

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. April 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047234 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 220/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063356

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2008 (06.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 048 192.8 8. Oktober 2007 (08.10.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EVONIK RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREINER, Christine [DE/DE]; Rieslingstrasse 53, 69514 Laudenbach (DE). KNEBEL, Joachim [DE/DE]; Alsbacher Str. 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). SCHMITT, Gerold [DE/DE]; Rotäckerstr. 82, 63743 Aschaffenburg (DE). TESSMER, Dieter [DE/DE]; Max-Ratschow-Weg 20, 64297 Darmstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: EVONIK RÖHM GMBH; DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: EMULSION POLYMERS, AQUEOUS DISPERSIONS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: EMULSIONSPOLYMERE, WÄSSRIGE DISPERSIONEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to an emulsion polymer comprising at least one (meth)acrylate segment that comprises between 1 and 30 % by weight of units derived from (meth)acrylates with at least one double bond and between 8 and 40 carbon atoms in the alkyl group, between 1 and 10 % by weight of units derived from monomers containing acid groups and between 50 and 98.9 % by weight of units derived from (meth)acrylates with between 1 and 6 carbon atoms in the alkyl group, each weight percentage relating to the weight of the (meth)acrylate segment. According to the invention, the emulsion polymer has a particle radius of at least 50 nm.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Emulsionspolymer umfassend mindestens ein (Meth)acrylat-Segment, das 1 bis 30 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, 0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, und 50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments, umfasst, wobei das Emulsionspolymer einen Teilchenradius von mindestens 50 nm aufweist.

WO 2009/047234 A2

Emulsionspolymere, wässrige Dispersionen und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Emulsionspolymere und wässrige Dispersionen, die diese Emulsionspolymere enthalten. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen und Emulsionspolymere.

Beschichtungsmittel, insbesondere Lacke werden seit langer Zeit synthetisch hergestellt. Viele dieser Beschichtungsmittel basieren auf so genannten Alkyd-Harzen, die unter Verwendung von mehrwertigen Säuren, Alkoholen und Fettsäuren und/oder Fettsäurederivaten hergestellt werden. Eine besondere Gruppe dieser Alkyd-Harze bilden bei Sauerstoffeinwirkung vernetzte Filme, wobei die Vernetzung durch Oxidation mit Beteiligung von ungesättigten Gruppen erfolgt. Viele dieser Alkyd-Harze umfassen organische Lösungs- oder Dispersionsmittel, um die Harze in einer dünnen Schicht auf Beschichtungskörper auftragen zu können. Auf die Verwendung dieser Lösungsmittel sollte jedoch aus Gründen des Umweltschutzes sowie der Arbeitssicherheit verzichtet werden. Daher wurden entsprechende Harze auf Basis von wässrigen Dispersionen entwickelt, deren Lagerstabilität jedoch begrenzt ist. Des Weiteren ist die Wasseraufnahme vieler Alkyd-Harze zu hoch oder deren Lösungsmittelbeständigkeit sowie deren Härte zu gering. Dementsprechend wurden Versuche unternommen die zuvor dargelegten klassischen Lacke auf Alkyd-Basis zu modifizieren oder zu ersetzen.

Beispielsweise sind aus US 4,010,126 Zusammensetzungen bekannt, die ein mit (Meth)acrylat-Polymeren modifiziertes Alkyd-Harz umfassen, welches anschließend in einer Emulsionspolymerisation eingesetzt wird. Die Herstellung

der beschriebenen Zusammensetzungen erfolgt über mehrere Schritte, so dass die beschriebenen Harze sehr aufwendig in der Herstellung sind.

5 Eine auf Lösungspolymeren basierende Lackzusammensetzung auf Basis von Vinylmonomeren wird beispielsweise in DE-A-101 06 561 beschrieben. Allerdings umfasst diese Zusammensetzung einen hohen Anteil an organischen Lösungsmitteln.

10 Des Weiteren sind auch wässrige Dispersionen auf Basis von (Meth)acrylat-Polymeren bekannt. Beispielsweise beschreibt die Druckschrift DE-A-41 05 134 wässrige Dispersionen, die als Bindemittel in Lacken eingesetzt werden können. Die Herstellung dieser Bindemittel erfolgt jedoch über mehrere Stufen, wobei zunächst ein Lösungspolymerisat erzeugt wird, welches nach einer Neutralisation in einer Emulsionspolymerisation eingesetzt wird.

15 Darüber hinaus werden in DE-A-25 13 516 wässrige Dispersionen beschrieben, die Polymere auf Basis von (Meth)acrylaten umfassen, wobei ein Teil (Meth)acrylate ungesättigte Alkoholreste enthält. Nachteilig an den beschriebenen Dispersionen ist insbesondere deren aufwendige Herstellung, wobei die Polymere auf Basis von (Meth)acrylaten durch Lösungspolymerisation erhalten werden. Hierbei weisen diese Polymere einen hohen Anteil an Säuregruppen auf, der im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% liegt, bezogen auf das Lösungspolymer.

25 Die Druckschrift DE-A-26 38 544 beschreibt oxidativ trocknende wässrige Dispersionen, die Emulsionspolymere auf Basis von (Meth)acrylaten umfassen, wobei ein Teil der eingesetzten (Meth)acrylate ungesättigte Alkoholreste auf-

weist. Allerdings wurden Kettenüberträger zur Herstellung der Emulsionspolymere eingesetzt, so dass das Emulsionspolymer eine hohe Löslichkeit zeigt.

Des Weiteren werden wässrige Dispersionen, die oxidativ trocknende Polymere umfassen, in F.-B. Chen, G. Bufkin, „Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation II“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4551 -4570 (1985) dargelegt. Die Polymere enthalten 2 bis 8 Gew.-% an Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit ungesättigten, langkettigen Alkoholresten abgeleitet sind. Allerdings enthalten diese Polymere keine Einheiten, die durch Polymerisation von Säuregruppen-enthaltenden Monomeren erhalten werden. Die Haltbarkeit dieser Dispersionen sowie die Härte der Lacke sind für viele Anwendungen nicht ausreichend.

Darüber hinaus beschreibt die Druckschrift US 5,750,751 Polymere auf Basis von Vinylmonomeren, die bei Raumtemperatur vernetzen können. Die Polymere können sowohl durch Lösungspolymerisation als auch durch Emulsionspolymerisation erhalten werden. Die zu polymerisierenden Monomermischungen können unter anderem (Meth)acrylate umfassen, deren Alkoholreste durch ungesättigte Fettsäuren modifiziert sind. Die durch Lösungs- und Emulsionspolymerisation von modifizierten (Meth)acrylaten erhaltenen Polymere zeigen eine hohe Löslichkeit, da Kettenüberträger verwendet wurden. Nachteilig an den in US 5,750,751 beschriebenen Beschichtungsmitteln ist jedoch, dass weich machende Lösungsmittel hinzugegeben werden müssen, die aus Umweltschutzgründen zu vermeiden sind.

