



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 032 836 A1** 2009.01.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 032 836.4**

(22) Anmeldetag: **12.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **15.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/38** (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 31/02 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

B05D 7/26 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Schmitt, Gerold, Dr., 63743 Aschaffenburg, DE;
 Klesse, Wolfgang, Dr., 55127 Mainz, DE; Knebel,
 Joachim, Dr., 64665 Alsbach-Hähnlein, DE**

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

DE 198 26 412 C2

DE 100 51 762 B4

DE10 2006 010075 A1

DE10 2004 011497 A1

DE 103 39 329 A1

US2004/00 82 683 A1

EP 13 52 002 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

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

(54) Bezeichnung: **Emulsionspolymerisat enthaltend Aktivatoren, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung in Zwei- oder Mehrkomponentensystemen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Emulsionspolymerisat, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, aufweisend

a) 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bis 20°C, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;

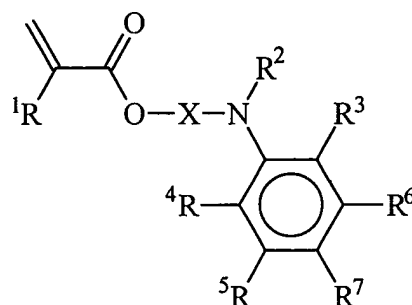
b) 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren;

c) 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinylich ungesättigter Verbindungen;

d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C und

e) 0,1 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators, wobei die Komponenten a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben und das Emulsionspolymerisat sich dadurch auszeichnet, dass

e1) der Aktivator eine Verbindung der Formel I ist,



worin die Reste R¹ bis R⁷ sowie X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, und dass

e2) der Aktivator e) über kovalente Bedingungen in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist. Das Emulsionspolymerisat erlaubt den Aufbau von Kern-Schale-Polymerisaten mit geschütztem polymerfixiertem Aktivator und kann besonders vorteilhaft zur Steuerung der Topfzeit von Zwei- oder Mehrkomponentensystemen beispielsweise in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen ...

Beschreibung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung beschreibt ein Emulsionspolymerisat mit polymerfixierten Aktivatoren sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Die Erfindung betrifft auch ein durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit aufweisend das Emulsionspolymerisat mit polymerfixiertem Aktivator sowie ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder eine Monomermischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten eines Redoxinitiatorsystems enthalten können. Schließlich bezieht sich die Erfindung auch auf die Verwendung der Zwei- oder Mehrkomponentensysteme.

2. Stand der Technik

[0002] Durch Redoxinitiierung härtende Zweikomponentensysteme auf Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind seit langem bekannt. In der Regel geht man so vor, dass einem flüssigen Monomer oder Monomergemisch, das eine Redoxkomponente enthalten kann, vor der Anwendung die fehlenden Redoxsystemkomponenten bzw. alle Redoxsystemkomponenten zugesetzt werden.

[0003] Daneben werden Systeme beschrieben, die zusätzlich ein im Monomer oder Monomergemisch gelöstes Polymer enthalten. Vor allem von Dentalanwendungen sind weiterhin Systeme bekannt, bei denen flüssiges Monomer, ein Perlpolymerisat und ein Redoxinitiatorsystem vor der Anwendung zu einer hochviskosen Masse gemischt werden.

[0004] Beispielhaft für eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum Thema seien die DE 43 15 788, DE 15 44 924 und die DE 27 10 548 genannt. Allen diesen Systemen wohnt der Nachteil inne, dass nach dem Zusammenmischen der Komponenten die für die Verarbeitung zur Verfügung stehende Zeit (Topfzeit) beschränkt ist, oder dass bei der Applikation Energie, beispielsweise in Form von Mahl- und Reibkräften eingebracht werden muss. Zwar lässt sich durch Reduzierung der Redoxkomponentenkonzentration die Topfzeit bedingt verlängern, dem sind jedoch Grenzen gesetzt, da mit sinkender Redoxkomponentenkonzentration die Aushärtung beeinträchtigt wird. Ein weiterer Nachteil der Formulierungen aus dem Stand der Technik besteht darin, dass die maximalen Konzentrationen am Arbeitsplatz (MAK-Werte) von leichtflüchtigen Monomeren, wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester, überschritten werden können. Diesem anwendungstechnischen Nachteil kann man nur begrenzt durch die Verwendung von schwerer flüchtigen Monomeren begegnen, da die beispielsweise häufig eingesetzten Perlpolymerisate durch schwerer flüchtigen Monomere nicht mit ausreichender Geschwindigkeit angequollen werden. Ferner ist die Sauerstoffinhibierung der Polymerisation beim Einsatz der schwerer flüchtigen Monomeren stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Methacrylsäuremethylester.

[0005] DE 100 51 762 stellt Monomer-Polymersysteme auf Basis wässriger Dispersionen zur Verfügung, die neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bieten, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren und darüber hinaus einfach handhabbar zu sein und über eine hohe Lagerstabilität zu verfügen. Hierzu werden Mischungen von wässrigen Dispersionen verwendet, deren Teilchen mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer angequollen worden sind, das jeweils eine der Redoxkomponenten enthielt. Diese angequollenen wässrigen Systeme sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und härten erst nach Verdunsten des Wassers und der nachfolgenden Filmbildung aus. Der Nachteil dieser Systeme ist, dass die Aushärtung durch die erforderliche Verdunstung des Wassers, insbesondere bei dickeren Schichten, lange dauert und größere Anteile Wasser bei einer Reihe von Anwendungen wie Reaktivklebern stören.

[0006] WO 99/15592 beschreibt Reaktiv-Plastisole, die nach thermischer Gelierung und Aushärtung zu Filmen mit guten mechanischen Eigenschaften führen. Diese Plastisole bestehen aus einem bekannten Basispolymerisat, vorzugsweise in Form eines sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats, einem reaktiven Monomeranteil, bestehend aus mindestens einem monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, einem Weichmacher sowie gegebenenfalls weiteren vernetzenden Monomeren, Füllstoffen, Pigmenten und Hilfsstoffen. Das Basispolymerisat kann einen Kern/Schale-Aufbau haben und von 0–20% an polaren Comonomeren enthalten. Die Plastisole sind über Wochen lagerstabil und müssen zur Verfilmung auf hohe Temperaturen (z. B. 130°C) erhitzt werden.

[0007] Die DE 103 39 329 A1 beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, bestehend aus einem Emulsionspolymerisat oder mehreren Emulsions-

polymerisaten und einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten eines Redoxinitiatorsystems enthalten können. Die Steuerung der Topfzeit erreicht man durch Absorption wenigstens einer Komponente des Redoxinitiatorsystems am Polymeren. Dabei wird die niedermolekulare Initiator-Komponente physikalisch in Polymerteilchen verkapselt, welche durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Kommt das verkapselte Polymer bei der Anwendung des Zweikomponenten-Systems mit Monomer zusammen quillt das Polymer, die ehemals verkapselte und/oder absorbierte Initiator-Komponente wird frei und kann ihre Wirkung entfalten. Obwohl diese „Verkapselung“ einer Komponente des Initiatorsystems im Polymer bereits eine sehr günstige und variable Steuerung der Topfzeit erlaubt, ist eine derartige Regelung doch noch in mancherlei Hinsicht verbesserungswürdig.

[0008] Hierbei handelt es sich einerseits um die Anwendungssicherheit. Durch Überlagerung kann beispielsweise die Konzentration der im Polymer verkapselten Komponente sinken, etwa durch Migration. In der Folge kann die Reaktivität des Systems gegebenenfalls von den Sollwerten abweichen.

[0009] Andererseits ist es bereits an sich schwierig, bei dem in der DE 103 39 329 A1 beschriebenen System eine hohe Beladung des Polymers mit der verkapselten Komponente zu erreichen. In der Praxis zeigen sich bei höheren Beladungen, z. B. 5% oder darüber, Effekte, die auf nicht vollständigen Einschluß des Aktivators schließen lassen. Nun kann es jedoch sein, dass man besonders reaktive Systeme benötigt, so dass ein sehr hoher Beladungsgrad von teilweise bis zu 40% (w/w) oder sogar darüber (> 40% [w/w]) erwünscht ist.

[0010] Schließlich muss auch bei einem hohen Beladungsgrad und gerade dann die Langzeit-Sicherheit des Beladungsgrades gewährleistet werden.

3. Aufgabe

[0011] In Anbetracht des eingangs genannten und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, bei Raumtemperatur härtende Zwei- oder Mehrkomponenten-Systeme zur Verfügung zu stellen, deren Topfzeit in weiten Grenzen einstellbar ist und die trotzdem zu einem definierten Zeitpunkt ohne Energiezufuhr oder äußeren mechanischen Impuls schnell und vollständig aushärten.

[0012] Ferner bestand die Aufgabe darin, auch in dünnen Schichten ohne Luftausschluß eine vollständige Aushärtung zu erreichen.

