



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 000 914 A1** 2009.10.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 000 914.8**

(22) Anmeldetag: **01.04.2008**

(43) Offenlegungstag: **08.10.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/02** (2006.01)

C08F 20/14 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C09J 133/04 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Schwind, Helmut, Dr., 63457 Hanau, DE; Wiesler, Uwe-Martin, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Borgmann, Cornelia, Dr., 60486 Frankfurt, DE; Leuninger, Heike, Dr., Duchess Crest, SG; Schmied, Thomas, 64750 Lützelbach, DE; Müller, Stefanie, Dr., 60594 Frankfurt, DE; Friedrich, Werner, 63517 Rodenbach, DE; Balk, Sven, Dr., 63457 Hanau, DE

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

US 66 32 907 B1

J.of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol.43,2005,S.2395-2406.

J.of Polymer Science: Chemistry Edition, Vol.18,1980,S.2197-2207.

J.of Polymer Science: Chemistry Edition, Vol.16,1978,S.1027-1035.

Die Makromolekulare Chemie 153,1972,S.81-98.

Die Makromolekulare Chemie 104,1967,S.26-36.

Kogyo Kagaku Zasshi,1961,64,S.1851-4,zitiert als HCAPLUS Abstract AN:1962:476824.

Kogyo Kagaku Zasshi,1970,73,11,S.245-247,zitiert als HCAPLUS Abstract AN.

J.of Macromol.Science,Pure a.Applied Chemistry,1993,A30,9-10,S.645-667.

J.of Macromol.Science,Chemistry,1967,1(8),S.1447-1455.

Journal of Photochemistry a.Photobiology,A: Chemistry,1997,102 (2-3),S.253-258.

Multiple transitional regions observed in several free-radical polymerized polymethacrylates by thermal,ultrasonic,and optical techniques...zitiert als HCAPLUS Abstract,AN:1973:148392

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Recherchantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Synthese von verbesserten Bindemitteln und veränderter Taktizität**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten für Lackanwendungen durch Polymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von anderen radikalisch polymerisierbaren Vinylverbindungen oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, mittels eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens. Insbesondere betrifft die Erfindung ein lösungsmittelfreies Herstellungsverfahren von Polymerisaten, durch das Bindemittel für Lackanwendungen mit besseren Verarbeitungseigenschaften, einer sehr guten Thermostabilität, einer verbesserten Pigmentbenetzung und einem höheren Glanz dargestellt werden können.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten für Lackanwendungen durch Polymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von anderen radikalisch polymerisierbaren Vinylverbindungen oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, mittels eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens. Insbesondere betrifft die Erfindung ein lösungsmittelfreies Herstellungsverfahren von Polymerisaten, durch das Bindemittel für Lackanwendungen mit besseren Verarbeitungseigenschaften, einer sehr guten Thermostabilität, einer verbesserten Pigmentbenetzung und einem höheren Glanz dargestellt werden können.

Stand der Technik

[0002] (Meth)Acrylat- oder Vinylaromat-Bindemittel für Lackanwendungen werden nach Stand der Technik in der Regel mittels Suspensionspolymerisation oder Lösungspolymerisation hergestellt. Unter (Meth)Acrylaten werden sowohl Acrylsäure und ihre Derivate, beispielsweise ihre Ester als auch Methacrylsäure und ihre Derivate, beispielsweise ihre Ester und Mischungen aus den vorgenannten Komponenten verstanden.

[0003] Die vorliegende Erfindung beschreibt dagegen ein Substanzpolymerisationsverfahren bzw. besonders bevorzugt ein kontinuierliches Substanzpolymerisationsverfahren. Ein solches Verfahren kann ohne störende Lösungsmittel durchgeführt werden. Lösungsmittel können während einer Polymerisation z. B. von (Meth)Acrylaten Nebenreaktionen wie Kettenübertragungsreaktionen, ungewünschte Abbruchreaktionen oder sogar polymeranaloge Umsetzungen bewirken. Zusätzlich stellt die Handhabung von Lösungsmitteln unter Produktionsbedingungen ein Sicherheitsrisiko dar. Weiterhin kann die Wahl des Lösungsmittels auch durch den Produktionsprozess – z. B. durch die benötigte Reaktionstemperatur – eingeschränkt sein. Dies wiederum beeinträchtigt die spätere Formulierung und die Applikationsform z. B. in Hinblick auf zu lange Trocknungszeiten durch ein zu hoch siedendes Lösungsmittel. Die freie Wahl des Lösungsmittels wird zusätzlich eingeschränkt, wenn durch genaue Einstellung der Reaktionstemperatur die Mikrostruktur des Polymerisats modifiziert werden soll. Außerdem ist dem Fachmann bekannt, dass die Polymerisation von (Meth)Acrylaten oder Vinylaromaten bei hohen Temperaturen zu einem höheren Anteil so genannter Kopf-Kopf-Verknüpfungen führen. Solche Bindungen in einer Polymerkette verringern deutlich die thermische Stabilität des Polymerisats und können u. a. zu einem höheren Restmonomergehalt führen.

[0004] Eine alternative Entfernung des zur Produktion verwendeten Lösungsmittels macht einen zusätzlichen, unerwünschten Produktionsschritt nötig und belastet durch die Verwendung zweier verschiedener Lösungsmittel für Herstellung und Anwendung zusätzlich die Umwelt.

[0005] Die Suspensionspolymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, ist grundsätzlich bekannt. Auch dieses Verfahren wird lösungsmittelfrei durchgeführt. Gegenüber der Substanzpolymerisation hat man jedoch den großen Nachteil, dass in diesem Verfahren eine große Menge Wasser eingesetzt wird. Dies macht zusätzliche Prozessschritte wie eine Filtration und eine anschließende Trocknung nötig. Diese Trocknung erfolgt meist nur unvollständig. Schon geringe Restwassergehalte führen jedoch in Lackanwendungen zu einer deutlichen Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften wie zum Beispiel dem Glanz oder der Pigmentdispersion.

[0006] Auch kann eine Suspensionspolymerisation nicht kontinuierlich, sondern nur im Batch-Betrieb durchgeführt werden. Ein solches Verfahren ist gegenüber einer kontinuierlichen Polymerisation weniger flexibel und effizient durchzuführen.

[0007] Ein weiterer Nachteil der Suspensionspolymerisation gegenüber anderen Polymerisationsverfahren ist die große Zahl an Hilfsstoffen wie Verteilern, Emulgatoren, Antischäumungsmitteln oder anderen Hilfsstoffen, die eingesetzt werden müssen und auch nach der Aufarbeitung noch im Endprodukt enthalten sind. Als Verunreinigung können diese Hilfsstoffe in einem Lack zum Beispiel zu verringerten Glanzwerten, einer verschlechterten Dispergierung von Pigmenten oder zu Stippen durch unzureichend ausgewaschenen, in organischen Lösemitteln unlöslichen Verteilern führen.

[0008] Auch von Nachteil ist die nur sehr eingeschränkte Copolymerisierbarkeit von polaren Comonomeren wie (Meth)Acrylsäuren, aminofunktionellen oder hydroxyfunktionellen (Meth)Acrylaten. Der Anteil dieser Mo-

nomeren am jeweiligen Monomergemisch muss wegen ihrer Wasserlöslichkeit stark begrenzt werden.

[0009] Ein weiterer großer Nachteil der Suspensionspolymerisation ist die benötigte Reaktionstemperatur. Ein solches Verfahren ist in einem nur sehr geringen Temperaturfenster durchführbar. Temperaturen oberhalb von 100°C sind aufgrund des verwendeten Wassers grundsätzlich nur schlecht einstellbar. Eine theoretische Durchführung unter Druck und Temperaturen oberhalb von 100°C ist durch die unter solchen Bedingungen zusätzlich verbesserten Löslichkeit der Monomere in der Wasserphase nicht empfehlenswert. Bei zu niedrigen Temperaturen dagegen verläuft die Suspensionspolymerisation nur sehr langsam bzw. unvollständig ab und die Einstellung einer prozesskompatiblen Partikelgröße gestaltet sich äußerst schwierig. Ein Beispiel zur Herstellung von Suspensionspolymerisaten als Bindemittel für Lackanwendungen findet sich in DE 0 190 433.

[0010] Ein weiterer Nachteil der Suspensions- gegenüber der Substanzpolymerisation ist die Energiebilanz: Das Aufheizen von ca. 50% Wasserphase und die nach der Polymerisation nötige Abkühlung dieser Wasserphase sind energie- und zeitaufwendig.

[0011] Die nicht kontinuierliche Substanzpolymerisation in Rührkesseln oder Becken führt grundsätzlich nur zu unvollständigen Umsetzungen der Monomere und damit zu hohen Restmonomeranteilen, die wiederum die Lackeigenschaften stören oder vor der Formulierung aufwendig entfernt werden müssen.

[0012] Dem Fachmann ist eine große Zahl verschiedener kontinuierlicher Substanzpolymerisationsmethoden für die Herstellung von Poly(meth)acrylaten bekannt. In EP 0 096 901 wird z. B. eine kontinuierliche Beschickung eines Rührkessels mit einer Monomermischung bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylsäure und die gleichzeitige Entfernung des Polymerisats beschrieben. Als Reaktionstemperaturen wird ein Bereich zwischen 170°C und 300°C beschrieben, ohne dass ein Einfluss der Bedingungen auf die Polymermikrostruktur oder eine Unterscheidung der anwendungstechnischen Eigenschaften vorgenommen wird.

[0013] Eine große Bedeutung für die Durchführung einer kontinuierlichen Substanzpolymerisation haben inzwischen Rohrreaktoren. In WO 98 04593 wird die kontinuierliche Herstellung von Acrylatharzen bzw. Copolymeren aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylsäure beschrieben.

[0014] Die Polymerisation wird bei einer Temperatur zwischen 180°C und 260°C durchgeführt.

[0015] Die Herstellung von Polymeren analoger Zusammensetzung für Dispergier- oder Emulgatoranwendungen in einem Temperaturbereich zwischen 210°C und 246°C wird in US 6,476,170 ausgelegt. In WO 99 23119 wird die Herstellung von Klebstoffharzen in einem Rohrreaktor bei einer Polymerisationstemperatur zwischen 100°C und 300°C beansprucht – in WO 2005 066216 die Herstellung von Schmelzklebstoffen bei Temperaturen unterhalb von 130°C. In keiner dieser Schriften wird jedoch der Einfluss der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen auf die Mikrostruktur der Polymere bzw. die daraus resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften, zum Beispiel in einer Lackformulierung erwähnt. Gleiches gilt auch für das in WO 98 12229 beschriebene Polymerisationsverfahren. Hierbei handelt es sich um eine Variante des Rohrreaktors: den Kreislaufreaktor. Ziel des beanspruchten Verfahrens war die Herstellung von Polymethacrylaten für die Produktion von Formkörpern. Das hier beschriebene Verfahren wird auf einen relativ engen Temperaturbereich zwischen 135°C und 150°C eingeschränkt, ohne dass diese Einschränkung in irgendeiner Form durch den Einfluss auf die Polymermikrostruktur begründet wird.

[0016] Eine neue Generation von Reaktoren für die kontinuierliche Substanzpolymerisation von (Meth)Acrylaten stellen die so genannten Taylor-Reaktoren dar. Auch diese Reaktoren sind in einem breiten Temperaturbereich einsetzbar. Eine ausführliche Beschreibung eines entsprechenden Verfahrens zur Herstellung von Bindemitteln für Beschichtungen bzw. Kleb- oder Dichtstoffen findet sich in WO 03 031056, ohne dass hier auf die Mikrostruktur von Polymerketten eingegangen wird.

[0017] Eine Alternative zur kontinuierlichen Beschickung von Reaktionsreaktoren ist die Reaktivextrusion. In WO 2007 087465 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Poly(meth)acrylaten für Klebanwendungen vorgestellt. Die Reaktivextrusion hat den großen Vorteil, dass mit kurzen Verweilzeiten ein hoher Umsatz erreicht werden kann. Eine gezielte Einstellung der Mikrostruktur der Produkte wurde bis dato jedoch noch nicht beschrieben.

[0018] Der Reaktivextrusion ist die Knetertechnologie prinzipiell sehr ähnlich. WO 2006/034875 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Massepolymerisation, insbesondere zur Homo- oder Copolymerisation von Thermoplasten und Elastomeren, oberhalb der Glasübergangstemperatur in einem rückgemischten Knetreak-

tor. Monomere, Katalysatoren, Initiatoren etc. werden dabei kontinuierlich in den Reaktor geführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt. Gleichzeitig wird reagiertes Produkt kontinuierlich aus dem Mischknetter entfernt. Das Verfahren kann z. B. auf die kontinuierliche Massepolymerisation von MMA angewandt werden. Das unreaktierte Monomer wird durch einen Restentgaser abgetrennt und kann dem Reaktor wieder zugeführt werden.

[0019] Verschiedene Polymerisationstemperaturen und deren Einfluss auf die Taktizität des Produktes wurden nicht untersucht.

[0020] WO 2007/112901 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von zähviskosen Produkten, insbesondere zur Durchführung von Homo- oder Copolymerisation von Thermoplasten und Elastomeren, bei dem ein Umsatz von 90–98% erreicht wird. Monomer(e), Katalysator(en) und/oder Initiator(en) und/oder Kettenregler werden einem rückgemischtem Mischknetter oder einem Knetreaktor kontinuierlich zugeführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt und das reagierte Produkt aus dem Mischknetter abgeführt. Hierbei wird das Produkt im Knetter bis zu einer Siedetemperatur erhitzt, Teile der Edukte verdampft und eine Exothermie des Produktes durch Siedekühlung absorbiert. Dieses Verfahren kann ohne oder nur mit sehr geringen Mengen an Lösemitteln durchgeführt werden. Die Einstellung der optimalen Siedetemperatur erfolgt durch Veränderung des Druckes. Die Rückmischung erfolgt bis zum Erreichen einer vorbestimmten Viskosität des Produktes. Die Viskosität wird durch kontinuierliche Zugabe der Edukte aufrechterhalten. Eine Untersuchung des Einflusses der Herstelltemperatur auf die Taktizität des Produktes wird nicht beschrieben.

Aufgabe

[0021] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, verbesserte Bindemittel auf Acrylat- bzw. Methacrylat-(im Weiteren kurz (Meth)Acrylat-)Basis für Lackformulierungen zur Verfügung zu stellen.

[0022] Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, (Meth)Acrylat-Bindemittel mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Glanzwerten und Benetzungseigenschaften von Pigmenten zur Verfügung zu stellen.

[0023] Zusätzlich sollen die Bindemittel über eine hohe Thermostabilität – zum Beispiel bei Temperaturen von ca. 214°C – verfügen. Dies soll durch einen besonders geringen Anteil an Kopf-Kopf-Verknüpfungen in der Polymerkette gewährleistet werden.

[0024] Weiterhin sollen die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel und damit die daraus hergestellten Lackformulierungen optional über verbesserte Verarbeitungseigenschaften, wie zum Beispiel verringerte Schmelz- und/oder Lösungsviskositäten verfügen.

[0025] Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein umweltfreundliches Verfahren, das entweder lösungsmittelfrei oder mit einem maximalen Lösungsmittelanteil von 10 Gew.-% durchgeführt werden kann, und das unter hohem Umsatz bzw. mit nur einem sehr geringen Anteil an Restmonomeren durchgeführt werden kann, zur Verfügung zu stellen.

[0026] Eine weitere Aufgabe ergab sich aus den gestellten Anforderungen an die hohen Glanzeigenschaften des Bindemittels dergestalt, dass das Verfahren ohne Zugabe von Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Stabilisatoren oder Entschäumern durchgeführt werden kann.

Lösung

[0027] Gelöst wurden die Aufgaben durch einen modifizierten Einsatz spezieller kontinuierlicher Substanzpolymerisationsverfahren, mit Hilfe derer die (Meth)Acrylate mit hohem Umsatz lösungsmittelfrei polymerisiert werden können und die grundsätzlich bereits als Stand der Technik angesehen werden können. Der Vorteil eines Substanzpolymerisationsverfahrens gegenüber der Suspensionspolymerisation ist die hohe Reinheit der Produkte, die ohne Zusatz von Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Stabilisatoren, Entschäumer oder anderen Suspensionshilfsmitteln hergestellt werden können. Ein weiterer Vorteil ist die Wasserfreiheit des Produktes. Mittels Suspensionspolymerisation hergestellte Bindemittel zeigen häufig verminderte Glanz- und zuweilen auch Dispergiereigenschaften in Lacken. Dieser Effekt ist nicht nur auf die Polymermikrostruktur, sondern auch auf die verfahrensbedingte Restfeuchte des Polymers zurückzuführen.

[0028] Ein weiterer Vorteil der Substanzpolymerisation gegenüber der Suspensionspolymerisation ist der Ein-

satz beliebiger Mengen an hydrophilen Comonomeren wie (Meth)Acrylsäuren, amino- oder hydroxyfunktionalen (Meth)Acrylaten.

[0029] Der Vorteil gegenüber der Lösungspolymerisation ist das Fehlen bzw. der nur sehr geringe Anteil von volatilen Bestandteilen im Polymerisationsprozess bzw. im Primärprodukt.

[0030] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber einer Substanzpolymerisation in Batch-Fahrweise ist der deutlich höhere erzielbare Umsatz und damit der geringere Anteil an Restmonomeren im Endprodukt. Hinzu kommen eine höhere Produktionsgeschwindigkeit und eine breitere Variationsmöglichkeit der Prozessparameter.

[0031] Ein besonderer Aspekt der erfindungsgemäßen Lösung ist die Möglichkeit einer individuellen Wahl der Polymerisationstemperatur in Abhängigkeit von den Anforderungen an das jeweilige Produkt bzw. die jeweilige Anwendung. Die Eigenschaften des herzustellenden Bindemittels in Bezug auf Glanz, Thermostabilität, Dispergier- bzw. Benetzungseigenschaften von Pigmenten und Verarbeitungseigenschaften des Bindemittels bzw. der Lackformulierung hängen überraschend nicht nur von der Zusammensetzung, dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, den Funktionalitäten und den Endgruppen, sondern insbesondere auch von der Mikrostruktur der Polymerketten ab. Mit Mikrostruktur sind in diesem Fall die Taktizität und der Anteil von Kopf-Kopf-Verknüpfungen in der Kette des Polymers gemeint. Dem Fachmann ist bekannt, dass ein freiradikalisch hergestelltes Poly(meth)acrylat in Abhängigkeit von der Monomierzusammensetzung ein Mischpolymerisat zwischen syndiotaktischen und ataktischen Abschnitten (Triaden) – mit nur einem geringen Anteil isotaktischer Triaden – ist. Polymethacrylate mit besonders großen syndiotaktischen Anteilen lassen sich nur mittels technisch aufwendiger Verfahren wie einer anionischen Polymerisation bei besonders tiefen Temperaturen oder einer metallinitiierten Gruppentransferpolymerisation (GTP) mit stereoselektiv wirkenden Katalysatoren herstellen. Hochgradig isotaktische Polymere hingegen lassen sich fast nur über letztere Methode realisieren. Eine dritte Möglichkeit einen stereoselektiven Einfluss auf eine Polymerisation vorzunehmen besteht darin, einen Komplexbildner in Form eines optisch aktiven Reagenz in die Polymerisationslösung zu geben. Siehe dazu z. B. EP 1 611 162. Dieses Vorgehen hat jedoch verschiedene Nachteile: zum einen ist es nur in einer Lösungspolymerisation effizient einsetzbar, zum anderen stellt das Auxiliar eine weitere Polymerisationskomponente dar, die entweder aufwendig entfernt werden muss oder aber die optischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflusst.

[0032] Die Herstellung und genaue Charakterisierung von Polymeren mit Triadenreinheiten größer 95% kann man z. B. in Frauenrath et al. (Macromolecules, 2001, Bd. 34, S. 14) nachlesen. Ein hochgradig isotaktisches PMMA weist beispielsweise Glasübergangstemperaturen unterhalb von 50°C oder 60°C auf. Ein hochsyndiotaktisches PMMA dagegen Glasübergangstemperaturen deutlich über 130°C. Mit den thermischen Eigenschaften ändern sich jedoch auch makroskopische Polymereigenschaften.

[0033] Wie dem Fachmann bekannt ist, wird durch eine Veränderung der Taktizität auch die Glasübergangstemperatur oder – im seltenen Fall eines kristallinen Polymers – die Schmelztemperatur beeinflusst. Mit den thermischen Eigenschaften werden weiterhin auch makroskopische Eigenschaften des Polymers verändert. Die Glasübergangstemperatur kann als Indiz der Kettenflexibilität angesehen werden. Von dieser hängen auch Eigenschaften wie die Schmelzviskosität oder das Lösungsverhalten und damit wiederum die Lösungsviskosität der Materialien ab. Dem Fachmann ist damit leicht ersichtlich, dass man durch Variation der Mikrostruktur, im Speziellen der Taktizität einer Polymerkette, auch Aspekte wie die Verarbeitungseigenschaften – wie zum Beispiel die Formulierbarkeit in einem Lösungsmittel, die Trocknungsgeschwindigkeit einer Beschichtung oder die Temperatur- bzw. Wetterbeständigkeit eines Lackes – des Polymers einstellt. Den großen Einfluss der Taktizität auf die Kristallinität und Konformation sowie die thermischen Eigenschaften zum Beispiel von Polypropylen kann man in Seymour et al. (Paintindia, 23(8), S. 19–28, 1973) nachlesen.

[0034] Auch bekannt ist, dass die minimale Schichtdicke einer Lackierung sehr von der Selbstorganisation der Polymere auf der Oberfläche und der Kettenflexibilität abhängen. Diese wichtigen Aspekte einer Beschichtung sind auch auf die Taktizität des jeweiligen Polymers zurückzuführen. Eine detaillierte Untersuchung dazu mit PMMA-Beschichtungen lässt sich in Grohens et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 629, FF1.7.1–FF1.7.7, 2001) nachlesen.

[0035] Überraschend wurde gefunden, dass sich mit der Taktizität die Verträglichkeit zu anderen Polymeren und die Wechselwirkung mit anorganischen Oberflächen ändert. Eine Ursache dafür kann z. B. die sich mit unterschiedlicher Taktizität veränderte Polarität des Polymers sein.

[0036] Ein weiterer Vorteil von Polymeren mit unterschiedlichen Taktizitäten ist somit, dass die Mikrostruktur – insbesondere die Taktizität – eines Polymers, Einfluss auf die Wechselwirkung an Grenzflächen hat. Dies betrifft zum einen die Haftung auf verschiedenen Substraten wie Metallen, Keramiken oder Beton. Insbesondere gegenüber Metalloberflächen wie Zink oder auch Stahl konnten mit den erfindungsgemäß hergestellten Bindemitteln deutlich verbesserte Haftungseigenschaften nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung sind entsprechende Effekte jedoch auch gegenüber anderen Oberflächen – wie Keramik, Kunststoffe oder Beton – zu erwarten.

[0037] Zum anderen wird aber vor allem die Dispergierung von Pigmenten oder in Beschichtungsmassen enthaltenden Additiven beeinflusst. Die Qualität der Benetzung von Pigmenten durch das Bindemittel in einem Lack ist von entscheidender Bedeutung für die Farbintensität und -qualität der Beschichtung. Die Wechselwirkung von Pigment und Bindemittel wird dabei außerordentlich von der Lage der wechselwirkenden oder funktionellen Gruppen an einer Polymerkette bestimmt. So ist es beispielsweise denkbar, dass in einer syndiotaktischen Triade drei wechselwirkende Gruppen thermodynamisch bevorzugt in eine räumliche Nähe zueinander gebracht werden können, die in einer isotaktischen Einheit zu hohen, ungünstigen Kettenspannungen führen würde. Auch andere sterische Effekte oder Wechselwirkungen sind wahrscheinlich. So ist es mit der erfindungsgemäßen Polymerisationsmethode zum ersten mal möglich, ein Bindemittel mittels einer möglichst einfachen und flexibel einstellbaren Polymerisationsmethode auch in Hinblick auf eine spezielle Kombination von zu beschichtendem Substrat und in der Matrix zu dispergierendem Pigment optimal herzustellen.

[0038] Ein anderer Aspekt ist die Viskosität der fertigen Lackformulierung. Dem Fachmann ist bekannt, dass bei der Formulierung von z. B. anorganischen Pigmenten in einem Lack die Viskosität stark beeinflusst wird. Dieser Effekt ist auf die Wechselwirkung zwischen Bindemittel und Pigment zurückzuführen und ist ein Indiz für die Qualität der Oberflächenbenetzung des Farbzusatzstoffes. Bei Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Bindemittel zeigt sich überraschend, dass die Anfangsviskosität einer solchen Formulierung gegenüber einer Standardformulierung mit einem entsprechenden Suspensionspolymerisat geringer und damit günstiger sein kann. Mit den erfindungsgemäßen Polymeren ist demnach eine schnellere und effizientere Pigmentdispergierung möglich.

[0039] Ein weiterer Aspekt der Lackqualität ist der Glanz. Es wurde bereits ausgelegt, dass der Glanz stark vom Wasser- bzw. Lösungsmittelgehalt in der Beschichtungsmatrix beeinflusst wird. Überraschend wurde jedoch zusätzlich festgestellt, dass auch die Mikrostruktur einen großen messbaren Effekt bei den Glanzwerten eines Lackes herbeiführen kann. In Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung konnte gezeigt werden, dass Polymere mit einem geringeren syndiotaktischen Anteil verbesserte Glanzwerte gegenüber als Standard betrachteten Suspensionspolymerisaten, die bei 80°C hergestellt wurden, zeigen.

[0040] Somit ist es mit diesen Verfahren möglich, Polymere bezüglich dieser anwendungstechnisch wichtigen makroskopischen Eigenschaften gezielter zu produzieren. Alle bis dato bekannten Verfahren zur Stereokontrolle bei der Polymerisation von (Meth)Acrylaten sind äußerst aufwendig und basieren auf der Zugabe zusätzlicher Komponenten wie speziellen Initiatoren oder Komplexbildnern. Eine einfache Methode zur Beeinflussung der Polymertaktizität während des Polymerisationsprozesses wäre demnach von großem technischen Interesse.

[0041] Überraschend wurde zur Lösung dieses Problems gefunden, dass man durch eine Variation der Polymerisationstemperatur und eine optionale Anpassung des Initiator/Regler-Systems die Taktizität eines Polymers in einem zwar eingeschränkten, technisch trotzdem durchaus interessanten Rahmen variieren kann, ohne dem System zusätzliche Komponenten, wie zum Beispiel Komplexbildner, hinzufügen zu müssen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass diesbezüglich – aus bereits erläuterten Gründen – die Substanzpolymerisation am besten geeignet ist.

[0042] Des Weiteren ist leicht darauf zu schließen, dass diese Abhängigkeit der Taktizität von der Polymerisationstemperatur bei Monomeren mit größeren Alkylresten als Methylgruppen – wie im MMA – noch größere Effekte beim Vergleich verschiedener Mikrostrukturen aufweisen können. Das gleiche gilt insbesondere auch für Mischpolymerisate aus Monomeren mit sterisch verschieden anspruchsvollen Resten.

[0043] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass es ohne Probleme auf ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren übertragen werden kann.

[0044] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Darstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylat-Basis, die eine Thermostabilität bis 214°C, bevorzugt bis 230°C, ganz besonders bevorzugt bis

250°C aufweisen. Mit Thermostabilität bei einer angegebenen Temperatur ist ein Masseverlust von weniger als 2 Gew.-% bei einer Thermogravimetrie (TGA) gemeint. Insbesondere die Polymerisation bei höheren Temperaturen begünstigt die Bildung so genannter Kopf-Kopf-Verknüpfungen. Diese Bindungen in der Polymerkette, bei denen im Falle von Poly(meth)acrylaten zwei quarternäre Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind, zeigen bei Temperaturen oberhalb von 150°C eine thermische Instabilität und können bei einem Bruch die Depolymerisation einer Kette initiieren. Dies führt zu einer verminderten Produktionsausbeute und einem erhöhten Restmonomeregehalt im Polymer. Zusätzlich können solche Produkte aufgrund instabiler Bindungen verringerte Lager- bzw. Wetterstabilitäten zeigen.