Eine Verbesserung in dieser Hinsicht wird durch die Lehre der Druckschrift EP-A-1 044 993 erzielt. Dieses Dokument beschreibt wässrige Dispersionen auf Basis von (Meth)acrylaten. Die zu polymerisierenden Mischungen umfas-

sen (Meth)acrylate, die durch ungesättigte Fettsäuren modifiziert wurden. Ein wesentlicher Aspekt dieser Lösung besteht in der Verwendung von Polymeren, die eine besonders breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen, wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 300 bis 3000 g/mol liegt.

5 Nachteilig an diesem System ist jedoch, dass die erhaltenen Filme für viele Anwendungen zu weich sind.

Weiterhin beschreibt das Dokument WO 2006/013061 Dispersionen, die Partikel auf Basis von (Meth)acrylaten umfassen. Die zur Herstellung der Partikel
10 verwendeten Monomermischungen umfassen (Meth)acrylate, die durch ungesättigte Fettsäuren modifiziert wurden. Allerdings werden in den Beispielen keine Monomere polymerisiert, die Säuregruppen umfassen. Des Weiteren ist der Anteil der mit ungesättigten Fettsäuren modifizierten (Meth)acrylate sehr hoch. Nachteilig an den in WO 2006/013061 beschriebenen Dispersionen sind ins-
15 besondere deren komplexe Herstellung sowie der hohe Anteil an Restmonomeren. Ein Mindestanteil an löslichem Emulsionspolymer wird in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

Darüber hinaus sind aus dem Stand der Technik auch Dispersionen bekannt,
20 die neben Polymeren auf Basis von (Meth)acrylaten auch Alkyd-Harze umfassen können. Beispielsweise beschreibt das Dokument WO 98/22545 Polymere mit Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit ungesättigten Alkoholresten abgeleitet sind. Diese Polymere können zusammen mit Alkyd-Harzen eingesetzt werden. Allerdings werden Lösungsmittel eingesetzt, um aus den beschriebenen
25 Polymeren Lacke herzustellen. Wässrige Dispersionen werden in WO 98/22545 nicht beschrieben. Dementsprechend sind diese Zusammensetzungen mit den zuvor dargelegten Nachteilen behaftet.

- 5 -

Weiterhin beschreibt die japanische Druckschrift JP 59011376 Emulsionspolymere auf Basis von (Meth)acrylaten. Die Dispersionen weisen bei einem Feststoffgehalt von ca. 40 % eine dynamische Viskosität von mindestens 200 mPas auf. Eine Partikelgröße wird in dieser Druckschrift nicht genannt. Aufgrund der hohen Viskosität der Dispersion kann jedoch angenommen werden, dass die Emulsionspolymere eine Teilchengröße unterhalb von 40 nm aufweisen. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Dispersionen ist deren geringe Lagerfähigkeit.

10 In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung Emulsionspolymere zur Verfügung zu stellen, die sich zu Beschichtungsmitteln und Beschichtungen mit hervorragenden Eigenschaften verarbeiten lassen. Insbesondere sollten die Dispersionen bzw. Emulsionspolymere einen sehr geringen Restmonomergehalt aufweisen.

15 Weiterhin war es mithin eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Dispersion bereitzustellen, die eine besonders lange Lagerfähigkeit und Haltbarkeit aufweist. Des Weiteren sollte die Härte der Beschichtungen, die aus Beschichtungsmitteln mit den Emulsionspolymeren erhältlich sind, über einen weiten Bereich variiert werden können. Insbesondere sollten besonders harte, kratzfeste Beschichtungen erhalten werden können. Eine weitere

20 Aufgabe ist darin zu sehen Emulsionspolymere zur Verfügung zu stellen, durch deren Verwendung Beschichtungsmittel ohne flüchtige organische Lösungsmittel erhältlich sind. Die aus den wässrigen Dispersionen erhältlichen Beschichtungen sollten eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit aufweisen. Darüber hinaus sollten die aus den

25 wässrigen Dispersionen erhältlichen Filme nach kurzer Zeit eine geringe Klebrigkeit aufweisen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Emulsionspolymere mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere werden in Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Emulsionspolymer umfassend mindestens ein (Meth)acrylat-Segment, das 1 bis 30 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, 0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, und 50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das (Meth)acrylat-Segment, umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Emulsionspolymer einen Teilchenradius von mindestens 50 nm aufweist.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen können des Weiteren unter anderem die folgenden Vorteile erzielt werden:

Die erfindungsgemäßen Dispersionen und Emulsionspolymere weisen einen sehr geringen Restmonomergehalt auf.

Die Härte der Beschichtungen, die aus erfindungsgemäßen Dispersionen mit den Emulsionspolymeren erhältlich sind, kann über einen weiten Bereich variiert werden. Gemäß einer bevorzugten Abwandlung können erfindungsgemäß insbesondere besonders harte, kratzfeste Beschichtungen

erhalten werden. Die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen und Emulsionspolymeren erhältlichen Beschichtungen zeigen eine überraschend hohe Lösungsmittelbeständigkeit, die sich insbesondere in Versuchen mit Methylisobutylketon (MIBK) oder Ethanol zeigt. So zeigen die erhaltenen

5 Beschichtungen insbesondere bei Versuchen gemäß dem Möbeltest DIN 68861-1 eine hervorragende Einstufung. Hierbei können die Beschichtungen auch mit unpolaren Lösungsmitteln, insbesondere Waschbenzin gereinigt werden, ohne dass hierdurch die Beschichtung irreversibel beschädigt wird.

10 Beschichtungsmittel, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere erhältlich sind, benötigen im Allgemeinen keine flüchtigen organischen Lösungsmittel. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen eine hohe Lagerungsbeständigkeit, eine hohe Haltbarkeit und eine sehr gute Lagerfähigkeit. Insbesondere tritt kaum eine Aggregatbildung

15 auf.

Die aus den wässrigen Dispersionen erhältlichen Beschichtungen zeigen eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit. Des Weiteren weisen die aus den wässrigen Dispersionen erhältlichen Filme nach

20 kurzer Zeit eine geringe Klebrigkeit auf. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine hohe Standfestigkeit des Nassfilms sowie eine erhöhte Offenzeit.

Darüber hinaus zeigen die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen

25 erhältlichen Beschichtungen auf vielen Substraten eine besonders hohe Haftfestigkeit, Abriebfestigkeit und Belastbarkeit. Bevorzugte Beschichtungen und mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtete Substrate

können insbesondere hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden, ohne dass eine Rissbildung der Beschichtung eintritt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen und Emulsionspolymere lassen sich
5 kostengünstig in großem Maßstab herstellen. Die erfindungsgemäßen
Dispersionen und Emulsionspolymere sind umweltfreundlich und können sicher
und ohne großen Aufwand verarbeitet und hergestellt werden. Hierbei zeigen
die erfindungsgemäßen Dispersionen eine sehr hohe Scherstabilität.