[0013] Eine weitere erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe besteht darin, geruchliche Belästigungen zu minimieren und bei der Anwendung die Konzentration an Monomer in der Luft unter den für das jeweilige Monomer gültigen Grenzwerten zu halten.

[0014] Eine weitere Aufgabe war es, einen großen Variationsbereich der Aktivator-Konzentration zu ermöglichen.

[0015] Weiterhin sollte die Topfzeit unabhängig von der Lagerdauer des Zwei- oder Mehrkomponentensystems gemacht werden. So werden Topfzeiten häufig durch eine bestimmte Konzentration an Inhibitoren eingestellt. Nach längerer Lagerung unter ungünstigen Bedingungen können die Inhibitoren teilweise verbraucht sein, so dass die Topfzeit kürzer ist als gewünscht.

[0016] Unter anderem war es auch Aufgabe der Erfindung ein System anzugeben, das dem vorgenannten Spektrum an Eigenschaften in Summe genügen kann und dennoch einfach und sicher handhabbar ist.

[0017] Schließlich sollte die Erfindung auch die als Zwischenprodukte zur Bereitstellung des Systems notwendigen Polymerisate bereitstellen ebenso wie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0018] Auch die Angabe von Verwendungen für das erfindungsgemäße System war zu leisten.

4. Lösung

[0019] Die erfindungsgemäßen Aufgaben oder Teilaspekte der erfindungsgemäßen Aufgaben werden gelöst durch ein neues

Emulsionspolymerisat erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend

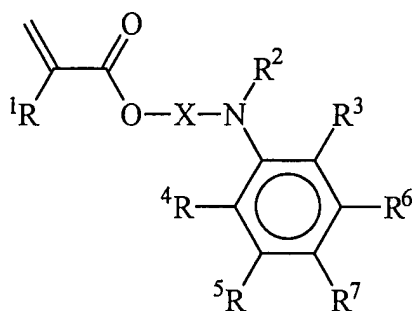
a) 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-%

- bei 20°C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;
- b) 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren;
- c) 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinyllisch ungesättigter Verbindungen;
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und
- e) 0,1–95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators,

wobei die Komponenten a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben,

wobei sich das Emulsionspolymerisat dadurch auszeichnet, dass

- e1) der Aktivator eine Verbindung der Formel 1 ist,



(I)

worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;
 - X eine lineare oder verzweigte Alkandiygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und/oder mit C₁-C₄ Alkoxygruppen substituiert sein kann;
 - R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen oder C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, wobei die Hydroxylgruppen in R² partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können.
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können; und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;
- und dass
- e2) der Aktivator e) kovalent an das Emulsionspolymerisat gebunden ist.

[0020] Ein derartiges Emulsionspolymerisat erlaubt als Zwischenprodukt die Schaffung von äußerst vorteilhaften durch ein Redoxinitiatorsystem härtenden Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit.

[0021] Im Hinblick auf dieses System werden die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben speziell gelöst durch ein Zwei- oder Mehrkomponenten-System umfassend

- A) 0,8–69,94 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisats;
 - B) 30–99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere;
 - C) 0,05–10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls
 - D) 0–60 Gew.-% Oligomere oder Polymere;
 - E) 0,01–2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls
 - F) 0–800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;
- wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

[0022] In der Regel liegen die Komponenten B), D), E) und F) als lagerfähige Mischung vor, während die Komponenten A) und C) dieser Mischung vor der Anwendung zugemischt werden.

[0023] Erfindungsgemäße Zwei- oder Mehrkomponentensysteme wiederum lassen sich mit großem Vorteil in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen oder in Abdichtmassen einsetzen. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lässt sich ein breiter Bereich der Kon-

zentration des Aktivators (Variationsbereich) realisieren.

[0024] Ein besonderer Vorteil liegt darin, dass bei hohen Aktivatorkonzentrationen in Komponente A weniger von A vor der Anwendung zum Zwei- oder Mehrkomponentensystem zugemischt werden muss.

[0025] Auch die Möglichkeit zur Variation der Reaktivität ist vorteilhaft. Bei gleich bleibender Zusatzmenge der Komponente A kann die Reaktivität durch verschieden hohe Konzentrationen des Aktivators in A variiert werden.

5. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das Emulsionspolymerisat = Komponente A

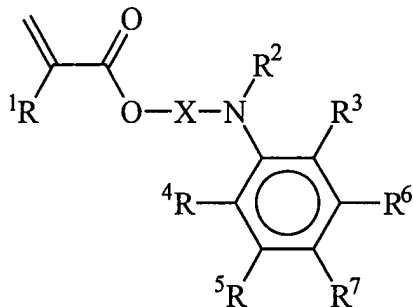
[0026] Die Komponente A ist erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend

- 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20°C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;
- 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren;
- 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinyllisch ungesättigter Verbindungen;
- 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und
- 0,1–95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators,

wobei die Bestandteile a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben, nach welcher das Emulsionspolymerisat = Komponente A resultiert,

wobei

- der Aktivator eine Verbindung der Formel ist,



worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;
 - X eine lineare oder verzweigte Alkandiygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und/oder mit C₁-C₄ Alkoxygruppen substituiert sein kann;
 - R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen oder C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können, wobei die Hydroxylgruppen partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können; und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;
- und wobei
- der Aktivator e) kovalent in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist.

[0027] Die Schreibweise (Meth)acrylat bedeutet hier sowie im gesamten Kontext der Erfindung sowohl Methacrylat, wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat usw., sowie Mischungen aus beiden.

[0028] Das Emulsionspolymerisat = Komponente A) ist vorzugsweise im Wesentlichen aus (Meth)acrylatmonomeren sowie Styrol und/oder Styrolderivaten und/oder Vinylestern aufgebaut.

[0029] Besonders bevorzugt ist der Aufbau aus mindestens 80% Methacrylat- und Acrylatmonomeren, ganz besonders bevorzugt ist der Aufbau aus ausschließlich Methacrylat- und Acrylatmonomeren.

Komponente A a)

[0030] Beispiele für monofunktionelle Methacrylat- und Acrylatmonomere mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20°C sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat. Methoden zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit von organischen Verbindungen sind dem Fachmann geläufig.

[0031] Unter Styrolderivaten versteht man beispielsweise α -Methylstyrol, Chlorstyrol oder p-Methylstyrol. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat und längerkettige Derivate wie Vinylversat.

[0032] Bevorzugt werden Methacrylatmonomere, insbesondere Methylmethacrylat, eingebaut, um eine hohe Glasstemperatur zu erreichen und Methacrylate mit einer C-Zahl > 4 in der Seitenkette und Acrylate, um die Glasstemperatur abzusenken. Vorteilhafterweise werden die Monomeren so kombiniert, dass eine Glasstemperatur über 60°C resultiert, bevorzugt über 80°C und insbesondere über 100°C, wenn das Emulsionspolymerisat A durch Trocknung isoliert werden soll. Die Glasstemperaturen werden gemessen nach EN ISO 11357. Soll das Emulsionspolymerisat A dem Zwei- oder Mehrkomponenten-System als wässrige Dispersion zugesetzt werden, so kann die Glasstemperatur niedriger liegen. Um den Monomeren B einen ausreichend hohen Anquellwiderstand entgegenzusetzen ist meist eine Glasstemperatur oberhalb Raumtemperatur vorteilhaft. Bevorzugt liegt sie über 30°C, besonders bevorzugt über 40°C, insbesondere über 60°C.

[0033] Damit ist nicht ausgeschlossen, dass in bestimmten Fällen Glasstemperaturen unterhalb Raumtemperatur vorteilhaft sind. Das kann beispielsweise der Fall sein, wenn die Lösekräft der für Komponente B verwendeten Monomeren niedrig ist, so dass die Anquellung zu lange dauert.

[0034] Bei bekannter Glasstemperatur von Homopolymeren lassen sich die Glasstemperaturen der Copolymeren nach folgender Formel von Fox in erster Näherung berechnen:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

[0035] Dabei bedeuten: T_g die Glasstemperatur des Copolymerisats (in K), T_{gA} , T_{gB} , T_{gC} usw. die Glasstemperaturen der Homopolymerisate der Monomere A, B, C usw. (in K). w_A , w_B , w_C usw. stellen die Massenanteile der Monomere A, B, C, usw. im Polymer dar.

[0036] Je höher die Glasstemperatur des Polymeren ist, desto größer ist der Anquellwiderstand gegenüber den vor der Anwendung zugesetzten Monomeren und somit die Topfzeit. Ebenso bewirkt eine steigende Molmasse eine Erhöhung des Anquellwiderstands.

[0037] Insofern sind besonders bevorzugte Polymerisate dadurch gekennzeichnet, dass a) aus ein oder mehreren Methacrylatmonomeren und/oder Acrylatmonomeren besteht. Ganz besonders zweckmäßig ist a) Methylmethacrylat.

Komponente A b)

[0038] Beispiele für die Komponente A b) sind Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid sowie Ester der Itakon- und Maleinsäure. Ihr Anteil am Emulsionspolymerisat kann bis zu 70 Gew.-% betragen, vorzugsweise sind von 0–30 Gew.-%, insbesondere 0–10 Gew.-% enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird auf Komponente A b) verzichtet.

Komponente A c)

[0039] Der Einbau höherer Anteile an zweifach und/oder mehrfach ungesättigten Monomeren (Vernetzer) beschränkt den erreichbaren Quellungsgrad in der Formulierung und kann auf nanoskaliger Ebene zu einem inhomogenen Polymerisat führen. Dies muss nicht in jedem Fall nachteilig sein, wird aber bevorzugt nicht ange-

strebt. Deshalb wird der Gehalt an mehrfach ungesättigten Monomeren auf vorzugsweise auf 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, beschränkt, noch mehr bevorzugt liegt er unter 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%, insbesondere unter 0,5 Gew.-% oder es wird ganz auf mehrfach ungesättigte Monomere verzichtet.

[0040] Zu im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren mehrfach ungesättigten Monomeren (Vernetzern) gehören unter anderem Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat oder (Meth)acrylate von ethoxiliertem Trimethylolpropan, Triallylcyanurat und/oder Allyl(meth)acrylat.

Komponente A d)

[0041] Der Anquellwiderstand kann auch durch den Einbau polarer Monomere, wie Methacrylamid oder Methacrylsäure in das Emulsionspolymerisat gesteuert werden. Dieser steigt mit steigender Menge Methacrylamid bzw. Methacrylsäure an.

[0042] Beispiele für weitere polare Monomere sind z. B. Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Itakonsäure, Maleinsäure oder N-Methacryloyloxyethylethylenharnstoff und N-Methacryloylamidoethylethylenharnstoff. Auch N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid und deren Ether sind denkbar, sofern ihr Anteil so beschränkt wird, dass trotz Vernetzung der Dispersionsteilchen deren Anquellung hinreichend möglich ist und die Auslösung der Polymerisation nicht beeinträchtigt wird.

[0043] Der Anteil an N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid sollte 10 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, möglichst nicht überschreiten. Bevorzugt ist ein Gehalt unter 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%.

[0044] Weitere polare Monomere sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Homologe des Alkoxy-polyethylenglykolmethacrylat, des Alkoxypropylenglykolmethacrylat, des Methacryloyloxypropylenglykol- und -polypropylenglykol sowie von Vinyloxypropylenglykol- und polypropylenglykol. Alle genannten Monomeren können auch als Mischform von Ethylen- und Propylenglykolwiederholungseinheiten vorliegen. Der Polymerisationsgrad kann 2 bis 150 betragen, bevorzugt 2 bis 25. Alkoxy- steht in erster Linie für Methyl-, Ethyl- und Butylreste. Längere Alkylketten, wie z. B. C18, sind auch möglich, aber nicht bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein Methylrest.

[0045] Der Anteil der polaren Monomeren hängt in erster Linie von der angestrebten Topfzeit der Formulierung ab, er ist aber auch mit der Glasstemperatur des Polymeren verknüpft. Je niedriger die Glasstemperatur liegt, desto höher ist der benötigte Anteil an polaren Monomeren, um einen bestimmten Anquellwiderstand zu erreichen. Weiterhin ist der Anteil an polaren Monomeren auf die Lösekraft der in der Formulierung eingesetzten Monomeren B abzustimmen.

[0046] In der Regel liegt der Anteil an polaren Monomeren im Bereich von 0 Gew.-% und 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf Komponente A. Sind kurze Topfzeiten gewünscht, beispielsweise wenige Minuten, oder ist die Lösekraft der Monomeren in Komponente B gering, so kann es vorteilhaft sein, den Gehalt auf unter 2 Gew.-% zu beschränken oder ganz auf polare Monomere zu verzichten.

[0047] Methacrylamid und Acrylamid sowie Methacrylsäure und Acrylsäure sind besonders wirksam und werden deshalb bevorzugt, wenn lange Topfzeiten angestrebt werden. Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus Methacrylamid oder Acrylamid mit Methacrylsäure oder Acrylsäure in den Gewichtsverhältnissen von 3 zu 1 bis 1 zu 3.

Komponente A e)

[0048] Die im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einzusetzende Komponente A e) gehorcht der oben bezeichneten allgemeinen Formel I.

[0049] Für die Offenbarung der Erfindung versteht man unter einer linearen oder verzweigten Alkandiylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z. B. den Methandiyl(=Methylengruppe), Ethandiyl-, Propandiyl-, 1-Methylethandiyl-,

2-Methylpropandiyl-, 1,1-Dimethylethandiyl-, Pentandiyl-, 2-Methylbutandiyl-, 1,1-Dimethylpropandiyl-, Hexandiyl-, Heptandiyl-, Octandiyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutandiyl-, Nonandiyl-, Isononandiyl-, Decandiyl-, Undecandiyl-, Dodecandiyl- oder Hexadecandiylrest.

[0050] Unter dem Begriff linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen versteht man für die Erfindung Reste wie z. B. den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder den 1,1,3,3-Tetramethylbutylrest.

[0051] Unter dem Begriff linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen versteht man für die Erfindung Reste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie zuvor beschrieben sowie z. B. den Nonyl-, Isononyl-, Decyl-, Undecyl- oder den Dodecylrest.

[0052] Unter dem Begriff C₁-C₄-Alkoxygruppen werden für die Erfindung Alkoxygruppen verstanden, bei denen der Kohlenwasserstoffrest ein verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wie z. B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethylrest.

[0053] Unter dem Begriff lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen werden für die Erfindung Alkoxygruppen verstanden, bei denen der Kohlenwasserstoffrest ein verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wie z. B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder der 1,1,3,3-Tetramethylbutylrest.

[0054] Wie die Formel (I) zeigt handelt es sich bei den möglichen Aktivatorbestandteilen A e) allgemein um (meth)acryloyl-funktionalisierte Aminabkömmlinge. Dabei geht man generell bei den Aktivator- oder Beschleunigerbestandteilen von modifizierten Aminen, wie 2-N-(Ethylanilino)ethanol oder 2-N-(Ethylanilino)propanol, aus und setzt diese Amine zu polymerisierbaren Beschleuniger-/Aktivatorbestandteilen um, vorzugsweise durch Einführung von (Meth)acrylatgruppen. Entsprechend können beispielsweise auch m-Toluidin- sowie Xylidinderivate oder weitere Derivate als Ausgangspunkt zum Erhalt der Beschleunigerkomponente eingesetzt werden.

[0055] Zu bevorzugt einsetzbaren Aktivator-/Beschleunigerbestandteilen A e) gehören unter anderem folgende Verbindungsklassen: N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin, N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-(arylalkyl)-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin, N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta usw.)alkylnaphthylamin, N-((Meth)acrylamidoalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin. Beispiele für weitere Amine sind N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 3-Dimethylamino-2,2 dimethylpropyl(meth)acrylat, tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat, N-Vinylimidazol und Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Bevorzugt werden N-((Meth)acryloyloxyethyl)-N-methylanilin, N-((Meth)acryloyloxypropyl)-N-methylanilin, N-((Meth)acryloyloxypropyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin, N-((Meth)acryloyloxyethyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin, N-((Meth)acryloylpolyoxyethyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin. Diese Stoffe werden einzeln oder in Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt.

[0056] Besonders zweckmäßige Emulsionspolymerisate für die Zwecke der Erfindung sind methacryloylfunktionalisierte Substanzen, d. h. solche Verbindungen der Formel (I) worin R¹ Methyl ist.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kennzeichnen sich die Polymersiate dadurch, dass in der Formel (I) X eine Ethandiyl-, also eine Ethylengruppe -CH₂-CH₂- ist.

[0058] In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Emulsionspolymerisat dadurch gekennzeichnet, dass X in der Formel (I) eine hydroxylsubstituierte Propandiylgruppe, nämlich eine 2-Hydroxypropylengruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂- ist.

[0059] Weitere bevorzugte Aktivatoren ergeben sich dadurch, dass der Rest R² in der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl und 2-Hydroxyethyl.

[0060] Bevorzugt enthält e1) nur eine (Meth)acryloylgruppe. Möglich, wenn auch nicht bevorzugt, ist eine mehrfache Unsattheit durch partielle Veresterung der Hydroxylgruppen in R² mit (Meth)acrylsäure, die bei der Synthese nicht immer ganz vermieden werden kann. Ein Gehalt an solchen vernetzend wirkenden Struk-

turen ist unkritisch, solange er die Verwendbarkeit der Emulsionspolymerisate A) in den Zwei- oder Mehrkomponentensystemen nicht beeinträchtigt, beispielsweise durch nicht mehr ausreichende Quellbarkeit des Emulsionspolymerisats in Komponente B) aufgrund eines zu hohen Vernetzungsgrades. Typischerweise ist ein Anteil an mehrfach ungesättigtem Aktivatormonomer unter 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerzusammensetzung nicht unbedingt prohibitiv, bevorzugt sind unter 3, insbesondere unter 1 Gew.-%. Höhere Gehalte sind allerdings nicht ausgeschlossen. Der Fachmann kann leicht bestimmen, ob das Monomer geeignet ist, indem er beispielsweise prüft, ob ein damit hergestelltes Emulsionspolymerisat A) im Zwei- oder Mehrkomponentensystem die Polymerisation im gewünschten Zeitintervall auslöst und ob die Polymerisation schnell und vollständig abläuft und das Polymerisat die gewünschten Eigenschaften besitzt.

[0061] Ebenfalls bevorzugt sich solche Polymerisate als Aktivatoren, bei denen einer der Reste R^3 bis R^7 Methyl ist während die verbleibenden vier Reste Wasserstoff sind.

[0062] Außerdem sind solche Polymerisate zweckmäßig, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in der Formel (I) zwei der Reste R^3 bis R^7 Methyl sind während die verbleibenden drei Reste Wasserstoff sind.

[0063] Der Anteil des polymerisierbaren Aktivators A e) in Komponente A kann zwischen 0,1 Gew.-% und 95 Gew.-% betragen. Vorzugsweise wird er möglichst hoch gewählt, beispielsweise zwischen 5 Gew.-% und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-%–60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-%–50 Gew.-%. Die obere Grenze wird durch das Verhalten des ausgewählten Aktivators bei der Emulsionspolymerisation bestimmt. Der Fachmann wird darauf achten, dass durch einen zu hohen Anteil weder nicht akzeptable Mengen Koagulat gebildet werden, noch zu hohe Restmonomergehalte verbleiben. Es kann auch sein, dass die spezifische Wirksamkeit des Aktivators mit steigender Einbaumenge abnimmt. Da der polymerisierbare Aktivator eine eher teure Monomerkomponente darstellt, wird der Fachmann bestrebt sein, ein Kompromiß zwischen möglichst hoher Einbaumenge und Wirtschaftlichkeit zu finden.

[0064] Das Emulsionspolymerisat kann auch als Kern-Schale-Polymer aufgebaut sein. Kern-Schale-Polymer steht hier für ein Polymerisat, das durch eine zwei- oder mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, ohne dass der Kern-Schale-Aufbau beispielsweise elektronenmikroskopisch gezeigt wurde. Wird der polymerisierbare Aktivator nur im Kern, also in der ersten Stufe, eingebaut, so trägt ein solcher Aufbau dazu bei, dass der Aktivator bis zur Anquellung nicht für das Peroxid zugänglich ist und somit eine vorzeitige Polymerisation verhindert wird. Eine Ausführungsform ist, dass die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt werden, Kern und Schale, abgesehen vom polymerisierbaren Aktivator im Kern, aber ansonsten gleich aufgebaut sind. In einer anderen Ausführungsform können Kern und Schale sich in der Monomerzusammensetzung wesentlich unterscheiden, was sich beispielsweise auf die jeweilige Glasübergangstemperatur auswirkt. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Glasübergangstemperatur der Schale oberhalb der des Kerns liegt, vorzugsweise oberhalb 60°C , besonders bevorzugt oberhalb von 80°C , insbesondere oberhalb von 100°C . Zusätzlich können auch in dieser Ausführungsform die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt sein. Im Allgemeinen wird der Fachmann nur dann den komplexeren Kern-Schale-Aufbau wählen, wenn er damit vorteilhafte Eigenschaften bewirken kann. Der bessere Schutz des Aktivators gegen vorzeitigen Kontakt mit dem Peroxid durch eine Schale kann das Ziel sein. Das Aktivatormonomer wird dann vorzugsweise in den Kern eingebaut. Ebenso kann es darum gehen, die ausgehärteten Polymerisate flexibler zu machen. In solchen Fällen wird der Kern mit relativ niedriger Glasübergangstemperatur eingestellt. Die Schale mit höherer Glasübergangstemperatur hat dann die Aufgabe, den gewünschten Anquellwiderstand und ggf. die Isolierung als Feststoff zu gewährleisten. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale hängt davon ab, wie gut der Aktivator geschützt werden soll oder welche Effekte durch diesen Aufbau erwartet werden. Im Prinzip kann es zwischen 1:99 und 99:1 liegen, d. h. es ist in der Regel unkritisch, solange der Zweck des Emulsionspolymerisats A, die Polymerisation des Zwei- oder Mehrkomponentensystems in der gewünschten Weise zu aktivieren, nicht beeinträchtigt wird.

[0065] Ist beabsichtigt durch die Schale den Aktivator zu schützen, so wird man den Schalenanteil in der Regel auf das notwendige Maß beschränken, um einen hohen Aktivatoranteil im Emulsionspolymerisat zu ermöglichen.

[0066] Sollen durch den Aufbau besondere Effekte, z. B. eine Flexibilisierung der ausgehärteten Polymersysteme durch ein Kern-Polymer mit niedriger Glasübergangstemperatur, erreicht werden, so ist das Kern-Schale-Verhältnis auf die gewünschten Effekte abzustimmen. Meist wird der Fachmann den Schalenanteil zwischen 10 Gew.-% und 50 Gew.-% einstellen, vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 Gew.-% und 35 Gew.-%.

[0067] Insofern betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Emulsi-

onspolymerisats, bei welchem man die Bestandteile a) bis e) der Komponente A) in wäßriger Emulsion polymerisiert.

[0068] Die Emulsionspolymerisation wird dabei in einer dem Fachmann im Allgemeinen bekannten Art und Weise durchgeführt. Die Durchführung einer Emulsionspolymerisation ist beispielhaft in EP 0376096 B1 beschrieben.

[0069] Vorzugsweise wird ein Initiator gewählt, der mit dem polymerisierbaren Aktivator A e) kein Redoxsystem bildet. Geeignet sind beispielsweise Azoinitiatoren wie das Na-Salz der 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure).

[0070] Der Feststoff der Komponente A kann durch bekannte Verfahren aus der Dispersion gewonnen werden. Hierzu zählen Sprühtrocknung, Gefrierkoagulation mit Abnutzen und Trocknen sowie das Abpressen mittels Extruder. Bevorzugt wird das Polymerisat durch Sprühtrocknung gewonnen.

[0071] Wenn eine gewisse Menge Wasser in der Anwendung nicht stört, kann Komponente A auch als wäßrige Dispersion dem System zugesetzt werden.

[0072] Die Molmasse der Komponente A) ausgedrückt als Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w beeinflusst in gewissem Maße den Anquellwiderstand. Hohe Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w wirken tendenziell erhöhend auf den Anquellwiderstand, während niedrigere Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w senkend wirken. Damit ist die erwünschte Topfzeit unter anderem dafür maßgebend, ob der Fachmann eine hohe Molmasse wählt oder eine eher niedrige.

[0073] Wenn über die Molmasse keine besonderen Effekte erzielt werden sollen, so wird der Fachmann die Molmasse in der Regel zwischen 10.000 g/mol und 5.000.000 g/mol, bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 1.000.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 100.000 g/mol und 500.000 g/mol einstellen. Die Molmasse wird mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Messung erfolgt in THF, als Eichstandard dient PMMA.

[0074] Der Anquellwiderstand kann auch durch die Wahl der Teilchengröße eingestellt werden. Je größer der Teilchendurchmesser desto geringer ist die Anquellgeschwindigkeit.

[0075] Die Primärpartikelgröße der Komponente A beträgt in der Regel zwischen 50 nm und 2 Mikrometer, bevorzugt zwischen 100 nm und 600 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 nm und 400 nm. Die Teilchengröße wird mit einem Mastersizer 2000 Version 4.00 gemessen.

[0076] Führt man das Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Polymerisate nach Art eines Kern-/Schalepolymerisationsverfahrens durch, ist es für die Erfindung in anbetrachter der weiter oben gemachten Ausführungen besonders zweckmäßig, wenn man die Bestandteile a) bis e) in einer ersten Stufe als Kern polymerisiert und daran anschließend in wenigstens in einer weiteren Stufe als Schale eine Mischung der Bestandteile a) bis d). Hierdurch wird eine besonders gute Verkapselung oder Maskierung der Aktivator Komponente erreicht.

[0077] In einer besonders bevorzugten Abwandlung des Verfahrens der Erfindung geht man so vor, dass man die Bestandteile a) bis e) für den Kern und die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die Glasstemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als die Glasstemperatur T_{GK} des Kerns ist, wobei die Glasstemperaturen T_G nach EN ISO 11357 bestimmt werden.

[0078] Noch eine weitere Verfahrensmodifikation sieht vor, dass man die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die Glasstemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als 80, bevorzugt größer als 100°C ist, wobei die Glasstemperatur T_{GS} nach EN ISO 11357 bestimmt wird.

[0079] Die Emulsionspolymerisation ist grundsätzlich als Batch- oder Zulaufpolymerisation möglich, Zulaufpolymerisation ist bevorzugt. Ebenso ist die Herstellung von A) über eine Miniemulsionspolymerisation möglich. Die Vorgehensweisen sind dem Fachmann bekannt.

[0080] Vor der Anwendung wird das vorzugsweise sprühgetrocknete Emulsionspolymerisat A sowie die Komponente C in einem die Komponenten D, E und F enthaltenden Monomer oder einer Monomermischung suspendiert. Das suspendierte Polymer wird innerhalb eines bestimmten Zeitraums durch das Monomer oder die

Monomere B angequollen. Damit wird die polymerfixierte Aktivatorkomponente für das Peroxid zugänglich und somit die Polymerisationsreaktion gestartet.

[0081] Aus den langen Topfzeiten nach der Mischung der Komponenten ist zu schließen, dass der polymerfixierte Aktivator hinreichend im Polymerteilchen verborgen ist.

[0082] Überraschend ist der schnelle und starke Temperaturanstieg zu einem bestimmten Zeitpunkt, der zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine lange Topfzeit eingestellt werden kann, ohne dass die spätere Polymerisation beeinträchtigt wird.

Komponente B: Die Monomeren

[0083] Die Topfzeit der Formulierung aus den Komponenten A, B, C, D, E und F) kann durch die Anquellkraft der eingesetzten Monomeren in Komponente B beeinflusst werden. Während Methyl(meth)acrylat eine hohe Anquellkraft besitzt und damit zu niedrigeren Topfzeiten führt, erhöhen stärker hydrophobe Monomere, wie beispielsweise 1,4-Butandioldi(meth)acrylat und Monomere mit hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise Ethyltriglykol(meth)acrylat in der Regel die Topfzeit.

[0084] Als Monomere können grundsätzlich alle Methacrylat- und Acrylatmonomeren und Styrol sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Untergeordnete Anteile an anderen Monomeren wie Vinylacetat, Vinylversäure, Vinyloxypolyethylenglykol, Malein- und Fumarsäure und deren Anhydride oder Ester sind möglich, solange die Copolymerisation nicht gestört wird, sind aber nicht bevorzugt. Kriterien für die Auswahl der Monomeren sind deren Lösekraft, Polymerisationsschrumpf, Haftung auf dem Substrat, Dampfdruck, toxikologische Eigenschaften und Geruch. Beispiele für (Meth)acrylate sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methyl- oder Ethyltriglykolmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Tri(meth)acrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3–10 Mol Ethylenoxid, Di(meth)acrylat eines ethoxilierten Bisphenol-A mit 2–20 Mol Ethylenoxid, bevorzugt 2–10 Mol Ethylenoxid und/oder einem Polyethylenglykoldimethacrylat mit 1–15 Ethylenoxid-Einheiten und Allyl(meth)acrylat. Weitere Beispiele sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Monoester der Malein- und Bernsteinsäure mit Hydroxyethylmethacrylat und der Phosphorsäureester von Hydroxyethyl(meth)acrylat, deren Anteil meist untergeordnet ist.

[0085] Unter anderem bevorzugt ist für die Komponente B) eine oder eine Mehrzahl von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethacrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3–10 Mol Ethylenoxid, Dimethacrylat eines ethoxilierten Bisphenol-A mit 2–10 Mol Ethylenoxid und/oder einem Polyethylenglykoldimethacrylat mit 1–10 Ethylenoxid-Einheiten.

[0086] Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einem Molekulargewicht oberhalb 140 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb 165 g/mol und insbesondere oberhalb 200 g/mol.

[0087] Methacrylate erhalten gegenüber Acrylaten auch aus toxikologischen Gründen den Vorzug.

[0088] Neben langen Topfzeiten aufgrund geringer Anquellgeschwindigkeit haben Monomere mit hohem Molekulargewicht noch den Vorteil geringer Emissionen. Andererseits steigt ihre Viskosität mit der Molmasse in der Regel an und die Lösekraft für das Emulsionspolymerisat sinkt, so dass, insbesondere wenn Polymere oder Oligomere in nennenswerten Anteilen mitverwendet werden, ein Kompromiß eingegangen werden muß.

Komponente C:

[0089] Das Peroxid ist der Partner des Aktivators im Redoxsystem. Sein Anteil beträgt in der Regel zwischen 0,05 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Meist wird ein Anteil von 0,5 Gew.-%–5

Gew.-% gewählt, bevorzugt 0,5 Gew.-%–3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-%–2 Gew.-%. Maßgebend für den Peroxidanteil ist, dass bei der vorgesehenen Anwendung eine vollständige Aushärtung in der gewünschten Zeit erfolgt und das ausgehärtete System die auf den Einsatzzweck abgestimmten Eigenschaften aufweist.

[0090] Das Peroxid liegt in der Regel phlegmatisiert z. B. in Weichmacher oder Wasser oder einem anderen Medium vor. Typische Peroxidgehalte dieser Peroxidformulierung liegen bei 20 Gew.-%–60 Gew.-%. Als Peroxide kommen in erster Linie beispielsweise Dibenzoylperoxid und Dilaurylperoxid in Betracht.

[0091] Eine weitere Variante besteht darin, das Peroxid in einem Emulsionspolymerisat zu absorbieren (Komponente C'). In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht Komponente C also aus einem Emulsionspolymerisat enthaltend ein Peroxid (Komponente C'). Das Emulsionspolymerisat der Komponente C' kann gleich oder verschieden aufgebaut sein wie Komponente A, enthält aber keinen polymerisierbaren Aktivator als Comonomer. Typische Peroxidgehalte in Komponente C' liegen unter 20 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-%.

[0092] Nach Mischung aller Komponenten startet die Polymerisation erst dann, wenn die Polymerteilchen bei der Komponenten A und C' angequollen sind.

[0093] Dabei ist es in der Regel unkritisch, ob die Emulsionspolymerisate A und C' gleich oder unterschiedlich zusammengesetzt sind, solange sich eine eventuelle Unverträglichkeit nicht nachteilig auswirkt.

Komponente D:

[0094] Als Oligomere können ungesättigte Polyester, sowie Polyurethan-(Meth)acrylate basierend auf Polyether-, Polyester-, oder Polycarbonat-diolen, sowie Mischungen derselben eingesetzt werden. Ferner können vinylterminierte Präpolymere auf Basis von Acrylnitril und Butadien eingesetzt werden. Ferner können Epoxid(meth)acrylate und auch sternförmige Copolymerisate eingesetzt werden, wie sie beispielsweise durch Polymerisation von (Meth)acrylaten in Gegenwart von multifunktionellen Mercaptanen zugänglich sind.

[0095] Vorzugsweise sind die Oligomeren mehrfach ungesättigt.

[0096] Es können ferner auch Polymere auf Basis von Polyacrylaten, Polyestern, Polyethern, Polycarbonaten oder den entsprechenden Copolymeren eingesetzt werden. Diese können sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein. Das Mischungsverhältnis sowie die Einsatzmenge ist von der angestrebten Anwendung abhängig. Die Polymere bzw. ihr Anteil werden in der Regel so ausgewählt, daß die Viskosität der Mischung nicht negativ beeinflusst wird.

[0097] Die Molmasse der ungesättigten Oligomeren beträgt typischerweise 500 bis 20.000, insbesondere 1.000 bis 5.000 g/mol. Gesättigte Polymere haben typischerweise Molmassen oberhalb 20.000, beispielsweise 50.000–200.000 g/Mol. Es handelt sich in allen Fällen um Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichts.

Komponente E):

[0098] Der Polymerisationsinhibitor wird für die Gewährleistung einer ausreichenden Lagerstabilität der Mischung der Komponenten B), D), E) und F) benötigt. Die Wirkung der Inhibitoren besteht meist darin, dass sie als Radikalfänger für die bei der Polymerisation auftretenden freien Radikale wirken. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf das Römpf-Lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxi-dantien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.

[0099] Geeignete Inhibitoren umfassen u. a. ggf. substituierte Phenole, ggf. substituierte Hydrochinone, wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylether (HQME), ggf. substituierte Chinone, ggf. substituierte Brenzcatechine, Tocopherol, tert.-Butylmethoxyphenol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT), Octylgallat, Dodecylgallat, Ascorbinsäure, ggf. substituierte aromatische Amine, ggf. substituierte Metallkomplexe eines aromatischen Amins, ggf. substituierte Triazine, organische Sulfide, organische Polysulfide, organische Dithiocarbamate, organische Phosphite und organische Phosphonate, Phenothiazin und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl.

[0100] Ggf. substituierte Hydrochinone und ggf. substituierte Phenole werden bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol.

[0101] In der Regel sind 0,2 Gew.-% Inhibitor ausreichend, meist liegt der Anteil deutlich niedriger, beispielsweise bei 0,05 Gew.-% oder darunter. Die Topfzeit des Systems nach Zumischung der Komponenten A und C wird erfindungsgemäß über die Anquellung der Komponente A gesteuert. Höhere Anteile als 0,2 Gew.-% Inhibitor, z. B. 1 Gew.-% oder höher, die bei Systemen des Standes der Technik manchmal zur Verlängerung der Topfzeit eingesetzt werden, sind deshalb meist nicht notwendig, sollen aber nicht ausgeschlossen werden. Bevorzugt ist ein Gehalt von maximal 0,2 Gew.-%, insbesondere maximal 0,05 Gew.-%.

Komponente F:

[0102] Die Formulierung kann neben den beschriebenen Komponenten übliche partikuläre Füllstoffe, wie beispielsweise Titandioxyd, Ruß oder Siliziumdioxyd, Glas, Glasperlen, Glaspulver, Zement, Quarzsand, Quarzmehl, Sand, Korund, Steingut, Klinker, Schwerspat, Magnesia, Calciumkarbonat, Marmormehl oder Aluminiumhydroxyd, mineralische oder organische Pigmente und Hilfsstoffe enthalten.

[0103] Hilfsstoffe können beispielsweise sein: Weichmacher, Wasser, Verlaufshilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumer, Haftmittel oder Netzmittel. Vorzugsweise ist neben eventuell für die Phlegmatisierung des Peroxids eingesetzten Weichmacher kein weiterer Weichmacher enthalten.

[0104] Die partikulären Füllstoffe weisen üblicherweise einen Korndurchmesser von ca. 0,001 mm bis ca. 6 mm auf.

[0105] Auf ein Gewichtsteil Polymer werden üblicherweise 0 bis 8 Gewichtsteile Füllstoffe eingesetzt.

Das Mischungsverhältnis

[0106] Das Mischungsverhältnis ist von der angestrebten Anwendung abhängig. Diese bestimmt die eingesetzte Menge der Komponenten A–F. Das Mischungsverhältnis der eingesetzten Komponenten ist bevorzugt so zu wählen, dass eine vollständige Polymerisation des gegebenen Systems erreicht wird. Insbesondere soll zweckmäßig eine ausreichende Menge eines Redoxinitiatorsystems zur Verfügung stehen, wobei der Aktivator zumindest überwiegend in Form eines Emulsionspolymerisats (Komponente A) zur Verfügung gestellt wird.

[0107] Da der Anteil des polymerisierbaren Aktivators A e) in Komponente A in breiten Grenzen gewählt werden kann, besteht auch für die Einsatzmenge der Komponente A ein breiter Spielraum. So kann der Anteil der Komponente A zwischen 0,8 und 69,94 Gew.-% betragen, und selbst wiederum 0,1 bis 95 Gew.-% des polymerisierbaren Aktivators enthalten. In der Regel wird die Aktivatormenge auf den eingesetzten Anteil des Peroxids abgestimmt. Das Peroxid ist der Partner des Aktivators im Redoxsystem. Sein Anteil beträgt in der Regel zwischen 0,05 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Meist wird ein Anteil von 0,5 Gew.-%–5 Gew.-% gewählt, bevorzugt 0,5 Gew.-%–3, insbesondere 0,5 Gew.-%–2 Gew.-%. Maßgebend für den Peroxidanteil und den Anteil der Komponente A ist, dass bei der vorgesehenen Anwendung eine im erwünschten Maße vollständige Polymerisation in der gewünschten Zeit erfolgt und das ausgehärtete System die auf den Einsatzzweck abgestimmte Performance leistet.

[0108] Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) kann zwischen 30 Gew.-% und 99 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt er 40 Gew.-%–90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-%–80 Gew.-%. Der Anteil eines Oligomeren bzw. Polymeren (Komponente D) beträgt 0 Gew.-%–60 Gew.-%, vorzugsweise 0 Gew.-%–40 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%–30 Gew.-%.

[0109] Ferner kann die Mischung zwischen 0 und 800 Gewichtsteile, bezogen auf die Summe von A–D zu 100 Gewichtsteilen, an Füllstoffen, Pigmenten und sonstigen Hilfsstoffen enthalten.

[0110] Bevorzugte Zwei- oder Mehrkomponenten-Systeme gemäß der Erfindung umfassen

- A) 0,8 Gew.-%–69,94 Gew.-% eines Polymerisats wie hierin oben beschrieben mit polymerfixierter Aktivatorkomponente;
- B) 30 Gew.-%–99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere;
- C) 0,05 Gew.-%–10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls
- D) 0 Gew.-%–60 Gew.-% Oligomere;
- E) 0,01 Gew.-%–2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls
- F) 0–800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf

100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

[0111] Weiters sind auch Systeme bevorzugt enthaltend 5 bis 45 Gew.-% Komponente A), 40 Gew.-% bis 94,89 Gew.-% Komponente B), 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Komponente C), 0 Gew.-%–30 Gew.-% Komponente D); 0,01 Gew.-%–0,2 Gew.-% Komponente E) und 0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F), wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

[0112] Noch mehr bevorzugt sind Systeme enthaltend 5 Gew.-% bis 45 Gew.-% Komponente A), 50 Gew.-% bis 94,50 Gew.-% Komponente B), 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Komponente C), 0 Gew.-% Komponente D); und 0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F), wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht. Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt der Komponente D) 0 Gew.-%.

[0113] Von Interesse für die Erfindung sind auch Systeme, bei denen die Komponente A in flüssiger Form vorliegt. Dies ermöglicht ein leichteres Mischen der einzelnen Komponenten vor der Anwendung. So kann Komponente A als wässrige Dispersion, wie sie durch Emulsionspolymerisation erhalten wird, ohne Isolierung des Polymeren eingesetzt werden oder nachträglich wieder in Wasser suspendiert werden. Solche Einsatzformen setzen voraus, dass Wasser in der eingebrachten Menge im System nicht stört.

[0114] Soll Wasser vermieden werden, kann es im Rahmen der Erfindung auch von Vorteil sein, lagerstabile flüssige oder pastöse Formulierungen von Komponente A durch den Einsatz eines nicht anquellenden Monomeren bzw. einer Mischung nicht anquellender Monomere zu erreichen, die einen Teil der Komponente B darstellen. Lagerstabil bedeutet, dass ein eventueller Viskositätsanstieg so begrenzt ist, dass eine Mischung aller Komponenten vor der Verwendung möglich ist.

[0115] Von besonderem Interesse für die Erfindung sind auch Systeme, bei denen Peroxid C) und aminische Aktivatorkomponente (verkapselt im Polymerisat A) gemeinsam miteinander vorliegen. Dies ist überraschend, da solche Initiator-Komponenten in der Regel bis zur Anwendung getrennt voneinander zu lagern waren.

[0116] In besonders zweckmäßiger Ausgestaltung umfaßt die Erfindung ein System, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Komponente A) und Komponente C) gemeinsam gelagert werden und bis zur Anwendung des Systems wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) getrennt von A) und C) gelagert wird, wobei das Quellvermögen des getrennt gelagerten Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerifizierte Aktivator des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

[0117] Dargestellt wird ein derartiges System durch Beimischung eines Peroxids, meist Benzoylperoxid, zu einer wäßrigen Polymerdispersion, in welcher eine polymerisierbare Aktivatorkomponente im Polymeren verkapselt ist, vorzugsweise durch einen Kern/Schale-Aufbau. Das System bestehend aus einer wäßrigen Dispersion mit verkapselter, polymergebundener Aktivatorkomponente und einem in der wäßrigen Phase befindlichen peroxidischen Initiator ist damit lagerstabil, da ein Kontakt zwischen Peroxid und Amin unterbunden ist. Zur Nutzung eines derartigen lagerstabilen Initiatorsystems zur Polymerisation wird eine Anquellung der Polymereteilchen mit geeigneten Monomeren herbeigeführt.

[0118] Im Rahmen der Erfindung kann es auch von Vorteil sein, eine Lagerstabilität des Zwei- oder Mehrkomponentensystems nicht durch die wäßrige Phase zu erreichen, sondern durch den Einsatz eines nicht anquellenden Monomeren bzw. einer Mischung nicht anquellender Monomere. Die nicht anquellenden Monomeren stellen einen Teil der Komponente B dar.

[0119] Ein besonderes erfindungsgemäßes System ist dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A), ein

Teil von Komponente B) und Komponente C) gemeinsam gelagert werden, wobei der Teil der Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieser Bestandteile der Komponente B) für das Polymerisat A) so gering ist, dass der polymerfixierte Aktivator des Polymerisats A) mit der Komponente C) nicht zur Umsetzung gelangen kann. Wesentlich ist aber, dass das Quellvermögen der Gesamtheit der Monomeren der Komponente B nach Mischung aller Komponenten ausreichend hoch ist, um die Polymerisation des Systems auszulösen.

[0120] Dargestellt wird ein solches System beispielsweise durch Isolierung der weiter oben beschriebenen Emulsionspolymerisate bevorzugt durch Sprühtrocknung. Das so als Feststoff erhaltene Polymerisat A), in welchem die polymerfixierte Aktivator-Komponente verkapselt ist, wird anschließend in einem das Polymer nicht anquellenden oder nicht anlösenden Monomer dispergiert. Es erfolgt die Beimischung eines oder mehrerer Peroxide C), bevorzugt z. B. Benzoylperoxid, zu dieser Abmischung, in welcher eine polymerisierbare Aktivator-Komponente im Polymeren verkapselt ist. Durch die Polymeranbindung wird eine mögliche Oberflächenbeladung des Polymerteilchens durch den Aktivator praktisch ausgeschlossen. Das System bestehend bevorzugt aus einem Kern/Schale-Polymerisat mit verkapselter, Polymergebundener Aktivator-Komponente und einem in der nicht anquellenden Monomerphase befindlichen Initiator ist damit lagerstabil, da ein Kontakt zwischen Komponente C) und Aktivator im Polymerisat A) unterbunden ist.

[0121] Zur Nutzung eines derartigen lagerstabilen Initiatorsystems zur Polymerisation wird eine Anquellung der Polymerteilchen mit geeigneten Monomeren herbeigeführt, welche dem System dann zugesetzt werden. Die Aktivator-Komponente wird freigesetzt, und eine Aushärtung dieser Mischung einschließlich der nicht anquellenden Monomere wird möglich. Der Anquellwiderstand lässt sich insbesondere wie hierin oben beschrieben einstellen.

Anwendungen:

[0122] Das System eignet sich grundsätzlich für alle Zwei-Komponentensysteme wie Klebstoffe, Gießharze, Bodenbeschichtungen und sonstige Reaktivbeschichtungen, Abdichtmassen, Imprägniermassen, Einbettmassen, Reaktivdübel, Dentalmassen, Herstellung von künstlichem Marmor oder anderen Kunststeinen, poröse Kunststoffformen für keramische Objekte und ähnliche Anwendungen. Es ist auch geeignet für den Einsatz in ungesättigten Polyesterharzen und deren typischen Anwendungen.

[0123] Besonders bevorzugt ist die Anwendung des beschriebenen Zwei- oder Mehrkomponentensystems in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen oder Abdichtmassen.

[0124] In einer Anwendung als Gießharz kann ein hoher Polymeranteil (Komponente A), beispielsweise zwischen 30 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorteilhaft sein. Der Anteil des Aktivators in Komponente A kann dann beispielsweise auf 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf Komponente A beschränkt werden. Die Komponenten B und D zusammengenommen liegen dann zwischen 69,9 Gew.-% und 30 Gew.-%. Der Peroxidanteil beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

[0125] Im Bereich hochvernetzter Systeme kann es sinnvoll sein, den Gehalt an Polymer (Komponente A) zu begrenzen und nur als Träger eines Aktivators einzusetzen. Der Anteil der Komponente A ist daher vorzugsweise entsprechend gering und liegt beispielsweise zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-%. Der Anteil des in Komponente A polymerfixierten Aktivators ist entsprechend hoch zu wählen und kann 10 Gew.-% oder sogar bis zu 60 Gew.-%, in Einzelfällen auch bis zu 95 Gew.-% bezogen auf Komponente A betragen. Die Komponenten B und D zusammengenommen liegen dann zwischen 98,9 und 90 Gew.-%. Der Peroxidanteil beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

[0126] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Herstellung der Emulsionspolymerisate

[0127] Alle Emulsionspolymerisate wurden im Zulaufverfahren hergestellt.

[0128] Die Vorlage wurde im Reaktionsgefäß 5 min bei 80°C gerührt. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 über einen Zeitraum von 3 h und Zulauf 2 über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Die Zuläufe 1 und 2 wurden vor Zugabe zur Reaktionsmischung emulgiert. Es wurde demineralisiertes Wasser verwendet.

[0129] Die Ansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Ve rsu ch Nr.	Vorlage	Zulauf 1	Zulauf 2	Charakterisie- rung
1	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 400,0 g MMA 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,8% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 158 nm pH-Wert: 6,1
2	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 396,0 g MMA 4,13 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 171 nm pH-Wert: 6,1
3	341,5 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 392,0 g MMA 8,20 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 176 nm pH-Wert: 6,0
4	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 388,0 g MMA 12,38 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,9% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 189 nm pH-Wert: 6,1
	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 384,0 g MMA 16,50 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,6% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 167 nm pH-Wert: 5,9

6	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 376,0 g MMA 24,80 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 39,1% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 183 nm pH-Wert: 6,1
7	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 368,0 g MMA 33,03 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 165 nm pH-Wert: 6,3
8	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 360,0 g MMA 41,30 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,8% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 236 nm pH-Wert: 6,0
9	343,9 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 340,0 g MMA 62,40 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG: 38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 198 nm pH-Wert: 6,1
10	262,5 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 240,0 g MMA 62,10 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 289 nm pH-Wert: 5,3

11	263,4 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 225,0 g MMA 77,60 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 38,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 283 nm pH-Wert: 5,2
12	264,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 93,1 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 38,9% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 340 nm pH-Wert: 6,8
13	264,9 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 195,0 g MMA 108,0 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 39,3% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 161 nm pH-Wert: 5,2

14	177,05 g Wasser 0,36 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 3,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 120,0 g MMA 82,70 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 200,0 g Wasser	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 190,0 g MMA 10,0 g MAS 200,0 g Wasser	FG: 38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 173 nm pH-Wert: 5,3
15	177,6 g Wasser 0,36 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 3,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 110,0 g MMA 93,10 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 200,0 g Wasser	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 190,0 g MMA 10,0 g MAS 200,0 g Wasser	FG: 38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 164 nm pH-Wert: 5,4
16	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAA 300,0 g Wasser	FG: 38,2% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 229 nm pH-Wert: 6,1
17	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 270,0 g MMA 15,0 g MAA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 255 nm pH-Wert: 5,5
18	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylanilino)ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG: 39,1% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 227 nm pH-Wert: 5,3

In Tabelle 1 verwendete Abkürzungen:

MMA: Methylmethacrylat
MAS: Methacrylsäure
FG: Feststoffgehalt

Herstellung einer Monomer-Polymer-Mischung und Bestimmung der Anquellzeit

[0130] 20 g (= 40 Gew.-%) des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt. 30 g (= 60 Gew.-%) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. einer Monomermischung (Komponente B) zugegeben und mit einem Holzspatel solange gerührt bis die Mischung als nicht mehr verarbeitbar angesehen wird. Diese Zeit wird als Anquell- bzw. Topfzeit angegeben.

[0131] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Versuche ohne Aushärtung zeigen, wie durch Einbau von polaren Monomeren der Anquellwiderstand erhöht werden kann.

Gelierzeitmessung mit dem GELNORM – Gel Timer

Gerätebeschreibung:

[0132] Der GELNORM-Gel-Timer ist ein automatisches Gerät zur Bestimmung der Gelierzeit von Reaktionsharzen in Anlehnung an die DIN 16945, Blatt 1 und DIN 16916.

Geräteaufbau:

[0133] Klemmhalter, Rändelschraube, Meßstempel, Mikroschalter, Haltefeder, Reagenzglas, Reagenzglashalterung

Durchführung:

[0134] Es wurde eine Mischung aus 5 g Pulver und 7,5 g Monomer hergestellt. Die Mischung wurde ca. 1 Min. mit einem Holzspatel gerührt und in ein Reagenzglas 160 mm × Ø 16 mm (Eigengewicht ca. 10 g) eingefüllt. Das Gesamtgewicht von Reagenzglas und Prüfmischung sollte stets 22 g betragen, um eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

[0135] Das Reagenzglas inklusive Haltefeder und Prüfmischung wurde in die Halterung des Meßkopfes gestellt und gleichzeitig die Haltefeder am Mikroschalter eingehängt.

[0136] Anschließend wurde der Meßstempel in die Mischung eingetaucht und am Klemmhalter befestigt. Danach wurde der Versuch bei Raumtemperatur gestartet.

[0137] Beim Erreichen des Gelierpunktes wurde die Zeitmessung mittels Mikroschalter durch das Hochziehen des Reagenzglases gestoppt. Das Gerät hat eine Ablesegenauigkeit von einer Sekunde.

Tabelle 2

Versuch Nr.	Zusammensetzung		Monomer Komponente	Anquellzeit [min]	Gelierzeit [min]	Polyzeit [min]	Spitzentemp. [°C]
	Kern 50%	Schale 50%					
1	100% MMA	95% MMA 5% MAS	THFMA	31	17	-	-
2	99% MMA 1% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	20	13	144	26,5
3	98% MMA 2% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	24	37	1440	24

4	97% MMA 3% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	47	215	47
5	96% MMA 4% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	50	38	130	61
6	94% MMA 6% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	34	43	101	68
7	92% MMA 8% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	38	79	70
8	90% MMA 10% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	19	123	80
9	85% MMA 15% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	17	98	97
10	80% MMA 20% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	39	60	99
11	75% MMA 25% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	36	52	66	102
12	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	43	63	73	112
13	65% MMA 35% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	15	21	35	116
14	60% MMA 40% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	12	22	26	114
15	55% MMA 45% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	21	20	46	111
16	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAA	THFMA	125	nicht messbar	188	80
17	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAA 5% MAS	THFMA	>450	nicht messbar	>450	22
18	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	61	61	90	100
19	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)ethylmethacrylat	98% MMA 2% MAS	1,4-BDD MA:H PMA = 1:1	20	36	24	144

In Tabelle 2 verwendete Abkürzungen:

MMA:	Methylmethacrylat
MAS:	Methacrylsäure
MAA:	Methacrylamid
THFMA:	Tetrahydrofurfurylmethacrylat
1,4-BDDMA:	1,4 Butandioldimethacrylat
HPMA:	Hydroxypropylmethacrylat

Aushärtung von Filmen in dünner Schicht:

[0138] Durchführung: 5 g des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt und mit unterschiedlichen Mengen MMA versetzt. Die Mischungen wurden mit jeweils 1,3 g BP-50-FT versetzt.

[0139] Folgende Mischungsverhältnisse wurden untersucht:

Polymer (Komponente A)	Methylmethacrylat	Mischungsverhältnis (Gew.-%/Gew.-%)	BP-50-FT
5g	11,65 g	30:70	1,3 g
5g	15,00 g	25:75	1,3 g
5g	20,00	20:80	1,3 g

[0140] Die erzeugten Mischungen wurden zu Filmen gerakelt. Die Schichtdicke variierte dabei zwischen 0,85 mm und 0,07 mm. Die Aushärtung der Filme erfolgte an Luft und war innerhalb von 60 min vollständig abgeschlossen.

Bestimmung der Polymerisationszeiten:

Polymersiationsverfahren:

[0141] Benzoylperoxid BP-50-FT (BP-50-FT ist ein weißes fließfähiges Pulver, Gehalt 50 Masse-% Dibenzoylperoxid, mit einem Phthalsäureester phlegmatisiert) wird in zum Aktivator äquimolaren Mengen mit den Monomeren B und Komponente A gemischt.

[0142] Alle Polymerisationen wurden im gleichen Mischungsverhältnis, wie schon bei der Bestimmung der Topfzeit beschrieben durchgeführt.

[0143] Die Polymerisationszeit ist definiert als die Zeit, die ein Ansatz vom Polymerisationsstart (Zugabe der Initiatoren), bis zum Erreichen der Polymerisationsspitzen temperatur benötigt. Als Ergebnis werden die benötigte Zeit und die Spitzentemperatur angegeben.

[0144] Die Messung erfolgt mittels Kontaktthermometer unter Aufzeichnung des Temperaturverlaufs.

ZITATE ENTHALTEN 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 4315788 [0004]
- DE 1544924 [0004]
- DE 2710548 [0004]
- DE 10051762 [0005]
- WO 99/15592 [0006]
- DE 10339329 A1 [0007, 0009]
- EP 0376096 B1 [0068]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

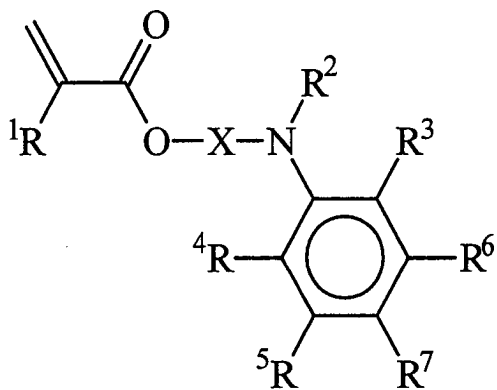
- EN ISO 11357 [0032]
- EN ISO 11357 [0077]
- EN ISO 11357 [0078]
- Römpp-Lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxioxidantien" [0098]

Patentansprüche

1. Emulsionspolymerisat erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend
- 5 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20°C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;
 - 0 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren;
 - 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinylich ungesättigter Verbindungen;
 - 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und
 - 0,1–95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators,
- wobei die Komponenten a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben,

dadurch gekennzeichnet, dass

e1) der Aktivator eine Verbindung der Formel I ist,



(I)

worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;
- X eine lineare oder verzweigte Alkandiyldgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und/oder mit C₁-C₄ Alkoxygruppen substituiert sein kann;
- R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen oder C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, wobei die Hydroxylgruppen partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können;
- R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können; und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;

und dass

e2) der Aktivator e) über kovalente Bindungen in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Methyl ist.

3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X eine Ethylengruppe -CH₂-CH₂- ist.

4. Polymerisat nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X eine 2-Hydroxypropylengruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂- ist.

5. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl und 2-Hydroxyethyl.

6. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Reste R³ bis R⁷ Methyl ist während die verbleibenden vier Reste Wasserstoff sind.

7. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwei der Reste R³ bis R⁷ Methyl sind während die verbleibenden drei Reste Wasserstoff sind.

8. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass a) aus ein oder mehreren Methacrylatmonomeren und/oder Acrylatmonomeren besteht.

9. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass e) in einer Menge von 10–60 Gew.-%, vorzugsweise 20–50 Gew.-%, vorliegt.

10. Polymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass a) Methylmethacrylat ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Emulsionspolymerisats, bei welchem man die Bestandteile a) bis e) gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 in wässriger Emulsion polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem man nach Art einer Kern-Schale-Polymerisation die Bestandteile a) bis e) in einer ersten Stufe als Kern polymerisiert und daran anschließend in wenigstens einer weiteren Stufe als Schale eine Mischung der Bestandteile a) bis d).

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestandteile a) bis e) für den Kern und die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die Glasstemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als die Glasstemperatur T_{GK} des Kerns ist, wobei die Glastemperaturen T_G nach EN ISO 11357 bestimmt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die Glasstemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als 100°C ist, wobei die Glasstemperatur T_{GS} nach EN ISO 11357 bestimmt wird.

15. Durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit aufweisend ein Polymerisat gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 oder ein nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 14 erhaltenes Polymerisat.

16. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach Anspruch 15 umfassend

A) 0,8–69,94 Gew.-% eines Polymerisats gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 11 bis 14;

B) 30–99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere;

C) 0,05–10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls

D) 0–60 Gew.-% ungesättigte Oligomere;

E) 0,01–2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls

F) 0–800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

17. System nach Anspruch 16, enthaltend

5 bis 45 Gew.-% Komponente A),

40 bis 94,89 Gew.-% Komponente B),

0,1 bis 5 Gew.-% Komponente C),

0–30 Gew.-% Komponente D);

0,01–0,2 Gew.-% Komponente E)

und

0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F),

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht

18. System nach Anspruch 16, enthaltend

5 bis 45 Gew.-% Komponente A),

50 bis 94,50 Gew.-% Komponente B),

0,5 bis 5 Gew.-% Komponente C),

0 Gew.-% Komponente D);

und

0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F),

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

19. System nach einem der Ansprüche 16–18, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A) und Komponente C) gemeinsam gelagert werden und bis zur Anwendung des Systems wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) getrennt von A) und C) gelagert wird, wobei das Quellvermögen des getrennt gelagerten Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerfixierte Aktivator des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

20. System nach einem der Ansprüche 16–18, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A), ein Teil der Komponente B) und Komponente C) gemeinsam gelagert werden, wobei der Teil der Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieses Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so gering ist, dass der polymerfixierte Aktivator des Polymerisats A) mit der Komponente C) nicht zur Umsetzung gelangen kann.

21. System nach einem der Ansprüche 16–18, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A) und ein Teil der Komponente B) gemeinsam gelagert werden, wobei der Teil der Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieses Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so gering ist, dass kein unerwünschter Viskositätsanstieg erfolgt.

22. System nach einem der Ansprüche 16–18, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) eine oder eine Mehrzahl von Verbindungen ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl- oder Ethyltriglykolmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Tetrahydrofururymethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethacrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3–10 Mol Ethylenoxid, Dimethacrylat eines ethoxilierten Eisphenol-A mit 2–10 Mol Ethylenoxid und/oder einem Polyethylenglykoldimethacrylat mit 1–10 Ethylenoxid-Einheiten.

23. System nach einem der Ansprüche 16 bis 18 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C) Dibenzoylperoxid und/oder Dilaurylperoxid aufweist.

24. Verwendung eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems nach den Ansprüchen 16 bis 23 in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen und sonstige Reaktivbeschichtungen, Abdichtmassen, Imprägniermassen, Einbettmassen, Massen für die Herstellung von künstlichem Marmor und anderen Kunststeinen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen, poröse Kunststoffformen für keramische Objekte und ähnliche Anwendungen.

25. Verwendung eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems nach den Ansprüchen 16–23 in ungesättigten Polyesterharzen und Vinylesterharzen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen