

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Mai 2009 (28.05.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/065867 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/22 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/065860

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2008 (19.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07121032.2 19. November 2007 (19.11.2007) EP
07150042.5 14. Dezember 2007 (14.12.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TERRENOIRE, Alexandre [FR/DE]; Dürerstr. 106, 68163 Mannheim (DE). SCHÖNFELDER, Daniel [DE/BE]; Rue Paul Emile Janson 3a, B-1000 Bruxelles (BE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(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:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

WO 2009/065867 A1

(54) Title: USE OF HIGHLY-BRANCHED POLYMERS FOR PRODUCING POLYMER DISPERSIONS WITH IMPROVED FREEZE/THAW STABILITY

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG HOCHVERZWEIGTER POLYMERE ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERDISPERSIONEN MIT VERBESSERTER GEFRIER-/TAU-STABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to producing polymer dispersions with improved freeze/thaw stability by adding a highly-branched polymer thereto and the use of highly-branched polymers for the above.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen mit verbesserten Gefrier-/Tau-Stabilität, bei dem man diesen ein hochverzweigtes Polymer zusetzt, sowie die Verwendung hochverzweigter Polymere zu diesem Zweck.

Verwendung hochverzweigter Polymere zur Herstellung von Polymerdispersionen mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität, bei dem man diesen ein hochverzweigtes Polymer zusetzt, sowie die Verwendung hochverzweigter Polymere zu diesem Zweck.

- 10 Wässrige Polymerdispersionen und Anstrichmittel auf Basis solcher Dispersionen neigen zu einem Verlust von gewünschten Anwendungseigenschaften, wenn sie Temperaturen ausgesetzt werden, unter denen das enthaltene Wasser gefriert. Die dabei gebildeten Eiskristalle führen zu einer Konzentration der Latexpartikel, zunächst in der noch vorhandenen Restflüssigkeit und schließlich zwischen den Eiskristallen. Dies
15 kann zu einer unerwünschten Bildung von größeren Polymerteilchen durch Assoziation oder Agglomeration führen und ist in der Regel mit einer signifikanten Zunahme der Viskosität verbunden. Häufig werden beim Auftauen die ursprünglichen Anwendungseigenschaften nicht mehr erzielt. Dies führt zu Problemen bei Lagerung, Transport und Verarbeitung von wässrigen Polymerdispersionen und darauf basierenden Anstrichmitteln.
20

- Es ist bekannt, Polymerdispersionen und Latexfarben Frostschutzmittel zuzusetzen, um ihre Toleranz gegenüber tiefen Temperaturen zu verbessern. Geeignete Frostschutzmittel sind z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., vol. 25 A3, S. 23 - 31 beschrieben. Dabei handelt es sich unter Anderem um höherwertige Alkohole und Alkoholether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol. Der Einsatz solcher flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe (VOC), die aus den Anstrichen langsam an die Umgebung freigesetzt werden, ist jedoch zunehmend unerwünscht. Es besteht daher ein Bedarf an nichtflüchtigen Additiven für Polymerdispersionen zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität.
30

- Die WO 2005/054384 beschreibt eine Harzzusammensetzung für wässrige Anstrichfarben, die einen geringen Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Gehalt) und gute Gefrier-/Tau-Stabilität aufweisen. Diese Beschichtungsmittel enthalten eine wässrige Dispersion auf Basis eines Mehrstufenpolymers, das eine polymerisierbare alkoxylierte oberflächenaktive Verbindung einpolymerisiert enthält.
35

- Es ist bisher nicht bekannt, hochverzweigte Polymere zur Herstellung von Polymerdispersionen mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität einzusetzen. Solche hochverzweigten Polymere sind als solche bekannt und werden zum Teil auch als Additive bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen eingesetzt.
40

Die WO 00/29495 beschreibt ein Beschichtungsmittel, das ein Lösungsmittel, ein Alkydharz (Polyesterharz) und ein Sternpolymer enthält. Die Sternpolymere dienen dabei als Modifizierungsmittel zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften der Beschichtungsmittel, z. B. zur Erzielung einer geringeren Viskosität. Sie leiten sich ab von 5 polyfunktionalen Thiolen, die wenigstens drei vinylisch ungesättigte Seitenketten aufweisen.

Die WO 01/96411 beschreibt amphiphile Sternpolymere, die einen Kern auf Mercaptanbasis sowie wenigstens drei davon ausgehende Polymerarme aufweisen sowie die 10 Verwendung dieser Sternpolymere zur Stabilisation von wässrigen Polymerdispersionen.

Die WO 2004/016700 beschreibt eine Copolymerdispersion auf Wasserbasis, die durch Copolymerisation unter Verwendung wenigstens eines mit Alkylengruppen funktionisierten dendritischen Polymers erhältlich ist. Die so erhaltenen Copolymerdispersionen zeichnen sich durch verbesserte "Blocking"-Eigenschaften aus. In diesem Dokument wird nicht gelehrt, ein hochverzweigtes Polymer einer wässrigen Polymerdispersion im Anschluss an die Emulsionspolymerisation zuzusetzen, um somit die Gefrier-/Tau-Eigenschaften zu verbessern.

20 Die WO 2005/003186 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen auf Basis von Copolymeren, die wenigstens ein hydrophobes Allyl-, Vinyl-, Malein- oder Dien-Monomer einpolymerisiert enthalten, wobei die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines dendritischen Polymers erfolgt. Das dendritische Polymer 25 ermöglicht dabei auch, stark hydrophobe Monomere mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 0,001 g/l zur Emulsionspolymerisation einzusetzen. Die Verwendung solcher dendritischer Polymere als Zusatz zu Polymerdispersionen, um deren Gefrier/-Tau-Stabilität zu verbessern, ist nicht beschrieben.

30 Z. Xu und W. T. Ford beschreiben in Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 41, 597-605 (2003) und in Macromolecules 2002, 35, 7662-7668, Polystyrol-Latices, die durch wässrige Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Dodecanamid-Derivats eines Poly(propylenimin)dendrimers und von Natriumdodecylsulfat hergestellt werden. C. Yi, Z. Xu und W. T. Fort beschreiben in Colloid. Polym. Sci. 35 (2004), 282, S. 1054-1058, die Herstellung von Poly(amidoamin)dendrimer/Polystyrol-Komposit-Latices durch Emulsionspolymerisation nach der Saatfahrweise.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, wässrige Polymerdispersionen mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität zur Verfügung zu stellen. Diese sollen vor 40 zugsweise nach einer Gefrier-/Tau-Belastung im Wesentlichen unveränderter Anwendungseigenschaften, wie eine im Wesentlichen unveränderte Viskosität, im Wesentlichen unveränderte Teilchengrößen und/oder Teilchengrößenverteilungen, aufweisen.

Vorzugsweise soll dabei möglichst auf Additive verzichtet werden, die den VOC-Gehalt der Dispersionen erhöhen.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von
5 hochverzweigten Polymeren gelöst wird.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer
wässrigen Polymerdispersion PD) mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität durch radika-
lische Emulsionspolymerisation wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Mo-
10 nomers M) und Zusatz wenigstens eines hochverzweigten Polymers.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Bindemittelzusammensetzung, beste-
hend aus oder enthaltend eine wässrige Polymerdispersion PD), wenigstens ein hoch-
verzweigtes Polymer und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres filmbildendes Poly-
15 mer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel in Form einer wäss-
rigen Zusammensetzung, enthaltend

- 20 - eine Bindemittelzusammensetzung, bestehend aus oder enthaltend eine wässri-
ge Polymerdispersion PD), ein hochverzweigtes Polymer und gegebenenfalls
wenigstens ein weiteres filmbildendes Polymer,

- gegebenenfalls wenigstens einen anorganischen Füllstoff und/oder wenigstens
25 ein anorganisches Pigment,

- gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, und

- Wasser.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von hochverzweigten Po-
lymeren als Zusatzstoff für wässrige Polymerdispersionen zur Verbesserung der Ge-
frier-/Tau-Stabilität.

- 35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der
Gefrier-/Tau-Stabilität einer wässrigen Polymerdispersion PD), die durch radikalische
Emulsionspolymerisation wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers
M) erhältlich ist, durch Zusatz wenigstens eines hochverzweigten Polymers.

40 Die Zugabe des hochverzweigten Polymers zu der Polymerdispersion PD) kann vor
und/oder während und/oder nach der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von
PD) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des hochverzweigten Polymers im An-

schluss an die Emulsionspolymerisation. Eine Zugabe nach der Emulsionspolymerisation umfasst dabei auch eine Zugabe im Rahmen der Formulierung eines Produkts, das ein Emulsionspolymerisat auf Basis wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M) enthält. Dazu kann wenigstens ein hochverzweigtes Polymer, wie im
5 Folgenden definiert, als Additiv z.B. einem Anstrichmittel zugegeben werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung wenigstens eines hochverzweigten Polymers als Additiv für ein Produkt, das ein Emulsionspolymerisat auf Basis wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M), wie im Folgenden definiert, enthält, zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität des Produkts. Speziell handelt es sich um die Verwendung als Additiv für ein Anstrichmittel.
10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion PD), die wenigstens ein hochverzweigtes Polymer als Zusatzstoff enthält, als Komponente in Anstrichmitteln.

15 Die Gefrier-/Tau-Stabilität ist ein dem Fachmann einschlägig bekannter Parameter. Das Prinzip der Bestimmung der Gefrier-Tau-Stabilität kann der Norm ISO 1147 entnommen werden. Die Bestimmung der Gefrier-Tau-Stabilität wässriger Polymerdispersionen kann nach ASTM D 2243 - 95 (reapproved 2003) erfolgen. Danach wird die
20 Dispersion für 17 Stunden in eine Kühlkammer bei -18 °C gegeben und anschließend 7 Stunden bei Raumtemperatur (23 °C) stehen gelassen, so dass ein Gefrier-Tau-Zyklus von 24 Stunden resultiert. Anschließend prüft man, ob es zu einer Koagulatbildung gekommen ist oder nicht. Ist dies nicht der Fall, war also die Latex-Dispersion gegen Koagulatbildung stabil, so wird der beschriebene Zyklus (Abkühlung und Auftauen)
25 wiederholt und erneut auf Koagulatbildung geprüft. Dieser Gefrier-Tau-Zyklus wird so lange wiederholt, bis entweder Koagulatbildung beobachtet wird oder ein Maximum von 5 Zyklen ohne Koagulatbildung erreicht wird.

Das hochverzweigte Polymer wird der Polymerdispersion PD) vorzugsweise in einer
30 Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von hochverzweigtem Polymer und Polymerdispersion, zugesetzt.

Der erfindungsgemäße Einsatz der hochverzweigten Polymere bringt wenigstens einen
35 der folgenden Vorteile mit sich:

- im Wesentlichen unveränderte Viskosität der einer Gefrier-/Tau-Belastung unterzogenen Dispersion,

- 40 - im Wesentlichen unveränderte Teilchengrößen, Teilchengrößenverteilung der einer Gefrier-/Tau-Belastung unterzogenen Dispersion,

- keine oder nur geringe Koagulatbildung in der einer Gefrier-/Tau-Belastung unterzogenen Dispersion,
 - Möglichkeit zur Verarbeitung der Dispersionen auch nahe dem Gefrierpunkt,
- 5
- gute Verträglichkeit der eingesetzten hochverzweigten Polymere mit einer Vielzahl von Dispersionen,
 - ein zumindest teilweiser oder vollständiger Verzicht auf Gefrierschutzmittel, verbunden mit einer Verringerung des VOC-Gehalts der Dispersionen.
- 10

Die Bestimmung der Viskosität kann z. B. nach DIN EN ISO 3219 bei einer Temperatur von 23 °C mit einem Rotationsviskosimeter, z. B. mit einem Brookfield-Viskosimeter Modell RVT, durchgeführt, wobei z. B. Spindel # 5 bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 10 UpM verwendet wird oder Spindel # 4 bei einer Geschwindigkeit von 15 20 UpM verwendet wird.

Die Bestimmung der Koagulatmenge kann z. B. durch Filtration der Polymerdispersion nach der Gefrier-/Tau-Belastung durch ein Sieb bestimmter Maschenweite (z. B.

20 125 µm) erfolgen.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung der Polymerdispersion PD) wenigstens ein hochverzweigtes Polymer eingesetzt. Der Ausdruck "hochverzweigte Polymere" bezeichnet im Rahmen dieser Erfindung ganz allgemein Polymere, die sich durch eine stark verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Zur allgemeinen 25 Definition hochverzweigter Polymere wird auch auf P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nr. 14, 2499, Bezug genommen (dort abweichend von der hier gewählten Definition als "hyperbranched polymers" bezeichnet).

30

Zu den hochverzweigten Polymeren im Sinne der Erfindung zählen Sternpolymere, Dendrimere, Arborole und davon verschiedene hochverzweigte Polymere, wie speziell hyperverzweigte Polymere.

35

Sternpolymere sind Polymere, bei denen von einem Zentrum drei oder mehr Ketten ausgehen. Das Zentrum kann dabei ein einzelnes Atom oder eine Atomgruppe sein.

Dendrimere leiten sich strukturell von den Sternpolymeren ab, wobei jedoch die einzelnen Ketten jeweils ihrerseits sternförmig verzweigt sind. Sie entstehen ausgehend von 40 kleinen Molekülen durch eine sich ständig wiederholende Reaktionsfolge, wobei immer höhere Verzweigungen resultieren, an deren Enden sich jeweils funktionelle Gruppen befinden, die wiederum Ausgangspunkt für weitere Verzweigungen sind. So wächst mit

jedem Reaktionsschritt die Zahl der Monomer-Endgruppen exponentiell an, wobei am Ende eine, im Idealfall kugelförmige, Baumstruktur entsteht. Ein charakteristisches Merkmal der Dendrimere ist die Anzahl der zu ihrem Aufbau durchgeföhrten Reaktionsstufen (Generationen). Auf Grund ihres einheitlichen Aufbaus (im Idealfall enthalten alle Äste exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten) sind Dendrimere im Wesentlichen monodispers, d. h. sie weisen in der Regel eine definierte Molmasse auf.

Molekular, wie strukturell einheitliche hochverzweigte Polymere werden im Folgenden auch einheitlich als Dendrimere bezeichnet.

"Hyperverzweigte Polymere" sind im Rahmen dieser Erfindung hochverzweigte Polymere, die im Gegensatz zu den zuvor genannten Dendrimeren sowohl molekular wie auch strukturell uneinheitlich sind. Sie weisen Seitenketten und/oder Seitenäste unterschiedlicher Länge und Verzweigung sowie eine Molmassenverteilung (Polydispersität) auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere weisen vorzugsweise einen Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) pro Moleköl von 10 bis 100 %, bevorzugt 10 bis 90 % und insbesondere 10 bis 80 %, auf. Der Verzweigungsgrad DB ist dabei definiert als $DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100$, mit

- T mittlere Anzahl der terminal gebundenen Monomereinheiten,
- Z mittlere Anzahl der Verzweigungen bildenden Monomereinheiten,
- L mittlere Anzahl der linear gebundenen Monomereinheiten.

Dendrimere weisen im Allgemeinen einen Verzweigungsgrad DB von wenigstens 99 %, speziell 99,9 bis 100 %, auf.

Hyperverzweigte Polymere weisen vorzugsweise einen Verzweigungsgrad DB von 10 bis 95 %, bevorzugt 25 bis 90 % und insbesondere 30 bis 80 %, auf.

Zur Erzielung vorteilhafter Gefrier-/Tau-Eigenschaften können sowohl die strukturell und molekular einheitlichen Dendrimere wie auch hyperverzweigte Polymere eingesetzt werden. Hyperverzweigte Polymere sind jedoch in der Regel einfacher und somit wirtschaftlicher herstellbar als Dendrimere. So wird z. B. die Herstellung der monodispersen Dendrimere dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeföhrt und wieder entfernt werden müssen und vor Beginn jeder neuen Wachstumsstufe intensive Reinigungsoperationen erforderlich sind, weshalb Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab hergestellt werden können. Hyperverzweigte Polymere mit ihrer Molekulargewichtsverteilung können sich auch vorteilhaft auf die Viskositätseigenschaften der mit ihnen modifizierten Dispersionen aufweisen.

Hyperverzweigte Polymere weisen zudem eine flexiblere Struktur auf als die Dendrime-
re.

Als hochverzweigte Polymere sind prinzipiell solche geeignet, die durch Polykondensa-
5 tion, Polyaddition oder durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindun-
gen erhältlich sind. Bevorzugt sind Polykondensate und Polyadditionsprodukte. Unter
Polykondensation wird dabei die wiederholte chemische Umsetzung von funktionellen
Verbindungen mit geeigneten reaktiven Verbindungen unter Abspaltung von niedermole-
kularen Verbindungen, wie Wasser, Alkohol, HCl, etc. verstanden. Unter Polyaddition
10 wird dabei die wiederholte chemische Umsetzung von funktionellen Verbindungen mit
geeigneten reaktiven Verbindungen ohne Abspaltung von niedermolekularen Verbin-
dungen verstanden.

Geeignet sind Polymere, die funktionelle Gruppen aufweisen, die vorzugsweise aus-
15 gewählt sind unter Ethergruppen, Estergruppen, Carbonatgruppen, Aminogruppen,
Amidgruppen, Urethangruppen und Harnstoffgruppen.

Insbesondere können als Polymere Polycarbonate, Polyester, Polyether, Polyurethane,
Polyharnstoffe, Polyamine, Polyamide, sowie deren Mischformen, wie beispielsweise
20 Poly(harnstoffurethane), Poly(etheramine), Poly(esteramine), Poly(etheramide),
Poly(esteramide), Poly(amidoamine), Poly(estercarbonate), Poly(ethercarbonate),
Poly(etherester), Poly(etherestercarbonate) etc., verwendet werden.

Bevorzugte hyperverzweigte Polymere sind solche auf Basis von Ethern, Aminen, Es-
25 tern, Carbonaten, Amiden, sowie deren Mischformen, wie beispielsweise Esteramiden,
Amidoaminen, Estercarbonaten, Ethercarbonaten, Etherestern, Etherestercarbonaten,
Harnstoffurethanen etc.

Insbesondere können als hyperverzweigte Polymere hyperverzweigte Polycarbonate,
30 hyperverzweigte Poly(ethercarbonate), hyperverzweigte Poly(etherester), hyperver-
zweigte Poly(etherestercarbonate), hyperverzweigte Polyester, hyperverzweigte Poly-
ether, hyperverzweigte Polyurethane, hyperverzweigte Poly(harnstoffurethane), hyper-
verzweigte Polyharnstoffe, hyperverzweigte Polyamine, hyperverzweigte Polyamide,
hyperverzweigte Poly(etheramin)e, hyperverzweigte Poly(esteramin)e, hyperverzweig-
35 te Poly(etheramid)e, hyperverzweigte Poly(esteramid)e und Mischungen davon, einge-
setzt werden. Eine spezielle Ausführung hyperverzweigter Polymere sind hyperver-
zweigte Polycarbonate. Eine weitere spezielle Ausführung hyperverzweigter Polymere
sind hyperverzweigte stickstoffatomhaltige Polymere, speziell Polyurethane, Polyharn-
stoffe, Polyamide, Poly(esteramid)e und Poly(esteramin)e.