10 Die erfindungsgemäßen Emulsionspolymere umfassen mindestens ein
(Meth)acrylat-Segment. Der Ausdruck „Emulsionspolymer“ bezeichnet hierin
eine makromolekulare Verbindung, die durch Emulsionspolymerisation erhalten
werden kann. Der Begriff „Segment“ bedeutet, dass das Emulsionspolymere
mindestens einen Abschnitt mit (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst.
15 Hierbei kann das Emulsionspolymere aus einem derart aufgebauten Segment
bestehen oder weitere Segmente aufweisen. Die Emulsionspolymere können
bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an Einheiten aus den zur
Herstellung der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden
20 Monomeren. Der Gewichtsanteil des (Meth)acrylat-Segments, bezogen auf das
Gewicht des Emulsionspolymeren beträgt vorzugsweise mindestens 10
Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%. Das
Emulsionspolymere umfasst vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders
bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens
25 90 Gew.-% (Meth)acrylate.

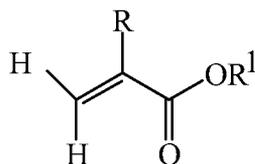
Das (Meth)acrylat-Segment umfasst 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25
Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Einheiten, die von

(Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

- 5 Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen sind Ester der (Meth)acrylsäure, deren Alkoholrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweist. Der Alkyl- bzw. Alkoholrest kann vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei dieser Rest Heteroatome, insbesondere Sauerstoff-, Stickstoff oder Schwefelatome umfassen kann. Der Alkoholrest kann eine, zwei, drei oder mehr Doppelbindungen aufweisen. Die Polymerisationsbedingungen bei denen das Emulsionspolymere hergestellt wird, werden vorzugsweise so gewählt, dass ein möglichst großer Anteil der Doppelbindungen des Alkoholrests bei der Polymerisation erhalten bleibt. Dies kann beispielsweise durch sterische Hinderung der im Alkoholrest enthaltenen Doppelbindungen erfolgen.

- Die Iodzahl der zur Herstellung der Emulsionspolymere einzusetzenden (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, beträgt vorzugsweise mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 80 und ganz besonders bevorzugt mindestens 140 g Iod/ 100 g (Meth)acrylat.

- 25 Derartige (Meth)acrylate entsprechen im Allgemeinen der Formel (I)



(I),

worin der Rest R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R¹ einen linearen oder verzweigten Rest mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, der mindestens eine Doppelbindung aufweist.

5 (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können beispielsweise durch Veresterung von (Meth)acrylsäure, Umsetzung von (Meth)acryloylhalogeniden oder Umesterung von (Meth)acrylaten mit Alkoholen erhalten werden, die mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweisen. Diese Reaktionen
10 sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage auf CD-ROM oder F.-B. Chen, G. Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation I", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571 -4582 (1985) dargelegt.

15 Zu den hierfür geeigneten Alkoholen gehören unter anderem Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Dodecenol, Tridecenol, Tetradecenol, Pentadecenol, Hexadecenol, Heptadecenol, Octadecenol, Nonadecenol, Ikosenol, Docosenol, Octan-dien-ol, Nonan-dien-ol, Decan-dien-ol, Undecan-dien-ol, Dodecan-dien-ol, Tridecan-dien-ol, Tetradecan-dien-ol, Pentadecan-dien-ol, Hexadecan-dien-ol,
20 Heptadecan-dien-ol, Octadecan-dien-ol, Nonadecan-dien-ol, Ikosan-dien-ol und/oder Docosan-dien-ol. Diese so genannten Fettalkohole sind teilweise kommerziell erhältlich oder können aus Fettsäuren erhalten werden, wobei diese Umsetzung beispielsweise in F.-B. Chen, G. Bufkin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571 -4582 (1985) dargelegt ist.

25

Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, gehören insbesondere Octadecan-dien-yl-(meth)acrylat, Octadecan-trien-

yl-(meth)acrylat, Hexadecenyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat und Hexadecan-dien-yl-(meth)acrylat.

Darüber hinaus können (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine
5 Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, auch durch
Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die im
Alkoholrest reaktive Gruppen aufweisen, erhalten werden. Zu den reaktiven
Gruppen gehören insbesondere Hydroxygruppen sowie Epoxygruppen.
Dementsprechend können beispielsweise auch Hydroxylalkyl(meth)acrylate,
10 wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-
Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-
hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat; oder Epoxygruppen
enthaltende (Meth)acrylate, beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat als Edukte zur
Herstellung der zuvor genannten (Meth)acrylate eingesetzt werden.

15

Geeignete Fettsäuren zur Umsetzung mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten
sind vielfach kommerziell erhältlich und werden aus natürlichen Quellen
erhalten. Zu diesen gehören unter anderem Undecylensäure, Palmitoleinsäure,
Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure,
20 Nervensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure,
Clupanodonsäure und/oder Cervonsäure.

25

Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich
sind, gehören insbesondere (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester,
(Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolensäureester und (Meth)acryloyloxy-2-
hydroxypropyl-ölsäureester.

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die reaktive Gruppen im Alkoholrest aufweisen, ist an sich bekannt und beispielsweise in DE-A-41 05 134, DE-A-25 13 516, DE-A-26 38 544 und US 5,750,751 dargelegt.

5

Die zuvor dargelegten (Meth)acrylate mit mindestens einer Doppelbindung können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr (Meth)acrylaten eingesetzt werden.

10

Überraschende Vorteile zeigen insbesondere (Meth)acrylat-Segmente, die einen hohen Anteil an Einheiten umfassen, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind. Hierdurch können insbesondere relativ kratzfeste, lösungsmittelbeständige Beschichtungen erzielt werden, wobei die Beschichtungsmittel besonders einfach verarbeitet werden können und eine überraschend hohe Lagerstabilität aufweisen.

15

Diese Vorteile lassen sich insbesondere mit (Meth)acrylat-Segmenten erzielen, die mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% an Einheiten umfassen, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt weist das (Meth)acrylat-Segment 45 Gew.-% bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-% an Einheiten auf, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

20

25

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung sind (Meth)acrylat-Segmente bevorzugt, die mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% an Einheiten umfassen, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt weist das Polymerisat 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% an Einheiten auf, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

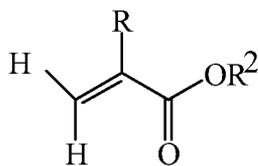
Besondere Verbesserungen können weiterhin dadurch erzielt werden, dass das Gewichtsverhältnis von Einheiten, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, zu Einheiten, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, größer oder gleich 1 ist, wobei dieses Gewichtsverhältnis besonders bevorzugt im Bereich von 8:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 5:1 bis 3:2 liegt.

Des Weiteren umfasst das (Meth)acrylat-Segment der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

Säuregruppen-haltige Monomere sind Verbindungen, die sich vorzugsweise radikalisch mit den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten copolymerisieren lassen. Hierzu gehören beispielsweise Monomere mit einer Sulfonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylsulfonsäure; Monomere mit einer Phosphonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylphosphonsäure und ungesättigte Carbonsäuren, wie zum Beispiel Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure und Acrylsäure. Die Säuregruppen-haltigen Monomere können einzeln oder als Mischung von zwei, drei oder mehr Säuregruppen-haltigen Monomeren eingesetzt werden.

Des Weiteren umfasst das (Meth)acrylat-Segment der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere 50 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

Derartige (Meth)acrylate entsprechen im Allgemeinen der Formel (II)



(II),

worin der Rest R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R² einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Hierzu gehören insbesondere (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat; und
(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

5

Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die Methacrylate und Acrylate umfassen. So können insbesondere Mischungen von Methylmethacrylat und Acrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffen, wie Ethylacrylat, Butylacrylat und Hexylacrylat verwendet werden.

10

Neben den zuvor genannten Einheiten kann das (Meth)acrylat-Segment der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere Einheiten aufweisen, die von Comonomeren abgeleitet sind. Diese Comonomere unterscheiden sich von den zuvor dargelegten Einheiten des Emulsionspolymeren, lassen sich jedoch mit den
15 zuvor dargelegten Monomeren copolymerisieren.

Hierzu gehören beispielsweise (Meth)acrylate mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie wie beispielsweise 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat,

20

2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonade-

25

- cyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetraatriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-
- 5 3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat; Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin, N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin, Methacryloylamidoacetonitril, 2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat; A-
- 10 ryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; (Meth)acrylate, die zwei oder mehr (Meth)acryl-Gruppen aufweisen, Glycol-di(meth)acrylate, wie Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycol-di(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetra- und Polyethylenglycol-
- 15 di(meth)acrylat, 1,3- Butandiol(meth)acrylat, 1,4-Butandiol(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat; Dimethacrylate von ethoxyliertem Bisphenol A; (Meth)acrylate mit drei oder mehr Doppelbindungen, wie z.B. Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat und Dipentaerythritpenta(meth)acrylat;
- 20 Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid; heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2 (1 Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2 (4 Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1 (2 Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;
- Vinylester, wie Vinylacetat;
- 25 Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und β -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltuluol und p-Methylstyrol, halogenierte

Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte

Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Ester der Maleinsäure, beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid; und

Fumarsäurederivate, wie Fumarsäuredimethylester.

Der Anteil an Einheiten, die von Comonomeren abgeleitet sind, kann je nach Einsatzzweck und Eigenschaftsprofil des Polymers variiert werden. Im Allgemeinen kann dieser Anteil im Bereich von 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

Die Bewitterungsfestigkeit der Beschichtungen kann insbesondere durch eine Verringerung des Anteils an Styrolmonomeren in dem Beschichtungsmittel bzw. dem Emulsionspolymer verbessert werden, so dass besonders UV-beständige Beschichtungen durch ein styrolfreies Beschichtungsmittel erhalten werden können. Gemäß einer besonderen Abwandlung der vorliegenden Erfindung

weist das Emulsionspolymer mit mindestens einem (Meth)acrylat-Segment vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 15 Gew.-% an Einheiten auf, die von Styrol, substituierten Styrolen mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, substituierte Styrolen mit einem Alkylsubstituenten am Ring und/oder halogenierten Styrolen abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

Besonders kratzfeste und lösungsmittelbeständige Beschichtungen können insbesondere dadurch erhalten werden, dass das Emulsionspolymer mit mindestens einem (Meth)acrylat-Segment höchstens 10 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die durch Umsetzung von gesättigten Fettsäuren mit mindestens einem (Meth)acrylat, das im Alkoholrest reaktive Gruppen aufweist, erhältlich sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments. Überraschende Verbesserungen zeigen diese Beschichtungen insbesondere mit Emulsionspolymeren, die vorzugsweise 0,05 bis 5, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% an Einheiten umfassen, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die durch Umsetzung von gesättigten Fettsäuren mit mindestens einem (Meth)acrylat, das im Alkoholrest reaktive Gruppen aufweist, erhältlich sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments. Hierbei kann als (Meth)acrylat mit einer reaktiven Gruppe im Alkoholrest bevorzugt Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden. Gesättigte Fettsäuren, die mit einem (Meth)acrylat, umfassend mindestens eine reaktive Gruppe im Alkoholrest, vorzugsweise Glycidyl(meth)acrylat, umgesetzt werden können umfassen bevorzugt 10 bis 26, besonders bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome. Zu den gesättigten Fettsäuren mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen gehören insbesondere Kaprylsäure, Kaprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Palmitolsäure und Stearinsäure.

Vorzugsweise kann das Emulsionspolymer einen Anteil von 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% aufweisen, bezogen auf das Gewicht des Emulsionspolymeren, der
5 in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C löslich ist. Zur Bestimmung des löslichen Anteils wird eine unter Sauerstoffausschluss getrocknete Probe des Polymerisats mit mindestens einem (Meth)acrylat-Segment in einer 200fachen Menge an Lösungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Probe, bei 20°C für 4 h gelagert. Zum Ausschluss des Sauerstoffs kann die Probe beispielsweise unter
10 Stickstoff oder unter Vakuum getrocknet werden. Anschließend wird die Lösung von dem unlöslichen Anteil, beispielsweise durch Filtration getrennt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Gewicht des Rückstands bestimmt. Beispielsweise kann eine 0,5 g Probe eines unter Vakuum getrockneten Emulsionspolymeren in 150 ml THF 4 Stunden gelagert werden.

15 Gemäß einer bevorzugten Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann ein Emulsionspolymer eine Quellung von mindestens 1000%, besonders bevorzugt mindestens 1400% und ganz besonders bevorzugt mindestens 1600% in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C aufweisen. Der obere Grenzwert der Quellung
20 ist an sich nicht kritisch, wobei die Quellung bevorzugt höchstens 5000%, besonders bevorzugt höchstens 3000% und ganz besonders bevorzugt höchstens 2500% beträgt. Zur Bestimmung der Quellung wird eine unter Sauerstoffausschluss getrocknete Probe des Emulsionspolymeren bei 20°C für 4 Stunden in einer 200fachen Menge an THF gelagert. Hierdurch quillt die Probe auf. Die
25 so gequollene Probe wird von dem überstehenden Lösungsmittel getrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel aus der Probe entfernt. Beispielsweise kann ein Großteil des Lösungsmittels bei Raumtemperatur (20°C) verdampft werden. Lösungsmittelreste können im Trockenschrank (140°C) entfernt werden, wobei

dies im Allgemeinen innerhalb von 1 Stunde gelingt. Aus dem Gewicht des durch die Probe aufgenommenen Lösungsmittels und dem Gewicht der trocknen Probe ergibt sich die Quellung. Darüber hinaus ergibt sich durch die Differenz des Gewichts der Probe vor dem Quellungsexperiment und dem Gewicht der getrockneten Probe nach dem Quellungsexperiment der lösliche Anteil des Emulsionspolymeren.

Der Teilchenradius der Emulsionspolymere beträgt mindestens 50 nm. Vorzugsweise liegt der Radius der Teilchen im Bereich von 60 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 70 bis 150 nm und ganz besonders bevorzugt 75 bis 100 nm. Der Radius der Teilchen kann durch PCS (Photon Correlation Spektroskopie) bestimmt werden, wobei sich die angegebenen Daten auf den d50-Wert beziehen (50% der Teilchen sind kleiner, 50% sind größer). Hierzu kann beispielsweise ein Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer eingesetzt werden.

Die Glasübergangstemperatur des (Meth)acrylat-Segments liegt vorzugsweise im Bereich von -30 °C bis 70°C besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis 40°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 25 °C. Die Glasübergangstemperatur kann über die Art und den Anteil der zur Herstellung des (Meth)acrylat-Segments verwendeten Monomere beeinflusst werden. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T_g auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123 (1956) gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und Tg_n die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche
5 Tg-Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt.

Die Architektur des Emulsionspolymeren bzw. des (Meth)acrylat-Segments ist für viele Anwendungen und Eigenschaften nicht kritisch. Dementsprechend können die Emulsionspolymere bzw. die (Meth)acrylat-Segmente statistische
10 Copolymere, Gradienten-Copolymere, Blockcopolymere und/oder Pfropfcopolymere darstellen. Blockcopolymere bzw. Gradienten-Copolymere kann man beispielsweise dadurch erhalten, dass man die Monomerenzusammensetzung während des Kettenwachstums diskontinuierlich verändert. Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Emulsionspolymer ein sta-
15 tistisches Copolymer, bei welchem die Monomerenzusammensetzung über die Polymerisation im Wesentlichen konstant ist. Da die Monomere jedoch unterschiedliche Copolymerisationsparameter aufweisen können, kann die genaue Zusammensetzung über die Polymerkette des Emulsionspolymers bzw. des (Meth)acrylat-Segments schwanken.

20

Das Emulsionspolymer kann ein homogenes Polymer darstellen, welches beispielsweise in einer wässrigen Dispersion Teilchen mit einer gleich bleibenden Zusammensetzung bildet. In diesem Fall kann das Emulsionspolymer aus einem oder mehrere (Meth)acrylat-Segmenten bestehen, die 1 bis 30 Gew.-%
25 Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, 0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, und 50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlen-

- 22 -

stoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments, umfassen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das Emulsionspolymer ein Kern-Schale-Polymer darstellen, welches eine, zwei, drei oder mehr Schalen aufweisen kann. Hierbei bildet das (Meth)acrylat-Segment vorzugsweise die äußerste Schale des Kern-Schale-Polymers. Die Schale kann über kovalente Bindungen mit dem Kern oder den inneren Schalen verbunden sein. Weiterhin kann die Schale auch auf den Kern oder eine innere Schale polymerisiert werden. In dieser Ausführungsform können die (Meth)acrylat-Segmente vielfach durch geeignete Lösungsmittel vom Kern getrennt und isoliert werden.

Vorzugsweise kann das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylat-Segment zu Kern im Bereich von 2:1 bis 1:6, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:3 liegen.

Der Kern kann vorzugsweise aus Polymeren gebildet werden, die 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind. Bevorzugt sind hierbei Ester der (Meth)acrylsäure, deren Alkoholrest vorzugsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst. Hierzu gehören insbesondere (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann zur Herstellung des Kerns eine Mischung eingesetzt werden, die Methacrylate und

Acrylate umfasst. So können insbesondere Mischungen von Methylmethacrylat und Acrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffen, wie Ethylacrylat, Butylacrylat und Hexylacrylat verwendet werden.

5 Darüber hinaus können die Polymere des Kerns die zuvor dargelegten Comonomere umfassen. Gemäß einer bevorzugten Abwandlung kann der Kern vernetzt sein. Diese Vernetzung kann durch die Verwendung von Monomeren mit zwei, drei oder mehr radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen erzielt werden.

10

Die das (Meth)acrylat-Segment aufweisende Schale eines Emulsionspolymeren der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt 15 bis 28 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

15

Gemäß einem besonderen Aspekt kann der Kern vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -30 bis 200 °C, besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis 150°C aufweisen. Die Schale, die vorzugsweise durch das (Meth)acrylat-Segment des erfindungsgemäßen Emulsionspolymers gebildet
20 wird, kann vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -30 °C bis 70°C besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis 40°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 25 °C aufweisen. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Glasübergangstemperatur des Kerns größer sein als die Glasübergangstemperatur der Schale. Zweckmäßig
25 kann die Glasübergangstemperatur des Kerns mindestens 10°C, bevorzugt mindestens 20°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der Schale liegen.

Die Iodzahl der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 150 g Iod pro 100 g Emulsionspolymer, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 100 g Iod pro 100 g Emulsionspolymer und ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 g Iod pro 100 g Emulsionspolymer, gemessen gemäß
5 DIN 53241-1. Die Iodzahl kann insbesondere anhand einer erfindungsgemäßen Dispersion gemessen werden.

Zweckmäßig kann das Emulsionspolymere eine Säurezahl im Bereich von 0,1 bis 40 mg KOH/g, bevorzugt 1 bis 20 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt
10 im Bereich von 2 bis 10 mg KOH/g aufweisen. Die Säurezahl kann gemäß DIN EN ISO 2114 anhand einer Dispersion bestimmt werden.

Die Hydroxylzahl des Emulsionspolymeren kann vorzugsweise im Bereich von 0 bis 200 mg KOH/g, besonders bevorzugt 1 bis 100 mg KOH/g und ganz besonders
15 bevorzugt im Bereich von 3 bis 50 mg KOH/g liegen. Die Hydroxylzahl kann gemäß ASTM E222 anhand einer Dispersion bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionspolymere können durch bekannte Verfahren der Emulsionspolymerisation erhalten werden, die unter anderem in Ullmann's
20 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition dargelegt sind. Im Allgemeinen wird hierfür eine wässrige Phase hergestellt, die neben Wasser übliche Additive, insbesondere Emulgatoren und Schutzkolloide zur Stabilisierung der Emulsion umfassen kann.

Zu dieser wässrigen Phase werden anschließend Monomere hinzugegeben
25 und in der wässrigen Phase polymerisiert. Bei Herstellung homogener Polymereteilchen kann hierbei eine Monomermischung über ein Zeitintervall kontinuierlich oder chargenweise zugegeben werden.

Das Dispergieren der Monomer-haltigen Phase in der wässrigen Phase kann mit bekannten Mitteln erfolgen. Hierzu gehören insbesondere mechanische Verfahren sowie die Anwendung von Ultraschall.

5

Die Monomermischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionspolymere umfasst vorzugsweise

1 bis 30 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,

10

0,1 bis 10 Gew.-% Säuregruppen-haltige Monomere und

50 bis 98,9 Gew.-% (Meth)acrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffen im Alkylrest.

Besonders bevorzugt weist die Monomermischung 1 bis 5 Gew.-% Säuregruppen-haltige Monomere auf.

15

Bei der Herstellung von homogenen Emulsionspolymerisaten kann vorzugsweise eine Monomermischung eingesetzt werden, die 10 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, umfasst.

20

Bei Herstellung von Kern-Schale-Polymeren kann die Zusammensetzung der Monomermischung schrittweise geändert werden, wobei vor Änderung der Zusammensetzung die Polymerisation vorzugsweise bis zu einem Umsatz von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomermischung, polymerisiert wird. 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

25

gezeigt wurde. Die Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.

- 5 Die Monomermischung zur Herstellung des Kerns umfasst vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% (Meth)acrylate, wobei besonders bevorzugt eine Mischung von Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt wird. Nach der Herstellung des Kerns kann auf diesen vorzugsweise eine Monomermischung aufgepfropft oder auf den Kern polymerisiert werden, die 15 bis 28 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Al-
- 10 kylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, umfasst.

Die Emulsionspolymerisation wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 °C

15 durchgeführt. Dabei haben sich Polymerisationstemperaturen im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C, zweckmäßigerweise im Bereich von größer 70 bis kleiner 85 °C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85 °C, als ganz besonders günstig erwiesen.

- 20 Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert.-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkali-
- 25 Ammonium, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Geeignete Redox-Initiatorsysteme sind beispielsweise Kombinationen von tertiären Aminen mit Peroxiden oder Natriumdisulfit und Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Wei-

tere Details können der Fachliteratur, insbesondere H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978 entnommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Initiatoren besonders bevorzugt.

Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt. Man kann auch bevorzugt die Polymerisation mit einem Gemisch verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten.

Die Stabilisierung des Ansatzes erfolgt vorzugsweise mittels Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden. Bevorzugt wird die Emulsion durch Emulgatoren stabilisiert, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ein Teil der Emulgatoren während der Polymerisation zugegeben werden.

Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere

- 28 -

- Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
 - Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;
 - Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
 - Alkylpolyglykolether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
 - Alkylarylpolyglykolether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
 - Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.
- Zu den besonders bevorzugten anionische Emulgatoren zählen insbesondere Fettalkoholethersulfate, Diisooctylsulfosuccinat, Laurylsulfat, C15-Paraffinsulfonat, wobei diese Verbindungen im Allgemeinen als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz eingesetzt werden können. Diese Verbindungen können insbesondere unter den Handelsbezeichnungen Disponil® FES 32, Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 und Statexan® K1 von den Firmen Cognis GmbH, Cytec Industries, Inc. und Bayer AG kommerziell erhalten werden.

Zweckmäßige nichtionische Emulgatoren sind unter anderem tert-Octylphenoethoxylat mit 30 Ethylenoxideinheiten und Fettalkoholpolyethylenglykolether, die bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Diese Emulgatoren sind unter den Handelsbezeichnungen Triton® X 305 (Fluka), Tergitol® 15-S-7 (Sigma-Aldrich Co.), Marlipal® 1618/25 (Sasol Germany) und Marlipal® O 13/400 (Sasol Germany) kommerziell erhältlich.

Bevorzugt können Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt werden. Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis von anionischem Emulgator zu nichtionischem Emulgator im Bereich von 20:1 bis 1:20, bevorzugt 2:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 1:1 bis 1:5 liegen. Dabei haben sich Gemische, die ein Sulfat, insbesondere ein Fettalkoholethersulfat, ein Laurylsulfat, oder ein Sulfonat, insbesondere ein Diisooctylsulfosuccinat oder ein Paraffinsulfonat als anionischen Emulgator und ein Alkylphenoethoxylat oder ein Fettalkoholpolyethylenglykolether, die jeweils bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen, als nichtionischem Emulgator ganz besonders bewährt.

Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden, erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere. Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation

vorgelegt oder zudosiert werden. Der Initiator kann vorgelegt oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich, einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zuzudosieren.

5 Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die Polymerisationstemperatur und Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in wässriger Lösung, gestartet. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren können separat durchgeführt werden oder als Gemisch. Bei der Zudosierung von Gemischen aus Emulgator und Monomer wird so vorgegangen, dass Emulgator
10 und Monomer in einem dem Polymerisationsreaktor vorgeschalteten Mischer vorgemischt werden. Bevorzugt werden die Reste an Emulgator und an Monomer, welche nicht vorgelegt wurden, nach dem Start der Polymerisation getrennt voneinander zudosiert. Vorzugsweise kann mit der Dosierung 15 bis 35 Minuten nach dem Start der Polymerisation begonnen werden.

15 Emulsionspolymere mit einem hohen Anteil an unlöslichen Polymeren können auf die zuvor dargelegte Weise erhalten werden, wobei die Reaktionsparameter, um ein hohes Molekulargewicht zu erhalten, bekannt sind. So kann hierbei insbesondere auf die Verwendung von Molekulargewichtsreglern verzichtet
20 werden.

Die Einstellung der Teilchenradien kann unter anderem über den Anteil an Emulgatoren beeinflusst werden. Je höher dieser Anteil, insbesondere zu Beginn der Polymerisation, desto kleinere Partikel werden erhalten.

25 Die wässrigen Dispersionen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten werden, können als Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Dementsprechend sind wässrige Dispersionen ein weiterer Gegenstand der vorliegenden

Erfindung. Bevorzugt weisen die wässrigen Dispersionen einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% auf. Zweckmäßig kann die Dispersion eine dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 180 mPas, bevorzugt 1 bis 80 mPas und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 mPas aufweisen, gemessen gemäß DIN EN ISO 2555 bei 25°C (Brookfield).

Weiterhin können die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen auf bekannte Weise mit Additiven oder weiteren Komponenten versehen werden, um die Eigenschaften des Beschichtungsmittels an spezifische Anforderungen anzupassen. Zu diesen Zusatzstoffen gehören insbesondere Trocknungshilfsmittel, so genannte Sikkative, Fließverbesserer, Pigmente und Farbstoffe.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine Mindest-Filmbildungs-Temperatur von höchstens 50°C, besonders bevorzugt höchstens 35°C und ganz besonders bevorzugt höchstens 25°C auf, die gemäß DIN ISO 2115 gemessen werden kann.

Besonders bevorzugt können Sikkative den wässrigen Dispersionen hinzugefügt werden. Hierzu gehören insbesondere organometallische Verbindungen, beispielsweise Metallseifen von Übergangsmetallen, wie beispielsweise Cobalt, Mangan, Blei, Zirkonium; Alkali- oder Erdalkalimetallen, wie beispielsweise Lithium, Kalium und Calcium. Exemplarisch sei beispielsweise Cobaltnaphthalat und Cobaltacetat erwähnt. Die Sikkative können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei insbesondere Mischungen, die Cobalt-, Zirkonium- und Lithiumsalze enthalten, besonders bevorzugt sind.

Die wässrigen Dispersionen der vorliegenden Erfindung können insbesondere als Beschichtungsmittel oder als Zusatzstoff für eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Lacke, Imprägniermittel, Klebstoffe und/oder Grundierungen. Besonders bevorzugt können die wässrigen Dispersionen zur Herstellung von Lacken oder Imprägniermitteln für Anwendungen auf Holz und/oder Metall dienen.

Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen zeigen eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit, wobei insbesondere nur geringe Anteile durch Lösungsmittel aus der Beschichtung gelöst werden. Bevorzugte Beschichtungen zeigen insbesondere gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) eine hohe Beständigkeit. So beträgt der Gewichtsverlust nach einer Behandlung mit MIBK vorzugsweise höchstens 50 Gew.-%, bevorzugt höchstens 35 Gew.-%. Die Aufnahme an MIBK beträgt vorzugsweise höchstens 300 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 250 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Beschichtung. Diese Werte werden bei einer Temperatur von ca. 25°C und einer Einwirkzeit von mindestens 4 Stunden gemessen, wobei eine vollständig getrocknete Beschichtung vermessen wird. Hierbei findet die Trocknung in Gegenwart von Sauerstoff, beispielsweise Luft statt, um eine Vernetzung zu ermöglichen.

Die Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erhalten werden, zeigen eine hohe mechanische Beständigkeit. Bevorzugt beträgt die Pendelhärte mindestens 20 s, vorzugsweise mindestens 25 s, gemessen gemäß DIN ISO 1522.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand eines Beispiels und Vergleichsbeispielen näher erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

5 Beispiel 1

Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 172 g Butylacrylat (BA), 128 g Methylmethacrylat (MMA), 80 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-
linolsäureester, 20 g Methacrylsäure (MAS), 1,2 g Ammoniumperoxodisulfat
10 (APS), 12,0 g Disponil FES 32 (30 %ig) und 359,18 g Wasser mittels Ultra-Turrax 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert. Der Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester wurde durch Reaktion von Linolsäure mit Glycidylmethacrylat erhalten.

15 In einem 2 l Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 230 g Wasser und 0,3 g Disponil FES 32 (30 %ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) gelöst in 10 g Wasser versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten
20 (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert.

Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm
25 Maschenweite abfiltriert.

Die hergestellte Emulsion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 %, einen pH-Wert von 2,6, eine Viskosität von 15 m Pas und einen r_{N5} -Wert von 83 nm.

Anschließend wurde die Quellung des Emulsionspolymeren in THF sowie der hierin lösliche Anteil bestimmt. Hierzu wurde eine Probe des Emulsionspolymeren unter Vakuum bei 20°C getrocknet. Die getrocknete Probe hatte ein Gewicht von 0,462 g. Diese Probe wurde 4 Stunden in 150ml THF gelagert, w
5 nach die gequollene Probe über ein Siebgewebe (Maschenweite 0,09mm) abgetrennt wurde. Die gequollene Probe wog 5,795g und wurde zunächst bei Raumtemperatur und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Die getrocknete Probe wog 0,332 g. Hieraus ergibt sich ein löslicher Anteil von
10 $(0,462-0,332)/0,462 * 100 = 28,1 \%$. Die Quellung betrug $(5,795-0,332)/0,332 * 100 = 1645\%$.

Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden anhand von unterschiedlichen Verfahren untersucht. Hierzu wurden an getrockneten Filmen
15 wurden Versuche zur Lösungsmittelbeständigkeit, der Wasseraufnahme und der Härte durchgeführt.

Die Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit erfolgte unter Verwendung von Methylisobutylketon (MIBK), wobei eine Probe mit MIBK bei Raumtempera
20 tur 4 Stunden gequollen wurde. Anschließend wurde die Probe aus dem Lösungsmittel genommen und überschüssiges Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde die Probe 1 Stunde bei ca. 140°C getrocknet. Aus dem Gewichtsverlust errechnet sich der durch das Lösungsmittel entfernte Anteil der Probe.

25 Zur Bestimmung der Wasseraufnahme kann ein Probekörper aus unbehandeltem massivem Kiefernholz (Maße: 45-50mmx45-50mmx17mm) eingesetzt werden. Der Probekörper wurde mit einer Lackschicht versehen und bei Raumtemperatur in Wasser gegeben, so dass nur die beschichtete Fläche in Kontakt

mit Wasser stand. Aus der Gewichtszunahme des Probekörpers errechnet sich die Wasseraufnahme.

Die Härte der Beschichtung, die üblich ein Maß für die Kratzfestigkeit darstellt, wurde mit dem Bleistifhärte-
5 test und mit dem Pendeltest untersucht. Die Zugfestigkeit der Filme, die üblich ein Maß für die mechanische Beanspruchung der Beschichtung darstellt, wurde gemäß DIN EN ISO 527, Teil 3, bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch 80 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropylölsäureester eingesetzt wurden. Der Methacryloyloxy-
15 2-hydroxypropylölsäureester wurde durch Reaktion von Ölsäure mit Glycidylmethacrylat erhalten.

Die hergestellte Emulsion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 %, einen pH-Wert von 2,5, eine Viskosität von 16 m Pas und einen r_{N5} -Wert von 71 nm.

20

Die mit den zuvor dargelegten Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zum Vergleich wurden kommerziell erhältlich Alkyd-Harze untersucht, wobei
25 als Vergleichsbeispiel 1 ein kommerziell von der Fa. Worlée unter der Bezeichnung E150W erhältlich Alkyd-Harz und als Vergleichsbeispiel 2 Xyladecor untersucht wurde, welches von der Firma ICI kommerziell vertrieben wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 3

Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 216 g Butylacrylat (BA), 180 g
5 Methylmethacrylat (MMA), 4 g Methacrylsäure (MAS), 1,2 g Ammoniumperoxo-
disulfat (APS), 12,0 g Disponil FES 32 (30 %ig) und 359,18 g Wasser mittels
Ultra-Turrax 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

In einem 2 l Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte
10 und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 230 g Wasser und 0,3 g
Disponil FES 32 (30 %ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 0,3 g Ammonium-
peroxodisulfat (APS) gelöst in 10 g Wasser versetzt. 5 Minuten nach der APS-
Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten
(Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudo-
15 siert.

Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf Raum-
temperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm
Maschenweite abfiltriert.

20 An getrockneten Filmen wurden Versuche zur Lösungsmittelbeständigkeit, der
Wasseraufnahme und der Kratzfestigkeit durchgeführt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Eigenschaftsuntersuchungen

	Beispiel 1	Beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel 1	Ver- gleichs- beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel 3
Pendelhärte [s]	14	13,5	13,3	12,6	7
Bleistifhärte	3H	2H	< 6B	B	-
Gewichtsverlust in MIBK [%]	11,7	16,1	47,7	23,5	gelöst
Gewichtsverlust in Ethanol [%]	14,7	18,5	-	24,0	6,3
Wasseraufnah- me nach 24h (Blindwert 38,7%)	22,2%	23,2	45,5%	25,2%	-
Zugfestigkeit [MPa]	3,6	2,7			1,9

Beispiel 3

5

Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei die Dispersion über einen Miniemulsionsprozess hergestellt wurde. Dazu wurden 400 g Butylacrylat, 390 g Methylmethacrylat, 200 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-
 10 linolsäureester und 10 g Methacrylsäure mit 20 g Natriumdodecylsulfat emulgiert. Als Hydrophob wurden zusätzlich 4 % Hexadecan zugegeben. Die Polymerisation wurde mit 1 % AIBN bei 75 °C initiiert. Die erhaltene Dispersion hatte einen r_{NS} -Wert von 51 nm und einen pH-Wert von 4,1. Eine Beschichtung, die aus der Dispersion gebildet wurde, zeigte einen Gewichtsverlust in MIBK

von 11,7 %, eine Wasseraufnahme nach 24h von 22,8 % und eine Zugfestigkeit von 5,1 MPa.

5 Beispiel 4

Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei die Dispersion über einen Miniemulsionsprozess hergestellt wurde. Dazu wurden 400 g Butylacrylat, 390 g Methylmethacrylat, 200 g Methacryloyloxy-2-ethylinolsäureester und
10 10 g Methacrylsäure mit 20 g Natriumdodecylsulfat emulgiert. Der Methacryloyloxy-2-ethylinolsäureester wurde durch Reaktion von Linolsäure mit Hydroxyethylmethacrylat erhalten. Als Hydrophob wurden zusätzlich 4 % Hexadecan zugegeben. Die Polymerisation wurde mit 1 % AIBN bei 75 °C initiiert. Die erhaltene Dispersion hatte einen r_{N5} -Wert von 65 nm und einen pH-Wert von 3,9.
15 Die erhaltene Dispersion hatte einen r_{N5} -Wert von 51 nm und einen pH-Wert von 4,1. Eine Beschichtung, die aus der Dispersion gebildet wurde, zeigte einen Gewichtsverlust in MIBK von 13,6 %, eine Wasseraufnahme nach 24h von 9,2 % und eine Zugfestigkeit von 2,8 MPa.

Patentansprüche

1. Emulsionspolymer umfassend mindestens ein (Meth)acrylat-Segment, das
1 bis 30 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im
Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome
aufweisen,
0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren
abgeleitet sind, und
50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Koh-
lenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das Ge-
wicht des (Meth)acrylat-Segments, umfasst, dadurch gekennzeichnet,
dass das Emulsionspolymer einen Teilchenradius von mindestens 50 nm
aufweist.
2. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
(Meth)acrylat-Segment 2 bis 30 Gew.-% Einheiten umfasst, die von Co-
monomeren abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-
Segments.
3. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass das Emulsionspolymer eine Iodzahl im Bereich von 5 bis 40 g/ 100 g
Emulsionspolymer aufweist.
4. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden An-
sprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylate, die im Alkyl-
rest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome auf-
weisen, durch Umsetzung von mindestens einer ungesättigten Fettsäure
mit mindestens einem (Meth)acrylat, das im Alkoholrest mindestens eine
reaktive Gruppe aufweist, erhältlich sind.

5. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat, das im Alkoholrest mindestens eine reaktive Gruppe aufweist, ein Hydroxylalkyl(meth)acrylat oder ein (Meth)acrylat mit
5 mindestens einer Epoxygruppe ist.
6. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, durch Umsetzung von
10 ungesättigten Fettsäuren mit Glycidyl(meth)acrylat erhältlich sind.
7. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment Einheiten umfasst, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-
15 linolsäureester, (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester und/oder (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind.
8. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Einheiten, die von (Meth)acryloyloxy-2-
20 hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, zu Einheiten, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, größer oder gleich 1 ist.
9. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment mindestens 40 Gew.-% Einheiten um-
25 fasst, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten

abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

- 5 10. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment 45 Gew.-% bis 80 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 10 11. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment mindestens 10 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 15 12. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht der Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 20 13. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment höchstens 30 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Styrol, substituierten Styrolen mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, substituierte Sty-

rolen mit einem Alkylsubstituenten am Ring und/oder halogenierten Styrolen abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments.

- 5 14. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment höchstens 10 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die durch Umsetzung von gesättigten Fettsäuren mit mindestens einem (Meth)acrylat, das im Alkoholrest reaktive Gruppen aufweist, erhältlich sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments.
- 10
15. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment 0,1 bis 3 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die durch Umsetzung von gesättigten Fettsäuren mit mindestens einem (Meth)acrylat, das im Alkoholrest reaktive Gruppen aufweist, erhältlich sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments.
- 15
- 20 16. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die gesättigten Fettsäuren 10 bis 26 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 25 17. Wässrige Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylaten durch Umsetzung von gesättigten Fettsäuren mit Glycidyl(meth)acrylat erhältlich sind.

18. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat-Segment auf einen Kern aufgefropft oder auf einen Kern polymerisiert ist.
- 5 19. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern 50 bis 100 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind.
- 10 20. Emulsionspolymer gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern Einheiten, die von Acrylaten abgeleitet sind, und Einheiten, die von Methacrylaten abgeleitet sind, umfasst.
- 15 21. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern vernetzt ist.
- 20 22. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylat-Segment 15 bis 28 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 25 23. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylat-Segment 1 bis 5 Gew.-% Einheiten umfasst, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.

24. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylat-Segment 10 bis 20 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylat-Segments.
5
25. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylat-Segment Einheiten, die von Acrylaten abgeleitet sind, und Einheiten, die von Methacrylaten abgeleitet sind, umfasst.
10
26. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 2 bis 60 Gew.-% des Emulsionspolymeren in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C löslich sind.
15
27. Emulsionspolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymer eine Quellung von mindestens 1000% in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C aufweist.
20
28. Wässrige Dispersion umfassend Emulsionspolymere gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.
29. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion eine dynamische Viskosität im Bereich von 1 bis 80 mPas aufweist.
25

30. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion einen Feststoffgehalt im Bereich von 20 bis 60 Gew.-% aufweist.
- 5 31. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen gemäß Anspruch 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung umfassend eine wässrige Phase und eine Monomer-umfassende Phase hergestellt und die Monomere der Monomer-umfassenden Phase polymerisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass eine Monomermischung eingesetzt wird,
10 die
1 bis 30 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,
0,1 bis 10 Gew.-% Säuregruppen-haltige Monomere und
50 bis 98,9 Gew.-% (Meth)acrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffen im Alkylrest
15 umfasst.
32. Verfahren gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung 1 bis 5 Gew.-% Säuregruppen-haltige Monomere umfasst.
- 20 33. Verfahren gemäß Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass eine Monomermischung eingesetzt wird, die 10 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, umfasst.
- 25 34. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein Kern mit einer Monomermischung hergestellt wird, die

50 bis 100 Gew.-% (Meth)acrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffen im Alkylrest umfasst.

5 35. Verfahren gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung zur Herstellung des Kerns Acrylate und Methacrylate umfasst.

10 36. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Kern eine Monomermischung aufgepfropft oder auf den Kern polymerisiert wird, die 15 bis 28 Gew.-% (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, umfasst.