[0045] Die Bildung von Kopf-Kopf-Verknüpfungen in Poly(meth)acrylaten bei höheren Polymerisationstemperaturen ist nicht nur ein Phänomen, das in der Substanzpolymerisation beobachtet werden kann, sondern tritt ebenfalls bei Lösungspolymerisationen, die bei entsprechender Temperatur hergestellt wurden, auf.

[0046] In der vorliegenden Erfindung wurde das Problem der Kopf-Kopf-Verknüpfung und damit der verminderten Thermostabilität dergestalt gelöst, dass nach der abgeschlossenen Polymerisation das Produkt thermisch nachbehandelt wird. Bei einer Temperatur oberhalb von 120°C, bevorzugt oberhalb von 160°C, besonders bevorzugt oberhalb von 180°C, und einem Innendruck zwischen 1 mbar und 800 mbar, bevorzugt zwischen 5 mbar und 400 mbar und besonders bevorzugt zwischen 10 mbar und 100 mbar, werden nicht nur im Produkt enthaltene volatile Bestandteile wie Restmonomere oder optional verwendetes Lösungsmittel entfernt, sondern es werden auch die Kopf-Kopf-Bindungen geöffnet und die betreffenden Polymerketten damit stabilisiert bzw. depolymerisiert und die entstehenden niedermolekularen Verbindungen entfernt. Die so wieder gewonnenen Monomere können optional sogar in den Polymerisationsprozess zurückgeführt werden. Ein solches Vorgehen ist in alle bis dato beschriebenen Verfahren wie die Reaktivextrusion, der Taylor- bzw. Rohrreaktor und die Knetertechnologie problemlos durch einen angeschlossenen Verfahrensschritt wie eine Flash-Entgasung oder einen (zweiten) Entgasungsextruder implementierbar. Alternativ ist es möglich, eine der letzten durchsetzten Zonen des kontinuierlich betriebenen Reaktionsreaktors bei entsprechender Temperatur und optional unter Unterdruck zu betreiben. Dies könnte zum Beispiel die letzte Zone eines Extruders oder ähnliches sein.

[0047] Monomere, die polymerisiert werden, sind ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)Acrylate wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat; Aryl-(meth)acrylate wie zum Beispiel Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, die jeweils unsubstituiert oder 1-4-fach substituierte Arylreste aufweisen können; andere aromatisch substituierte (Meth)Acrylate wie beispielsweise Naphthyl(meth)acrylat; Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder deren Mischungen mit 5-80 C-Atomen, wie beispielsweise Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methoxy(m)ethoxyethylmethacrylat, 1-Butoxy-propylmethacrylat, Cyclohexyloxymethylmethacrylat, Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Allyloxymethylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxymethylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat und Poly(propylenglycol)methylether(meth)acrylat. Die Monomerauswahl kann auch jeweilige hydroxyfunktionalisierte und/oder aminofunktionalisierte und/oder mercaptofunktionalisierte und/oder olefinisch funktionalisierte und/oder carboxylfunktionalisierte Acrylate bzw. Methacrylate wie zum Beispiel Allylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat umfassen.

[0048] Neben den zuvor dargelegten (Meth)Acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)Acrylaten copolymerisierbar oder homopolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie 1-Hexen, 1-Hepten, verzweigte Alkene wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methyl-1-penten, Acrylnitril, Vinylester wie z. B. Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an der Vinylgruppe, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten am Ring wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole; heterocyclische Verbindungen wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-Vinylpyridin, Vinylpyrimidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole, Vinyloxazole und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, Cyclohexylmaleinimid und Diene wie z. B. Divinylbenzol, sowie die jeweiligen hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten und/oder olefinisch funktionalisierten Verbindungen. Ferner können diese Copolymere auch

derart hergestellt werden, dass sie eine Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität und/oder eine olefinische Funktionalität in einem Substituenten aufweisen. Solche Monomere sind beispielsweise Vinylpiperidin, 1-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, hydrierte Vinylthiazole und hydrierte Vinyloxazole.

[0049] Als Polymerisationsinitiatoren, die in der Regel der Monomerphase zugesetzt werden, dienen die üblicherweise verwendeten radikalischen Initiatoren, insbesondere Peroxide und Azoverbindungen. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, ein Gemisch verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Einsatzmenge liegt im Allgemeinen im Bereich zwischen 0,1 und 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomerphase. Vorzugsweise finden Azoverbindungen wie Azobisisobuttersäurenitril, 1,1'-Azobis(cyclohexanarbonitril) (WAKO® V40), 2-(Carbamoylazo)-isobutyronitril (WAKO® V30) oder Perester wie tert-Butylperoctoat, Di(tert-butyl)peroxid (DTBP), Di(tert-amyl)peroxid (DTAP), tert-Butylperoxy(2-ethylhexyl)carbonat (TBPEHC) und weitere bei hoher Temperatur zerfallende Peroxide als Radikalinitiator Verwendung. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind Octanoylperoxid, Decanoylperoxid, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, Monochlorbenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, p-Ethylbenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat oder Azobis-(2,4-dimethyl)-valeronitril.

[0050] Zur Einstellung des Molekulargewichts des gebildeten Polymerisats können der Monomerphase auch in üblicher Weise bis zu 8 Gew.-%t eines oder mehrerer an sich bekannter Kettenregler zugesetzt werden. Beispielsweise seien genannt: Mercaptane, wie n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan tert-Dodecylmercaptan oder Mercaptoethanol; Thioglykolsäure oder Thioglykolsäureester wie Thioglykolsäureisooctylester oder Thioglykolsäurelaurylester; aliphatische Chlorverbindungen; Enoether oder dimeres α -Methylstyrol.

[0051] Falls verzweigte Polymerisate hergestellt werden sollen, kann die Monomerphase auch bis zu etwa einem Gewichtsprozent multifunktionelle Monomere enthalten, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Divinylbenzol.

[0052] Um die Viskosität im kontinuierlich betriebenen Reaktor optimal einzustellen können dem System optional bis zu 10 Gew.-% eines Lösungsmittels oder eines Weichmachers zugesetzt werden. Bei besonders hohen Schmelzviskositäten kann eine solche Zugabe nötig sein, um eine optimale Durchmischung der Reaktionslösung zu gewährleisten. Bevorzugt werden der Monomermischung maximal 5 Gew.-% zugesetzt. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation ohne Zugabe eines Lösungsmittels oder eines Weichmachers durchgeführt. Bei den einsetzbaren Zugabestoffen gibt es keine Einschränkungen. Es kann sich beispielsweise dabei um Acetate, Aliphaten, Aromaten oder auch Polyether bzw. Phthalate handeln.