40 Bevorzugt wird als hochverzweigtes Polymer ein hyperverzweigtes Polycarbonat, Po-
ly(ethercarbonat), Poly(estercarbonat) oder Poly(etherestercarbonat) oder ein Gemisch

hyperverzweigter Polymere, das wenigstens ein hyperverzweigtes Polycarbonat, Poly(ethercarbonat), Poly(estercarbonat) oder Poly(etherestercarbonat) enthält, eingesetzt.

5 Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete hyperverzweigte Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den folgenden Dokumenten beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird:

- hochverzweigte und speziell hyperverzweigte Polycarbonate nach der
10 WO 2005/026234,
- hyperverzweigte Polyester nach WO 01/46296, DE 101 63 163, DE 102 19 508 oder DE 102 40 817,
- hyperverzweigte Polyether nach WO 03/062306, WO 00/56802, DE 102 11 664 oder DE 199 47 631,
- 15 - hyperverzweigte stickstoffatomhaltige Polymere (speziell Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Poly(esteramide), Poly(esteramine)), wie in der WO 2006/087227 beschrieben,
- hyperverzweigte Polyurethane nach WO 97/02304 oder DE 199 04 444,
- hyperverzweigte Poly(harnstoffurethane) nach WO 97/02304 oder
20 DE 199 04 444,
- hyperverzweigte Polyharnstoffe wie in der WO 03/066702, WO 2005/044897 und WO 2005/075541 beschrieben,
- hyperverzweigte aminogruppenhaltige Polymere, speziell Polyesteramine nach der WO 2005/007726,
- 25 - hyperverzweigte Poly(esteramide) nach WO 99/16810 oder EP 1 036 106,
- hyperverzweigte Polyamide wie in der WO 2006/018125 beschrieben,
- hyperverzweigte Poly(estercarbonate) wie in der WO 2006/089940 beschrieben.

Bevorzugt sind Polymere, die ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich
30 von etwa 500 bis 500 000, bevorzugt 750 bis 200 000, insbesondere 1000 bis 100 000 g/mol aufweisen. Die Molmassenbestimmung kann dabei per Gelpermeationschromatographie mit einem Standard, wie z. B. Polymethylmethacrylat, erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z. B. geradkettige oder verzweigte C₁-C₇-Alkyl-, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 40 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl,

2-Ethylbutyl, 1-Ethyl- 2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, etc.

Geeignete längerkettige C₈-C₃₀-Alkylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen. Dazu zählen z. B. n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl etc. Der Ausdruck Alkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Alkylreste.

Die vorstehenden Ausführungen zu Alkyl gelten auch für die Alkylteile in Arylalkyl. Bevorzugte Arylalkylreste sind Benzyl und Phenylethyl.

C₈-C₃₂-Alkenyl steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, die einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Vorzugsweise handelt es sich um C₁₀-C₂₀-Alkenyl. Der Ausdruck Alkenyl umfasst unsubstituierte und substituierte Alkenylreste. Speziell handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkenylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen. Dazu zählen insbesondere Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl, Linolyl, Linolenyl, Eleostearyl und Oleyl (9-Octadecenyl).

Der Ausdruck Alkylen im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, z. B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, etc.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₄-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Der Ausdruck Aryl umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrkerige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Der Ausdruck Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Tollyl, Xylyl, Mesityl, Duryl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten tragen können.

Zur Synthese von für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten hyperverzweigten Polymeren eignen sich insbesondere so genannte AB_x-Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei

nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach (z. B. AB₂- oder AB₃-Monomere). Die AB_x-Monomere können dabei einerseits vollständig in Form von Verzweigungen in das hyperverzweigte Polymer eingebaut werden, sie können als terminale Gruppen eingebaut werden, also noch x freie B-Gruppen aufweisen, und sie können als lineare Gruppen mit (x-1) freien B-Gruppen eingebaut sein. Die erhaltenen hyperverzweigten Polymere weisen je nach dem Polymerisationsgrad eine mehr oder weniger große Anzahl von B-Gruppen, entweder terminal oder als Seitengruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in Journal of Molecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555-579 (1997), zu finden.

10

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere neben den bei der Synthese der hyperverzweigten Struktur resultierenden Gruppen (z. B. bei hyperverzweigten Polycarbonaten Carbonatgruppen, bei hyperverzweigten Polyurethanen Urethan- und/oder Harnstoffgruppen bzw. weitere aus der Reaktion von Isocyanatgruppen hervorgehende Gruppen; bei hyperverzweigten Polyamiden Amidgruppen, etc.) wenigstens vier weitere funktionelle Gruppen auf. Die maximale Anzahl dieser funktionellen Gruppen ist in der Regel nicht kritisch. Sie beträgt jedoch vielfach nicht mehr als 100. Bevorzugt beträgt der Anteil an funktionellen Gruppen 4 bis 100, speziell 5 bis 80, und spezieller 6 bis 50.

15

Die weiteren endständigen funktionellen Gruppen, die die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere aufweisen, sind z. B. unabhängig voneinander ausgewählt unter -OC(=O)OR, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CONHR, -OH, -NH₂, -NHR oder -SO₃H. Mit OH-, COOH- und/oder -OC(=O)OR Gruppen terminierte hyperverzweigte Polymere haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Hyperverzweigte Polycarbonate

Für die Verwendung zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität geeignete hyperverzweigte Polycarbonate können beispielsweise hergestellt werden durch

a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel R^aOC(=O)OR^b mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens drei OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen R^aOH bzw.

35 R^bOH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei R^a und R^b jeweils unabhängig voreinander ausgewählt sind unter geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Arylalkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, wobei R^a und R^b auch gemeinsam mit der Gruppe -OC(=O)O-, an die sie gebunden sind, für ein cyclisches Carbonat stehen können,

40

b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hyperverzweigten Polycarbonat,

wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen. Die Reste R^a und R^b können gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen. In einer speziellen Ausführung weisen R^a und R^b gleiche Bedeutungen auf. Vorzugsweise sind R^a und R^b ausgewählt unter C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl und C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₂₀-alkyl, wie eingangs definiert. R^a und R^b können auch gemeinsam für eine C₂-C₆-Alkylen-Gruppe stehen. Besonders bevorzugt sind R^a und R^b ausgewählt unter geradkettigem und verzweigtem C₁-C₅-Alkyl, wie eingangs definiert.

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können z. B. hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylenkarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dicylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylacarbonat und Didodecylcarbonat.

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie z. B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens drei OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen sind Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Bis(trimethylolpropan), Di(pentaerythrit), Di-Tri- oder Oligoglycerine, oder Zucker, wie z. B. Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, so-

wie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

Diese mehrfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, difunktionelle Polyether- oder Polyesterole.

Die Reaktion des Carbonats mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßem verwendeten hochfunktionellen hyperverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

Die nach dem geschilderten Verfahren gebildeten hochfunktionellen hyperverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, z. B. in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol-/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens vier, bevorzugt mindestens acht funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100, insbesondere nicht mehr als 50 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

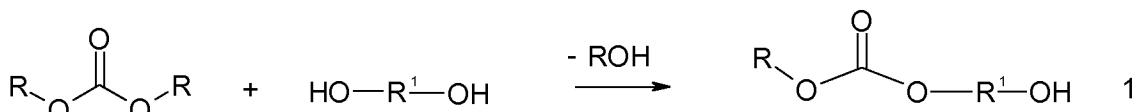
Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu dem Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfache Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung XY_n oder YX_n, wobei X eine Car-

bonatgruppe, Y eine Hydroxylgruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im Folgenden generell "fokale Gruppe" genannt.

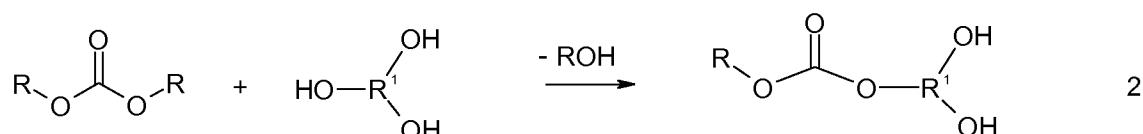
5

Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiseitigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1 : 1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.

10

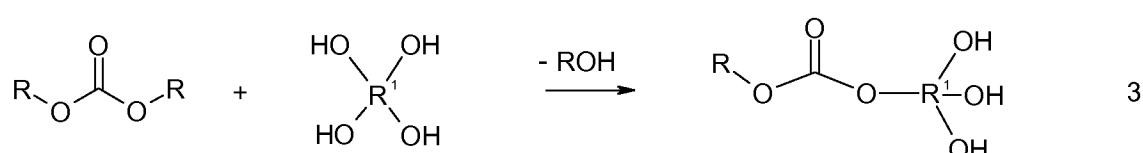


- Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein
15 Molekül des Typs XY₂, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



- 20 Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₃, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

25

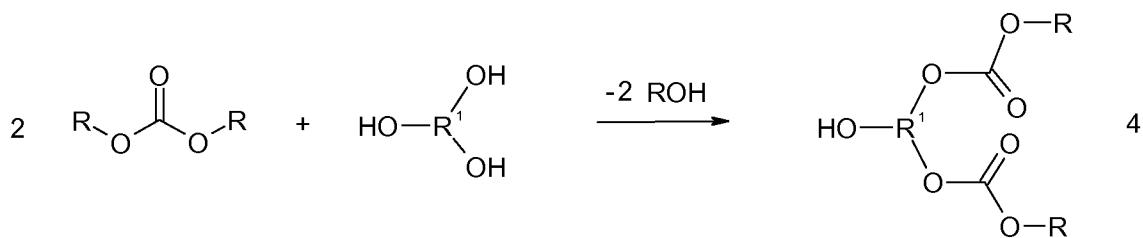


In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R' steht für einen aliphatischen Rest.

- 30 Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) z. B. auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das molare Umsetzungsverhältnis bei 2 : 1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X₂Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R' die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

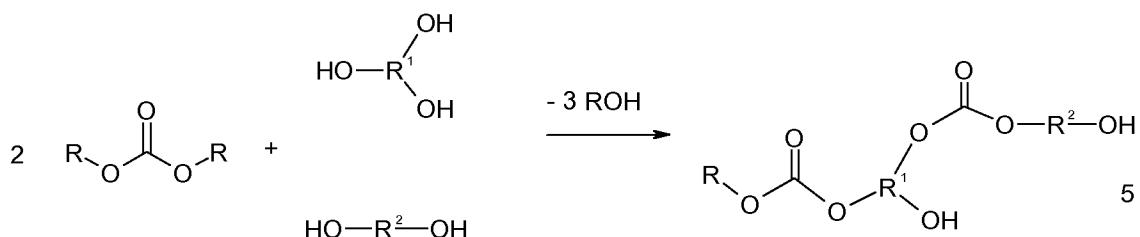
35

14



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z. B. ein Dicarbonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie bei-

- 5 spielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Moleköl des Typs XY₂, fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



- 10 In Formel 5 bedeutet R² einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R¹ sind wie vorstehend beschrieben definiert.

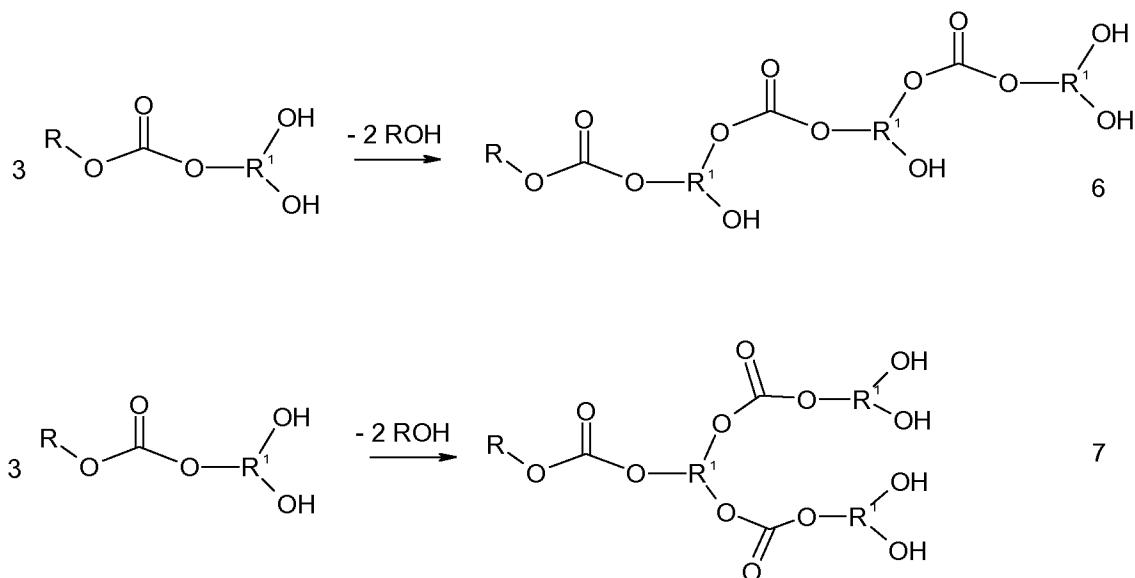
Die beispielhaft in den Formeln 1 bis 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von

- 15 hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im Folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160 °C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind.
- 20 Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie z. B. Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylool, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solvent Naphtha.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei verminderter Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

- 30 Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140 °C freisetzen.

- Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, z. B. Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin so genannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie z. B. in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.
- 10 Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Di-azabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titanetrabutylat, Titanetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnlaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonaat oder Gemische davon eingesetzt.
- 15 Die Zugabe des Katalysators erfolgt im Allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10 000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.
- 20 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.
- 25 Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.
- 30 Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, dass aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-
- 35 Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.
- 40 Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



In Formel 6 und 7 sind R und R¹ wie vorstehend definiert.

5

Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.

10

In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe z. B. ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

20

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenen funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d. h. nach Beendigung der eigentlichen Poly-

5 kondensation erfolgen.

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten

10 von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

Derartige Effekte lassen sich z. B. durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, se-

15 kundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamatgruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alko-
20 xylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylenediamin, Propylenediamin, Hexamethylenediamin oder Isophorondiamin verwenden.

25 Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich z. B. Mercaptoethanol oder Thioglycerin einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich z. B. durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können z. B. durch Einkondensation von di- oder höherfunktio-
30 nellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryliisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen aufweisende Polycarbonate.

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hyperverzweigte Polycarbonat mit einem geeigneten Funktionalisierungs-
35 reagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen des Polycarbonates reagieren kann, umsetzt.

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hyperverzweigte Polycarbonate können z. B. durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekü-
40 len modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

- 5 Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

10

Hyperverzweigte Polyester

Bevorzugt werden als hyperverzweigte Polyester solche vom A_2B_x -Typ eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hyperverzweigte Polyester vom A_2B_3 -Typ. Diese weisen ge-

- 15 gegenüber hyperverzweigten Polyestern vom AB_2 -Typ eine weniger starre Struktur auf. Daher sind hyperverzweigte Polyester vom AB_2 -Typ weniger bevorzugt. Für die Verwendung zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität geeignete hyperverzweigte Polyester sind erhältlich durch Umsetzung mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure (A_2) oder von Derivaten der-
20 selben mit

- a) mindestens einem mindestens trifunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (B_3), oder

- 25 b) mit mindestens einem zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (B_2) mit mindestens einem x -wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (C_x), der mehr als zwei OH-Gruppen aufweist, wobei x eine Zahl größer 2, vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 3 bis 6, ganz besonders bevorzugt 3 bis 4 und insbe-
30 sondere 3 ist,

oder durch Umsetzung mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure (D_y) oder deren Derivaten, die mehr als zwei Säuregruppen aufweist, wobei y eine Zahl größer 2, vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 3 bis 6, ganz besonders bevorzugt 3 bis 4 und insbesondere 3 ist, mit

- 35 c) mindestens einem mindestens difunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (B_2), oder

- 40 d) mit mindestens einem zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (B_2) mit mindestens einem x -wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohol (C_x), der

mehr als zwei OH-Gruppen aufweist, wobei x eine Zahl größer 2, vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 3 bis 6, ganz besonders bevorzugt 3 bis 4 und insbesondere 3 ist,

- 5 e) gegebenenfalls in Gegenwart weiterer funktionalisierter Bausteine E und
f) optional anschließender Umsetzung mit einer Monocarbonsäure F,
wobei man das Verhältnis der reaktiven Gruppen im Reaktionsgemisch so wählt, dass
10 sich ein molares Verhältnis von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen oder deren Deriva-
ten von 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt von 3 : 1
bis 1 : 3 und ganz besonders bevorzugt von 2 : 1 bis 1 : 2 einstellt.
- Unter hyperverzweigten Polyesteren werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte
15 Polyester mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als
auch molekular uneinheitlich sind. Unvernetzt im Rahmen dieser Schrift bedeutet, dass
ein Vernetzungsgrad von weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 10 Gew.-
%, bestimmt über den unlöslichen Anteil des Polymeren, vorhanden ist. Der unlösliche
20 Anteil des Polymeren wurde bestimmt durch vierstündige Extraktion mit dem gleichen
Lösungsmittel, wie es für die Gelpermeationschromatographie verwendet wird, also
Tetrahydrofuran oder Hexafluorisopropanol, je nachdem, in welchem Lösungsmittel
das Polymer besser löslich ist, in einer Soxhlet-Apparatur und Trocknung des Rück-
standes bis zur Gewichtskonstanz sowie Wägung des Rückstandes.
- 25 Zu den Dicarbonsäuren (A_2) gehören beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie
Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure,
Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,ω -dicarbonsäure, Dodecan-
 α,ω -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclo-
hexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-
30 Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure. Wei-
terhin können auch aromatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure
oder Terephthalsäure verwendet werden. Auch ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Ma-
leinsäure oder Fumarsäure, sind einsetzbar.
- 35 Die genannten Dicarbonsäuren können auch substituiert sein mit einem oder mehreren
Resten, ausgewählt aus C₁-C₁₀-Alkylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, Alkylengrup-
pen wie Methylen oder Ethylen oder C₆-C₁₄-Arylgruppen. Als beispielhafte Vertreter
für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalon-
säure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenyl-
40 bernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Dicarbonsäuren einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von ihren Derivaten
5 einsetzen.

C₁-C₄-Alkyl bedeutet im Einzelnen Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl und n-Butyl, besonders bevorzugt Methyl und Ethyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

10 Es ist auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

15 Besonders bevorzugt setzt man Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (Hexahydrophthalsäuren), Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dialkylester ein.

20 Umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren (D_y) sind beispielsweise Aconitsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure (Pyromellitsäure) sowie Mellitsäure und niedermolekulare Polyacrylsäuren.

