

Dr. Roelen

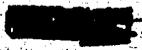
Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

17. JUNI 1944

DEUTSCHES REICH



001105

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 744318

KLASSE 39c GRUPPE 2501

1 67548 IVc/39c



Dr. Werner Starck in Hofheim, Taunus,



ist als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung hochprozentiger stabiler Emulsionen

Patentiert im Deutschen Reich vom 27. Juli 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 18. November 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist bereits bekannt, daß man zur Herstellung von Emulsionen hochmolekularer Substanzen die Polymerisation der Monomeren, beispielsweise der Vinylverbindungen, in wäßrigen Lösungen von oberflächenaktiven, seifenartigen Emulgatoren durchführen kann. Als für diesen Zweck brauchbar sind z. B. beschrieben: Fettsäure Salze, wie ölsäures Natrium, ferner α -oxyoctodecansulfosaures Natriumoxyd an Fettalkohole oder Alkyl-substituierte Phenole, erhaltliche wasserlösliche, stark emulgierend wirkende Produkte. Ein Nachteil bei der Verwendung derartiger Emulgatoren bei der Polymerisation ist jedoch, daß die Konzentration des polymeren Anteils gegenüber der wäßrigen Phase eine begrenzte ist. So ist es bei Anwendung dieser Emulgatoren nicht möglich, höhere Konzentrationen von Polyvinylacetat zu erhalten als 30%.

20 Andererseits wurde durch das Patent 724889

schon vorgeschlagen, Vinylsulfosäure und ihre Salze in geringen Mengen in das Polymolekül einzubauen. Durch den Einbau der emulgierend wirkenden SO_3H -Gruppe ist es möglich, bei der Polymerisation in Wasser ohne Anwendung zusätzlicher Emulgiermittel verhältnismäßig stabile Emulsionen der Polymerisate zu erhalten. Jedoch auch bei diesem Verfahren ist man in der Konzentration des polymeren Anteils beschränkt auf höchstens etwa 50%. Die erhaltenen Emulgatteilchen haben Durchmesser der Größenordnung von etwa 0,5 bis 1 μ . Die aus solchen Emulsionen durch Trocknung erhaltenen Filme sind trüb und wasserempfindlich.

Es wurde nun gefunden, daß man bedeutende Vorteile erzielt, wenn man die Polymerisation von Vinylverbindungen oder deren Gemischen mit anderen polymerisierbaren Verbindungen in wäßrigem Medium unter

Zusatz von geringen Mengen Vinylsulfosäure oder ihren wasserlöslichen Salzen und in Gegenwart von seifenähnlichen Emulgatoren durchführt. Es gelingt auf diese Weise, Emulsionen von bisher nicht erreichten Konzentrationen von 60% und mehr von pastenähnlicher Konsistenz zu erhalten. Die Emulsionen sind außerordentlich hochdispers, was äußerlich schon dadurch in Erscheinung tritt, daß derartige Latices eine hohe Lichtbeugung zeigen und farbig schillern. Die Teilchengröße der dispergierten Phase beträgt 0,1 bis 0,2 μ . Beim Auftrocknen derartiger Emulsionen erhält man völlig klare, transparente Filme von außerordentlicher Wasserfestigkeit.

Es war überraschend, daß man durch gleichzeitigen Einbau der hydrophilen Vinylsulfosäuregruppe bei der Polymerisation mit seifenartigen Emulgatoren stabile, hochprozentige Polymerisatemulsionen erhält, die zu so wasserfesten Filmen auftrocknen, daß sich diesen Produkten neuartige Anwendungsgebiete eröffnen.

Als polymerisationsfähige Vinylverbindungen kommen z. B. in Betracht: Vinylester, Acrylester, Styrol, Vinyläther für sich oder in Mischung miteinander oder mit anderen mischpolymerisationsfähigen Komponenten, wie z. B. Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure bzw. deren Estern. Die Menge der angewandten Vinylsulfosäure hält man zweckmäßig in geringen Grenzen, z. B. 1 bis 3% auf das Polymerisat bezogen. Als Emulgatoren haben sich u. a. das Anlagerungsprodukt von 30 Mol Äthylenoxyd an Oleylalkohol, ferner α -oxyoctodecansulfosaures Natrium bewährt. Außerdem ist es möglich, vor, während oder nach erfolgter Polymerisation Weichmacher oder andere Hilfsstoffe zuzusetzen. Zweckmäßig führt man die Polymerisation derart durch, daß man in die wäßrige Flotte, welche den Emulgator, ferner ein Salz der Vinylsulfosäure und den Katalysator, z. B. Kaliumpersulfat, enthält, unter Rühren und Erhitzen das Monomere in dem Maße zulaufen läßt, wie die exotherme Polymerisation fortschreitet. Andererseits kann man auch derart vorgehen, daß man die wäßrige und die organische Phase kalt durch Schnellrühren emulgiert und dann diese Emulsion durch vorsichtiges Erwärmen polymerisiert. Gegebenenfalls kann man die Polymerisation in Gegenwart geringer Mengen von Lösungsmitteln durchführen.

Beispiele

1. In 200 Gewichtsteilen einer 3%igen wäßrigen Lösung des Anlagerungsproduktes von 30 Mol Äthylenoxyd an Oleylalkohol

werden 2 Gewichtsteile Kaliumpersulfat und 2 Gewichtsteile vinylsulfosaures Natrium gelöst. In einem Gefäß, das mit Rückflußkühler und Rührer ausgestattet ist, wird diese Lösung auf 75° erwärmt. Dann läßt man innerhalb 3 Stunden 300 Gewichtsteile Vinylacetat zulaufen. Es tritt hierbei nur schwacher Rückfluß ein; kurz nach Beginn des Zulaufens beginnt die Polymerisation, was durch Weißwerden des Kesselinhaltes kenntlich wird. Nach Beendigung des Einlaufes heizt man noch 1/2 Stunde nach. Die erhaltene Emulsion ist dicksahnig, zeigt rot-grüne Fluoreszenz und trocknet zu einem wasserfesten, klaren Film auf.

2. Als wässrige Flotte verwendet man 175 Gewichtsteile einer 3%igen Lösung von α -oxyoctodecansulfosaurem Natrium; der man 1 Gewichtsteil Ammoniumpersulfat und 3 Gewichtsteile vinylsulfosaures Natrium zusetzt. In diese Flotte läßt man, wie im Beispiel I beschrieben, ein Gemisch aus 286 Gewichtsteilen Vinylacetat, 26 Gewichtsteilen Trikresylphosphat, 13 Gewichtsteilen Phthalsäuredibutylester, 10 Gewichtsteilen Methanol innerhalb 2 Stunden einlaufen. Man erhält eine dickpastige, gut streichfähige Emulsion, die auch nach Einfrieren auf -20° und Wiederauftauen wieder die ursprüngliche Konsistenz hat. Die durch Auftrocknung der Emulsion erhaltenen Filme sind wasserklar, gut geschmeidig und zeigen durch Wassertropfen kein Trübwerden.

3. 6 Gewichtsteile des Anlagerungsproduktes von 6 Gewichtsteilen Äthylenoxyd an Butylphenol, 2 Gewichtsteile Vinylsulfosäure und 1 Gewichtsteil Kaliumpersulfat werden in 200 Gewichtsteilen Wasser gelöst. Unter Schnellrühren emulgiert man in diese Lösung ein Gemisch aus 210 Gewichtsteilen Vinylacetat und 70 Gewichtsteilen Acrylsäurebutylester. Die erhaltene Emulsion läßt man unter Rühren in ein mit Rückflußkühlung versehenes Gefäß, das auf 70° geheizt ist, innerhalb von 2 Stunden einlaufen. Man erhält eine sahnige Polymerisatemulsion, die hochdispers ist und zu einem wasserklaren, geschmeidigen Film auftrocknet.

4. In 300 Gewichtsteile einer 4%igen wäßrigen Lösung des Anlagerungsproduktes von 30 Mol Äthylenoxyd an Octodecylalkohol werden 3 Gewichtsteile Natriumpersulfat und 4 Gewichtsteile vinylsulfosaures Ammonium gelöst. Unter Schnellrühren emulgiert man in dieser Lösung 700 Gewichtsteile Acrylsäuremethylester. Man erhält eine stabile Emulsion des monomeren Esters, die man innerhalb von 3 Stunden in einem mit Rückflußkühler und Heizung versehenen Kessel unter langsamem Rühren bei 70° Badtemperatur einlaufen läßt. Nach Beendigung der Reak-

tion, heizt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde nach. Das Produkt fällt als stabile, sahnige Emulsion an, die zu völlig klaren Filmen auf trocknet.

5 In 250 Gewichtsteilen einer 4%igen wäßrigen Lösung von Natriumoleat werden 3 Gewichtsteile Wasserstoffsperoxyd (30%ig) und 5 Gewichtsteile vinylsulfosaures Natrium gelöst. Diese wäßrige Flotte wird unter Rühren und Rückflußkühlung auf 75° erwärmt.

10 Sodann läßt man ein Gemisch aus 125 Gewichtsteilen Vinylpropionat und 125 Gewichtsteilen Maleinsäuredimethylester, dem man 0,25 Gewichtsteile Diacetylperoxyd zufügt, innerhalb von 3 Stunden eintropfen.

15 Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion erhält man eine hochviskose Emulsion, die nach dem Trocknen einen völlig klaren, sehr wasserfesten Film ergibt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung hochprozentiger, stabiler, wäßriger Emulsionen durch Polymerisation von Vinylverbindungen oder deren Gemischen mit anderen polymerisierbaren Verbindungen in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Mischung mit geringen Mengen Vinylsulfosäure oder ihren wasserlöslichen Salzen sowie seifenähnlichen Emulgatoren durchführt.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:

britische Patentschrift Nr. 437 446.

001106