[0053] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere ist die kontinuierlich betriebene Knetertechnologie. Eine Beschreibung eines solchen rückgemischten Knetreaktors zur kontinuierlichen Massepolymerisation der Firma List findet sich in WO 2006/034875 bzw. in WO 2007/112901. Die Polymerisation wird oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers durchgeführt. Monomere, Katalysatoren, Initiatoren etc. werden dabei kontinuierlich in den Reaktor geführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt. Gleichzeitig wird reagiertes Produkt kontinuierlich aus dem Mischknetter entfernt. Das unreaktierte Monomer wird durch einen Restentgaser abgetrennt und kann dem Reaktor wieder zugeführt werden. Gleichzeitig wird in diesem Restentgaser die thermische Nachbehandlung des Polymers durchgeführt.

[0054] Es ergibt sich ein breites Anwendungsfeld für die erfindungsgemäß hergestellten Produkte. Bevorzugt werden die auf (Meth)Acrylaten basierenden Substanzpolymerisate in Beschichtungen z. B. von Metall-, Plastik-, Keramik- oder Holzoberflächen eingesetzt. Ein Beispiel für eine Beschichtungsmasse ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere als Bindemittel in Bautenfarben, Schiffs- oder Containerfarben. Ebenfalls können die Polymere in Straßenmarkierungen, Bodenbeschichtungen, Druckfarben, Heißsiegellacken, Reaktivschmelzklebstoffen, Klebmassen oder Dichtmassen verwendet werden.

[0055] Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Bestimmung der Taktizität der Polymere

[0056] Die Taktizitätsbestimmung der hergestellten Polymere wird mittels ¹H-Kernresonanzspektroskopie

durchgeführt. Das Methylnsignal von Polymethacrylaten in iso-, hetero- und syndiotaktischen Triade zeigt im Protonenspektrum Resonanz bei 0,87, 1,02 und 1,21 ppm (Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als Standard, 50°C). Integration über diese Peaks liefert die Triadenhäufigkeit.

Bestimmung der Metallhaftung von Lacken

[0057] Die Metallhaftung eines Bindemittels auf einer Stahl- bzw. einer Zinkoberfläche wurde mittels Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 untersucht. Die Bewertung des Ergebnisses erfolgt dabei mit Werten zwischen 0 (besonders gutes Haftungsbild) bis 5 (keine Haftung). In den Tabellen sind zwei Werte angegeben: bei dem ersten handelt es sich um die optische Beurteilung nach der Schnittdurchführung. Bei dem zweiten Wert um die Beurteilung nach einer zusätzlichen, der Norm entsprechenden Prüfung mit einem Klebeband.

Bestimmung der Glanzwerte

[0058] Die Glanzwerte werden nach DIN 67630 gemessen. Der Messwinkel ist jeweils angegeben.

Messung der dynamischen Viskosität

[0059] Die Messung der dynamischen Viskosität erfolgt gemäß DIN EN ISO 53018.

Messung der Glasübergangstemperaturen

[0060] Die Messung der Glasübergangstemperaturen erfolgt mittels Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß DIN EN ISO 11357-1.

Thermogravimetrie-Messungen

[0061] Die Thermogravimetrie-Messungen erfolgen DIN EN ISO 11358.

Beispiel 1, Zusammensetzung 1

Kontinuierliche Substanzpolymerisation

[0062] Eine Mischung bestehend aus 20 Gew.-% Methylmethacrylat, 80 Gew.-% n-Butylmethacrylat, 0,4 Gew.-% TBPEHC der Firma Degussa Initiators und 0,4 Gew.-% Ethylhexylthioglycolat (TGEH) wird kontinuierlich einem rückgemischten Knetreaktor der Firma List, wie zum Beispiel beschrieben in WO 2006/034875, zugeführt und gleichzeitig reagiertes Polymer kontinuierlich aus dem Reaktor herausgeführt. Die Innentemperatur im Reaktor beträgt 140°C. Die mittlere Verweilzeit liegt bei ca. 30 Minuten. Die Polymerschmelze wird unmittelbar nach dem Reaktor einem Flash-Entgaser der Firma List zugeführt, in dem bei einer Temperatur von 180°C restliche unreaktierte Monomere aus dem Polymer entfernt werden und thermisch instabile Kopf-Kopf-Verknüpfungen aufgebrochen werden. Zwischen Reaktor und Flash-Entgaser gibt es die Möglichkeit, eine Probe für TGA-Messungen zu entnehmen.

Beispiel 2, Zusammensetzung 1

[0063] Wie Beispiel 1, jedoch mit 0,5% TBPEHC bei einer Reaktorinnentemperatur von 120°C.

Referenzbeispiel 1, Zusammensetzung 1

Lösungspolymerisation

[0064] 80% (364 g) n-Butylmethacrylat und 20% (91 g) Methylmethacrylat werden zu einer Monomerstamm-lösung gemischt. 91 g der Monomerstamm-lösung und 140 g n-Butylacetat werden in einem 2L-Doppelmantelreaktor mit Blattrührer, Rückflusskühler und Stickstoffinertisierung vorgelegt. 0,3 g TGEH werden in 5 g n-Butylacetat gelöst und in den Reaktor gegeben. Unter Rühren wird die Mischung auf 60°C Innentemperatur aufgeheizt. 0,55 g Peroxan PND der Firma Pergan GmbH gelöst in 5 g n-Butylacetat wurden zugegeben. Nach der exothermen Reaktion wird die restliche Monomerstamm-lösung zusammen mit 1,2 g TGEH und 2,2 g Peroxan PND innerhalb von 3 Stunden bei 60°C Innentemperatur zudosiert. Nach Ende der Dosierung wird mit 1,4 g Peroxan PND in 100 g n-Butylacetat nachinitiiert. Die Nachreaktionszeit beträgt drei Stunden. Anschließend wird auf ca. 40°C abgekühlt und dabei mit 240 g n-Butylacetat verdünnt.

Referenzbeispiel 2, Zusammensetzung 1

[0065] Wie Referenzbeispiel 1, nur mit einer Gesamtmenge von 2,73 g Peroxan PO der Firma Pergan GmbH als Initiator und bei einer Innentemperatur von 90°C.

Referenzbeispiel 3, Zusammensetzung 1

[0066] Wie Referenzbeispiel 1, nur mit einer Gesamtmenge von 1,83 g TBPB der Firma Degussa Initiators als Initiator, einer Gesamtmenge von 0,91 g TGEH als Regler und bei einer Innentemperatur von 120°C.

Referenzbeispiel 4, Zusammensetzung 1

Substanzpolymerisation

[0067] 720 g n-Butylmethacrylat, 180 g Methylmethacrylat, 3,6 g TGEH und 3,6 g TBPEHC werden in einem Becherglas gemischt und 30 Minuten unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wird in eine Form bestehend aus zwei Glasplatten (20·20 cm) und einem 6 mm dicken Kunststoffkeder gegeben. Der Keder ist so zwischen den beiden Glasplatten angebracht, dass er sowohl für einen konstanten Abstand der Platten zueinander als auch für die Abdichtung der Form sorgt. Die Form wird durch Klammern zusammengehalten. Die befüllte Form wird für 3 Stunden bei 80°C in einen Ofen gestellt. Anschließend entfernt man die Form aus dem Ofen, lässt sie auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt die Polymerplatte aus der Form.

Referenzbeispiel 5, Zusammensetzung 1

[0068] Wie Referenzbeispiel 4, jedoch mit 2,3 g TGEH, 4,7 g Peroxan LP der Firma Pergan GmbH und bei 120°C Ofentemperatur.

Referenzbeispiel 6, Zusammensetzung 1

Suspensionspolymerisation

[0069] In einen 5 L Polymerisationsgefäß mit Heiz-Kühlmantel, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler werden 3200 mL vollentsalztes Wasser vorgelegt, der Rührer auf eine Drehzahl von 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt und auf eine Außentemperatur von 40°C aufgeheizt. Es werden 200 g einer 13%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure und 0,5 g Kaliumhydrogensulfat zugegeben und durch Rühren verteilt. In einem Becherglas werden 1280 g (80%) n-Butylmethacrylat, 320 g (20%) Methylmethacrylat, 7,5 g Peroxan LP und 4 g TGEH gemischt und unter Rühren homogenisiert. Die Monomerstammlösung wird in den Reaktor gepumpt. Die Innentemperatur wird auf 85°C geregelt. Die Polymerisation ist beendet, wenn die Wärmeentwicklung abbricht. Der Ansatz wird abgekühlt. Durch eine Filter-Nutsche wird die Mutterlauge von den Polymerperlen abgetrennt, gründlich mit vollentsalztem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 85°C getrocknet.

	Herstelltemperatur [°C]	Anteil syndiotaktischer Triaden [%]	Anteil heterotaktischer Triaden [%]	Anteil isotaktischer Triaden [%]
Referenzbeispiel 1	60	67	31	2
Referenzbeispiel 4	80	64	34	1
Referenzbeispiel 6	85	62	35	3
Referenzbeispiel 2	90	62	36	2
Referenzbeispiel 5	120	59	38	3
Referenzbeispiel 3	120	59	38	3
Beispiel 1	140	57	39	5
Beispiel 2	120	59	37	4

[0070] Anhand des Beispiels 2 (erfindungsgemäße Herstellung) sowie der Referenzbeispiele 3 (Lösungspolymerisation) und 5 (Batch-Verfahren in Substanz) kann gezeigt werden, dass die Polymertaktizität ausschließlich von der Polymerisationstemperatur und nicht von anderen Faktoren des jeweiligen Polymerisationsverfahrens abhängt.

[0071] Wie bereits erläutert, sind die Produkte einer Substanzpolymerisation in Batch-Fahrweise und die Produkte eines kontinuierlichen Substanzpolymerisationsverfahren gut miteinander vergleichbar. Anhand der Beispiele 1, 2 und 3 sowie der Referenzbeispiele 5, 6 und 7 kann gezeigt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren in einem sehr breiten Temperaturbereich – und somit zur Herstellung von Polymeren mit sehr unterschiedlichen Taktizitäten – eingesetzt werden kann.

Beispiel 3, Zusammensetzung 2

[0072] Wie Beispiel 1, jedoch besteht die dem Reaktor zugeführte Mischung aus 65% n-Butylmethacrylat, 34% Methylmethacrylat, 1% Methacrylsäure, 0,5% TBPEHC und 0,3% Thioglycolsäure der Firma Dr. Spiess Chemische Fabrik GmbH.

Referenzbeispiel 7, Zusammensetzung 2

[0073] Wie Referenzbeispiel 4, jedoch mit 585 g n-Butylmethacrylat, 306 g Methylmethacrylat und 9 g Methacrylsäure als Monomere, 2,5 g Peroxan PND und 3 g Thioglycolsäure und bei 38°C.

Referenzbeispiel 8, Zusammensetzung 2

[0074] Wie Referenzbeispiel 6, jedoch mit 510 g Methylmethacrylat, 975 g n-Butylmethacrylat, 15 g Methacrylsäure, 7,5 g Peroxan LP und 12 g Laurylmercaptan der Firma Dr. Spiess Chemische Fabrik GmbH.

[0075] Herstellung der pigmentierten Lacke mit Bindemittel-Pigmentverhältnis 1:0,5 Eine 40%-ige Bindemittellösung in Solvesso 100 als Lösungsmittel wird zusammen mit Titandioxid (1 zu 0,5 Pigmentierung) als Pigment von Hand vorgemischt. In diese Mischung werden Steatitkugeln eingebracht, das Gefäß wird verschlossen und 24 Stunden auf einer Rollbank bewegt. Nach Beendigung des Dispergierprozesses wird der Lack über ein Sieb abgossen und die dynamische Viskosität des Filtrats gemessen. Die Glanzbestimmung erfolgt an einem getrockneten Rakelaufzug mit einer Dicke von 200 µm. Die Haftung auf verschiedenen Untergründen wird gemäß der Norm mittels Gitterschnittprüfungen untersucht.

	Anteil syndio-taktischer Triaden [%]	Glanzeinheiten pigmentierte Filme (20°)	Haftung Gitterschnitt Stahl	Haftung Gitterschnitt Zink	Dynamische Viskosität [mPas]
Referenzbeispiel 7	63	59,1	0–1/0	1/2–3	274
Referenzbeispiel 8	60	58,1	3–4/3	5/5	246
Beispiel 3	50	68,2	1/1	1/2	210

[0076] Im Vergleich zu einem mittels Suspensionspolymerisation hergestellten Bindemittel (Referenzbeispiel 8) zeigt eine Formulierung mit einem erfindungsgemäß und bei hoher Temperatur (140°C) hergestellten Polymer (Beispiel 3) gleicher Zusammensetzung deutlich bessere Glanzwerte und eine verbesserte Metallhaftung – vor allem gegenüber den industriell sehr wichtigen Zinkuntergründen. In Bezug auf die Glanzwerte ist der Effekt – wie sich auch aus dem Vergleich mit einem bei sehr tiefen Temperaturen hergestellten Substanzpolymerisat (Referenzbeispiel 7) ergibt – insbesondere auf die Taktizität des Polymers zurück zu führen. Der sogar geringfügig schlechtere Glanzwert des Suspensionspolymerisats (Referenzbeispiel 7) auch gegenüber dem härteren (d. h. höherer syndiotaktischer Anteil) Substanzpolymerisat (Referenzbeispiel 8) zeigt, dass Restwasser und die in der Suspensionspolymerisation benötigten Zuschlagsstoffe zusätzlich zu einer Verminderung des Glanzes beitragen.

[0077] Bezüglich der Metallhaftung ist der Effekt eine Kombination aus unterschiedlichen Taktizitäten (siehe vor allem Vergleich der Zinkhaftung mit Referenzbeispiel 7) und den in Suspensionspolymerisaten enthaltenen Hilfsstoffen (siehe vor allem die Nichthaftung der mit Vergleichsmuster 8 hergestellten Formulierung auf Zinkoberflächen).

[0078] Außerdem zeigen erwartungsgemäß die Formulierungen erfindungsgemäß hergestellter Bindemittel aus Beispiel 2 enthaltend die geringste dynamische Viskosität und damit die besten Verarbeitungseigenschaften.

[0079] Um die Witterungsstabilität der einzelnen Lackformulierungen miteinander vergleichen zu können, wurden gemäß der jeweiligen Messnorm beschichtete Probenkörper wie folgt bewittert: in aufeinander folgenden Zyklen wurden die Proben jeweils acht Stunden bei 20°C mit UV-Licht bestrahlt und anschließend bei 60°C für vier Stunden betaut. Die Beschichtung erfolgt gemäß dem beschriebenen Vorgehen ohne Zugabe von Tiandioxid.

	Glanzeinheiten pigmentierte Filme (60°)	Haftung Gitterschnitt Stahl	Haftung Gitterschnitt Zink
Referenzbeispiel 7	71,1	0/0	1/1
nach 500 h	69,1	0/0	1/1
nach 2000 h	63,7	1/1	1–2/2
Referenzbeispiel 8	70,2	2/5	1/3–4
nach 500 h	67,5	2/3–4	2/4
nach 2000 h	60,1	2/3–4	2/4
Beispiel 3	77,6	0/0	1/2
nach 500 h	71,5	0/0	1/2
nach 2000 h	66,0	0–1/0–1	0–1/1

[0080] Der Vergleich des Glanzverlustes und der Haftungswerte gegenüber Metallhaftungen zeigen, dass die unterschiedlichen Bindemittel vergleichbare Witterungsstabilitäten aufweisen.

	Anteil syndiotaktischer Triaden [%]	T _g	Gewichtsverlust bis 214°C	Gewichtsverlust bis 420°C
Referenzbeispiel 7	63	64,8°C	0,2%	99,2%
Referenzbeispiel 8	60	63,2°C	0,3%	98,2%
Beispiel 3				
vor Entgasung	n. b.	n. b.	6,5%	98,5%
nach Entgasung	50	57,5°C	0,3%	99,4%

[0081] Mittels DSC-Messungen kann die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen T_g von der jeweiligen Taktizität gezeigt werden. Insbesondere der Vergleich der Polymere aus Beispiel 3 und dem Referenzbeispiel 8 ergibt – bei identischer Polymerzusammensetzung – eine Differenz der Glasübergangstemperaturen von mehr als 5°C. Dieser Unterschied ist ausschließlich auf die Taktizität– und damit auf die Polymerisationstemperatur – zurückzuführen.

[0082] Thermogravimetriemessungen (TGA-Messungen) des erfindungsgemäß hergestellten Materials aus Beispiel 3 – jeweils vor und nach dem Entgasungsschritt – ergeben eine deutliche Verbesserung der Thermostabilität des Polymers. Die thermisch nachbehandelten Proben zeigen bis zu einer Temperatur von 214°C eine zu Suspensionspolymerisaten (Referenzbeispiel 8) und im Batchverfahren hergestellten Substanzpolymerisaten (Referenzbeispiel 7) vergleichbare Thermostabilität.

[0083] Erfindungsgemäß können also Bindemittel hergestellt werden, die trotz einer deutlich höheren Reaktionstemperatur eine vergleichbare Thermostabilität bzw. Witterungsstabilität zu mittels etablierten Herstellungsverfahren dargestellten Polymeren haben. Diese Eigenschaften können auf einen vergleichbar geringen Anteil an Kopf-Kopf-Verknüpfungen im Polymer zurückgeführt werden.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 0190433 [0009]
- EP 0096901 [0012]
- WO 9804593 [0013]
- US 6476170 [0015]
- WO 9923119 [0015]
- WO 2005066216 [0015]
- WO 9812229 [0015]
- WO 03031056 [0016]
- WO 2007087465 [0017]
- WO 2006/034875 [0018, 0053, 0062]
- WO 2007/112901 [0020, 0053]
- EP 1611162 [0031]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Frauenrath et al. (Macromolecules, 2001, Bd. 34, S. 14) [0032]
- Seymour et al. (Paintindia, 23(8), S. 19–28, 1973) [0033]
- Grohens et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 629, FF1.7.1–FF1.7.7, 2001) [0034]
- DIN EN ISO 2409 [0057]
- DIN 67630 [0058]
- DIN EN ISO 53018 [0059]
- DIN EN ISO 11357-1 [0060]
- DIN EN ISO 11358 [0061]

Patentansprüche

1. Lackformulierungen enthaltend ein Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis mit besseren Dispergiereigenschaften für Pigmente, einem besseren Glanz und einer hohen Thermostabilität, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer über ein kontinuierliches Substanzpolymerisationsverfahren mit einer Reaktionstemperatur, die zwischen 20°C und 250°C liegt hergestellt wird und dass der syndiotaktische Anteil des Bindemittels um mindestens 5% von dem eines Polymers gleicher Monomierzusammensetzung, das mittels Suspensionspolymerisation bei 80°C hergestellt wurde, abweicht.
2. Lackformulierungen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass
 - a.) das Bindemittel aus einer Monomermischung, die ausschließlich aus Monomeren und Initiatoren sowie optional Kettenübertragungsreagenzien und maximal 10 Gew.-% Lösungsmittel besteht, hergestellt wird, und
 - b.) das Bindemittel eine Thermostabilität bis 214°C aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass
 - a.) durch Einstellung einer geeigneten Reaktionstemperatur die Taktizität des Polymers beeinflusst wird und
 - b.) durch eine thermische Nachbehandlung in dem Verfahren die Polymere eine Thermostabilität bis mindestens 214°C aufweisen.
4. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur oberhalb von 100°C liegt, und dass die Glasübergangstemperatur um 2°C geringer ist als bei einem Polymer gleicher Zusammensetzung, das mittels Suspensionspolymerisation bei 80°C hergestellt wurde.
5. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Taylor-Reaktor durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Extruder durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Knetter durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Rührkessel mit kontinuierlicher Monomierzufuhr und kontinuierlicher Polymerabführung durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass durch eine thermische Nachbehandlung bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 160°C in einer dem Reaktor nachgeschalteten Einrichtung die Thermostabilität des Bindemittels bis 214°C verbessert wird.
11. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass durch eine thermische Nachbehandlung in einer Zone des Reaktors mit einer Reaktionstemperatur von mehr als 160°C die Thermostabilität des Bindemittels bis 214°C verbessert wird.
12. Substanzpolymerisationsverfahren gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung bis zu 10 Gew.-% eines Lösungsmittels oder eines Weichmachers enthalten kann.
13. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel, das gemäß dem Polymerisationsverfahren

in Anspruch 3 herstellbar ist.

14. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist und zusätzlich Styrol und/oder andere radikalisch polymerisierbare Vinylverbindungen enthält.

15. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Lackformulierungen zur Beschichtung von Metall-, Plastik-, Keramik- oder Holzoberflächen.

16. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 15 in Schiffs- oder Containerfarben.

17. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 15 in Bautenfarben.

18. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Straßenmarkierungen oder Bodenbeschichtungen.

19. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Druckfarben.

20. Bindemittel auf (Meth)acrylatbasis für Reaktivschmelzklebstoffe oder Heißsiegellacke, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist.

21. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Kleb- oder Dichtmassen, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen