также 100°C и могла составлять до 130°C. Предпочтительно легколетучие мономеры, как этилен, бутадиен или винилхлорид полимеризуют при повышенном давлении.

В заключение основной реакции полимеризации при необходимости требуется формировать водные полимерные дисперсии согласно изобретению в значительной степени свободными от носителей запаха, таких как остаточные мономеры или другие органические летучие компоненты. Это может быть известным способом достигнуто физически - посредством дистилляционного удаления (в частности путем перегонки с водяным паром) или посредством очистки с помощью инертного газа. Снижение содержания остаточных мономеров может, кроме того, быть проведено химически - посредством дополнительной радикальной полимеризации, в частности под воздействием окислительно-восстановительных иницирующих систем, как это

исполнено, например, в немецких заявках на патент DE-A 4435423, DE-A 4419518, а также DE-A 4435422. Предпочтительно дополнительную полимеризацию проводят при помощи окислительно-восстановительных иницирующих систем из, по меньшей мере, одного органического пероксида и одного органического сульфита.

5 Таким путем доступны полимерные дисперсии с содержанием полимера до 80 мас.%, в расчете на общую массу дисперсии. Для получения композиций, пригодных для применения, согласно изобретению применяют по практическим причинам предпочтительно дисперсии с содержанием полимера в пределах от 30 до 70 мас.%, в
10 особенности от 40 до 65 мас.%.

Композициям пригодным для применения согласно изобретению могут быть преданы любые формы, т.е. формы растворов или дисперсий сополимеров Р. В качестве растворяющей или соответственно диспергирующей среды применяют
15 предпочтительно водные растворители, т.е. воду или смеси воды и смешиваемого с водой органического растворителя, например алкиловый спирт, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, как метанол, этанол, n- или изо-пропанол, n-, изо- или трет-бутанол, гликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, тетрагидрофуран или другие.

Предпочтительно для применения пригодны сополимеры Р согласно изобретению в
20 форме водных композиций, которые содержат не более 50 мас.%, в частности не более 20 мас.% и особо не более 10 мас.%, смешиваемых с водой растворителей, в расчете на общую массу композиции. В высшей степени предпочтительно композиции согласно изобретению не содержат кроме воды и не принимаемых во внимание
25 обычных средств против замерзания и вспомогательных средств для образования пленок никаких органических растворителей. В данных композициях сополимеры Р представлены как правило в форме водных дисперсий.

Растворы или соответственно дисперсии сополимеров Р могут применяться сами по себе. Композиции все же содержат, как правило, от 0,1 до 30 мас.% обычных
30 вспомогательных средств. Поскольку получение сополимеров Р проводят посредством радикальной, водоэмульсионной полимеризации, то водные композиции также содержат применяемые для данных целей поверхностно-активные вещества, как эмульгаторы и/или защитные коллоиды.

Обычными вспомогательными средствами являются, например, смачивающие
35 средства, фунгицидные средства, противопенные средства, загуститель, средства против замерзания, выравнивающее средство, пластификатор и вспомогательные средства для образования пленок. Подходящими вспомогательными средствами для образования пленок являются, например, этиленгликоль, пропиленгликоль,
40 бутиленгликоль, гексиленгликоль, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, дибутиленгликоль, их простые полуэфиры со спиртами, содержащими 1-4 атома углерода, например моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монофениловый эфир пропиленгликоля, монопропиловый эфир пропиленгликоля, монобутиловый эфир пропиленгликоля, монопропиловый эфир
45 дипропиленгликоля, монобутиловый эфир дипропиленгликоля, их эфир-ацетаты, как ацетат моноэтилового эфира диэтиленгликоля и ацетат монобутилового эфира диэтиленгликоля, ацетат n-бутилового эфира дипропиленгликоля, и кроме того алкиловый эфир алифатических моно- и дикарбоновых кислот, например Texanol®
50 фирмы Eastman Kodak, и их технические смеси, например Lusolvan® FBH фирмы BASF AG (ди-n-бутиловый эфир смеси янтарной, глутаровой и адипиновой кислот). В качестве пластификатора пригодны все обычные, подходящие для дисперсий пластификаторы, например алкилфениловые эфиры олиго(пропиленгликоля),

которые, например, доступны в продаже в виде Plastilit® 3060 фирмы BASF AG.

Кроме того, пригодные для применения согласно изобретению водные композиции могут содержать также неорганические наполнители и/или пигменты. Типичными пигментами являются, например, диоксид титана, предпочтительно в форме рутила, сульфат бария, оксид цинка или литопон (смесь сульфида цинка с сульфатом бария). Для декоративных целей композиции могут содержать цветные пигменты, например оксид железа, сажу, графит, цинковый крон, цинковую зелень, ультрамарин, марганцевый черный, сурьмяновую чернь, марганцевый фиолетовый, парижскую лазурь или швейнфуртскую зелень. Подходящие наполнители содержат алюмосиликаты, такие как полевые шпаты, силикаты, такие как каолин, тальк, слюда, магнезит, карбонаты щелочноземельных металлов, например, в форме известкового шпата или мела, карбонат магния, доломит, сульфаты щелочноземельных металлов, как сульфат кальция, диоксид кремния и т.д.

Также пригодные для применения согласно изобретению водные композиции могут содержать сшивающие добавки. Такого рода добавками могут быть: ароматические кетоны, например алкилфенилкетоны, которые при необходимости имеют один или несколько заместителей в фенильном кольце, или бензофенон и замещенные бензофеноны в качестве фотоинициаторов. Пригодные для данных целей фотоинициаторы известны, например, из немецкой заявки на патент DE-A 3827975 и европейской заявки EP-A 417568. Подходящими сшивающими соединениями являются также водорастворимые соединения, по меньшей мере, с двумя аминогруппами, например дигидразины алифатических дикарбоновых кислот согласно немецкой заявке на патент DE-A 3901073, если сополимер Р включает заполимеризованные мономеры, содержащие карбонильные группы.

Под средствами для создания покрытий согласно изобретению понимают, например, прозрачные лаки, лакокрасочные материалы, такие как краски, штукатурки или покрытия.

В предпочтительной форме исполнения настоящего изобретения водные композиции применяют в форме прозрачного лака. Они содержат как правило, в расчете на общую массу, от 10 до 60 мас.%, предпочтительно от 40 до 55 мас.%, по меньшей мере, одного сополимера Р и от 0,1 до 30 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 10 мас.% обычных вспомогательных средств, в частности противопенное средство и/или вспомогательное средство для образования пленок.

В другой форме исполнения настоящего изобретения водные композиции применяют в форме композиций, содержащих пигменты и/или наполнители. В этом случае общее содержание сополимера Р в водной композиции находится в пределах от 10 до 60 мас.%, предпочтительно от 20 до 40 мас.%, содержание вспомогательных средств - в пределах от 0,1 до 30 мас.% и предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%, а содержание наполнителей и/или пигментов составляет от 10 до 60 мас.%, в частности от 15 до 40 мас.%. Количество пигментов и/или наполнителей находится в основном между 50 и 450 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч. сополимера Р в водной композиции. Кроме того, пигментсодержащие композиции помимо вспомогательных средств для образования пленок и противопенных средств включают предпочтительно также диспергирующие или соответственно смачивающие средства.

Прозрачные лаки и пигментированные краски согласно изобретению могут содержать в известных количествах дальнейшие типичные вспомогательные вещества, например смачивающие средства, консервирующие средства для пленок и готовых изделий, загуститель, противопенное средство, выравнивающее средство и средство

против замерзания.

Как правило, количество применяемого диспергирующего средства составляет от 0,5 до 6, предпочтительно от 1 до 3 мас.%, в расчете на количество радикально полимеризуемых мономеров.

5 В качестве инициаторов радикальной полимеризации пригодны такие, которые в состоянии иницировать радикальную водоэмульсионную полимеризацию. Речь при этом может идти как о пероксидах, например пероксодисульфатах щелочных металлов, так и о азосоединениях. Часто применяют комбинированные системы, 10 которые состоят, по меньшей мере, из одного органического восстанавливающего средства и, по меньшей мере, одного пероксида или гидропероксида, например трет-бутилгидропероксид и натриевая соль гидроксиметансульфиновой кислоты или пероксид водорода и аскорбиновая кислота, и многократно комбинированные системы, которые, кроме того, содержат незначительные количества растворимых в 15 полимеризационной среде металлсоединений, чьи металлические компоненты могут находиться в нескольких валентных состояниях, например аскорбиновая кислота/сульфат железа (II)/пероксид водорода, причем вместо аскорбиновой кислоты может применяться натриевая соль гидроксиметансульфиновой кислоты, сульфит натрия, гидросульфит или дисульфит натрия, а вместо пероксида водорода - трет-бутилгидропероксид или пероксодисульфаты щелочных металлов и/или аммония. 20 Вместо водорастворимых солей железа (II) часто используют комбинацию из водорастворимых солей железа и ванадия. Предпочтительно количество применяемых радикальных иницирующих систем составляет от 0,1 до 2 мас.%, в расчете на общее количество полимеризуемых мономеров. 25

Для воздействия на молекулярную массу в рамках процесса полимеризации могут естественно дополнительно применяться вещества, регулирующие молекулярную массу, такие как меркаптаны, например меркаптоэтанол или сложные эфиры 30 тиогликолевой кислоты.

Полимеризационная среда может состоять, как только из воды, так и из смеси воды со смешиваемыми с ней жидкостями, такими как метанол. Предпочтительно применяют только воду.

35 Под градиентным способом проведения в смысле данного изобретения понимают эмульсионную полимеризацию, при которой один или несколько мономеров дозируют с непостоянной скоростью. По причинам простого удобства использования оборудования в случае здесь описываемых экспериментов скорости изменяют не 40 непрерывно (= «истинный градиент»), а ступенчато (= интерполированный градиент) (в математическом смысле кривая скорости дозирования относительно времени представляет собой неплавную функцию). Непрерывное изменение скорости является принципиальным, но проводимым без больших дополнительных затрат.

Предпочтительно проведение радикальной водоэмульсионной полимеризации для получения сополимеризата Р проходит согласно способам постепенной подачи, т.е. 45 преобладающая часть мономеров непрерывно добавляется в полимеризационный сосуд в соответствии со степенью протекания полимеризации. Предпочтительно подачу мономеров проводят при этом в виде эмульсионной подачи. Что означает, что из всего количества полимеризуемых мономеров, части воды и части, применяемых 50 при этом эмульгаторов, образуют водную дисперсию, которую непрерывно добавляют в полимеризационный сосуд по мере расхода мономеров (способ эмульсионной постепенной подачи).

Дополнительно параллельно к этому может применяться второй сосуд для подачи.

Второй сосуд для подачи может содержать часть применяемых для полимеризации мономеров в эмульгированной, чистой или растворенной форме. В случае если в этом втором сосуде для подачи применяется эмульсия, то при необходимости там могут
5 быть использованы эмульгаторы. Пригодные эмульгаторы или соответственно растворители соответствуют таковым, применяемым при первой подачи.

Предпочтительно вторая подача включает, по меньшей мере, один гидрофильный мономер в эмульгированной, растворенной или чистой форме. Особо
10 предпочтительно оно включает, по меньшей мере, один гидрофильный мономер в растворенной форме.

Содержимое второго сосуда для подачи может быть добавлено в реакционную емкость вне зависимости от первой подачи. Это делает возможным дозирование содержащихся во второй подаче компонентов с отличными от первой подачи
15 степенями дозирования. В принципе можно свободно выбрать скорость дозирования обеих подач для каждого момента полимеризации вне зависимости друг от друга. Это подразумевает также прерывание дозирования. Предпочтительно содержимое первой подачи вводят в реакционную емкость линейно, т.е. с постоянной степенью дозирования в течение выбранного периода полимеризации. Предпочтительно
20 содержимое второй подачи вводят в реакционную емкость нелинейно, т.е. с непостоянной степенью дозирования в течение выбранного периода полимеризации. Это подразумевает любой возможный профиль скорости дозирования, включая прерывания подачи, истинный градиент подачи (= постоянное изменение скорости дозирования), ступенчатый градиент (= скачкообразное изменение скорости
25 дозирования), продление дозирования на определенном временном интервале полимеризации, и т.д. В качестве альтернативы второй отдельной подаче истинный градиент может быть также реализован при помощи техники с механическим приводом („Power-Feeding“). К тому же компоненты, которые следует дозировать с непостоянной скоростью, прибавляют к первоначальной подаче с постоянной или
30 изменяемой скоростью, в то время как данная первоначальная подача одновременно дозируется в реакционный процесс с постоянной или изменяемой скоростью. Посредством данных действий изменяется состав подачи в зависимости от времени, что соответствует дозированию желаемых компонентов с непостоянной скоростью.
35 Определенные профили дозирования, как, например, временные прерывания, при помощи данных аппаратных действий все равно не возможны. Поэтому в рамках изобретения по причинам универсальности предпочтительны способы с отдельной или отдельно регулируемой второй подачей.

Способ, в котором радикальные иницирующие системы добавляют в реакционную емкость в ходе радикальной водно-эмульсионной полимеризации согласно изобретению, имеет по отношению к результату способа согласно изобретению скорее
40 второстепенное значение. Иницирующая система может находиться в реакционной емкости как полностью, так и добавляться по мере ее расхода в ходе радикальной водно-эмульсионной полимеризации непрерывно или ступенчато. В частности, это
45 зависит, известным среднестатистическому специалисту образом, как от химической природы иницирующие системы, так и от температуры полимеризации.

Предпочтительно способ эмульсионной постепенной подачи проводят как
50 показано далее. В полимеризационную емкость помещают от 10 до 50 мас.% всей применяемой воды, а также от 0 до 50 мас.% от всего количества применяемого диспергирующего средства, и нагревают до желательной температуры полимеризации. Также может быть помещена часть мономеров. Из всего количества полимеризуемых

по скоростному профилю А мономеров, остаточного количества диспергирующего средства и от 10 до 50 мас.% всей применяемой воды изготавливают эмульсию мономеров, которая образует подачу 1. Все количество применяемого инициатора полимеризации растворяют в 1-20 мас.% всей применяемой воды. Этот раствор образует подачу 2. Дополнительно те же мономеры в чистой, растворенной или эмульгированной в воде форме образуют отдельную подачу 3, которую следует дозировать по скоростному профилю В, который не зависит от скоростного профиля А. Затем вводят прогретую до температуры полимеризации затравку 1-10 мас.% подачи 1 и/или 1-10 мас.% подачи 3, а также 1-10 мас.% подачи 2 и полимеризуют образовавшуюся при этом смесь до конверсии содержащихся мономеров не менее 80 мол.%, предпочтительно не менее 90 мол.%. Затем вводят оставшееся количество подач 1, 2, 3, разделенных пространственно, с поддержанием процесса полимеризации (по мере протекания полимеризации). Предпочтительно дозирование подач 1 и 2 проводят непрерывно, т.е. с постоянной скоростью дозирования, в то время как дозирование подачи 3 проводят с непостоянной скоростью. При необходимости для улучшения степени протекания полимеризации затем проводят вторичную полимеризацию.

В высшей степени предпочтительно способ эмульсионной полимеризации проводят таким образом, что затравка содержит дополнительно, по меньшей мере, часть от общего количества в целом полимеризуемых мономеров общей формулы I и/или II, и только остаточное количество мономеров общей формулы I и/или II принимает участие в эмульсионной подаче 1 и/или отдельной подаче 3.

Преимущественно первоначально помещенное количество мономеров общей формулы I составляет от 5 до 100 мас.%, предпочтительно от 20-90 мас.% и особо предпочтительно от 40 до 80 мас.% общего количества в целом полимеризуемых мономеров общей формулы I. Полученные в рамках данного порядка действий и применяемые согласно изобретению водные полимерные дисперсии отличаются повышенной стабильностью дисперсного распределения полимерных частиц.

Кроме того, посредством полимеризуемого количества, а также распределения мономеров общей формулы I между затравкой и подачей можно целенаправленно влиять простым способом и в широких пределах на гидравлическое сопротивление получаемых водных полимерных дисперсий (пониженная количественная доля затравки снижает гидравлическое сопротивление, повышенная количественная доля затравки соответственно повышает гидравлическое сопротивление). В случае объемного содержания твердого вещества получаемых водных полимерных дисперсий, равного 50 об.%, например, динамическая вязкость может быть целенаправленно установлена на значении от 20 до 1000 мПа·с (измерено при скорости сдвига 250 сек^{-1} , а также температуре 25°C и давлении 1 атм согласно DIN 53019).

Предпочтительным инициатором полимеризации в случае способа постепенного подачия является пероксодисульфат натрия, а температура полимеризации составляет предпочтительно от 75 до 95°C .

Предпочтительно получение полимеризата Р согласно изобретению проводят согласно методу радикальной водоэмульсионной полимеризации при значении рН водной диспергирующей среды в интервале между 1,5 и 9. Путем добавления гидроксида щелочного металла и/или аммиака в конце полимеризации или после ее окончания устанавливают значение рН водной диспергирующей среды, равное 6-10, предпочтительно 7-9. Таким образом, увеличенное значение рН водной

диспергирующей среды придает обычно улучшенную стабильность при хранении водным полимерным дисперсиям и особенным образом подходит для консервирования согласно изобретению. Содержание твердого вещества применяемых в рамках способа согласно изобретению водных полимерных дисперсий находится
5 обычно в пределах от 20 до 70 мас.%, предпочтительно между 40 и 60 мас.%.

Для различных применений согласно изобретению предпочтительны следующие варианты способов и параметры способов:

Битумные покрытия

10 Подходящий профиль дозирования: уменьшающийся градиент, т.е. с уменьшающейся по ходу полимеризации скоростью дозирования

Предпочтительное содержание твердого вещества связующего средства: 40-50%

Предпочтительное значение pH: 6.5-8

Предпочтительный размер частиц: 70-150 нм (HPPS)

15 Предпочтительная температура стеклования связующего средства: 10-30°C

Связующее средство для штукатурки с цветной каменной крошкой

Подходящий профиль дозирования: возрастающий градиент, т.е. с увеличивающейся по ходу полимеризации скоростью дозирования

20 Предпочтительное содержание твердого вещества связующего средства: 45-55%

Предпочтительное значение pH: 6.5-8

Предпочтительный размер частиц: 80-200 нм (HPPS)

Предпочтительная температура стеклования связующего средства: 0-25°C

25 Водные дисперсии полимеризата Р в рамках способа согласно изобретению как сами по себе, так и снабженные добавками могут применяться для консервирования минеральных формованных изделий. Такими добавками могут быть: ароматический кетон, такой как бензофенон, согласно немецкой заявки на патент DE-A 3827975

30 выступающий в качестве фотоинициатора сшивания под воздействием электромагнитного излучения, или растворимый в воде дигидразид согласно немецкой заявки на патент DE-A 3901073, если полимеризат Р включает заполимеризованные мономеры, содержащие карбонильные группы.

Особенно часто для консервирования применяют водные дисперсии полимеризата Р в пигментированной форме. Стандартными пигментами являются, например,
35 диоксид титана, предпочтительно в форме рутила, сульфат бария, оксид цинка или литопон (смесь сульфида цинка с сульфатом бария). Для декоративных целей композиции могут содержать цветные пигменты, например, оксид железа, сажу, графит, цинковый крон, цинковую зелень, ультрамарин, марганцевый черный,
40 сурьмяную чернь, марганцевый фиолетовый, парижскую лазурь или швейнфуртскую зелень.

Кроме того, пригодны в качестве пигментов (несколько раз обозначаемые также как наполнители) сульфат бария, тальк, слюда, карбонат кальция, доломит, кварцевая мука и их смеси. Пигменты могут добавляться к водным дисперсиям полимеризата Р с
45 образованием почти критических объемных концентраций пигмента.

Предпочтительно их объемная доля составляет от 15 до 45 об.%, в расчете на всю композицию, применяемую согласно изобретению. Далее водные дисперсии полимеризата Р для способа согласно изобретению могут содержать добавленные в
50 обычных количествах другие вспомогательные средства, как, например, смачивающее средство, фунгициды, противопенное средство, загуститель, средство против замерзания и выравнивающее средство.

Обычно количество наносимого слоя водной полимерной композиции,

применяемой для консервирования, составляет от 100 до 700 г/м² (рассчитано для влажного покрытия). Нанесение может проводиться известным образом посредством напыления, шпаклевания, при помощи скребка, валика или заливки. Важно, чтобы способ согласно изобретению мог применяться как непосредственно при получении, так и на только что приготовленных («свежих») минеральных формованных изделиях. Это подходит в особенности для консервирования минеральных формованных изделий, которые содержат цемент в качестве минерального связующего средства (так называемые бетонные блоки). Особо предпочтительным образом это препятствует высаливанию бетонной черепицы. Последнюю производят из цементного раствора, чья консистенция позволяет придавать окончательную форму. Ее затвердевание проходит в основном при температурах между 40 и 80°C. Бетонная черепица после придания формы (например, посредством экструзии), но как правило до затвердевания покрывается по поверхности водной композицией, применяемой согласно изобретению, и затем помещается на 6-12 ч в камеру для затвердевания, в которой обычно устанавливают вышеуказанные температуры. За это время она затвердевает, и одновременно покрывающая масса преобразуется в консервирующую пленку. Иногда после затвердевания проводят дальнейшее нанесение покрывающей массы с последующей сушкой.

Примеры

Сравнительные примеры

Сравнительный пример 1

В полимеризационную емкость помещали 400 г деионизированной воды, 1,4 г итаконовой кислоты и 6,22 г эмульгирующего раствора 1 и нагревали до 85°C. В сосуде подачи 1 получали эмульсию из:

| | |
|-------|---|
| 158 г | деионизированной воды |
| 9 г | эмульгирующего раствора 1 |
| 37 г | эмульгирующего раствора 2 |
| 413 г | метилметакрилата |
| 287 г | н-бутилакрилата |
| 70 г | 20%-ного по массе раствора итаконовой кислоты |
| 7 г | 50%-ного по массе раствора акриламида в воде. |

В сосуде подачи 2 получали раствор 1,4 г пероксодисульфата натрия в 75 г воды. Затем при сохранении температуры на 85°C вводили в первоначальный раствор одно за другим в одну порцию 49 г подачи 1 и 7,6 г подачи 2 и оставляли реагировать на 30 мин.

Затем посредством пространственно разделенных подач с одновременным началом вводили оставшееся количество подачи 1 в течение 3 часов и подачи 2 в течение 3,5 часов в полимеризационную емкость при сохранении температуры на 85°C. После окончания подачи 2 оставляли дополимеризовываться в течение 1 часа, охлаждали до 25°C и нейтрализовывали при помощи гидроксида (рН = прим. 8).

Содержание твердого вещества дисперсии составляло около 49%.

Эмульгирующий раствор 1:

45%-ный по массе водный раствор обозначаемого в продаже как Dowfax® 2A1 (фирмы Dow Chemical) действующего вещества (смесь натриевых солей моно- и дидодецилбензилсульфоновой кислоты)

Эмульгирующий раствор 2:

15%-ный по массе водный раствор натриевой соли алкилсульфата, содержащего 12 атомов углерода.

Сравнительный пример 2

Так же как и в сравнительном примере 1, но в подаче 1 дополнительно содержится

5 7,5 г 50%-ного по массе водного раствора натриевой соли 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты

Сравнительный пример 3

В оснащенную дозирующим оборудованием и регулировкой температуры полимеризационную емкость помещали:

10 Первоначальный раствор: 305,1 г воды
19,7 г 20%-ного по массе водного раствора натриевой соли додецилбензилсульфоновой кислоты
38,6 г подачи 1
16,6 г подачи 2
15 5,9 г пероксодисульфата натрия (7%)

и нагревали при перемешивании (150 об/мин) до 90°C. Затем с сохранением данной температуры вводили частичное количество подачи 1 в течение 2 минут и подачи 2 в течение 1 минуты, после чего перемешивали 15 минут. Затем в течение 3 часов дозировали подачи 1 и 2.

25 Подача 1: 557,7 г воды
19,7 г 20%-ного по массе водного раствора полиэтоксилата спирта жирного ряда, имеющего 16-18 атомов углерода
13,1 г 45%-ного по массе водного раствора натриевой соли додецилдифенилового эфира дисульфоновой кислоты
1,2 г аммиака (25%)
15 г акриловой кислоты
25 г акриламида (50%)
30 477,7 г метилметакрилата
479,5 г н-бутилакрилата
Подача 2: 11,0 г пероксодисульфата натрия (7%)

35 Подачу 1 промывали при помощи 21,6 г воды. Дополнительно перемешивали 15 минут и в течение 15 минут добавляли 3,5 г аммиака (25%) в 16,7 г воды, а также 8,6 г промывной воды, еще 5 минут перемешивали и в течение 10 минут остужали с 90°C до 80°C. В течение 1 часа дозировали 5,9 г трет-бутилгидропероксида (10%) и 7,5 г ацетон-бисульфита натрия (13,1%) с 2,2 г воды и 10,8 г промывной воды. После охлаждения и снижения числа оборотов добавляли 1,6 г аммиака(25%).

40 Пример 1

Как в сравнительном примере 2, только дозирование итаконовой кислоты посредством отдельной подачи 3, причем подачи 1 и 2 вводили в течение 3 часов, а спустя 1,5 часа вводили подачу 3.

Пример 2

45 Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (возрастающая скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 38,4 | 22 |
| 41,4 | 22 |
| 44,4 | 22 |
| 47,4 | 22 |
| 50,4 | 22 |
| 53,4 | 22 |

| | |
|------|----|
| 56,4 | 22 |
| 60,0 | 26 |

Пример 3

5 Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (возрастающая скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 27,6 | 22 |
| 33,6 | 22 |
| 39,6 | 22 |
| 45,6 | 22 |
| 51,6 | 22 |
| 59,4 | 22 |
| 64,2 | 22 |
| 70,8 | 26 |

Пример 4

Как в примере 1, только:

20 Подача 3: 181 г мезаконовой кислоты (4%)

Пример 5

25 Как в примере 1, только проводили добавку 50%-ного водного раствора 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты посредством отдельной подачи 3 в течение 1,5 часов, начавшейся одновременно с подачей 1.

Пример 6

Как в примере 1, только:

- 30 а) 77 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3 и 154 г вместо 158 г деионизированной воды в подаче 1;
 б) 84 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3 и 150 г вместо 158 г деионизированной воды в подаче 1;
 в) 91 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3 и 145 г вместо 158 г деионизированной воды в подаче 1;
 35 д) 98 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3 и 141 г вместо 158 г деионизированной воды в подаче 1.

Пример 7

Как в примере 1, только

40 140 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3 и 116 г вместо 158 г деионизированной воды в подаче 1.

Пример 8

45 Как в примере 1, только в подаче 1 вместо 7,5 г 50%-ного водного раствора 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты 15 г 50%-ного водного раствора 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты, а также 112 г вместо 158 г деионизированной воды. Кроме того, 140 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3.

Пример 9

50 Как в примере 1, только в подаче 1 вместо 10,5 г 50%-ного водного раствора 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты 22,5 г 50%-ного водного раствора 2-акрилаамидопропансульфоновой кислоты, а также 110 г вместо 158 г деионизированной воды. Кроме того, 140 г итаконовой кислоты (20%) в подаче 3.

Пример 10

Как в примере 1, только:

| | | |
|-----------|--------|--------------------------|
| Подача 3: | 52,5 г | итаконовой кислоты (20%) |
| | 1,8 г | акриловой кислоты |

5

а также в подаче 1: 169 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 11 Как в примере 1, только:

| | | |
|-----------|-------|--------------------------|
| Подача 3: | 35 г | итаконовой кислоты (20%) |
| | 3,6 г | акриловой кислоты |

10

а также в подаче 1: 179 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 12

Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили спустя 1 ч 45 мин в течение 1 ч 15 мин, а также

15

а) Подача 3: 70 г итаконовой кислоты (20%)

б) Подача 3: 52,5 г итаконовой кислоты (20%)

20

а также в подаче 1: 169 г вместо 158 г деионизированной воды.

с) Подача 3: 35 г итаконовой кислоты (20%)

а также в подаче 1: 179 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 13

25

а) Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили спустя 120 мин в течение 60 мин;

б) как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили спустя 105 мин в течение 75 мин;

30

с) как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили спустя 75 мин в течение 105 мин;

д) как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили спустя 60 мин в течение 120 мин.

Пример 14

35

Как в сравнительном примере 1, только дозирование итаконовой кислоты проводили посредством отдельной подачи 3, причем подачи 1 и 2 вводили в течение 3 часов, а спустя 1,5 часа вводили подачу 3 в течение 1,5 часов.

Пример 15

40

Как в примере 14, только:

Подачи 1, 2 и 3 запускали одновременно и 50% подачи 3 вводили в течение 45 мин. Спустя 2 ч 15 мин вводили оставшиеся 50% подачи 3 в течение 45 мин.

Пример 16

45

Как в примере 14, только:

| | | |
|-----------|-------|--------------------------|
| Подача 3: | 105 г | итаконовой кислоты (50%) |
|-----------|-------|--------------------------|

а также в подаче 1 137 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 17

50

Как в примере 10, только проводили старт подачи 3 спустя 1 ч 30 мин после старта подачи 1 и 2, а также дозирование подачи 3 в течение 1 ч 30 мин.

Пример 18

Как в сравнительном примере 1, только дозирование итаконовой кислоты

проводили посредством раздельной подачи 3, причем подачи 1, 2 и 3 начинали одновременно. Подачи 1 и 2 вводили в течение 3 часов, в то время как подачу 3 вводили в течение 1,5 часов.

Пример 19

5 Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (уменьшающаяся скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 60 | 22 |
| 57 | 22 |
| 54 | 22 |
| 51 | 22 |
| 48 | 22 |
| 45 | 22 |
| 42 | 22 |
| 39 | 26 |

Пример 20

20 Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (уменьшающаяся скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 70,8 | 22 |
| 64,8 | 22 |
| 58,8 | 22 |
| 52,8 | 22 |
| 46,8 | 22 |
| 40,8 | 22 |
| 34,8 | 22 |
| 28,2 | 26 |

Пример 21

Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (уменьшающаяся скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 60 | 22 |
| 57 | 22 |
| 54 | 22 |
| 51 | 22 |
| 48 | 22 |
| 45 | 22 |
| 42 | 22 |
| 39 | 26 |

Пример 22

45 Как в примере 1, только дозирование подачи 3 проводили с непостоянной скоростью (уменьшающаяся скорость дозирования):

| Скорость дозирования [г/ч] | Длительность [мин] |
|----------------------------|--------------------|
| 70,8 | 22 |
| 64,8 | 22 |
| 58,8 | 22 |
| 52,8 | 22 |
| 46,8 | 22 |

| | |
|------|----|
| 40,8 | 22 |
| 34,8 | 22 |
| 28,2 | 26 |

5

Пример 23

Как в примере 18, только дозирование подачи 3 проводили в течение 30 мин.

Пример 24

Как в примере 18, только 5,2% подачи 3 загружали в первоначальный раствор

Пример 25

10

Как в примере 18, только:

Подача 3: 52,5 г итаконовой кислоты (20%)
 1,8 г акриловой кислоты

15

а также в подаче 1: 169 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 26

Как в примере 18, только:

Подача 3: 105 г итаконовой кислоты (20%)

20

а также в подаче 1: 137 г вместо 158 г деионизированной воды.

Пример 27

25

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриловой кислоты проводили посредством отдельной подачи 3 только спустя 1 ч 15 мин и дозировали в течение 1 ч 15 мин.

Пример 28

30

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриламида проводили посредством отдельной подачи 3 только спустя 1 ч 15 мин и дозировали в течение 1 ч 15 мин.

Пример 29

35

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриловой кислоты и акриламида проводили посредством отдельной подачи 3 только спустя 1 ч 15 мин и дозировали в течение 1 ч 15 мин.

Пример 30

40

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриловой кислоты проводили посредством отдельной подачи 3 в течение 1 ч 15 мин, которое начинали одновременно с подачей 1.

Пример 31

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриламида проводили посредством отдельной подачи 3 в течение 1 ч 15 мин, которое начинали одновременно с подачей 1.

Пример 32

45

Как в сравнительном примере 3, но дозирование акриловой кислоты и акриламида проводили посредством отдельной подачи 3 в течение 1 ч 15 мин, которое начинали одновременно с подачей 1.

50

Проверка технических и потребительских свойств: влажное покрытие (сравнение образцов спустя 5 дней + 60°C паровая баня)

Для определения характеристик каждые 100 г дисперсии смешали с 0,5 г противопенного средства (Tego Foamex® 822 фирмы Th. Goldschmidt AG) и 5 г технической смеси ди-н-бутилового эфира янтарной, глутаровой и адипиновой кислот.

Приготовленные таким образом дисперсии при помощи распылителя наносили на «свежую» черепицу из бетонного шлама (нанесение примерно 20 г/камень, около 320 г/м² так называемого влажного покрытия (в качестве «свежего» бетонного камня выступал плоский камень с размерами 30×20×1,8 см, который был получен в результате экструзии строительного раствора из песка (размер частиц до 0,3 мм), цемента (массовое соотношение песок/цемент 4/1), а также воды (массовое соотношение вода/цемент 1/2,5)). На свежую бетонную черепицу сразу наносили слой цементного шлама примерно 1 мм толщиной (мелкозернистый строительный раствор из 86 частей песка (размер частиц до 0,3 мм), 4,8 частей красного железистого пигмента, 74 части цемента, а также 52 части воды и 1 часть пластифицирующей добавки к бетону). Затем просушивали 2 ч при 40°С и 75% отн. влажности воздуха, а потом 5 ч при 40°С и 95% отн. влажности воздуха. После сушки черепицу оставляли лежать 5 дней лицевой частью на теплой (60°С) водяной бане.

Сразу, после того как снимали черепицу с водяной бани, оценивали во влажном состоянии степень белесоватости.

| | |
|---|----------------------------------|
| 1 | отсутствие белесоватости |
| 2 | небольшое количество белых точек |
| 3 | небольшое количество белых пятен |
| 4 | несколько больших белых зон |
| 5 | белая поверхность |

После высыхания визуально оценивали степень высаливания. Для этого в основу положена следующая шкала оценок:

| | |
|---|---------------------------|
| 0 | отсутствие высаливания |
| 1 | почти нет высаливания |
| 2 | легкое высаливание |
| 3 | умеренное высаливание |
| 4 | сильное высаливание |
| 5 | очень сильное высаливание |

Для определения изменения цвета бетонных блоков с покрытием, которые подвергались воздействию атмосферных условий, покрывали «свежие» бетонные блоки вышеуказанным способом при помощи вышеописанных прозрачных лаков. Затем подвергали блок в течение 5 дней воздействию теплой (60°С) водяной бани. После высыхания визуально оценивали изменение яркости между подвергавшихся и не подвергавшихся старению мест. Для этого в основу положена шкала от 0 до 2. Результаты обобщены в таблице 4.

| | |
|---|----------------------------|
| 0 | отсутствие изменений |
| 1 | слабо различимые изменения |
| 2 | четко различимые изменения |

Проверка «внешнего состояния» описывает качество покрытия в совокупности без предшествующей нагрузки: важным является равномерный, слегка блестящий вид покрытой черепицы без дефектов.

Состав для покрытий черепицы из бетонного шлама

| | |
|---|-----|
| Дисперсия | 100 |
| Бутилдигликоль/Н ₂ О (1:1) | 20 |
| 2,2,4-Триметил-1,3-пентандиоловый диэфир метилпропионовой кислоты | 10 |

Проверка технических и потребительских свойств на черепице из бетонного шлама

5

| Пример | Черепица | | Плоская часть | |
|--------|---|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Изменение цвета (по сухому) между u и b | Белесоватость | Высаливание *у отверстия **по краю | Внешний вид |
| Срв. 1 | 1 | 3-4 | 0 | посредственный |
| Срв. 2 | 1 | 2-3 | 0-1 | посредственный |
| 1 | 0 | 1 | 0-1 | очень хороший |
| 2 | 0 | 3 | 2 | хороший |
| 3 | 0 | 4 | 1,5 | хороший |
| 4 | 0-1 | 3 | 1-2 | хороший |
| 5 | 1 | 3 | 0 | средний |
| 6a | 0-1 | 1-2 | 0 | посредственный |
| 6b | 0 | 1-2 | 0 | посредственный |
| 6c | 0-1 | 1-2 | 0 | посредственный |
| 6d | 0-1 | 1-2 | 0 | посредственный |
| 7 | 1 | 3 | */** | посредственный |
| 8 | 1-2 | 2 | */** | хуже посредственного |
| 9 | 0-1 | 2 | */** | лучше посредственного |
| 10 | 1 | 2 | 2-3 | посредственный |
| 11 | 1 | 2 | 2 | посредственный |
| 12a | 1-2 | 1 | * | лучше посредственного |
| 12b | 1-2 | 1 | 0 | лучше посредственного |
| 12c | 1-2 | 1 | * | лучше посредственного |
| 13a | 0-1 | 1 | * | хороший |
| 13b | 0-1 | 1 | * | хороший |
| 13c | 0-1 | 1-2 | * | хороший |
| 13d | 0-1 | 2 | * | хороший |
| 15 | 0-1 | 4 | 0 | лучше посредственного |
| 16 | 1 | 4 | 0 | кристаллы в пленке |
| 17 | 0 | 3-4 | 0-1 | посредственный |
| 23 | 1 | 5 | 0 | посредственный |
| 24 | 1 | 3 | 0 | лучше посредственного |
| 25 | 0 | 4 | 0-1 | посредственный |
| 26 | 0-1 | 5 | 0 | |

b - подвергавшийся воздействию;
u - не подвергавшийся воздействию.

40

Проверка технических и потребительских свойств на битумных пластинах:

дождевое испытание (7 дней)

Появление белесоватости

Оценочная шкала:

45

- 1 отсутствие белесоватости
- 2 небольшое количество белых точек
- 3 небольшое количество белых пятен
- 4 несколько больших белых зон
- 5 белая поверхность

50

| Пример | Появление белесоватости * |
|--------|---------------------------|
| 14 | 5 |
| 15 | 3 |

| | |
|------------------------------------|---|
| 18 | 1 |
| 23 | 4 |
| 24 | 2 |
| *спустя 7 дней дождевого испытания | |

5

Проверка технических и потребительских свойств в дисперсиях для штукатурки с цветной каменной крошкой

Метод проверки на появление белесоватости

10 При помощи скребка нанесли 250μ-слой на черную синтетическую пленку (пленка Leneta) и затем поместили в водяную баню. Появление белесоватости оценивали визуально спустя 2 дня.

Оценочная шкала:

15

| | |
|---|----------------------------------|
| 1 | отсутствие белесоватости |
| 2 | небольшое количество белых точек |
| 3 | небольшое количество белых пятен |
| 4 | несколько больших белых зон |
| 5 | белая поверхность |

20

| Пример | Появление белесоватости |
|--------|-------------------------|
| Срв. 3 | 3-4 |
| 27 | 3-4 |
| 28 | 4 |
| 29 | 5 |
| 25 30 | 2 |
| 31 | 3 |
| 32 | 0 |

30

Формула изобретения

Способ получения водных полимерных дисперсий, предназначенных в качестве средства для покрытий или связующего, чей получаемый радикально инициируемой водно-эмульсионной полимеризацией, находящийся в дисперсном распределении полимеризат Р образован из (мет)акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфо-35 кислоты или ее соли щелочных металлов, итаконовой кислоты, акриловой кислоты и сложных эфиров (мет)акриловой кислоты и спиртов, содержащих 1-12 атомов углерода, отличающийся тем, что во время процесса полимеризации итаконовую кислоту, и/или акриловую кислоту, и/или (мет)акриламид дозируют с изменяющейся, что означает с непостоянной, скоростью (градиентный режим) к реакционной смеси, причем (мет)акриламид и/или акриловую кислоту полимеризуют в таком количестве, что их количество вместе с количеством полимеризуемых 2-акриламидо-2-метилпропансульфо-45 кислоты или ее соли щелочных металлов и итаконовой кислоты не превышает 10 мас.% в расчете на общее количество мономеров.

50