25 Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren (D_y) lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Derivate sind die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form, Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, ferner Mono- und Divinylester sowie gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

35 Es ist auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen, z. B. eine Mischung aus Pyromellitsäure und Pyromellitsäuredianhydrid. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, z. B. eine Mischung aus 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure und Pyromellitsäuredianhydrid.

40 Als Diole (B₂) verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol,

- Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,2-Decandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, 1,2- und 1,3-Cyclopentandiole, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiole, 1,1-, 1,2-, 5 1,3- und 1,4-Bis-(Hydroxymethyl)cyclohexane, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(Hydroxyethyl)cyclohexane, Neopentylglykol, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole HO(CH₂CH₂O)_n-H oder Polypropylenglykole HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H, wobei n eine ganze Zahl und n ≥ 4 ist, Polyethylenpolypropylenglykole, wobei die Abfolge der Ethylenoxid- der Propylenoxid-Einheiten blockweise oder statistisch sein kann, Polytetramethylenglykole, vorzugsweise bis zu einem Molgewicht bis zu 5000 g/mol, Poly-1,3-Propandiole, vorzugsweise mit einem Molgewicht bis zu 5000 g/mol, Polycaprolactone oder Gemische von zwei oder mehr 10 Vertretern der voran stehenden Verbindungen. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt eingesetzte Diole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol Polyethylenglykole HO(CH₂CH₂O)_n-H oder Polypropylenglykole HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H, wobei n eine ganze Zahl und n ≥ 4 ist, Polyethylenpolypropylenglykole, wobei die Abfolge der Ethylenoxid- und der Propylenoxid-Einheiten blockweise oder statistisch sein kann, oder Polytetramethylenglykole. Das Molekulargewicht der Polyalkylenglykole beträgt vorzugsweise bis zu 5000 g/mol.

Die zweiwertigen Alkohole B₂ können optional noch weitere Funktionalitäten wie beispielsweise Carbonyl-, Carboxy-, Alkoxy carbonyl- oder Sulfonyl-Funktionen enthalten, wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure, sowie deren 30 C₁-C₄-Alkylester, Glycerinmonostearat oder Glycerinmonooleat.

Mindestens trifunktionelle Alkohole (C_x) umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin oder höhere Kondensationsprodukte des Glycerins, Di(trimethylolpropan), Di(pentaerythrit), Trishydroxymethylisocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC), Tris(hydroxypropyl)isocyanurat, Inositol oder Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose oder Sucrose, Zuckeralkohole wie z. B. Sorbit, Mannit, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, tri- oder höherfunktionelle 40 Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

Dabei sind Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Bis(trimethylolpropan), 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, Di(penterythrit), Tris(hydroxyethyl)isocyanurat sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

5

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösemittels durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Aromaten, Ether und Ketone. Vorzugsweise wird die Reaktion frei von Lösungsmittel durchgeführt. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels 10 als Additiv erfolgen, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4 Å, sowie $MgSO_4$ und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen, bei dem das Wasser mit Hilfe eines Schleppmittels entfernt wird.

15

Man kann die Umsetzung in Abwesenheit von Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man jedoch in Gegenwart von mindestens einem Katalysator. Die sind bevorzugt saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren oder Gemische aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen 20 Katalysatoren.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Sulfate und Hydrogensulfate, wie Natriumhydrogensulfat, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat,

25

Alaun, saures Kieselgel ($pH \leq 6$, insbesondere ≤ 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $Al(OR^1)_3$ und Titanate einsetzbar. Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise Dialkylzinnoxide oder Dialkylzinnester. Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phos- 30 phatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen von 60 bis 250 °C durchgeführt.

35

Die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von mindestens 500, bevorzugt mindestens 600 und besonders bevorzugt 1000 g/mol. Die obere Grenze des Molekulargewichts M_w ist bevorzugt 500 000 g/mol, besonders bevorzugt beträgt es nicht mehr als 200 000 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 100 000 g/mol.

40

Die Angaben zur Polydispersität sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht M_n und M_w beziehen sich hier auf gelpermeationschromatographische

Messungen, wobei Polymethylmethacrylat als Standard und Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel verwendet wurden. Die Methode ist im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984, beschrieben.

5

Die Polydispersität der erfindungsgemäß verwendeten Polyester beträgt im Allgemeinen 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 30.

10 Hyperverzweigte Polyurethane

Der Begriff "Polyurethane" im Sinne dieser Erfindung umfasst über das übliche Verständnis hinaus Polymere, die durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff erhalten werden können, und die durch Urethan- aber auch beispielsweise durch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Uretonimin-, Uretidion-, Isocyanurat- oder Oxazolidon-Strukturen verknüpft sein können.

Zur Synthese der erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane können AB_x-Monomere eingesetzt werden, die sowohl Isocyanatgruppen als auch Gruppen, die mit Isocyanatgruppen unter Bildung einer Verknüpfung reagieren können, aufweisen. Zur Synthese der erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane können auch Monomerkombinationen eingesetzt, die zunächst intermediär AB_x-Bausteine bilden, wobei x für eine natürliche Zahl zwischen 2 und 8, bevorzugt 2 oder 3, steht. Solche hyperverzweigten Polyurethane und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der WO 97/02304 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Geeignete hyperverzweigte Polyurethane können auch durch Umsetzung von Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen erhalten werden, wobei mindestens einer der Reaktionspartner funktionelle Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität aufweist und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass bei jedem Reaktionsschritt jeweils nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren. Solche hyperverzweigten Polyurethane und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der EP 1026185 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

35

Bei den mit den Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen handelt es sich bevorzugt um OH-, NH₂-, NHR- oder SH-Gruppen.

Die AB_x-Monomere sind in bekannter Art und Weise herstellbar. AB_x-Monomere können beispielsweise nach der in WO 97/02304 beschriebenen Methode unter Anwendung von Schutzgruppentechniken synthetisiert werden. Beispielhaft sei diese Technik an der Herstellung eines AB₂-Monomers aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) und Tri-

methylolpropan erläutert. Zunächst wird eine der Isocyanatgruppen des TDI in bekannter Art und Weise verkappt, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Oxim. Die verbleibende freie NCO-Gruppe wird mit Trimethylolpropan umgesetzt, wobei nur eine der drei OH-Gruppen mit der Isocyanatgruppe reagiert, während zwei OH-Gruppen über Acetalisierung blockiert sind. Nach Abspalten der Schutzgruppe wird ein Molekül mit einer Isocyanatgruppe und 2 OH-Gruppen erhalten.

Besonders vorteilhaft können die AB_x-Moleküle nach der in der DE-A 199 04 444 beschriebenen Methode synthetisiert werden, bei der keine Schutzgruppen erforderlich sind. Bei dieser Methode werden Di- oder Polyisocyanate eingesetzt und mit Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, umgesetzt. Zumindest einer der Reaktionspartner weist dabei Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Bevorzugt weisen beide Reaktionspartner Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren können.

Als Di- und Polyisocyanate kommen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Bevorzugte Di- oder Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁-C₁₀-Alkyl steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat.

Besonders bevorzugt sind Di- oder Polyisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI). Weiterhin sind Isocyanate (b) besonders bevorzugt, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Alkohols oder Amins an eine NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren lässt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein delokalisiertes Elektronensystem gekoppelt sind, z. B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Weiterhin können beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Ver-

knüpfung mittels Urethan, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen.

- 5 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise di-, tri- oder tetrafunktionelle Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe, mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer 10 Mercaptogruppe, besonders bevorzugt mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül, insbesondere Aminoalkohole, Aminodiole und Aminotriole, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit Isocyanat deutlich höher ist.
- 15 Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, Glycerin, Mercaptoethanol, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Ethanolpropanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, 2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder Tris(hydroxymethyl)aminomethan. Weiterhin sind auch Mischungen der genannten 20 Verbindungen einsetzbar.

Die Herstellung eines AB₂-Moleküls sei beispielhaft für den Fall eines Diisocyanates mit einem Aminodiol erläutert. Hierbei wird zunächst ein Mol eines Diisocyanats mit einem Mol eines Aminodiols bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise im Bereich 25 zwischen -10 bis 30 °C, umgesetzt. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine praktisch vollständige Unterdrückung der Urethanbildungsreaktion und die reaktiveren NCO-Gruppen des Isocyanates reagieren ausschließlich mit der Aminogruppe des Aminodiols. Das gebildete AB_x-Molekül weist eine freie NCO-Gruppe sowie zwei freie OH-Gruppen auf und kann zur Synthese eines hyperverzweigten Polyurethans eingesetzt 30 werden.

Durch Erwärmung und/oder Katalysatorzugabe kann dieses AB₂-Molekül intermolekular zu einem hyperverzweigten Polyurethan reagieren. Die Synthese des hyperverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft ohne vorherige Isolierung des AB_x-Moleküls in 35 einem weiteren Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur erfolgen, vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 80 °C. Bei Verwendung des geschilderten AB₂-Moleküls mit zwei OH-Gruppen und einer NCO-Gruppe entsteht ein hyperverzweigtes Polymer, welches pro Molekül eine freie NCO-Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl von OH-Gruppen aufweist. Die Reaktion kann bis zu 40 hohen Umsätzen durchgeführt werden, wodurch sehr hochmolekulare Strukturen erhalten werden. Sie kann aber auch beispielsweise durch Zugabe geeigneter monofunktionaler Verbindungen oder durch Zugabe einer der Ausgangsverbindungen zur Herstel-

lung des AB₂-Moleküls beim Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes abgebrochen werden. Je nach der zum Abbruch verwendeten Ausgangsverbindung entstehen entweder vollständig NCO-terminierte oder vollständig OH-terminierte Moleküle.

- 5 Alternativ kann beispielsweise auch ein AB₂-Molekül aus einem Mol Glycerin und zwei Mol 2,4-TDI hergestellt werden. Bei tiefer Temperatur reagieren vorzugsweise die primären Alkoholgruppen sowie die Isocyanatgruppe in 4-Stellung und es wird ein Addukt gebildet, welches eine OH-Gruppe und zwei Isocyanatgruppen aufweist und welches wie geschildert bei höheren Temperaturen zu einem hyperverzweigten Polyurethan
10 umgesetzt werden kann. Es entsteht zunächst ein hyperverzweigtes Polymer, welches eine freie OH-Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl von NCO-Gruppen aufweist.

Die Herstellung der hyperverzweigten Polyurethane kann prinzipiell ohne Lösungsmittel, bevorzugt aber in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel prinzipiell geeignet sind alle bei der Umsetzungstemperatur flüssigen und gegenüber den Monomeren und Polymeren inerten Verbindungen geeignet.

Andere Produkte sind durch weitere Synthesevarianten zugänglich. AB₃-Moleküle lassen sich beispielsweise durch Reaktion von Diisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens 4 gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen erhalten. Beispielhaft sei die Umsetzung von 2,4-Toluylendiisocyanat mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan genannt.

Zum Abbruch der Polymerisation können auch polyfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, die mit den jeweiligen A-Gruppen reagieren können. Auf diese Art und Weise können mehrere kleine hyperverzweigte Moleküle zu einem großen hyperverzweigten Molekül verknüpft werden.

Hyperverzweigte Polyurethane mit kettenverlängerten Ästen lassen sich beispielsweise erhalten, indem zur Polymerisationsreaktion neben den AB_x-Molekülen zusätzlich im molaren Verhältnis 1 : 1 ein Diisocyanat und eine Verbindung, die zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, eingesetzt werden. Diese zusätzlichen AA- bzw. BB-Verbindungen können auch noch über weitere funktionelle Gruppen verfügen, die aber unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht reaktiv gegenüber den A- oder B-Gruppen sein dürfen. Auf diese Art und Weise können weitere Funktionalitäten in das hyperverzweigte Polymer eingebracht werden.

Weitere Synthesevarianten für hyperverzweigte Polyurethane finden sich in DE 100 13 187 und DE 100 30 869.

40 Die funktionellen Gruppen der durch die Aufbaureaktion erhaltenen hyperverzweigten Polyurethane können, wie oben beschrieben, hydrophobiert, hydrophiliert oder umfunk-

tionalisiert werden. Zur Umfunktionalisierung eignen sich aufgrund ihrer Reaktivität ganz besonders solche hyperverzweigten Polyurethane, die Isocyanatgruppen aufweisen. Es können auch OH- oder NH₂-terminierte Polyurethane mittels geeigneter Reaktionspartner umfunktionalisiert werden.

5

Bevorzugte Gruppen, die in die hyperverzweigten Polyurethane eingeführt werden, sind -COOH, -CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H und deren Salze.

Gruppen, die über ausreichend acide H-Atome verfügen, können durch Behandlung 10 mit geeigneten Basen in die entsprechenden Salze überführt werden. Analog lassen sich basische Gruppen mit geeigneten Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Dadurch lassen sich wasserlösliche hyperverzweigte Polyurethane erhalten.

Durch Umsetzung NCO-terminierter Produkte mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkoholen und Aminen, insbesondere mit C₈-C₄₀-Alkylresten, lassen sich 15 hydrophobierte Produkte erhalten.

Hydrophilierte, aber nicht ionische Produkte lassen sich durch Reaktion NCO-terminierter Polymere mit Polyetheralkoholen, wie beispielsweise Di-, Tri- oder Tetra- 20 oder Polyethylenglykol erhalten.

Säuregruppen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung mit Hydroxycarbonsäuren, Hydroxysulfonsäuren oder Aminosäuren einführen. Als Beispiele geeigneter Reaktionspartner seien 2-Hydroxyessigsäure, 4-Hydroxybenzoësäure, 12-Hydroxydodecan- 25 säure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Glycin oder Alanin genannt.

Es können auch hyperverzweigte Polyurethane erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen erfolgen, oder auch dadurch, dass man nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen, beispielsweise nur einen 30 Teil der OH- und/oder NCO-Gruppen, umsetzt.

Die Umfunktionalisierung des hyperverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgen, ohne dass das NCO- 35 terminierte Polyurethan vorher isoliert wird. Die Funktionalisierung kann aber auch in einer separaten Reaktion erfolgen.

Die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane weisen in der Regel im Mittel mindestens 4 und nicht mehr als 100 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt 40 weisen die hyperverzweigten Polyurethane 8 bis 80 und besonders bevorzugt 8 bis 50 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt eingesetzte hyperverzweigte Polyurethane weisen

ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 1000 bis 500 000 g/mol, besonders bevorzugt 5000 bis 200 000 g/mol, insbesondere 10 000 bis 100 000 g/mol, auf.

Hyperverzweigte Polyharnstoffe

5

Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyharnstoffen, welche erfindungsgemäß als Demulgatoren verwendet werden, lassen sich z. B. erhalten durch Umsetzung von einem oder mehreren Carbonaten mit einem oder mehreren Aminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen erhalten, wobei mindestens ein Amin 10 mindestens drei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist.

Geeignete Carbonate sind aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Carbonate, bevorzugt sind aliphatische Carbonate wie Dialkylcarbonate mit C₁-C₁₂-Alkylresten. Beispiele sind Ethylenkarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat,

15 Diphenylkarbonat, Ditolylkarbonat, Dinaphthylkarbonat, Ethylphenylkarbonat, Dibenzylkarbonat, Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Dipropylkarbonat, Dibutylkarbonat, Diisobutylkarbonat, Dipentylkarbonat, Dihexylkarbonat, Diheptylkarbonat, Dioctylkarbonat, Didecylkarbonat oder Didodecylkarbonat. Besonders bevorzugt eingesetzte Carbonate sind Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Dibutylkarbonat und Diisobutylkarbonat.

20

Die Carbonate werden mit einem oder mehreren Aminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen umgesetzt, wobei mindestens ein Amin mindesten drei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist. Amine mit zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen bewirken eine Kettenverlängerung innerhalb der

25

Polyharnstoffe, während Amine mit drei oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen ursächlich für die Verzweigungen in den erhaltenen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyharnstoffen sind.

Geeignete Amine mit zwei gegenüber einer Carbonat- oder Carbamatgruppe reaktiven,

30

primären oder sekundären Aminogruppen sind beispielsweise Ethyleniamin, N-Alkylethyleniamin, Propyleniamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propyleniamin, N-Alkylpropyleniamin, Butyleniamin, N-Alkylbutyleniamin, Pentandiamin, Hexamethyleniamin, N-Alkylhexamethyleniamin, Heptandiamin, Octandiamin, Nonandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, Hexadecandiamin, Toluyleniamin, Xylyleniamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenyleniamin, Cyclohexyleniamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentamethyleniamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyleniamin, 2-Aminopropylcyclohexylamin, 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin, 1,4-Diamino-4-methylpentan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Bevorzugt weisen die Amine zwei primäre Aminogruppen auf, wie z. B. Ethylen diamin, Propylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, Butylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, Heptandiamin, Octandiamin, Nonandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, Hexadecandiamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Diaminodiphenylmethan,

- 5 Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-penta-methylendiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiamin,
2-Aminopropylcyclohexylamin, 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin,
1,4-Diamino-4-methylpentan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte
10 Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Besonders bevorzugt sind Butylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin,

- 15 Bis(aminomethyl)cyclohexan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Geeignete Amine mit drei oder mehr gegenüber einer Carbonat- oder Carbamatgruppe reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen sind beispielsweise

- 20 Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethylendiamin, Trisaminonanon, Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Bis(aminopentyl)amin, Bis(amino-hexyl)amin, N-(2-Aminoethyl)propandiamin, Melamin, oligomere Diaminodiphenylmethane, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)butandiamin,
25 N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)butylen-diamin, drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine), drei- oder höherfunktionelle Polyethylenimine oder drei- oder höherfunktionelle Polypropylenimine.
30 Bevorzugte Amine mit drei oder mehr reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen sind Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(amino hexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethylendiamin, Trisaminonanon, Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Bis(aminopentyl)amin, Bis(amino hexyl)amin, N-(2-Aminoethyl)propandiamin, Melamin oder drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine).
35

Besonders bevorzugt sind Amine mit drei oder mehr primären Aminogruppen, wie Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(amino hexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethylendiamin, Trisaminonanon oder drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine).

Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Amine eingesetzt werden.

Im Allgemeinen werden sowohl Amine mit zwei primären oder sekundären Aminogruppen neben Aminen mit drei oder mehr primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt. Derartige Amingemische lassen sich auch durch die mittlere Aminfunktionalität

- 5 charakterisieren, wobei nicht reaktive tertiäre Aminogruppen außer Betracht bleiben. So weist beispielsweise ein äquimolares Gemisch aus einem Diamin und einem Triamin eine mittlere Funktionalität von 2,5 auf. Bevorzugt werden solche Amingemische umgesetzt, bei denen die mittlere Aminfunktionalität von 2,1 bis 10, insbesondere von 2,1 bis 5 beträgt.

10

Die Reaktion des Carbonats mit dem Di- oder Polyamin zum erfindungsgemäß verwendeten hochfunktionellen hyperverzweigten Polyharnstoff erfolgt unter Eliminierung des in dem Carbonat gebundenen Alkohols oder Phenols. Reagiert ein Molekül Carbonat mit zwei Aminogruppen, so werden zwei Moleküle Alkohol oder Phenol eliminiert 15 und eine Harnstoffgruppe gebildet. Reagiert ein Molekül Carbonat mit nur einer Aminogruppe, so wird unter Eliminierung eines Moleküls Alkohol oder Phenol eine Carbamatgruppe gebildet.

Die Umsetzung des Carbonats oder der Carbonate mit dem Amin oder den Aminen

- 20 kann in einem Lösungsmittel erfolgen. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel eingesetzt werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt wird in organischen Lösungsmitteln, wie Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha gearbeitet.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung in Substanz, also ohne inertes Lösungsmittel, durchgeführt. Der bei der Reaktion zwischen Amin und Carbonat bzw. Carbamat freiwerdende Alkohol bzw. das freiwerdende Phenol können destillativ, gegebenenfalls bei verminderterem Druck, abgetrennt und so aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Dadurch wird auch die Umsetzung beschleunigt.

Zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Amin und Carbonat bzw. Carbamat können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind im Allgemeinen Verbindungen, die die Carbamat- oder Harnstoffbildung katalysieren, z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- oder Erdalkalihydrogen-

- 35 carbonate, Alkali- oder Erdalkalcarbonate, tertiäre Amine, Ammoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink-, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen. Beispielsweise können Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Cäsiumhydroxid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Cäsiumcarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen 40 (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, Titanetrabutylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzindilauroat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt werden.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt im Allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10 000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf die Menge des eingesetzten Amins.

5

Die so hergestellten hochfunktionellen hyperverzweigten Polyharnstoffe sind nach der Umsetzung, also ohne weitere Modifikation, entweder mit Amino- oder mit Carbamatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in polaren Lösemitteln, z. B. in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen hyperverzweigten Polyharnstoff im Sinne der Erfindung wird ein Produkt verstanden, das Harnstoffgruppen sowie mindestens vier, bevorzugt mindestens sechs, insbesondere mindestens acht funktionelle Gruppen aufweist. Die

15 Anzahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit einer sehr hohen Anzahl von funktionellen Gruppen unerwünschte Eigenschaften, beispielsweise eine hohe Viskosität oder eine schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die erfindungsgemäß verwendeten hochfunktionellen Polyharnstoffe weisen daher im Allgemeinen nicht mehr als 100 funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht
20 mehr als 30 funktionelle Gruppen auf. Unter funktionellen Gruppen sind hier primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder Carbamatgruppen zu verstehen. Daneben kann der hochfunktionelle hyperverzweigte Polyharnstoff weitere funktionelle Gruppen aufweisen, die nicht am Aufbau des hyperverzweigten Polymers teilnehmen (siehe unten). Diese weiteren funktionellen Gruppen können durch Di- oder Polyamine eingeführt werden, welche neben primären und sekundären Aminogruppen noch weitere
25 funktionelle Gruppen aufweisen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyharnstoffe können weitere funktionelle Gruppen enthalten. Die Funktionalisierung kann dabei während der Umsetzung des Carbo-
30 nats mit dem oder den Aminen, also während der den Molekulargewichtsaufbau bewirkenden Polykondensationsreaktion, oder aber nach Beendigung der Polykondensationsreaktion durch nachträgliche Funktionalisierung der erhaltenen Polyharnstoffe erfolgen.

35 Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Amino- oder Carbamatgruppen weitere funktionelle Gruppen aufweisen, so erhält man einen Polyharnstoff mit statistisch verteilten weiteren, d. h. von den Carbamat- oder Aminogruppen verschiedenen funktionellen Gruppen.
40 Beispielsweise können vor oder während der Polykondensation Komponenten zugegeben werden, die neben Aminogruppen oder Carbamatgruppen Hydroxylgruppen,

Mercaptogruppen, tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste aufweisen.

- Hydroxylgruppen aufweisende Komponenten, die zur Funktionalisierung zugesetzt werden können, umfassen beispielsweise Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Butanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan oder 10 Tris(hydroxyethyl)aminomethan.

- Mercaptogruppen enthaltende Komponenten, die zur Funktionalisierung zugesetzt werden können, umfassen beispielsweise Cysteamin. Mit tertiären Aminogruppen lassen sich die hyperverzweigten Polyharnstoffe z. B. durch Mitverwendung von 15 N-Methyldiethylentriamin oder N,N-Dimethylethyldiamin funktionalisieren. Mit Ethergruppen lassen sich die hyperverzweigten Polyharnstoffe durch Mitverwendung von Amin-terminierten Polyetherolen (so genannten Jeffaminen) funktionalisieren. Mit Säuregruppen lassen sich die hyperverzweigten Polyharnstoffe z. B. durch Mitverwendung von Aminocarbonsäuren, Aminosulfonsäuren oder Aminophosphonsäuren funktionalisieren. Mit langkettigen Alkylresten lassen sich die hyperverzweigten Polyharnstoffe 20 durch Mitverwendung von Alkylaminen oder Alkylisocyanaten mit langkettigen Alkylresten funktionalisieren.

- Weiterhin lassen sich die Polyharnstoffe auch durch Einsatz geringer Mengen an Monomeren funktionalisieren, die von Aminogruppen oder Carbamatgruppen verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise di-, tri- oder höherfunktionelle Alkohole, die über Carbonat- oder Carbamatfunktionen in den Polyharnstoff eingebaut werden können. So lassen sich z. B. hydrophobe Eigenschaften durch Zusatz langkettiger Alkan-, Alken- oder Alkindiole erzielen, während Polyethylenoxididdiole oder -triole hydrophile Eigenschaften im Polyharnstoff erzeugen. 30

- Die genannten, von Amin-, Carbonat- oder Carbamatgruppen verschiedenen funktionellen Gruppen, die vor oder während der Polykondensation eingeführt werden, werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 80 Mol-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 35 50 Mol-%, bezogen auf die Summe der Amino-, Carbamat- und Carbonatgruppen, eingeführt.

- Eine nachträgliche Funktionalisierung von Aminogruppen enthaltenden hochfunktionellen hyperverzweigten Polyharnstoffen kann z. B. erreicht werden durch Zugabe von 40 Säuregruppen, Isocyanatgruppen, Ketogruppen oder Aldehydgruppen enthaltenden Molekülen oder von aktivierte Doppelbindungen, z. B. acrylische Doppelbindungen, enthaltenden Molekülen. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Poly-

harnstoffe durch Umsetzung mit Acrylsäure oder Maleinsäure und deren Derivaten mit gegebenenfalls anschließender Hydrolyse erhalten.

- Weiterhin können Aminogruppen enthaltende hochfunktionelle hyperverzweigte Poly-
- 5 harnstoffe durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polyharnstoff-Polyole überführt werden.

- Durch Salzbildung mit Protonensäuren oder durch Quaternisierung der Aminofunktionen mit Alkylierungsreagenzien, wie Methylhalogeniden oder Dialkylsulfaten, können
- 10 die hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyharnstoffe wasserlöslich oder wasser-dispergierbar eingestellt werden.

- Um eine Hydrophobierung zu erreichen, können Amin-terminierten hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe mit gesättigten oder ungesättigten langkettigen Car-
- 15 bonsäuren, deren gegenüber Amin-Gruppen reaktiven Derivaten oder auch mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten umgesetzt werden.

- Mit Carbamatgruppen terminierte Polyharnstoffe können durch Umsetzung mit langket-tigen Alkylaminen oder langkettigen aliphatischen Monoalkoholen hydrophobiert wer-
20 den.

Hyperverzweigte Polyamide

- Geeignete hyperverzweigte Polyamide lassen sich durch Umsetzung eines ersten Mo-
- 25 nomers A_2 mit mindestens zwei funktionellen Gruppen A mit einem zweiten Monomer B_3 mit mindestens drei funktionellen Gruppen B herstellen, wobei die funktionellen Gruppen A und B miteinander reagieren, und das eine der Monomere ein Amin ist und das andere der Monomere eine Carbonsäure oder deren Derivat ist.
- 30 Geeignete hyperverzweigte Polyamide schließen hyperverzweigte Polyamidoamine (siehe EP-A 802 215, US 2003/0069370 A1 und US 2002/0161113 A1) mit ein.

- Obwohl das erste Monomer A_2 auch mehr als zwei funktionelle Gruppen A aufweisen kann, wird es hier der Einfachheit halber als A_2 bezeichnet, und obwohl das zweite
- 35 Monomer B_3 auch mehr als drei funktionelle Gruppen B aufweisen kann, wird es hier der Einfachheit halber als B_3 bezeichnet. Wesentlich ist nur, dass sich die Funktionali-täten von A_2 und B_3 unterscheiden.

- Die funktionellen Gruppen A und B reagieren miteinander. Die funktionellen Gruppen A und B sind dabei derart gewählt, dass A nicht (oder nur in unwesentlichem Ausmaß) mit A, und B nicht (oder nur in unwesentlichem Ausmaß) mit B reagiert. Dabei ist das

eine der Monomere A₂ und B₃ ein Amin, und das andere der Monomere eine Carbonsäure ein Derivat davon.

Bevorzugt ist das Monomer A₂ eine Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylgruppen, und das Monomer B₃ ist ein Amin mit mindestens drei Aminogruppen. Alternativ ist das Monomer A₂ ein Amin mit mindestens zwei Aminogruppen, und das Monomer B₃ eine Carbonsäure mit mindestens drei Carboxylgruppen.

Geeignete Carbonsäuren weisen üblicherweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Carboxylgruppen, und einen Alkylrest, Arylrest oder Arylalkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen auf.

Als Dicarbonsäuren kommen z. B. in Betracht: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,β -dicarbonsäure, Dodecan- α,β -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wobei die Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus C₁-C₁₀-Alkylgruppen, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, Alkylengruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen. Als Beispiele für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure und 3,3-Dimethylglutarsäure.

Ebenso sind ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, geeignet.

Als Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäuren eignen sich z. B. Trimesinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Butantricarbonsäure, Naphthalentricarbonsäure und Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Carbonsäuren einsetzen. Die Carbonsäuren können entweder als solche oder in Form von Derivaten verwendet werden. Solche Derivate sind insbesondere

- 35
- die Anhydride der genannten Carbonsäuren, und zwar in monomerer oder auch polymerer Form;
 - die Ester der genannten Carbonsäuren, z. B.
 - Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoho-
- 40

len wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,

- Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

5

Man kann auch ein Gemisch aus einer Carbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate oder ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einsetzen.

10 Besonders bevorzugt setzt man als Carbonsäure Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Cyclohexanddicarbonsäuren, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt sind Bernsteinsäure und Adipinsäure.

15 Geeignete Amine weisen üblicherweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Aminogruppen, und einen Alkylrest, Arylrest oder Arylalkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen auf.

Als Diamine kommen z. B. solche der Formel R¹-NH-R²-NH-R³ in Betracht, worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest, Arylrest oder

20 Arylalkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten. Der Alkylrest kann linear oder insbesondere für R² auch cyclisch sein.

Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylenediamin, die Propylenediamine (1,2-Diaminopropan and 1,3-Diaminopropan), N-Methyl-ethylenediamin, Piperazin,

25 Tetramethylenediamin (1,4-Diaminobutan), N,N'-Dimethylethylenediamin, N-Ethylethylenediamin, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diamino-2,2-diethylpropan, 1,3-Bis(methylamino)propan, Hexamethylenediamin (1,6-Diaminohexan), 1,5-Diamino-2-methylpentan, 3-(Propylamino)-propylamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin und Isophorondiamin (IPDA).

30

Als Triamine, Tetramine bzw. höherfunktionelle Amine eignen sich z. B. Tris(2-aminoethyl)amin, Tris(2-aminopropyl)amin, Diethylenetriamin (DETA), Triethylenetetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Isopropylentriamin, Dipropylentriamin und N,N'-bis(3-aminopropyl)-ethylenediamin).

35

Aminobenzylamine und Aminohydrazide mit zwei oder mehr Aminogruppen sind ebenfalls geeignet.

Bevorzugt verwendet man als Amine DETA oder Tris(2-aminoethyl)amin oder deren

40 Mischungen.

Man kann auch Gemische mehrerer Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivate oder Gemische mehrerer Amine, verwenden. Dabei kann die Funktionalität der verschiedenen Carbonsäuren oder Amine gleich oder verschieden sein.

- 5 Insbesondere kann man, wenn das Monomer A₂ ein Diamin ist, als Monomer B₃ Gemische von Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren (oder höherfunktionellen Carbonsäuren) verwenden, wobei das Gemisch B₃ eine mittlere Funktionalität von mindestens 2,1 hat. Beispielsweise hat ein Gemisch aus 50 Mol-% Dicarbonsäure und 50 Mol-% Tricarbonsäure eine mittlere Funktionalität von 2,5.

- 10 In ähnlicher Weise kann man, wenn das Monomer A₂ eine Dicarbonsäure ist, als Monomer B₃ Gemische von Diaminen und Triaminen (oder höherfunktionellen Aminen) verwenden, wobei das Gemisch B₃ eine mittlere Funktionalität von mindestens 2,1 hat. Diese Variante ist besonders bevorzugt. Beispielsweise hat ein Gemisch aus 50 Mol-%
15 Diamin und 50 Mol-% Triamin eine mittlere Funktionalität von 2,5.

- Die Reaktivität der funktionellen Gruppen A des Monomers A₂ kann gleich oder verschieden sein. Ebenso kann die Reaktivität der funktionellen Gruppen B des Monomers B₃ gleich oder verschieden sein. Insbesondere kann die Reaktivität der zwei Aminogruppen des Monomers A₂ bzw. der drei Aminogruppen des Monomers B₃, gleich
20 oder verschieden sein.

- In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Carbonsäure das difunktionelle Monomer A₂ und das Amin das trifunktionelle Monomer B₃, d. h. bevorzugt verwendet man Dicarbonsäuren, und Triamine oder höherfunktionelle Amine.
25

- Besonders bevorzugt verwendet man als Monomer A₂ eine Dicarbonsäure und als Monomer B₃ ein Triamin. Ganz besonders bevorzugt wird als Monomer A₂ Adipinsäure, und als Monomer B₃ Diethylentriamin oder Tris(2-aminoethyl)amin verwendet.

- 30 Während oder nach der Polymerisation der Monomere A₂ und B₃ zum hyperverzweigten Polyamid, kann man di- oder höherfunktionelle, als Kettenverlängerer wirkende Monomere C mit verwenden. Dadurch lässt sich der Gelpunkt des Polymeren (Zeitpunkt, an dem durch Vernetzungsreaktionen unlösliche Gelpartikel gebildet werden,
35 siehe z. B. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, Seiten 387-398) kontrollieren, und die Architektur des Makromoleküls, also die Verknüpfung der Monomeräste, verändern.

- Demnach ist das Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass man während oder nach der Umsetzung der Monomere A₂ und B₃ ein
40 als Kettenverlängerer wirkendes Monomer C mit verwendet.

- Als kettenverlängerndes Monomer C geeignet sind z. B. die bereits genannten Diamine oder höherfunktionellen Amine, die mit den Carboxylgruppen verschiedener Polymeräste reagieren und sie so verbinden. Geeignet ist insbesondere Isophorondiamin, Ethylenediamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, N-Methylethylenediamin, Piperazin, 5 Tetramethylendiamin (1,4-Diaminobutan), N,N'-Dimethylethylenediamin, N-Ethylethylenediamin, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diamino-2,2-diethylpropan, 1,3-Bis(methylamino)-propan, Hexamethylendiamin (1,6-Diaminohexan), 1,5-Diamino-2-methylpentan, 3-(Propylamino)-propylamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, N,N'-Bis-(3-amino-propyl)-piperazin und Isophorondiamin (IPDA).
- 10 Auch Aminosäuren der allgemeinen Formel $H_2N-R-COOH$ sind als Kettenverlängerer C geeignet, wobei R ein organischer Rest ist.
- Die Menge der Kettenverlängerer C richtet sich in üblicher Weise nach dem gewünschten Gelpunkt bzw. der gewünschten Architektur des Makromoleküls. In der Regel beträgt die Menge der Kettenverlängerer C 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 40 und insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Monomeren A₂ und B₃.
- 20 Zur Herstellung von funktionalisierten Polyamiden werden monofunktionelle Comonomere D mit verwendet, wobei diese vor, während oder nach der Umsetzung der Monomeren A₂ und B₃ zugefügt werden können. Man erhält auf diese Weise ein mit den Comonomer-Einheiten und deren funktionellen Gruppen chemisch modifiziertes Polymer.
- 25 Demnach ist das Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass man vor, während oder nach der Umsetzung der Monomeren A₂ und B₃ ein Comonomer D mit einer funktionellen Gruppe mit verwendet, wodurch ein modifiziertes Polyamid entsteht.
- 30 Solche Comonomere D sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren, auch Fettsäuren, und deren Anhydride bzw. Ester. Geeignet sind z. B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isobuttersäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Caprylsäure, Heptansäure, Caprinsäure, Pelargonsäure, Laurinsäure,
- 35 Myristinsäure, Palmitinsäure, Montansäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Nonansäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure und ungesättigte Monocarbonsäuren wie Methacrylsäure, sowie die Anhydride und Ester, beispielsweise Acrylsäureester oder Methacrylsäureester der genannten Monocarbonsäuren.
- 40 Als ungesättigte Fettsäuren D eignen sich z. B. Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Lino-lensäure, Erucasäure, Fettsäuren aus Soja, Leinsamen, Ricinus und Sonnenblume.

Geeignete Carbonsäureester D sind insbesondere Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

- Als Comonomere D eignen sich auch Alkohole, einschließlich der Fettalkohole. Dazu
- 5 zählen z. B. Glycerolmonolaurat, Glycerolmonostearat, Ethylenglycolmonomethylether, die Polyethylenmonomethylether, Benzylalkohol, 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol und ungesättigte Fettalkohole.
- Geeignete Comonomere D sind außerdem Acrylate, insbesondere Alkylacrylate wie n-,
- 10 iso- und tert-Butylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, oder Hydroxyalkylacrylate wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat und die Hydroxybutylacrylate. Die Acrylate lassen sich auf besonders einfache Weise durch Michael-Addition an den Aminogruppen des hyperverzweigten Polyamids in das Polymer einführen.
- 15 Die Menge der Comonomere D richtet sich in üblicher Weise danach, in welchem Ausmaß das Polymer modifiziert werden soll. In der Regel beträgt die Menge der Comonomeren D 0,5 bis 40, bevorzugt 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Monomeren A₂ und B₃.
- 20 Je nach Art und Menge der eingesetzten Monomere und den Reaktionsbedingungen kann das hyperverzweigte Polyamid terminale Carboxylgruppen (-COOH) oder terminale Aminogruppen (-NH, -NH₂) oder beides aufweisen. Die Wahl des zur Funktionalisierung zugefügten Comonomers D richtet sich in üblicher Weise nach Art und Anzahl der terminalen Gruppen, mit denen D reagiert. Falls Carboxylendgruppen modifiziert
- 25 werden sollen, verwendet man bevorzugt 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,6 bis 2 und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 molare Äquivalente eines Amins, z. B. eines Mono- oder Diamins und insbesondere eines Triamins mit primären oder sekundären Aminogruppen, pro ein mol Carboxylendgruppen.
- 30 Falls Aminoendgruppen modifiziert werden sollen, verwendet man bevorzugt 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,6 bis 2 und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 molare Äquivalente einer Monocarbonsäure pro ein mol Aminoendgruppen.
- Wie erwähnt können Aminoendgruppen auch mit den genannten Acrylaten in einer
- 35 Michael-Addition umgesetzt werden, wozu man bevorzugt 0,5 bis 2,5, insbesondere 0,6 bis 2 und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 molare Äquivalente eines Acrylats pro ein mol Aminoendgruppen, verwendet.
- Die Zahl freier COOH-Gruppen (Säurezahl) des Endprodukts Polyamid beträgt in der
- 40 Regel 0 bis 400, bevorzugt 0 bis 200 mg KOH pro Gramm Polymer und kann z. B. durch Titration nach DIN 53240-2 bestimmt werden.

Die Umsetzung der Monomere A₂ mit den Monomeren B₃ erfolgt in der Regel bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 80 bis 180 °C, insbesondere 90 bis 160 °C. Bevorzugt arbeitet man unter Inertgas, z. B. Stickstoff, oder im Vakuum, in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels wie Wasser, 1,4-Dioxan, Dimethylformamid (DMF)

- 5 oder Dimethylacetamid (DMAc). Gut geeignet sind Lösungsmittelgemische z. B. aus Wasser und 1,4-Dioxan. Erforderlich ist ein Lösungsmittel jedoch nicht; beispielsweise kann man die Carbonsäure vorlegen und aufschmelzen, und der Schmelze das Amin zufügen. Das im Verlauf der Polymerisation (Polykondensation) gebildete Reaktionswasser wird beispielsweise im Vakuum abgezogen oder bei Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln wie Toluol, durch azeotrope Destillation entfernt.
- 10

Der Druck ist in der Regel unkritisch und liegt bei z. B. 1 mbar bis 100 bar absolut. Falls man kein Lösungsmittel verwendet, kann durch Arbeiten unter Vakuum, z. B. 1 bis 500 mbar, das Reaktionswasser auf einfache Weise entfernt werden.

- 15 Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise 5 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 30 min bis 24 Stunden und besonders bevorzugt 1 Stunde bis 10 Stunden.

- 20 Die Umsetzung von Carbonsäure und Amin kann in Abwesenheit oder Anwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise die weiter unten genannten Amidierungskatalysatoren.

- 25 Falls Katalysatoren mit verwendet werden, beträgt ihre Menge üblicherweise 1 bis 5000, bevorzugt 10 bis 1000 Gew. ppm, bezogen auf die Summe der Monomeren A₂ und B₃.

- 30 Während oder nach der Polymerisation können, falls gewünscht, die erwähnten Kettenverlängerer C zugefügt werden. Außerdem kann man vor, während oder nach der Polymerisation die genannten Comonomere D zufügen, um das hyperverzweigte Polyamid chemisch zu modifizieren.

- 35 Die Reaktion der Comonomere D kann, falls erforderlich, durch übliche Amidierungs-katalysatoren katalysiert werden. Solche Katalysatoren sind z. B. Ammoniumphosphat, Triphenylphosphit oder Dicyclohexylcarbodiimid. Insbesondere bei temperaturempfindlichen Comonomeren D und bei Methacrylaten oder Fettalkoholen als Comonomer D, kann man die Reaktion auch durch Enzyme katalysieren, wobei man üblicherweise bei 40 bis 90 °C, bevorzugt 50 bis 85 °C und insbesondere 55 bis 80 °C und in Gegenwart eines radikalischen Inhibitors arbeitet.

- 40 Der Inhibitor und gegebenenfalls Arbeiten unter Inertgas verhindert eine radikalische Polymerisation und außerdem unerwünschte Vernetzungsreaktionen ungesättigter funktioneller Gruppen. Solche Inhibitoren sind z. B. Hydrochinon, Hydrochinonmono-

methylether, Phenothiazin, Phenolderivate wie 2-tert-Butyl-4-methylphenol, 6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol oder N-Oxylverbindungen wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl (Hydroxy-TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl (TEMPO), in Mengen von 50 bis 2000 Gew.-ppm, bezogen auf die

5 Summe der Monomeren A₂ und B₃.

Die Herstellung wird bevorzugt diskontinuierlich, kann aber auch kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührbehältern, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder anderen üblichen Reaktoren, die mit statischen oder dynamischen Mischern und üblichen Vorrichtungen zur Druck- und Temperaturkontrolle sowie zum Arbeiten unter Inertgas, ausgestattet sein können.

Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhält man in der Regel unmittelbar das Endprodukt, das erforderlichenfalls durch übliche Reinigungsoperationen gereinigt werden

15 kann. Sofern ein Lösungsmittel mit verwendet wurde, kann dieses nach der Umsetzung in üblicher Weise aus der Reaktionsmischung entfernt werden, etwa durch Vakuumdestillation.

Das Verfahren zeichnet sich durch seine große Einfachheit aus. Es ermöglicht die Her-

20 stellung von hyperverzweigten Polyamiden in einer simplen Ein-Topf-Reaktion. Die Isolierung oder Reinigung von Zwischenstufen oder die Verwendung von Schutzgruppen für Zwischenstufen sind nicht erforderlich. Das Verfahren ist ökonomisch vorteilhaft, da die Monomere handelsüblich und preiswert sind.

25 Hyperverzweigte Polyesteramide

Geeignete hyperverzweigte Polyesteramide lassen sich z. B. durch Umsetzung einer Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylgruppen mit einem Aminoalkohol, der mindestens eine Aminogruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweist, herstellen.

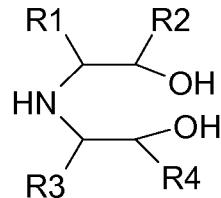
30 Das Verfahren geht aus von einer Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylgruppen (Dicarbonsäure, Tricarbonsäure oder höherfunktionelle Carbonsäure) und einem Aminoalkohol (Alkanolamin) mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen.

35 Geeignete Carbonsäuren weisen üblicherweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Carboxylgruppen, und einen Alkylrest, Arylrest oder Arylalkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen auf. Als Carbonsäuren kommen alle bereits im Zusammenhang mit den hyperverzweigten Polyamiden genannten Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren und deren Derivate in Betracht.

40 Besonders bevorzugt setzt man als Carbonsäure Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Te-

rephthalsäure oder deren Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt sind Bernsteinsäure und Adipinsäure.

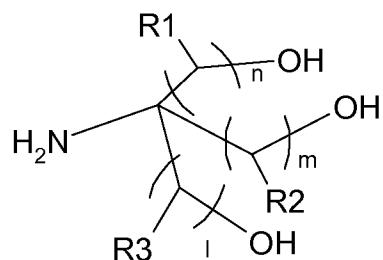
- Als Aminoalkohole (Alkanolamine) mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens
5 zwei Hydroxylgruppen sind vorzugsweise Dialkanolamine und Trialkanolamine geeig-
net. Als Dialkanolamine kommen z. B. solche der Formel 1



10 (1)

in Betracht, wobei R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, C₃₋₁₂-Cycloalkyl oder C₆₋₁₄-Aryl (inkl. Arylalkyl) bedeuten.

- 15 Geeignete Dialkanolamine sind z. B. Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanol-
amin, 2-Amino-1,3-propandiol, 3-Amino-1,2-propandiol, 2-Amino-1,3-propandiol, Dibutanolamin, Diisobutanolamin, Bis(2-hydroxy-1-butyl)amin, Bis(2-hydroxy-1-propyl)amin und Dicyclohexanolamin.
- 20 Als Trialkanolamine eignen sich solche der Formel 2



(2)

25

wobei R1, R2 und R3 die bei Formel 1 angegebene Bedeutung haben und l, m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 12 sind. Beispielsweise ist Tris(hydroxymethyl)aminomethan geeignet.

- 30 Bevorzugt verwendet man als Aminoalkohol Diethanolamin (DEA) oder Diisopropanol-
amin (DIPA).

In einem bevorzugten Verfahren verwendet man als Carbonsäure eine Dicarbonsäure und als Aminoalkohol einen Alkohol mit einer Aminogruppe und zwei Hydroxylgruppen.

- Mit dem Verfahren lassen sich auch funktionalisierte Polyesteramide herstellen. Dazu
- 5 werden Comonomere C mit verwendet, wobei diese vor, während oder nach der Umsetzung von Carbonsäure, Aminoalkohol und gegebenenfalls Monomer M, zugefügt werden können. Man erhält auf diese Weise ein mit den Comonomereinheiten und deren funktionellen Gruppen chemisch modifiziertes Polymer.
- 10 Demnach ist das Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass man vor, während oder nach der Umsetzung von Carbonsäure, Aminoalkohol und gegebenenfalls Monomer M, ein Comonomer C mit verwendet, wodurch ein modifiziertes Polyesteramid entsteht. Das Comonomer kann eine, zwei oder mehr funktionelle Gruppen enthalten.
- 15 Geeignete Comonomere C sind die bereits im Zusammenhang mit den hyperverzweigten Polyamiden genannten gesättigten und ungesättigten Monocarbonsäuren, auch Fettsäuren, deren Anhydride und Ester, Alkohole, Acrylate sowie die bereits genannten mono- oder höherfunktionellen Alkohole (auch Diole, Polyole), Amine (auch Diamine, 20 Triamine) und Aminoalkohole (Alkanolamine).
- Die Menge der Comonomere C richtet sich in üblicher Weise danach, in welchem Ausmaß das Polymer modifiziert werden soll. In der Regel beträgt die Menge der Comonomeren C 0,5 bis 40, bevorzugt 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Monomeren Carbonsäure und Aminoalkohol.
- 25 Die Zahl freier OH-Gruppen (Hydroxylzahl) des Endprodukts Polyesteramid beträgt in der Regel 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 450 mg KOH pro Gramm Polymer und kann z. B. durch Titration nach DIN 53240-2 bestimmt werden.
- 30 Die Zahl freier COOH-Gruppen (Säurezahl) des Endprodukts Polyesteramid beträgt in der Regel 0 bis 400, bevorzugt 0 bis 200 mg KOH pro Gramm Polymer und kann ebenfalls durch Titration nach DIN 53240-2 bestimmt werden.
- 35 Die Umsetzung der Carbonsäure mit dem Aminoalkohol erfolgt in der Regel bei erhöhte Temperatur, beispielsweise 80 bis 250 °C, insbesondere 90 bis 220 °C und besonders bevorzugt 95 bis 180 °C. Sofern man das Polymer zwecks Modifizierung mit Comonomeren C umsetzt und dazu Katalysatoren verwendet (siehe weiter unten), kann man die Reaktionstemperatur an den jeweiligen Katalysator anpassen und arbeitet in
- 40 der Regel bei 90 bis 200 °C, bevorzugt 100 bis 190 °C und insbesondere 110 bis 180 °C.

- Bevorzugt arbeitet man unter Inertgas, z. B. Stickstoff, oder im Vakuum, in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels wie 1,4-Dioxan, Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMAc). Erforderlich ist ein Lösungsmittel jedoch nicht; beispielsweise kann man die Carbonsäure mit dem Aminoalkohol vermischen und - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - bei erhöhter Temperatur umsetzen. Das im Verlauf der Polymerisation (Polykondensation) gebildete Reaktionswasser wird beispielsweise im Vakuum abgezogen oder bei Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln wie Toluol, durch azeotrope Destillation entfernt.
- Das Ende der Umsetzung von Carbonsäure und Aminoalkohol kann man oftmals daran erkennen, dass die Viskosität der Reaktionsmischung plötzlich schnell anzusteigen beginnt. Beim beginnenden Viskositätsanstieg kann man die Reaktion abstoppen, beispielsweise durch Abkühlen. Danach kann man an einer Probe der Mischung die Carboxylgruppenanzahl im (Prä)polymer bestimmen, beispielsweise durch Titration der Säurezahl nach DIN 53402-2, und anschließend gegebenenfalls das Monomer M und/oder Comonomer C, zufügen und umsetzen.

- Der Druck ist in der Regel unkritisch und liegt bei z. B. 1 mbar bis 100 bar absolut. Falls man kein Lösungsmittel verwendet, kann durch Arbeiten unter Vakuum, z. B. 1 bis 500 mbar absolut, das Reaktionswasser auf einfache Weise entfernt werden. Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise 5 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 24 Stunden und besonders bevorzugt 1 Stunde bis 10 Stunden.
- Wie erwähnt kann man vor, während oder nach der Polymerisation die genannten Comonomere C zufügen, um das hyperverzweigte Polyesteramid chemisch zu modifizieren.

- Bei dem Verfahren kann ein Katalysator mit verwendet werden, der die Umsetzung der Carbonsäure mit dem Aminoalkohol (Veresterung) katalysiert.
- Als Katalysatoren sind saure, bevorzugt anorganische Katalysatoren, Organometall-Katalysatoren oder Enzyme geeignet.
- Als saure anorganische Katalysatoren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel ($\text{pH} \leq 6$, insbesondere ≤ 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel Al(OR)_3 und Titanate der allgemeinen Formel Ti(OR)_4 als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar. Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R_2SnO , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid,

das als so genanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist. Geeignet ist beispielsweise Fascat® 4201, ein Di-n-butylzinnoxid von Fa. Atofina.

- Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit
- 5 beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphon- säuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para- Toluolsulfinsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise sulfonsäuregruppenhaltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 Mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.
- 10 Falls ein Katalysator verwendet wird, beträgt seine Menge üblicherweise 1 bis 5000 und bevorzugt 10 bis 1000 Gew.- ppm, bezogen auf die Summe an Carbonsäure und Aminoalkohol.
- 15 Speziell die Reaktion der Comonomere C kann auch durch die bereits genannten Ami- dierungskatalysatoren katalysiert werden, wobei man üblicherweise bei 40 bis 90 °C, bevorzugt 50 bis 85 °C und insbesondere 55 bis 80 °C und in Gegenwart eines radika- lischen Inhibitors arbeitet.
- 20 Das Verfahren kann bevorzugt diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührbehältern, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder anderen üblichen Reaktoren, die mit statischen oder dynamischen Mischern, und üblichen Vor- richtungen zur Druck- und Temperaturkontrolle sowie zum Arbeiten unter Inertgas, ausgestattet sein können.
- 25 Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhält man in der Regel unmittelbar das Endprodukt, das erforderlichenfalls durch übliche Reinigungsoperationen gereinigt werden kann. Sofern ein Lösungsmittel mit verwendet wurde, kann dieses nach der Umsetzung in üblicher Weise aus der Reaktionsmischung entfernt werden, etwa durch Vakuum- destillation.
- 30 Die zuvor beschriebenen hyperverzweigten Polymere können zusätzlich einer poly- meranalogen Umsetzung unterzogen werden. Somit gelingt es, ihre Eigenschaften unter Umständen noch besser an den Einsatz in verschiedenen Dispersionen anzu- passen. Zur polymeranalogen Umsetzung können ursprünglich im Polymer vorhandene funktionelle Gruppen (z. B. A- oder B-Gruppen) einer Umsetzung unterzogen wer- den, so dass die resultierenden Polymere wenigstens eine neue Funktionalität aufwei- sen.
- 35 Die polymeranaloge Umsetzung der hyperverzweigten Polymere kann während der Herstellung der Polymere, unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion oder in einem separaten Reaktionsschritt erfolgen.

Gibt man vor oder während des Polymeraufbaus Komponenten zu, die neben A- und B-Gruppen weitere funktionelle Gruppen aufweisen, so erhält man ein hyperverzweigtes Polymer, in dem diese weiteren funktionellen Gruppen im Wesentlichen statistisch

5 verteilt sind.

Zur Umfunktionalisierung eingesetzte Verbindungen können einerseits die gewünschte, neu einzuführende funktionelle Gruppe sowie eine zweite Gruppe enthalten, die mit den B-Gruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten hyperverzweigten Polymers

10 unter Bildung einer Bindung zur Reaktion befähigt ist. Ein Beispiel dafür ist die Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einer Hydroxycarbonsäure oder einer Aminocarbonsäure unter Bildung einer Säurefunktionalität oder die Umsetzung einer OH-Gruppe mit Acrylsäureanhydrid unter Bildung einer reaktionsfähigen acrylischen Doppelbindung.

15 Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen, die mittels geeigneter Reaktionspartner eingeführt werden können, umfassen insbesondere saure oder basische, H-Atome aufweisende Gruppen sowie deren Derivate, wie -OC(O)OR, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR, etc. Gegebenenfalls können ionisierbare funktionellen Gruppen auch mit Hilfe geeigneter Säuren oder Basen in die entsprechenden Salze überführt werden. Weiterhin können primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen auch einer Quaternisierung, z. B. mit Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten, unterzogen werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polymere erhalten.

25

Bei den Resten R der besagten Gruppen handelt es sich vorzugsweise um geradkettige oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte Alkylreste. Beispielsweise handelt es sich um C₁-C₃₀-Alkylreste oder um C₆-C₁₄-Arylreste. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise -CN oder -OR^a, mit R^a = H oder Alkyl.

30

Für die Verwendung der hyperverzweigten Polymere in Dispersionen kann es vorteilhaft sein, wenn hydrophile und hydrophobe Molekülteile in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Eine Hydrophobierung eines hyperverzweigten Polymers kann z. B. dadurch erfolgen, dass man monofunktionelle hydrophobe Verbindungen einsetzt, 35 mit der vorhandene reaktive Gruppen vor, während oder nach der Polymerisation modifiziert werden. So können die erfindungsgemäßen Polymere z. B. durch Umsetzung mit monofunktionellen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Aminen, Alkoholen, Carbonsäuren, Epoxiden oder Isocyanaten hydrophobiert werden.

40

Weiterhin können z. B. auch di- oder höherfunktionelle, hydrophobe Gruppen aufweisende Monomere während des Molekulargewichtsaufbaus einpolymerisiert werden. Hierzu können beispielsweise di- oder höherfunktionelle Alkohole, di- oder höherfunkti-

onelle Amine, di- oder höherfunktionelle Isocyanate, di- oder höherfunktionelle Carbonsäuren, di- oder höherfunktionelle Epoxide, die zu den reaktiven Gruppen zusätzlich aromatische Reste oder langkettige Alkan-, Alken- oder Alkin-Reste tragen, verwendet werden.

5

Beispiele für derartige Monomere sind Alkohole, wie Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodecandiol, Octadecandiol, Dimerfettkohole, Amine, wie Hexamethylendiamin, Octandiamin, Dodecandiamin, Isocyanate, wie aromatische oder aliphatische Di- und Polyisocyanate, z. B. Diphenylmethandiisocyanat und dessen höheroligomere Spezies, Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat, Bis(diisocyanato-cyclohexyl)-methan oder Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Säuren, wie Adipinsäure, Octandisäure, Dodecandsäure, Octadecandsäure oder Dimerfettsäuren.

10

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere hydrophilisiert werden. Dazu können z. B. Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen enthaltende hyperverzweigte Polymere durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon, in hochfunktionelle Polymer-Polyole überführt werden. Bevorzugt wird zur Alkoxilierung Ethylenoxid eingesetzt. Als weitere Option können aber auch di- oder höherfunktionelle Alkylenoxid-Alkohole oder Alkylenoxid-Amine als Aufbaukomponenten bei der Herstellung der hyperverzweigten Polymere eingesetzt werden.

20

Es können auch hyperverzweigte Polymere erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen zur Umfunktionalisierung erfolgen, oder auch dadurch, dass man nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen umsetzt.

25

Weiterhin lassen sich gemischt funktionelle Verbindungen dadurch erzeugen, dass man Monomere vom Typ ABC oder AB₂C für die Polymerisation einsetzt, wobei C eine funktionelle Gruppe darstellt, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit A oder B nicht reaktiv ist.

30

Polymerdispersion PD

Zur Herstellung der Polymerdispersion PD) wird wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer (M) eingesetzt. Bei dem Monomer (M) handelt es sich um α,β -

35

ethylenisch ungesättigte Monomere, worunter im Rahmen der Erfindung Monomere mit einer endständigen Doppelbindung verstanden werden. Das Monomer (M) ist vorzugsweise ausgewählt unter Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicar-

bonsäuren mit C₁-C₂₀-Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, phosphorhaltigen Monomeren, Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Alkandiolen, Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, primären Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinylactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Estern von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amiden α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylaminen, N,N-Diallyl-N-alkylaminen, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, Vinylethern, C₂-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.

Geeignete Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₂₀-Alkanolen sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignoceryl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Bevorzugt als Vinylaromaten sind Styrol, 2-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 2-(n-Butyl)styrol, 4-(n-Butyl)styrol, 4-(n-Decyl)styrol und besonders bevorzugt Styrol.

Geeignete Ester von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren sind z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Mischungen davon.

Geeignete Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und Sulfonsäuren oder deren Derivate sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Fumarsäure, die Halbester von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. Maleinsäuremonomethylester, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäuren und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Geeignete Styrolsulfonsäuren und Derivate davon sind Styrol-4-sulfonsäure und Styrol-3-sulfonsäure und die Erdalkali- oder Alkalimetallsalze davon, z.B. Natrium-styrol-3-sulfonat und Natrium-styrol-4-sulfonat. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

Beispiele für phosphorhaltige Monomere sind z.B. Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Geeignet sind weiter die Mono- und Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit Hydroxylalkyl(meth)acrylaten, speziell die Monoester. Geeignet sind weiter Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure die einfach mit einem Hydroxylalkyl(meth)acrylat und zusätzlich einfach mit einem davon verschiedenen Alkohol, z. B. einem Alkanol, verestert sind. Geeignete Hydroxylalkyl(meth)acrylate für diese Ester sind die im Folgenden als separate Monomere genannten, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, etc. Entsprechende Dihydrogenphosphatestermonomere umfassen Phosphoalkyl(meth)acrylate, wie 2-Phosphoethyl(meth)acrylat, 2-Phosphopropyl(meth)acrylat, 3-Phosphopropyl(meth)acrylat, Phosphobutyl(meth)acrylat und 3-Phospho-2-hydroxypropyl(meth)acrylat. Geeignet sind auch die Ester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit alkoxylierten Hydroxylalkyl(meth)acrylaten, z. B. die Ethylenoxidkondensate von (Meth)acrylaten, wie $H_2C=C(H_3CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ und $H_2C=C(H_3CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, worin n für 1 bis 50 steht. Weiter geeignet sind Phosphoalkylcrotonate, Phosphoalkylmaleate, Phosphoalkylfumarate, Phosphodialkyl(meth)acrylate, Phosphodialkylcrotonate und Allylphosphate. Weitere geeignete Phosphorgruppen-haltige Monomere sind in WO 99/25780 und US 4,733,005 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2-C_{30} -Alkandiolen sind z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat,

3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat,
6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat,
3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat etc.

- 5 Geeignete primäre Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren
N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate sind Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid,
N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid,
N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N-(n-Octyl)(meth)acrylamid,
N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid,
- 10 N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid,
N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid,
N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid,
N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid,
N-Arachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignoceryl(meth)acrylamid,
- 15 N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid,
N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid,
N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid,
N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid,
Morpholinyl(meth)acrylamid.
- 20 Geeignete N-Vinyllactame und deren Derivate sind z. B. N-Vinylpyrrolidon,
N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-
2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-
7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.
- 25 Geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid,
N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-
N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und
N-Vinylbutyramid.
- 30 Geeignete Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit
Aminoalkoholen sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat,
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und
- 35 N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.
- Geeignete Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen sind
N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid,
40 N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid,
N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)-butyl]methacrylamid,

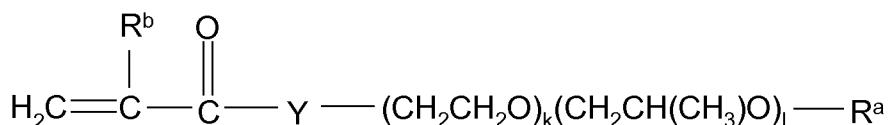
N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid,
N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid etc.

Geeignete Monomere M) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine
5 und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vor-
zugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-
N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide.

Geeignete Monomere M) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffhetero-
10 cyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte hete-
roaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die
Salze davon.

Geeignete C₂-C₈-Monoolefine und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindes-
15 tens zwei konjugierten Doppelbindungen sind z. B. Ethylen, Propylen, Isobutylen,
Isopren, Butadien, etc.

Geeignete Polyether(meth)acrylate sind Verbindungen der allgemeinen Formel (A)



20 (A)

worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

25 k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, wobei die
Summe aus k und l mindestens 3 beträgt,

R^a für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder (C₆-C₁₄)-Aryl-(C₁-
30 C₄)-alkyl steht,

R^b für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

35 Y für O oder NR^c steht, wobei R^c für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl
steht.

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25.

- 5 Die Summe aus k und l beträgt vorzugsweise 3 bis 200, insbesondere 4 bis 100.

Vorzugsweise steht R^a in der Formel (A) für Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl sowie Benzyl.

- 10 Bevorzugt steht R^b für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Besonders bevorzugt steht R^b für Wasserstoff oder Methyl.

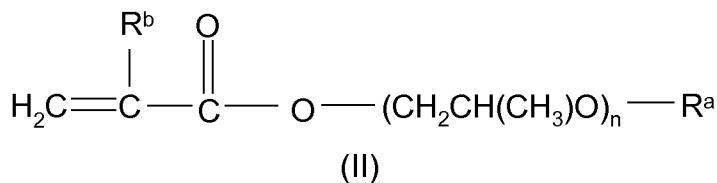
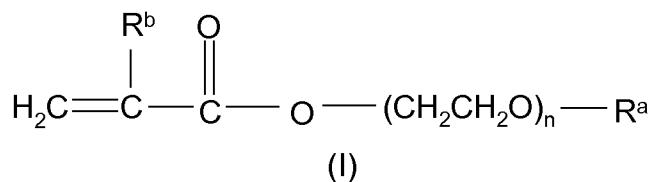
- 15 Vorzugsweise steht Y in der Formel (A) für O oder NH, speziell für O.

In einer speziellen Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PD) wenigstens ein Polyether(meth)acrylat eingesetzt. Dieser wird vorzugsweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen

- 20 auf das Gesamtgewicht der Monomere M), eingesetzt. Besonders bevorzugt wird zur Emulsionspolymerisation 0,1 bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Polyether(meth)acrylats eingesetzt. Geeignete Polyether(meth)acrylate sind z. B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und
25 -anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R^a-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfunden
30 dungsgemäß eingesetzten Emulsionspolymerivate verwendet werden.

Die Polymerdispersion PD) enthält vorzugsweise wenigstens ein Polyether(meth)acrylat einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II oder Mischungen davon

- 35



worin

n für eine ganze Zahl von 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 12 steht,

5

R^a für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₆-C₁₄-Aryl steht,

R^b für Wasserstoff oder Methyl steht.

- 10 Geeignete Polyether(meth)acrylate sind kommerziell erhältlich, z. B. in Form verschiedener Produkte der Bezeichnung Bisomer ® von Laporte Performance Chemicals, UK. Dazu zählt z. B. Bisomer ® MPEG 350 MA, ein Methoxypolyethylenglykolmonomethacrylat.
- 15 In einer weiteren speziellen Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PD) wenigstens ein Harnstoffgruppen aufweisendes Monomer eingesetzt. Dieses wird vorzugsweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), eingesetzt. Besonders bevorzugt wird zur Emulsionspolymerisation 0,1 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Harnstoffgruppen aufweisenden Monomers eingesetzt. Geeignete Harnstoffgruppen aufweisende Monomere sind z. B. N-Vinyl- oder N-Allylharnstoff oder Derivate des Imidazolidin-2-ons. Dazu zählen N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= 2-Ureido(meth)acrylat), N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on etc.
- 20
- 25

Bevorzugte Harnstoffgruppen aufweisende Monomere sind

N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on und N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on.

- 30 Besonders bevorzugt ist N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on
(2-Ureidomethacrylat, UMA).

Die zuvor genannten Monomere M) können einzeln, in Form von Mischungen innerhalb einer Monomerklasse oder in Form von Mischungen aus verschiedenen Monomerklassen eingesetzt werden.

- 5 Vorzugsweise werden zur Emulsionspolymerisation mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), wenigstens eines Monomers M1) eingesetzt, das ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₂₀-Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vinylalkohol mit
- 10 C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden und Mischungen davon (Hauptmonomere). Vorzugsweise werden die Monomere M1) in einer Menge von bis zu 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 99,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), zur Emulsionspolymerisation eingesetzt.
- 15 Die Hauptmonomere M1) sind vorzugsweise ausgewählt unter Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat,
- 20 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Styrol, 2-Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon.

Zusätzlich zu wenigstens einem Hauptmonomer M1) kann bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PD) wenigstens ein weiteres Monomer M2)

- 25 eingesetzt werden, das allgemein in untergeordnetem Maße vorliegt (Nebenmonomere). Vorzugsweise werden zur Emulsionspolymerisation bis zu 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), wenigstens eines Monomers M2) eingesetzt, das ausgewählt ist unter ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, (Meth)acrylamiden, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden und Mischungen davon. Vorzugsweise werden die Monomere M2), soweit vorhanden, in einer Menge von mindestens 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,05 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,1 Gew.-%,
- 30 speziell mindestens 0,5 Gew.-%, spezieller mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), zur Emulsionspolymerisation eingesetzt.

- 35 Besonders bevorzugt werden zur Emulsionspolymerisation 0,1 bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers M2) eingesetzt. Die Monomere M2) umfassen in einer ersten Ausführung wenigstens ein Säuregruppen tragendes Monomer, das vorzugsweise ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesät-

tigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden und Halbestern, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Mischungen davon. Der Anteil an Säuregruppen tragenden Monomeren M2) (falls vorhanden) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere 5 M). Die Monomere M2) umfassen in einer zweiten Ausführung wenigstens ein neutrales monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das vorzugsweise ausgewählt ist unter Amiden monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren, Hydroxy-C₂-C₄-alkylestern monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren und Mischungen davon. Der Anteil an neutralen Monomeren M2) (falls vorhanden) beträgt vorzugsweise 10 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M). In einer dritten Ausführung umfassen die Monomere M2) eine Mischung aus wenigstens einem Säuregruppen tragenden Monomer und wenigstens einem neutralen monoethylenisch ungesättigten Monomer. Die Summe dieser Monomere M2) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M). Die Monomere M2) sind speziell ausgewählt ist unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, und Mischungen davon.

20

Besonders geeignete Monomerkombinationen an Hauptmonomeren M1) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise:

- n-Butylacrylat, Methylmethacrylat;
- 25 n-Butylacrylat, Styrol;
- n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Styrol;
- n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat;
- n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Styrol;
- Ethylhexylacrylat, Styrol;
- 30 Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat;
- Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Styrol.

Die zuvor genannten besonders geeigneten Kombinationen an Hauptmonomeren M1) können mit besonders geeigneten Monomeren M2) kombiniert werden, die vorzugsweise ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und Mischungen davon.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen kann zusätzlich zu den zuvor genannten Monomeren M) wenigstens ein Vernetzer eingesetzt werden. 40 Monomere, die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül. Eine Vernetzung kann auch z. B. durch photochemische Aktivierung erfol-

- gen. Dazu kann zur Herstellung von PD) zusätzlich wenigstens ein Monomeren mit photoaktivierbaren Gruppen eingesetzt werden. Fotoinitiatoren können auch separat zugesetzt werden. Eine Vernetzung kann auch z. B. durch funktionelle Gruppen erfolgen, welche mit dazu komplementären funktionellen Gruppen eine chemische Vernetzungsreaktion eingehen können. Dabei können die komplementären Gruppen beide an das Emulsionspolymerisat gebunden sein zur Vernetzung kann ein Vernetzer eingesetzt werden, der befähigt ist, mit funktionellen Gruppen des Emulsionspolymerisats eine chemische Vernetzungsreaktion eingehen zu können.
- 10 Geeignete Vernetzer sind z. B. Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.
- 15 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol,
- 20 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thiapentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglycole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Block-copolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan,
- 25 Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol, Cyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden
- 30 Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, unge-

sättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

- 5 Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet als Vernetzer sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20 000.

15 Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind z. B. 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

25 Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylenharnstoff 30 oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer eingesetzt.

Weiterhin zählen zu den vernetzenden Monomeren auch solche, die neben einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung eine reaktive funktionelle Gruppe, z. B. eine Aldehydgruppe, eine Ketogruppe oder eine Oxirangruppe aufweisen, die mit einem zugesetzten Vernetzer reagieren können. Vorzugsweise handelt es sich bei den funktionalen Gruppen um Keto- oder Aldehydgruppen. Die Keto- oder Aldehydgruppen sind vorzugsweise durch Copolymerisation von copolymerisierbaren, ethylenisch ungesät-

tigten Verbindungen mit Keto- oder Aldehydgruppen an das Polymer gebunden. Geeignete derartige Verbindungen sind Acrolein, Methacrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth-)acrylsäurealkylester mit ein oder zwei Keto- oder Aldehyd-, bzw. einer Aldehyd- und einer 5 Ketogruppe im Alkylrest, wobei der Alkylrest vorzugsweise insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst, z. B. (Meth)acryloxyalkylpropanale, wie sie in der DE-A-2722097 beschrieben sind. Des Weiteren eignen sich auch N-Oxoalkyl(meth)acrylamide wie sie z. B. aus der US-A-4226007, der DE-A-2061213 oder DE-A-2207209 bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat 10 und insbesondere Diacetonacrylamid. Bei den Vernetzern handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit mindestens 2 funktionellen Gruppen, insbesondere 2 bis 5 funktionellen Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen des Polymerisats, speziell den Keto- oder Aldehydgruppen eine Vernetzungsreaktion eingehen können. Dazu zählen z. B. Hydrazid-, Hydroxylamin- oder Oximether- oder Aminogruppen als funktionelle 15 Gruppen für die Vernetzung der Keto- oder Aldehydgruppen. Geeignete Verbindungen mit Hydrazidgruppen sind z. B. Polycarbonsäurehydrazide mit einem Molegewicht von bis zu 500 g/mol. Besonders bevorzugte Hydrazidverbindungen sind Dicarbonylsäuredihydrazide mit bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen. Dazu zählen z. B. Oxalsäure-dihydrazid, Malonsäure-dihydrazid, Bernsteinsäure-dihydrazid, Glutarsäure-dihydrazid, 20 Adipinsäure-dihydrazid, Sebazinsäure-dihydrazid, Maleinsäure-dihydrazid, Fumarsäure-dihydrazid, Itaconsäure-dihydrazid und/oder Isophthalsäure-dihydrazid. Von besonderem Interesse sind: Adipinsäure-dihydrazid, Sebazinsäure-dihydrazid und Isophthalsäure-dihydrazid. Geeignete Verbindungen mit Hydroxylamin- oder Oximethergruppen sind z. B. in WO 93/25588 genannt.

25 Auch durch eine entsprechende Additivierung der wässrigen Polymerdispersion PD) kann zusätzlich eine Oberflächenvernetzung erzeugt werden. Dazu zählt z. B. Zugabe eines Photoinitiators oder Sikkativierung. Als Photoinitiatoren kommen solche in Frage, die durch Sonnenlicht angeregt werden, beispielsweise Benzophenon oder Benzophe- 30 nonderivate. Zur Sikkativierung eignen sich die für wässrige Alkydharze empfohlenen Metallverbindungen, beispielsweise auf Basis von Co oder Mn (Überblick in U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, S 183 f.).

Die vernetzende Komponente wird vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 35 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere (einschließlich des Vernetzers), eingesetzt. In einer speziellen Ausführung werden zur Emulsionspolymerisation wenigstens 98 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 99 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99,5 Gew.-%, speziell 100 Gew.-%, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation befähigten Verbindungen, eingesetzt.

Eine spezielle Ausführungsform sind Polymerdispersionen (PD), die keinen Vernetzer einpolymerisiert enthalten.

- Die radikalische Polymerisation des Monomergemischs M) kann in Gegenwart mindes-
5 tens eines Reglers erfolgen. Regler werden vorzugsweise in einer Einsatzmenge von 0,0005 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2,5 Gew.-% und insbesonde-
re von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eingesetzt.
- 10 Als Regler (Polymerisationsregler) werden allgemein Verbindungen mit hohen Übertra-
gungskonstanten bezeichnet. Regler beschleunigen Kettenübertragungsreaktionen und
bewirken damit eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades der resultierenden Po-
lymeren, ohne die Bruttoreaktions-Geschwindigkeit zu beeinflussen. Bei den Reglern
kann man zwischen mono-, bi- oder polyfunktionalen Reglern unterscheiden je nach
15 Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül, die zu einer oder mehreren Kettenüber-
tragungsreaktionen führen können. Geeignete Regler werden beispielsweise ausführ-
lich beschrieben von K. C. Berger und G. Brandrup in J. Brandrup, E. H. Immergut,
Polymer Handbook, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1989, S. II/81 - II/141.
- 20 Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propi-
onaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd.
Ferner können auch als Regler eingesetzt werden: Ameisensäure, ihre Salze oder Es-
ter, wie Ammoniumformiat, 2,5-Diphenyl-1-hexen, Hydroxylammoniumsulfat, und
25 Hydroxylammoniumphosphat.
Weitere geeignete Regler sind Halogenverbindungen, z. B. Alkylhalogenide, wie Tetra-
chlormethan, Chloroform, Bromtrichlormethan, Bromoform, Allylbromid und Benzylver-
bindungen, wie Benzylchlorid oder Benzylbromid.
30 Weitere geeignete Regler sind Allylverbindungen, wie z. B. Allylalkohol, funktionalisier-
te Allylether, wie Allylethoxylate, Alkylallylether, oder Glycerinmonoallylether.
Bevorzugt werden als Regler Verbindungen eingesetzt, die Schwefel in gebundener
35 Form enthalten.
Verbindungen dieser Art sind beispielsweise anorganische Hydrogensulfite, Disulfite
und Dithionite oder organische Sulfide, Disulfide, Polysulfide, Sulfoxide und Sulfone.
Dazu zählen Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthio-
40 ethanol, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid,
Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid, Dimethylsulfoxid, Dialkylsulfid, Dialkyldisulfid
und/oder Diarylsulfid.

Geeignet als Polymerisationsregler sind weiterhin Thiole (Verbindungen, die Schwefel in Form von SH-Gruppen erhalten, auch als Mercaptane bezeichnet). Bevorzugt sind als Regler mono-, bi- und polyfunktionale Mercaptane, Mercaptoalkohole und/oder

- 5 Mercaptocarbonsäuren. Beispiele für diese Verbindungen sind Allylthioglykolate, Ethylthioglykolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercantan, n-Hexylmercantan oder
10 n-Dodecylmercantan.

Beispiele für bifunktionale Regler, die zwei Schwefelatome in gebundener Form enthalten sind bifunktionale Thiole wie z. B. Dimercaptopropansulfonsäure (Natriumsalz), Dimercaptobernsteinsäure, Dimercapto-1-propanol, Dimercaptoethan, Dimercaptopropan, Dimercaptobutan, Dimercaptopentan, Dimercaptohexan, Ethylenglykol-bis-thioglykolate und Butandiol-bis-thioglykolat. Beispiele für polyfunktionale Regler sind Verbindungen, die mehr als zwei Schwefel in gebundener Form enthalten. Beispiele hierfür sind trifunktionale und/oder tetrafunktionale Mercaptane.

- 20 Alle genannten Regler können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Eine spezielle Ausführungsform betrifft Polymerdispersionen PD, die durch radikalische Emulsionspolymerisation ohne Zusatz eines Reglers hergestellt werden.

- 25 Zur Herstellung der Polymerivate können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid,

- 30 Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril,
35 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butynitril). Geeignet sind auch Gemische dieser Initiatoren.

Als Initiatoren können auch Reduktions-/Oxidations-(= Red-Ox)-Initiator Systeme eingesetzt werden. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskom-

- 40

ponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefeligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalosalze der dischweifligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetobisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder

- 5 Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, 10 z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden. 15

Die Herstellung der Polymerdispersion PD), erfolgt üblicherweise in Gegenwart wenigstens einer grenzflächenaktiven Verbindung. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 20 S. 411 bis 420. Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

25 Als Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren geeignet. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte üblicherweise unterhalb derer von Schutzkolloiden liegen. Insbesondere hat es sich bewährt, ausschließlich anionische Emulgatoren oder eine Kombination aus wenigstens einem anionischen Emulgator und 30 wenigstens einem nichtionischen Emulgator einzusetzen.

Brauchbare nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₀), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 100, 35 Alkylrest: C₈-C₃₆) sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Homo- und Copolymeren. Diese können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Gut geeignet sind z. B. EO/PO-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest C₁-C₃₀, mittlerer Ethoxylierungsgrad 5 bis 100) und darunter besonders bevorzugt solche mit einem linearen 40 C₁₂-C₂₀-Alkylrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 10 bis 50 sowie ethoxylierte Monoalkylphenole, eingesetzt.

- Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₂₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208). Als anionische Emulgatoren sind ebenfalls Bis(phenylsulfonsäure)ether bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze, die an einem oder beiden aromatischen Ringen eine C₄-C₂₄-Alkylgruppe tragen, geeignet.
- 10 Diese Verbindungen sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich, beispielsweise als Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

Geeignete kationische Emulgatoren sind vorzugsweise quartäre Ammoniumhalogenide, z. B. Trimethylcetylammnoniumchlorid, Methyltriocetylammnoniumchlorid, Benzyltriethylammnoniumchlorid oder quartäre Verbindungen von N-C₆-C₂₀-Alkylpyridinen, -morpholinen oder -imidazolen, z. B. N-Laurylpyridiniumchlorid.

- Die Menge an Emulgator beträgt im Allgemeinen etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren.
- 20 Den Polymerdispersionen (PD) können weiterhin übliche Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise den pH-Wert einstellende Substanzen, Reduktions- und Bleichmittel, wie z. B. die Alkalimetallsalze der Hydroxymethansulfinsäure (z. B. Rongalit® C der BASF Aktiengesellschaft), Komplexbildner, Desodorantien,
- 25 Geschmacksstoffe, Geruchsstoffe und Viskositätsmodifizierer, wie Alkohole, z. B. Glycerin, Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Glykol etc. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können den Polymerdispersionen in der Vorlage, einem der Zuläufe oder nach Abschluss der Polymerisation zugesetzt werden.
- 30 Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen in einem Bereich von 0 bis 150 °C, bevorzugt 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt 30 bis 95 °C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck, möglich ist jedoch auch eine Polymerisation unter erhöhtem Druck, beispielsweise dem Eigendruck der zur Polymerisation eingesetzten Komponenten. In einer geeigneten Ausführung erfolgt die Polymerisation in
- 35 Gegenwart wenigstens eines Inertgases, wie z. B. Stickstoff oder Argon.

Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes oder auch eine Polymersaat vorlegt, auf die

Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter

- 5 Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

Unter dem Begriff ``Saatpolymer'' versteht der Fachmann ein feinteiliges Polymer in Form einer wässrigen Polymerdispersion. Die gewichtsmittlere Teilchengröße von Saatpolymeren (Gewichtsmittel, d_{50} -Wert) liegt typischerweise unterhalb von 200 nm,

- 10 häufig im Bereich von 10 bis 150 nm. Die Monomerzusammensetzungen der Saatpolymere ist in der Regel von untergeordneter Bedeutung. Geeignet sind sowohl Saatpolymere, die überwiegend aus vinylaromatischen Monomeren und insbesondere aus Styrol aufgebaut sind (sogenannte Styrol-Saat), als auch Saatpolymere, die überwiegend aus C₁-C₁₀-Alkylacrylaten und/oder C₁-C₁₀-Alkylmethacrylaten, z. B. aus einer
15 Mischung aus Butylacrylat und Methylmethacrylat aufgebaut sind. Neben diesen Hauptmonomeren, die typischerweise wenigstens 80 Gew.-% und insbesondere wenigstens 90 Gew.-% des Saatpolymeren ausmachen, können die Saatpolymere auch davon verschiedene Monomere, insbesondere solche mit einer erhöhten Wasserlöslichkeit, z. B. Monomere mit wenigstens einer Säurefunktion und/oder neutrale Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit einpolymerisiert enthalten. Der Anteil derartiger Monomere wird in der Regel 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% nicht überschreiten und liegt, sofern vorhanden, typischerweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das Saatpolymer konstituierenden Monomere.

- 25 Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden.

- 30 Im Einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

- 35 Die bei der Polymerisation entstandenen Dispersionen können im Anschluss an den Polymerisationsprozess einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die bekannten Verfahren zur Restmonomerenreduzierung, wie z. B. die Nachbehandlung durch Zusatz von Polymerisationsinitiatoren oder Mischungen mehrerer Polymerisationsinitiatoren bei geeigneten Temperaturen, eine Nachbehandlung der Polymerlösung mittels Wasserdampf oder Ammoniakdampf, oder Strippen mit Inertgas oder Behandeln der Reaktionsmischiung mit oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorptionsverfahren wie

die Adsorption von Verunreinigung an ausgewählten Medien wie z. B. Aktivkohle oder eine Ultrafiltration.

- Die erhaltene wässrige Polymerdispersion (PD) weist üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Polymerdispersion auf. Der Feststoffgehalt versteht sich einschließlich zugesetztem hochverzweigtem Polymer. Die Glasübergangstemperatur Tg des in der Polymerdispersion enthaltenen Emulsionspolymerisats liegt vorzugsweise in einem Bereich von -50 bis 80 °C, besonders bevorzugt von -10 bis 50 °C.
- 10 Die erhaltene wässrige Polymerdispersion PD) kann als solche oder gemischt mit weiteren, in der Regel filmbildenden, Polymeren als Bindemittelzusammensetzung in wässrigen Beschichtungsmitteln, wie Farb- oder Lackmischungen, verwendet werden.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Bindemittelzusammensetzung, die eine wässrige Polymerdispersion (PD), wie zuvor beschrieben, enthält oder aus einer solchen Polymerdispersion (PD) besteht. Die Bindemittelzusammensetzung umfasst dabei auch das/die der Polymerdispersion (PD) zugesetzte(n) hochverzweigte(n) Polymer(e).
- 20 Zusätzlich zu der Polymerdispersion (PD) kann die Bindemittelzusammensetzung wenigstens ein weiteres filmbildendes Polymer aufweisen. Dazu zählen z. B. Alkydharze. Geeignete Alkydharze sind z. B. wasserlösliche Alkydharze, die vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5000 bis 40 000 aufweisen. Geeignet sind weiterhin Alkydharze mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mehr als 40 000, speziell von mehr als 100 000. Unter einem Alkydharz versteht man einen Polyester, der mit einem trocknenden Öl, einer Fettsäure oder dergleichen verestert ist (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005).
- 25 30 Geeignete wasserlösliche Alkydharze sind Alkydharze mit ausreichend hoher Säurezahl, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 65 mg KOH/g. Diese können gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt vorzugsweise 8000 bis 35 000 und besonders bevorzugt 10 000 bis 35 000.
- 35 Der Einsatz von solchen weiteren filmbildenden Polymeren, speziell Alkydharzen, die den VOC-Gehalt der Beschichtungsmittel erhöhen, ist unter Umständen nicht bevorzugt. Eine spezielle Ausführungsform ist daher ein Beschichtungsmittel, das wenigstens eine Dispersion PD) und wenigstens ein hochverzweigtes Polymer, jedoch kein 40 von dem in der Polymerdispersion enthaltenen Emulsionspolymerisat verschiedenes filmbildendes Polymer aufweist.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen kommen vorzugsweise in wässrigen Anstrichmitteln zum Einsatz. Diese Anstrichmittel liegen beispielsweise in Form eines unpigmentierten Systems (Klarlacks) oder eines pigmentierten Systems vor. Der Anteil der Pigmente kann durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) beschrieben werden. Die PVK beschreibt das Verhältnis des Volumens an Pigmenten (V_P) und Füllstoffen (V_F) zum Gesamtvolumen, bestehend aus den Volumina an Bindemittel (V_B), Pigmenten und Füllstoffen eines getrockneten Beschichtungsfilms in Prozent: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Anstrichmittel lassen sich anhand der PVK beispielsweise wie folgt einteilen:

10

hochgefüllte Innenfarbe, waschbeständig, weiß/matt	ca. 85
Innenfarbe, scheuerbeständig, weiß/matt	ca. 80
Halbglanzfarbe, seidenmatt	ca. 35
Halbglanzfarbe, seidenglänzend	ca. 25
15 Außenfassadenfarbe, weiß	ca. 45-55
Klarlack	0

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend

20

- eine Bindemittelzusammensetzung, wie zuvor definiert, die ein hochverzweigtes Polymer als Zusatzstoff enthält,
- gegebenenfalls wenigstens einen anorganischen Füllstoff und/oder wenigstens ein anorganisches Pigment,
- gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, und
- Wasser.

30

In einer ersten bevorzugten Ausführung eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Klarlacken, die keine Pigmente und Füllstoffe enthalten, mit hoher Gefrier-Tau-Stabilität.

35

In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführung eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Dispersionsfarben mit hoher Gefrier-Tau-Stabilität.

Bevorzugt ist ein Beschichtungsmittel, enthaltend:

40

- 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festgehalt wenigstens einer Dispersion PD), wie zuvor definiert,

- 10 bis 70 Gew.-% anorganische Füllstoffe und/oder anorganische Pigmente,
- 0,1 bis 20 Gew.-% übliche Hilfsmittel, und
- Wasser auf 100 Gew.-%.

5 Der Anteil von PD) an dem obigen Beschichtungsmittel bezieht sich auf Feststoff, d. h. Emulsionspolymerisat und hochverzweigte(s) Polymer(e), ohne Wasser.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung kommen vorzugsweise als Anstrichmittel zum Einsatz. Eine Ausführungsform

10 sind Anstrichmittel in Form eines Klarlacks. Eine weitere Ausführungsform sind Anstrichmittel in Form einer Dispersionsfarbe. Die erfindungsgemäßen pigmentierten Beschichtungsmittel liegen beispielsweise in Form einer wässrigen Seidenglanz- oder einer Hochglanzfarbe vor.

15 Im Folgenden wird die Zusammensetzung einer üblichen Dispersionsfarbe erläutert. Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Siedepunkt oberhalb 220 °C),
20 z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa

- a) 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, auf die feinteilige Polymerdispersion PD,
- b) 0 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%,
25 auf wenigstens ein anorganisches Pigment,
- c) 0 bis 85 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- d) 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

Als Pigment werden im Rahmen dieser Erfindung zusammenfassend alle Pigmente
30 und Füllstoffe, z. B. Farbpigmente, Weißpigmente und anorganische Füllstoffe bezeichnet. Dazu zählen anorganische Weißpigmente wie Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) oder farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten. Geeignet sind auch synthetische Weißpigmente mit Lufteinschlüssen zur Erhöhung der Lichtstreuung, wie die Rhopaque ®-Dispersionen.
40

- Geeignete Füllstoffe sind z. B. Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talcum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalcarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. In Anstrichmitteln werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe
- 5 bevorzugt. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Glänzende Anstrichmittel weisen in der Regel nur geringe Mengen sehr feinteiliger Füllstoffe auf.
- 10 Feinteilige Füllstoffe können auch zur Erhöhung der Deckkraft und /oder zur Einsparung von Weißpigmenten eingesetzt werden. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtöns und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.
- 15 Der Anteil der Pigmente kann durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVK), d. i. der Quotient aus Volumen der Pigmente zum Gesamtvolumen des getrockneten Anstrichmittels, beschrieben werden. Hochglanzlacke haben z. B. eine PVK im Bereich von 12 bis 35 %, vorzugsweise 15 bis 30 %.
- 20 Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel (wässrige Anstrichmittel) kann neben der Polymerdispersion PD), wenigstens einem hochverzweigten Polymer als Zusatzstoff, gegebenenfalls zusätzlichen filmbildenden Polymeren und Pigment weitere Hilfsmittel enthalten.
- 25 Zu den üblichen Hilfsmitteln zählen neben den bei der Polymerisation eingesetzten Emulgatoren, Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze.
- 30 Weitere geeignete Hilfsmittel sind Verlaufsmittel, Entschäumer, Biozide und Verdicker. Geeignete Verdicker sind z. B. Assoziativverdicker, wie Polyurethanverdicker. Die Menge des Verdickers beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,6 Gew.-% Verdicker, bezogen auf den Feststoffgehalt des Anstrichmittels.
- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichmittel erfolgt in bekannter Weise durch Abmischen der Komponenten in hierfür üblichen Mischvorrichtungen. Es hat sich bewährt, aus den Pigmenten, Wasser und gegebenenfalls den Hilfsmitteln eine wässrige Paste oder Dispersion zu bereiten, und anschließend erst das polymere Bindemittel, d. h. in der Regel die wässrige Dispersion des Polymeren mit der Pigmentpaste bzw. Pigmentdispersion zu vermischen.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die 5 Gesamtmenge an Bindemittel, Pigment und Hilfsmittel bezogen auf Feststoffgehalt des Anstrichmittels. Bei den flüchtigen Bestandteilen handelt es sich vorwiegend um Wasser.

Geeignete Anstrichmittel sind hochglänzende Anstrichmittel. Die Bestimmung des 10 Glanzes des Anstrichmittels kann nach DIN 67530 erfolgen. Das wird das Anstrichmittel mit 240 µm Spaltweite auf eine Glasplatte aufgetragen und 72 Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet. Der Prüfkörper wird in ein kalibriertes Reflektometer eingesetzt, und bei definiertem Einfallswinkel wird festgestellt, inwieweit das zurückgeworfene Licht reflektiert oder gestreut worden ist. Der ermittelte Reflektometerwert ist ein 15 Maß für den Glanz (je höher der Wert, desto höher der Glanz).

Der Glanz der Hochglanzlacke ist vorzugsweise größer 60 bei 20° und größer 80 bei 20
20 60°. Der Reflektometerwert wird bestimmt bei 23 °C und dimensionslos angegeben in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, z. B. 40 bei 20°.

Das erfindungsgemäße Anstrichmittel kann in üblicher Weise auf Substrate aufgebracht werden, z. B. durch Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Rakeln etc.

Es wird vorzugsweise als Bautenanstrichmittel, d. h. zum Beschichten von Gebäuden 25 oder Gebäudeteilen verwendet. Es kann sich dabei um mineralische Untergründe wie Putze, Gips- oder Gipskartonplatten, Mauerwerk oder Beton, um Holz, Holzwerkstoffe, Metall oder Papier, z. B. Tapeten oder Kunststoff, z. B. PVC handeln.

Vorzugsweise findet das Anstrichmittel für Gebäudeinnenteile, z. B. Innenwände, Innentüren, Vertäfelungen, Treppengeländer, Möbel etc. Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel zeichnen sich aus durch einfache Handhabung, gute Verarbeitungseigenschaften und hohes Deckvermögen. Die Anstrichmittel sind schadstoffarm. Sie haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, z. B. eine gute 35 Wasserfestigkeit, gute Nasshaftung, insbesondere auch auf Alkydfarben, gute Blockfestigkeit, eine gute Überstreichbarkeit und sie zeigen beim Auftragen einen guten Verlauf. Das verwendete Arbeitsgerät lässt sich leicht mit Wasser reinigen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

I. Synthese der hochverzweigten Polymere

5 HBP 1: Hyperverzweigtes Polycarbonat

In einem 6 L Kolben, der mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler versehen war, wurden 1183,0 g Diethylcarbonat (10,00 mol) und 2700,0 g eines Triols (10,00 mol), das zuvor durch Ethoxylierung von Trimethylolpropan mit drei Ethylen-

10 oxideinheiten gewonnen wurde, in Gegenwart von Kaliumcarbonat (0,5 g) bei Normaldruck und unter leichter Stickstoffbegasung bei ca. 130 °C umgesetzt. Durch das im Laufe der Reaktion gebildete Ethanol sank der Siedepunkt der Reaktionsmischung innerhalb von 4 h bis auf 100 °C. Nachdem die Siedetemperatur konstant blieb, wurde der Rückflusskühler durch eine Destillationsvorrichtung, bestehend aus einer 20 cm
15 Füllkörperkolonne, einem absteigendem Kühler und einer Vorlage, ausgetauscht und das bei der Reaktion gebildete Ethanol kontinuierlich abdestilliert. Nachdem insgesamt etwa 810 g Ethanol entfernt worden waren, was einem Gesamtumsatz bezüglich Ethanol von ca. 88 % entspricht, wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C abgekühlt und zur Neutralisation des Kaliumcarbonats 85%ige Phosphorsäure (0,5 g) hinzugegeben
20 bis sich ein pH-Wert von weniger als 7 eingestellt hatte. Die Mischung wurde noch 1 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde 10 Minuten bei 140 °C und 40 mbar Restmonomer und Reste von Ethanol entfernt. Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und analysiert.

25 Die OH-Zahl lag bei 265 mg KOH/g bestimmt, die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte (Eluent = DMAc, Kalibrierung = PMMA) betrugen $M_n = 2100$ g/mol und $M_w = 7400$ g/mol.

HBP 2: Hyperverzweigtes Polycarbonat

30

In einem 6 L Kolben, der mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler versehen war, wurden 590,7 g Diethylcarbonat (5,00 mol) und 3350,0 g eines Triols (5,00 mol), das zuvor durch Ethoxylierung von Trimethylolpropan mit 12 Ethylenoxideinheiten gewonnen wurde, in Gegenwart von Kaliumcarbonat (0,5 g) bei Normaldruck unter leichter Stickstoffbegasung bei ca. 140 °C umgesetzt. Durch das im Laufe der Reaktion gebildete Ethanol sank der Siedepunkt der Reaktionsmischung innerhalb von 4 h auf 120 °C. Nachdem die Siedetemperatur konstant blieb, wurde der Rückflusskühler durch eine Destillationsvorrichtung, bestehend aus einer 20 cm Füllkörperkolonne, einem absteigendem Kühler und einer Vorlage, ausgetauscht und das bei der Reaktion gebildete Ethanol kontinuierlich abdestilliert. Nachdem insgesamt etwa 405 g Ethanol entfernt worden waren, was einem Gesamtumsatz bezüglich Ethanol von ca. 88 % entspricht, wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C abgekühlt und zur Neutralisation

des Kaliumcarbonats 85%ige Phosphorsäure (0,5 g) hinzugegeben bis sich ein pH-Wert von weniger als 7 eingestellt hatte. Die Mischung wurde noch 1 h lang bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden 10 min bei 140 °C und 40 mbar Restmonomere und Reste von Ethanol entfernt. Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und analysiert.

5

Die OH-Zahl lag bei 146 mg KOH/g bestimmt, die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte (Eluent = DMAc, Kalibrierung = PMMA) betrugen $M_n = 2700$ g/mol und $M_w = 5500$ g/mol. Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC zu $T_g = -56$ °C bestimmt.

10

II. Herstellung von Polymerdispersionen

Dispersion D1:

Dispersion aus Acrylsäure, Acrylamid, n-Butylacrylat und Methylmethacrylat

15

Vorlage: 32,80 g von Zulauf 1
10,92 g von Zulauf 2
201,24 g vollentsalztes Wasser
0,13 g Kupfer-II-sulfat (0,1 %)

20

3,25 g Maranil A 20 ® (20 %) (Natrium-n-(C₁₀-C₁₃-alkyl)benzolsulfonat,
Fa. Cognis)

Zugabe 1: 7,22 g vollentsalztes Wasser

25

Zulauf 1: 248,09 g vollentsalztes Wasser
8,67 g Dowfax 2A1 ® (45 %) (Alkyldiphenyloxiddisulfonat, Fa. Dow)
26,00 g Lutensol TO 89 ® (20 %) (ethoxilierter C₁₃-Oxoalkohol,
Fa. BASF Aktiengesellschaft)

8,45 g Acrylsäure

30

19,50 g Acrylamid (50%ig in Wasser)
364,00 g n-Butylacrylat
267,80 g Methylmethacrylat

Zulauf 2: 31,20 g Natriumperroxidisulfat (2,5 %)

35

Zulauf 3: 3,90 g vollentsalztes Wasser
2,6 g Ammoniak (25 %)

Zulauf 4: 5,92 g vollentsalztes Wasser
3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10 %)

40

Zulauf 5: 9,3 g vollentsalztes Wasser
4,96 g Acetonbisulfit (13,10 %)

Zulauf 6: 37,90 g vollentsalztes Wasser

5

Zulauf 7: 4,35 g Acticid MBS (5 %) (Biozid, Thor-Chemie)

Zulauf 8: 11,05 g Natronlauge (10%)
11,57 g vollentsalztes Wasser

10

In einem mit Dosiereinrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden zunächst die zur Vorlage gehörenden Mengen an vollentsalztem Wasser, Kupfer-II-Sulfat und Maranil® A20 vorgelegt und unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde die Vorlagemenge von Zulauf 1 zugegeben und 10 Minuten gerührt. Danach wurde die Vorlagemenge von Zulauf 2 zugegeben und die Vorlage 5 Minuten anpolymerisiert. Nach der Anpolymerisation wurden die Restmengen der Zuläufe 1 und 2 innerhalb von 150 Minuten zudosiert und nach Ende von Zulauf 1 dieser mit der Zugabe 1 gespült. Man ließ 15 Minuten nachpolymerisieren, währenddessen die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 90 °C eingestellt wurde. Zur Neutralisation wurde dann Zulauf 3 innerhalb von 15 Minuten zudosiert und danach die Zuläufe 4 und 5 parallel innerhalb von 1 Stunde zudosiert, wonach man noch 15 Minuten nachrührten ließ. Anschließend ließ man den Reaktionsansatz im Verlauf von 90 Minuten auf 30 °C abkühlen und gab nach Erreichen dieser Temperatur Zulauf 6 zu. Abschließend wurden ebenfalls bei 30 °C die Zuläufe 7 und 8 nacheinander zugegeben und danach der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 1: Analytik

	D1
pH-Wert	8,1
Koagulat (g)	1
Teilchengröße (nm)	141
MFT (°C)	0
Feststoffgehalt (%)	50
LD-Wert (%)	89
Tg (°C)	8
Viskosität (Z2) 100 1/s	391

III. Anwendungstechnische Beispiele

30

1. Herstellung von wässrigen Farben

Die einzelnen Komponenten wurden in der Menge (Gewichtsteile) und Reihenfolge, wie in Tabelle 2 angegeben, unter Rühren mit einem Zahnscheibenrührer zudosiert.

Dabei wurde vor der Zugabe der Dispersion D1 zunächst durch 15-minütiges Dispergieren bei 1000 UpM eine Paste hergestellt und anschließend die restlichen Komponenten ebenfalls bei 1000 UpM zugegeben. Es wurde solange dispergiert, bis die Pigmentpaste glatt, d. h. frei von Klümpchen war. Dispersion D1 und die hyperverzweigten

- 5 Polymere waren vorab bereits vermischt worden. Vergleichformulierung F1 enthielt kein hyperverzweigtes Polymer.

Tabelle 2: Farbformulierungen

Inhalt	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
Wasser	89,3	89,3	89,3	89,3	89,3	89,3
Natrosol® 250 HR Celluloseverdicker	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Tetrakaliumpyrophosphat, Dispergiermittel	1	1	1	1	1	1
Proxel BD 20, Biozid 1,2-Benzisothiazolin-3-on	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Tamol 731, Dispergiermittel, Na-Salz eines Maleinsäureanhydrid-Copolymers	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Drewplus L475, Entschäumer	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Minex 4 (Fa. Indusmin), Aluminiumsilikat	86,7	86,7	86,7	86,7	86,7	86,7
Omyacarb 10, Calciumcarbonat-Füllstoff	30,7	30,7	30,7	30,7	30,7	30,7
Ti-Pure R 941 TiO ₂ -Pigment (Fa. DuPont)	206,7	206,7	206,7	206,7	206,7	206,7
Diafill 525, Füllstoff	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Dispersion D1	246,1	238,6	233,6	227,4	221,1	238,6
HBP 1	0	7,5	12,5	18,7	25	0
HBP 2	0	0	0	0	0	7,5
Drewplus L475 Defoamer	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Nuocide N 40 D, Biozid	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Wasser	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Summe	687,9	687,9	687,9	687,9	687,9	687,9

Tabelle 3: Ergebnisse

	F 1 Vergleich	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
Anfangs-viskosität (Brookfield) mPa.s	3380	3220	3120	3040	2860	3080
Gefrier/Tau-Stabilität (°C)	-18	-18	-18	-18	-18	-8
Visk. zyklus 1	5580	4600	4180	3800	3420	4560
Visk. zyklus 2	6280	4740	4420	4020	3560	5300
Visc. zyklus 3	6460	4600	4500	4080	3600	5320
Visk. zyklus 4	6280	4560	4500	4100	3660	5320
Visk. zyklus 5	6340	4620	4480	4060	3500	5320
Stippennote (naß)	4	3	2	3	3	4
Stippennote (trocken)	2	1-2	0-1	1	1-2	1-2
Konsistenz der Farbe nach den Prüfzyklen	cremig	cremig-fließend	cremig-fließend	fließend	fließend	cremig-fließend

Brookfield-Viskosität bestimmt mit Spindel n°6 bei 23 °C,

die Farbfilme wurden mit einem 60 µm Rakel ausgezogen,

Stippennote : 0 (= sehr gut) bis 6 (= sehr schlecht)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion PD) mit verbesserter Gefrier-/Tau-Stabilität durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers M) unter Zusatz wenigstens eines hochverzweigten Polymers.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als hochverzweigtes Polymer wenigstens ein hyperverzweigtes Polymer als Zusatz eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das hyperverzweigte Polymer einen Verzweigungsgrad DB von 10 bis 95 %, bevorzugt 25 bis 90 %, insbesondere 30 bis 80 %, aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die hochverzweigten Polymere ausgewählt sind unter Polycarbonaten, Polyester, Polyethern, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyaminen, Polyamiden, Poly(harnstoff-urethanen), Poly(etheraminen), Poly(esteraminen), Poly(etheramiden), Poly(esteramiden), Poly(amidoaminen), Poly(estercarbonaten), Poly(ethercarbonaten), Poly(etherestern), Poly(etherestercarbonaten) und Mischungen davon.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem als hochverzweigtes Polymer ein hyperverzweigtes Polycarbonat, Poly(ethercarbonat), Poly(ester-carbonat) oder Poly(etherestercarbonat) oder ein Gemisch hyperverzweigter Polymere, das wenigstens ein hyperverzweigtes Polycarbonat, Poly(ethercarbonat), Poly(estercarbonat) oder Poly(etherestercarbonat) enthält, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer M) ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₂₀-Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, phosphorhaltigen Monomeren, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Alkandiolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinylactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylaminen, N,N-Diallyl-

N-alkylaminen, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, Vinyletheren, C₂-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.

5

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zur Emulsionspolymerisation mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, wenigstens eines Monomers M1) eingesetzt werden, das ausgewählt ist unter Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₂₀-Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden und Mischungen davon.
10
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zusätzlich zur Emulsionspolymerisation bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers M2) eingesetzt werden, das ausgewählt ist unter ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, (Meth)acrylamiden, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden und Mischungen davon.
15
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zugabe des hochverzweigten Polymers im Anschluss an die Emulsionspolymerisation erfolgt.
20
10. Wässrige Polymerdispersion PD), erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert.
25
11. Bindemittelzusammensetzung, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion PD), erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, wenigstens ein hochverzweigtes Polymer und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres filmbildendes Polymer.
30
12. Beschichtungsmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend
35
 - eine Bindemittelzusammensetzung, wie in Anspruch 11 definiert,
 - gegebenenfalls wenigstens einen anorganischen Füllstoff und/oder wenigstens ein anorganisches Pigment,
- 40
 - gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, und
 - Wasser.

13. Beschichtungsmittel nach Anspruch 12 in Form eines Anstrichmittels.
14. Anstrichmittel nach Anspruch 13 in Form eines Klarlacks.
5
15. Anstrichmittel nach Anspruch 13 in Form einer Dispersionsfarbe.
16. Verfahren zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität einer wässrigen Polymerdispersion PD), die durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers M) erhältlich ist, durch Zusatz wenigstens 10 eines hochverzweigten Polymers.
17. Verwendung wenigstens eines hochverzweigten Polymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, als Zusatzstoff für wässrige Polymerdispersionen zur 15 Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität.
18. Verwendung wenigstens eines hochverzweigten Polymers als Additiv für ein Produkt, das ein Emulsionspolymerisat auf Basis wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers M), wie in einem der Ansprüche 6 bis 8 definiert, enthält, 20 zur Verbesserung der Gefrier-/Tau-Stabilität des Produkts.
19. Verwendung nach Anspruch 18 als Additiv für ein Anstrichmittel, insbesondere als Additiv für einen Klarlack oder eine Dispersionsfarbe.
- 25 20. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion PD), die ein hochverzweigtes Polymer, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, als Zusatzstoff enthält, als Komponente in Anstrichmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/065860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/22 C08L69/00 C08L33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 219 650 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 3 July 2002 (2002-07-03) claims examples 10-12,16,19,21 the whole document	1-8, 10-16,20
A		9,17-19
X	EP 1 095 953 A (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 2 May 2001 (2001-05-02) claim 1 the whole document	1-3
A		4-20
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 März 2009

Date of mailing of the international search report

07/04/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, Reinhold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/065860

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/003186 A (CELANESE EMULSIONS NORDEN AB [SE]; KARLSSON OLA [SE]; JOENSSON JAN-ERI) 13 January 2005 (2005-01-13) cited in the application claims; examples Seite 2, letzter Absatz und Seite 3, erster Absatz the whole document -----	1-8, 10-16,20
A		9,17-19
X	WO 2004/072125 A (CELANESE EMULSIONS NORDEN AB [SE]; KARLSSON OLA J [SE]; JOENSSON JAN-E) 26 August 2004 (2004-08-26) claims 1,32,33 examples Seite 2, letzter Absatz und Seite 3, erster Absatz the whole document -----	1-8, 10-16,20
A		9,17-19
X	US 6 150 468 A (SCHOENBERG JULES E [US] ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) claims examples IV-VI the whole document -----	1-8, 10-16,20
A		9,17-19
X	WO 02/22721 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 21 March 2002 (2002-03-21) claims 1,2 examples Seite 5, Absätze 3 und 4 -----	9,16
X	US 2007/238838 A1 (SCHULTZ MICHAEL A [US] ET AL) 11 October 2007 (2007-10-11) example 1 -----	9,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2008 /065860

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-8, 10-15, 20

Aqueous polymer dispersion, containing a polymer produced by emulsion polymerization of ethylenically unsaturated monomers in the presence of a highly branched polymer, and use of said polymer dispersion.

2. Claims 9, 16-19

Use of a highly branched polymer in an emulsion polymerisate or as additive in paints.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/065860

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1219650	A	03-07-2002	CN US	1362427 A 6420479 B1		07-08-2002 16-07-2002
EP 1095953	A	02-05-2001	AT US	424428 T 6534590 B1		15-03-2009 18-03-2003
WO 2005003186	A	13-01-2005	CN EP SE SE US	1816568 A 1644418 A1 526998 C2 0301940 A 2006287425 A1		09-08-2006 12-04-2006 06-12-2005 02-01-2005 21-12-2006
WO 2004072125	A	26-08-2004	AT CN DE EP SE SE TW US	373019 T 1751068 A 602004008888 T2 1601700 A1 524960 C2 0300373 A 278457 B 2006106172 A1		15-09-2007 22-03-2006 17-01-2008 07-12-2005 02-11-2004 13-08-2004 11-04-2007 18-05-2006
US 6150468	A	21-11-2000		NONE		
WO 0222721	A	21-03-2002	AT AU AU CA CN DE EP JP US	313590 T 9096901 A 2001290969 B2 2422494 A1 1474848 A 60116116 T2 1317500 A2 2004509197 T 6692840 B1		15-01-2006 26-03-2002 07-07-2005 21-03-2002 11-02-2004 13-07-2006 11-06-2003 25-03-2004 17-02-2004
US 2007238838	A1	11-10-2007	AU CA EP WO	2007243659 A1 2647936 A1 1999214 A2 2007126773 A2		08-11-2007 08-11-2007 10-12-2008 08-11-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065860

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/22 C08L69/00 C08L33/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 219 650 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 3. Juli 2002 (2002-07-03) Ansprüche Beispiele 10-12, 16, 19, 21 das ganze Dokument	1-8, 10-16, 20
A	-----	9, 17-19
X	EP 1 095 953 A (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 2. Mai 2001 (2001-05-02) Anspruch 1 das ganze Dokument	1-3
A	-----	4-20
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. März 2009	07/04/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Simmerl, Reinhold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065860

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/003186 A (CELANESE EMULSIONS NORDEN AB [SE]; KARLSSON OLA [SE]; JOENSSON JAN-ERI) 13. Januar 2005 (2005-01-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 2, letzter Absatz und Seite 3, erster Absatz das ganze Dokument	1-8, 10-16, 20
A	-----	9, 17-19
X	WO 2004/072125 A (CELANESE EMULSIONS NORDEN AB [SE]; KARLSSON OLA J [SE]; JOENSSON JAN-E) 26. August 2004 (2004-08-26) Ansprüche 1, 32, 33 Beispiele Seite 2, letzter Absatz und Seite 3, erster Absatz das ganze Dokument	1-8, 10-16, 20
A	-----	9, 17-19
X	US 6 150 468 A (SCHOENBERG JULES E [US] ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) Ansprüche Beispiele IV-VI das ganze Dokument	1-8, 10-16, 20
A	-----	9, 17-19
X	WO 02/22721 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 21. März 2002 (2002-03-21) Ansprüche 1, 2 Beispiele Seite 5, Absätze 3 und 4	9, 16
X	-----	
X	US 2007/238838 A1 (SCHULTZ MICHAEL A [US] ET AL) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) Beispiel 1	9, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/065860

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8,10-15,20

Wässrige Polymerdispersion, enthaltend ein Polymer, welches durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines hochverzweigten Polymeren hergestellt wird, sowie die Verwendung dieser Polymerdispersion.

2. Ansprüche: 9,16-19

Verwendung eines hochverzweigten Polymeren in einem Emulsionspolymerisat bzw. als Additiv in Anstrichmitteln.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1219650	A	03-07-2002	CN US	1362427 A 6420479 B1		07-08-2002 16-07-2002
EP 1095953	A	02-05-2001	AT US	424428 T 6534590 B1		15-03-2009 18-03-2003
WO 2005003186	A	13-01-2005	CN EP SE SE US	1816568 A 1644418 A1 526998 C2 0301940 A 2006287425 A1		09-08-2006 12-04-2006 06-12-2005 02-01-2005 21-12-2006
WO 2004072125	A	26-08-2004	AT CN DE EP SE SE TW US	373019 T 1751068 A 602004008888 T2 1601700 A1 524960 C2 0300373 A 278457 B 2006106172 A1		15-09-2007 22-03-2006 17-01-2008 07-12-2005 02-11-2004 13-08-2004 11-04-2007 18-05-2006
US 6150468	A	21-11-2000		KEINE		
WO 0222721	A	21-03-2002	AT AU AU CA CN DE EP JP US	313590 T 9096901 A 2001290969 B2 2422494 A1 1474848 A 60116116 T2 1317500 A2 2004509197 T 6692840 B1		15-01-2006 26-03-2002 07-07-2005 21-03-2002 11-02-2004 13-07-2006 11-06-2003 25-03-2004 17-02-2004
US 2007238838	A1	11-10-2007	AU CA EP WO	2007243659 A1 2647936 A1 1999214 A2 2007126773 A2		08-11-2007 08-11-2007 10-12-2008 08-11-2007