

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juni 2008 (19.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/071801 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 69/00 (2006.01) **C09D 169/00** (2006.01)

Hermann [DE/DE]; Maass-Str. 4, 69123 Heidelberg
(DE). **SCHRÖDER, Marc** [DE/US]; 1587 Liberty Street
North, Canton, MI 48188 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/064004

(74) **Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Dezember 2007 (14.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06126273.9	15. Dezember 2006 (15.12.2006)	EP
07121033.0	19. November 2007 (19.11.2007)	EP
07121032.2	19. November 2007 (19.11.2007)	EP
07121034.8	19. November 2007 (19.11.2007)	EP

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **TERRENOIRE, Alexandre** [FR/DE]; Dürerstr. 106, 68163 Mannheim (DE). **SCHÖNFELDER, Daniel** [DE/DE]; R4, 9, 68161 Mannheim (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **ROLLER, Sebastian** [DE/DE]; Tannhäusering 24, 68199 Mannheim (DE). **WIESE, Harm** [DE/DE]; Rieslingstr. 26, 69514 Laudenbach (DE). **SCHULER, Bernhard** [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 44, 68199 Mannheim (DE). **SEYFFER,**

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(54) **Title:** POLYMER DISPERSIONS CONTAINING HIGHLY BRANCHED POLYCARBONATES

(54) **Bezeichnung:** POLYMERDISPERSIONEN, DIE HOCHVERZWEIGTE POLYCARBONATE ENTHALTEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to polymer dispersions containing highly branched polycarbonates, a process for preparing them and their use.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerdispersionen, die hochverzweigte Polycarbonate enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2008/071801 A1

Polymerdispersionen, die hochverzweigte Polycarbonate enthalten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerdispersionen, die hochverzweigte Polycarbonate enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Wässrige Polymerdispersionen, die beim Verdampfen des wässrigen Dispergiermediums Polymerfilme bilden, haben weite Verbreitung gefunden. Sie dienen beispielsweise als Bindemittel, die z. B. für Anstrichfarben, oder als Überzugsmittel zum Beschichten von Leder, Papier oder Kunststofffolien von Interesse sind. Die durch Trocknung aus solchen wässrigen Dispersionen erhältlichen festen, teilchen- oder pulverförmigen Polymerzusammensetzungen dienen darüber hinaus als Additive für eine große Vielzahl von Anwendungsbereichen. Polymerdispersionen und die in ihnen enthaltenen Emulsionspolymerisate werden beispielsweise verwendet zur Papierherstellung, als Klebstoffe, zur Membranherstellung, als Binde- oder Hilfsmittel für Leder und Textilien, im Vliesstoffbereich, in Wasch- und Reinigungsmitteln, im Bausektor, zur Modifizierung von Kunststoffen, in hydraulisch abbindenden Massen, als Komponenten für Tonerformulierungen, als Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen, etc.

20 Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese Polymerdispersionen durch geeignete Zusätze zu verbessern bzw. im Hinblick auf bestimmte Anwendungsbereiche zu optimieren. Vielfach weisen diese Zusätze jedoch den Nachteil auf, noch eine gewisse Flüchtigkeit aufzuweisen, was sich z. B. negativ auf den VOC der daraus erhaltenen Beschichtungen auswirkt.

Es besteht weiterhin Bedarf an wässrigen Polymerdispersionen, die einen möglichst hohen Feststoffgehalt bei möglichst geringer Viskosität haben. Diese eignen sich speziell zur Herstellung von Papierstreichmassen, wobei im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit speziell eine geringe Viskosität angestrebt wird. Ein zudem höherer Feststoffgehalt hat den Vorteil, dass bei der Trocknung weniger Wasser entfernt werden muss und somit Energiekosten gespart werden können. Weiterhin sollen die anwendungstechnischen Eigenschaften des beschichteten Papiers, z. B. sein Widerstand gegen mechanische Belastungen, insbesondere die Rupffestigkeit, sowie sein optisches Erscheinungsbild, z. B. Glätte und Glanz, und die Bedruckbarkeit möglichst gut sein.

Aus der WO 02/48459 sind Papierstreichmassen bekannt, deren Viskosität durch Zusatz von hoch vernetzten Polyesteramiden abgesenkt wird.

- 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 Be-

schichtungsmittel, z. B. zur Erzielung einer geringeren Viskosität. Sie leiten sich ab von polyfunktionalen Thiolen, die wenigstens drei vinylisch ungesättigte Seitenketten aufweisen.

- 5 Die WO 01/96411 beschreibt amphiphile Sternpolymere, die einen Kern auf Mercaptanbasis sowie wenigstens drei davon ausgehende Polymerarme aufweisen sowie die Verwendung dieser Sternpolymere zur Stabilisation von wässrigen Polymerdispersionen.
- 10 Die WO 2004/016700 beschreibt eine Copolymerdispersion auf Wasserbasis, die durch Copolymerisation unter Verwendung wenigstens eines mit Alkylengruppen funktionalisierten dendritischen Polymers erhältlich ist. Die so erhaltenen Copolymerdispersionen zeichnen sich durch verbesserte "Blocking"-Eigenschaften aus.
- 15 WO 2004/016701 beschreibt eine wässrige Homo- bzw. Copolymerdispersion, erhältlich durch Emulsionspolymerisation, bei der ein Alkenyl-funktionalisiertes Dendrimer als Zusatz eingesetzt wird. Die Zusammensetzung kann als Bindemittel für Coatings verwendet werden.
- 20 WO 2004/037928 beschreibt eine lufttrocknende wässrige Harzzusammensetzung, bestehend aus einem Fettsäure-funktionalisierten hyperverzweigten Polymer, welches an der Luft trocknet, einem nicht amphiphilen Alkydharz, einem Trockner und einem Stabilisator.
- 25 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 ermöglicht dabei auch stark hydrophobe Monomere mit einer Wasserlöslichkeit von
- 30 weniger als 0,001 g/l zur Emulsionspolymerisation einzusetzen. Die Verwendung von dendritischen Polycarbonaten als Zusatz zu Polymerdispersionen ist nicht beschrieben.

Die WO 2005/026234 beschreibt hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonate sowie deren Herstellung und zur Herstellung von Druckfarben. Ein Einsatz in

35 Polymerdispersionen ist nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, wässrige Polymerdispersion mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Diese sollen insbesondere eine geringe Viskosität und/oder einen hohen Feststoffgehalt aufweisen.

40

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von hochverzweigten Polycarbonaten in wässrigen Polymerdispersionen gelöst wird.

5 Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine wässrige Polymerdispersion Pd),
enthaltend:

- ein Emulsionspolymerisat wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M) und
- wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion Pd), durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Monomers M), bei dem vor und/oder während und/oder nach der Emulsionspolymerisation wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat zugegeben wird. 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 Polycarbonat, wie im Folgenden definiert, als Additiv z. B. einem Anstrichmittel oder einer Papierstreichmasse zugegeben werden.

20

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Verfahren zur Modifizierung der anwendungstechnischen Eigenschaften einer wässrigen Polymerdispersion Pd) sowie die Verwendung wenigstens einer wässrigen Polymerdispersion Pd) als Bindemittel in Anstrichmitteln und Papierstreichmassen.

25

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

- 30 - gute Verträglichkeit der eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate mit einer Vielzahl Dispersionen,
- Möglichkeit zur Verringerung der Viskosität gegenüber wässrigen Polymerdispersionen ohne Zusatz hochverzweigter Polycarbonate,
- 35 - Möglichkeit zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen mit erhöhtem Feststoffgehalt gegenüber ohne Zusatz hochverzweigter Polycarbonate hergestellten Dispersionen,
- 40 - Möglichkeit zur Steuerung der Glasübergangstemperatur T_G der in den wässrigen Polymerdispersionen Pd) enthaltenen Emulsionspolymerisate bei Zugabe vor und/oder während der Emulsionspolymerisation,

- Möglichkeit zur Verringerung der Mindestfilmbildetemperatur MFT, insbesondere bei Zugabe nach der Emulsionspolymerisation,
- ein zumindest teilweiser Verzicht auf Additive, die den VOC-Gehalt der Dispersi-
5 onen erhöhen.

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der Polymerdispersionen hochverzweigte Polycarbonate eingesetzt. Der Ausdruck "hochverzweigte Polycarbonate" bezeichnet im Rahmen dieser Erfindung ganz allgemein Polycarbonate, die sich durch eine stark
10 verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Zur allgemeinen 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).

15

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

20 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
25 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 durchgeführten
30 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.

35 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
40 auch strukturell uneinheitlich sind. Sie weisen Seitenketten und/oder Seitenäste unterschiedlicher Länge und Verzweigung sowie eine Molmassenverteilung (Polydispersität) auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate weisen vorzugsweise einen Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) pro Molekül 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.

10

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

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

Zur Erzielung vorteilhafter anwendungstechnischer Eigenschaften können sowohl die strukturell und molekular einheitlichen Polycarbonat-Dendrimere wie auch hyperverzweigte Polycarbonate eingesetzt werden. Hyperverzweigte Polycarbonate sind jedoch in der Regel einfacher und somit wirtschaftlicher herstellbar als Polycarbonat-Dendrimere. So wird z. B. die Herstellung der monodispersen Dendrimere dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeführt 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 Polycarbonate mit ihrer Molekulargewichtsverteilung können sich speziell vorteilhaft auf die Viskositätseigenschaften der mit ihnen modifizierten Dispersionen aufweisen. Hyperverzweigte Polycarbonate weisen zudem eine flexiblere Struktur auf als die Dendrimere.

Der Begriff Polycarbonat umfasst im Sinne der Erfindung auch Verbindungen, die neben Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen aufweisen, wie Poly(estercarbonate), Poly(ethercarbonate), Poly(etherestercarbonate), etc.

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

Vorzugsweise wird zur Modifizierung der anwendungstechnischen Eigenschaften das hochverzweigte Polycarbonat der Polymerdispersion Pd) in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Emulsionspolymerisats, zugegeben.

Die Zugabe des hochverzweigten Polycarbonats kann vor und/oder im und/oder nach der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) erfolgen. Spezielle Ausführungen, auch im Hinblick auf die gezielte Beeinflussung bestimmter anwendungstechnischer Eigenschaften, sind im Folgenden beschrieben.

Eine spezielle Ausführung betrifft den Einsatz von hochverzweigten Polycarbonaten, die einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser kleiner 150 nm, besonders bevorzugt kleiner 100 nm und ganz besonders bevorzugt kleiner 80 nm aufweisen. Vorzugsweise ist der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser größer 0,5 nm, besonders bevorzugt größer 1 nm, insbesondere größer 1,5 nm und speziell größer 2 nm.

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, 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).

5 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.

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

15 Der Ausdruck Aryl umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Der Ausdruck Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, 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.

20 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.

35 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polycarbonate neben den bei der Synthese der hyperverzweigten Struktur resultierenden Carboxylgruppen 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 500. Bevorzugt beträgt der Anteil an funktionellen Gruppen 4 bis 100, speziell 5 bis 80, und spezieller 6 bis 50.

40 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 ROC(=O)O- Gruppen terminierte hypervverzweigte Polymere haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

5 Geeignete hypervverzweigte 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 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen R^aOH
10 bzw. R^bOH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei R^a und R^b jeweils unabhängig voneinander 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,

15

b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hypervverzweigten 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,
20 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 C₂-C₆-Alkylen stehen. Besonders bevorzugt sind R^a und R^b ausgewählt unter geradkettigem und verzweigtem C₁-C₅-Alkyl, wie eingangs definiert.

30 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
35 auch "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbo-

40

nat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat und Didodecylcarbonat.

5 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.

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

15 Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen sind Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, 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, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

20 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 25 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, difunktionelle Polyether- oder Polyesterole.

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

35 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.

40 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.

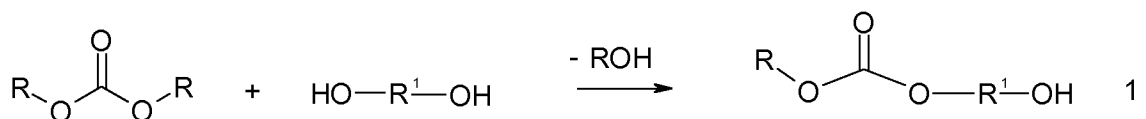
10

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 einfachste 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 Carbonatgruppe, 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 "fokale Gruppe" genannt.

20

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

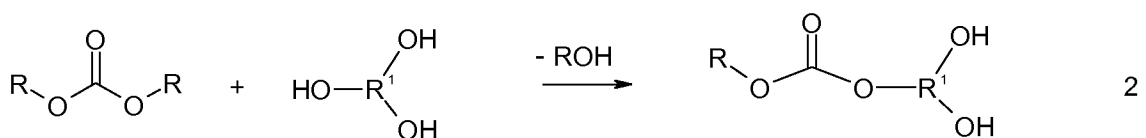
25



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

30

35



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel

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. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie z. B. Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solvent Naphtha.

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 vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

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 Katalysatormische 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.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titantetrabutylat, Titantetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnildilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

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.

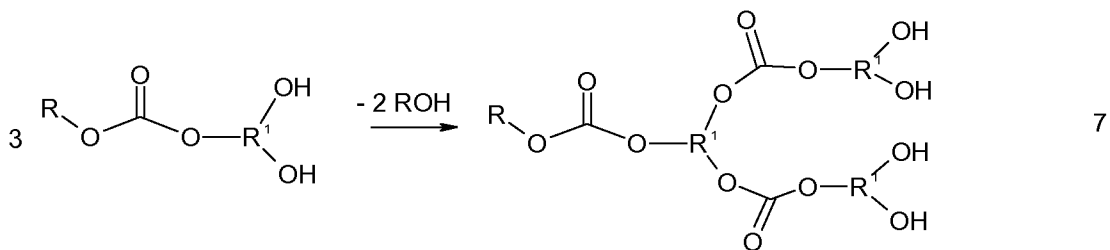
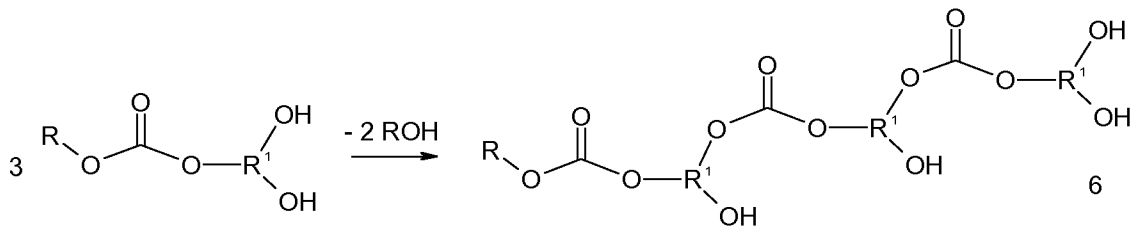
Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.

40

Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

- 5 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-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.

- 15 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.



20

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

- 25 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.

In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünsch-

ten 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
5 Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu-
10 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.

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

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

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle
25 Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

Derartige Effekte lassen sich z. B. durch Zusatz von Verbindungen während der Poly-
30 kondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre 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
35 Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin
40 oder Isophorondiamin verwenden.

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 höherfunktionellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen aufweisende Polycarbonate.

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hyperverzweigte Polycarbonat mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonatgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hyperverzweigte Polycarbonate können z. B. durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen 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.

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.

Herstellung der Polymerdispersion Pd)

Zur Herstellung der Polymerdispersion Pd) wird wenigstens ein α,β -ethylenisch ungesättigtes Monomers M) eingesetzt, das vorzugsweise 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, Vinylethern, C₂-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.

Geeignete Estern 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, Cerotiny(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 ethylenisch ungesättigte Nitrile sind Acrylnitril, Methacrylnitril 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 Halbesten 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, Styrolsulfonsäure und

2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Bevorzugt sind z. B. Styrolsulfonsäuren, wie 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.

5

Beispiele für phosphorhaltige Monomere sind z. B. Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Geeignet sind weiter die Mono- und Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, speziell die Monoester. Geeignet sind weiter Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure die einfach mit einem Hydroxy-

10

alkyl(meth)acrylat und zusätzlich einfach mit einem davon verschiedenen Alkohol, z. B. einem Alkanol, verestert sind. Geeignete Hydroxyalkyl(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

15

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 Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, z. B. die Ethylenoxidkondensate von (Meth)acrylaten, wie

20

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{OH})_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, 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.

25

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

30

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, 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,

40

N-Arachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignoceryl(meth)acrylamid, 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, 5 N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Morpholinyl(meth)acrylamid.

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-10 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.

Geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-15 N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid.

Geeignete Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, 20 N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

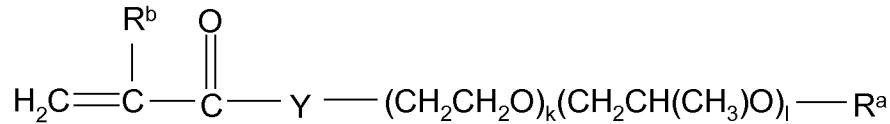
Geeignete Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen sind 25 N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, 30 N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid etc.

Geeignete Monomere M) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-35 N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide.

Geeignete Monomere M) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die 40 Salze davon.

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

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



(A)

worin

10

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

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

15

R^a für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder C₆-C₁₄-Aryl steht,

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

20

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 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25.

25

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

30

Bevorzugt steht R^b für Wasserstoff, 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.

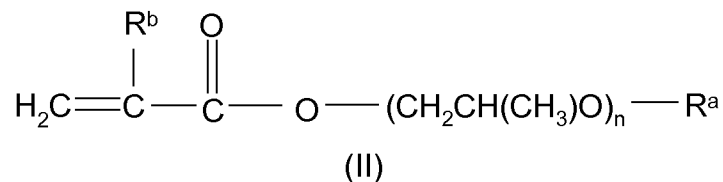
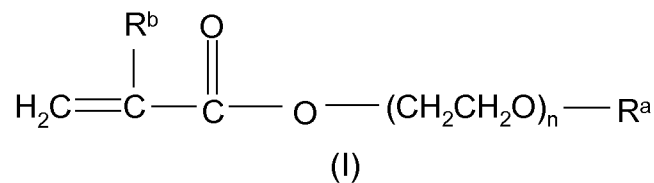
Vorzugsweise steht Y in der Formel (A) für O.

35

In einer speziellen Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) wenigstens ein Polyether(meth)acrylat eingesetzt. Dieses wird

dann 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.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Polyether(meth)acrylate 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 -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 erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionspolymerisate verwendet werden.

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



20 worin

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

25 R^a für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl steht,

R^b für Wasserstoff oder Methyl steht.

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.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) kein Polyether(meth)acrylat eingesetzt.

5 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
10 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,
15 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.

Bevorzugte Harnstoffgruppen aufweisende Monomere sind
N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on und N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on.
Besonders bevorzugt ist N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on
20 (2-Ureidomethacrylat, UMA).

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) kein Harnstoffgruppen aufweisendes Monomer
25 eingesetzt.

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

30 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
35 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.

40 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, Ethylhexyl(meth)acrylat, Styrol, 2-Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Butadien und Mischungen davon.

5

Zusätzlich zu wenigstens einem Hauptmonomer M1) kann bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) wenigstens ein weiteres Monomer M2) 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, (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 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M), zur Emulsionspolymerisation eingesetzt.

10

15

20

25

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) sind speziell ausgewählt ist unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, und Mischungen davon.

Besonders geeignete Monomerkombinationen für das erfindungsgemäße Verfahren sind die im Folgenden aufgeführten:

30

C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen davon, speziell Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat; n-Butylacrylat, Methylmethacrylat; n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat.

35

Mischungen aus wenigstens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat und wenigstens einem Vinylaromaten, speziell

n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Styrol;
n-Butylacrylat, Styrol;

40

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

Mischungen aus wenigstens einem Vinylaromaten und wenigstens einem Olefin, ausgewählt unter C₂-C₈-Monoolefinen und nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, speziell

5 Styrol, Butadien.

Die zuvor genannten besonders geeigneten Monomerkombinationen können darüber hinaus geringe Mengen weiterer Monomere M₂) enthalten. Diese sind vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und Mischun-

10 gen davon.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen kann zusätzlich zu den zuvor genannten Monomeren M₁) wenigstens ein Vernetzer eingesetzt werden. Monomere, die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens

15 zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül. 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

20 werden, der befähigt ist, mit funktionellen Gruppen des Emulsionspolymerisats eine chemische Vernetzungsreaktion eingehen zu können.

Geeignete Vernetzer sind z. B. Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Al-

25 kohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie

30 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, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester,

35 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, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Block-

40 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,

Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 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 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, Dicyclopentylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

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, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20 000.

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.

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

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidn, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer eingesetzt.

5

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 funktionellen Gruppen um Keto- oder Aldehydgruppen. Die Keto- oder Aldehydgruppen sind vorzugsweise durch Copolymerisation von copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten 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 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.

20 Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat 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

25 zählen z. B. Hydrazid-, Hydroxylamin- oder Oximether- oder Aminogruppen als funktionelle Gruppen für die Vernetzung der Keto- oder Aldehydgruppen. Geeignete Verbindungen mit Hydrazidgruppen sind z. B. Polycarbonsäurehydrazide mit einem Molgewicht von bis zu 500 g/mol. Besonders bevorzugte Hydrazidverbindungen sind Dicarbonsäuredihydrazide mit bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen. Dazu zählen z. B. Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Glutarsäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid, Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid, Itaconsäuredihydrazid und/oder Isophthalsäuredihydrazid. Von besonderem Interesse sind: Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid. Geeignete Verbindungen mit Hydroxylamin- oder Oximethergruppen sind

30 z. B. in WO 93/25588 genannt.

35

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,

40 die durch Sonnenlicht angeregt werden, beispielsweise Benzophenon oder Benzophenonderivate. 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
5 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezo-
gen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere (ein-
schließlich des Vernetzers), eingesetzt.

Eine spezielle Ausführungsform betrifft Polymerdispersionen Pd), die keinen Vernetzer
10 einpolymerisiert enthalten.

Die radikalische Polymerisation des Monomergemischs M) kann in Gegenwart mindes-
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-
15 re von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation
eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Als Regler (Polymerisationsregler) werden allgemein Verbindungen mit hohen Übertra-
gungskonstanten bezeichnet. Regler beschleunigen Kettenübertragungsreaktionen und
20 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
Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül, die zu einer oder mehreren Kettenüber-
tragungsreaktionen führen können. Geeignete Regler werden beispielsweise ausführ-
25 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.

Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propi-
onaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd.
30

Ferner können auch als Regler eingesetzt werden: Ameisensäure, ihre Salze oder Es-
ter, wie Ammoniumformiat, 2,5-Diphenyl-1-hexen, Hydroxylammoniumsulfat, und
Hydroxylammoniumphosphat.

Weitere geeignete Regler sind Halogenverbindungen, z. B. Alkylhalogenide, wie Tetra-
chlormethan, Chloroform, Bromtrichlormethan, Bromoform, Allylbromid und Benzylver-
bindungen, wie Benzylchlorid oder Benzylbromid.

Weitere geeignete Regler sind Allylverbindungen, wie z. B. Allylalkohol, funktionalisier-
te Allylether, wie Allylethoxylate, Alkylallylether, oder Glycerinmonoallylether.
40

Bevorzugt werden als Regler Verbindungen eingesetzt, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

5 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, Ethylthioethanol, Diisopropyldisulfid, Di-n-butylbisulfid, Di-n-hexylbisulfid, Diacetylbisulfid, Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid, Dimethylsulfoxid, Dialkylsulfid, Dialkylbisulfid und/oder Diarylsulfid.

10

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 Mercapto-carbonsäuren. Beispiele für diese Verbindungen sind Allylthioglykolate, 15 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-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan.

20

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 25 Verbindungen, die mehr als zwei Schwefelatome in gebundener Form enthalten. Beispiele hierfür sind trifunktionale und/oder tetrafunktionale Mercaptane.

30 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.

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

35

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, 40 tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat,

Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Gemische dieser Initiatoren.

- 5 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 Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder 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, 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.

25 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, S. 411 bis 30 420. 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.

35 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.

40 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, Alkylrest: C₈-C₃₆) sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Homo- und Copolymere.

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

- 5 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. 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).

- 20 Geeignete kationische Emulgatoren sind vorzugsweise quartäre Ammoniumhalogenide, z. B. Trimethylcetylammmoniumchlorid, Methyltrioctylammmoniumchlorid, Benzyltriethylammmoniumchlorid oder quartäre Verbindungen von N-C₆-C₂₀-Alkylpyridinen, -morpholinen oder -imidazolen, z. B. N-Laurylpyridiniumchlorid.
- 25 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.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate sind in der Regel in Wasser dispergierbar. Davon abweichend nicht in Wasser dispergierbar sind hochverzweigte Polycarbonate, die einer polymeranalogen Umsetzung mit hydrophoben Gruppen unterzogen wurden. In einer speziellen Ausführung eignen sich die hochverzweigten Polycarbonate zur Herstellung einer Polymerdispersion Pd) ohne den Einsatz grenzflächenaktiver Substanzen, wie Emulgatoren, Schutzkolloiden oder Monomeren mit dispergieraktiven Gruppen.

- 35 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 Hydroxymethansulfonsäure (z. B. Rongalit® C der BASF Aktiengesellschaft), Komplexbildner, Desodorantien, Geschmacksstoffe, Geruchsstoffe und Viskositätsmodifizierer, wie Alkohole, z. B. Glycerin, Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Glykol etc. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können
- 40

den Polymerdispersionen in der Vorlage, einem der Zuläufe oder nach Abschluss der Polymerisation zugesetzt werden.

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 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 Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

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. 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.

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 Reaktionsmischung 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 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 45 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Polymerdispersion auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten und speziell hypervverzweigten Polycarbonate zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit einer Vielzahl verschiedener Dispersionen aus.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate eignen sich vorteilhaft zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften einer wässrigen Polymerdispersion Pd), bei dem man dieser wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat zugibt. Geeignete Polycarbonate sind die zuvor genannten. Bevorzugt wird wenigstens ein hypervverzweigtes Polycarbonat eingesetzt.

Die Zugabe wenigstens eines hochverzweigten Polycarbonats führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Viskosität gegenüber einer wässrigen Polymerdispersion Pd) ohne Zusatz hochverzweigter Polycarbonate.

Zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften kann die Zugabe des hochverzweigten Polycarbonats nach der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) erfolgen. Möglich ist auch eine Zugabe im Verlauf der radikalischen Emulsionspolymerisation. Die zweite Variante ist bevorzugt, wenn neben der Viskosität noch eine weitere anwendungstechnische Eigenschaft von Pd) modifiziert werden soll. Die ist speziell der Fall zur Herstellung von Dispersionen Pd) mit niedriger Viskosität und hohem Feststoffgehalt.

Vorzugsweise wird zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften das hochverzweigte Polycarbonat der Polymerdispersion Pd) in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Emulsionspolymerisats zugegeben. Übliche Einsatzmengen des hochverzweigten Polycarbonats liegen z. B. in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Emulsionspolymerisat in der Polymerdispersion Pd).

Die Bestimmung der Viskosität kann nach DIN EN ISO 3219 bei einer Temperatur von 23 °C mit einem Rotationsviskosimeter erfolgen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate eignen sich weiterhin vorteilhaft zur Erhöhung des Feststoffgehalts. Ein weiterer Gegenstand der Er-

- findung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion Pd) mit erhöhtem Feststoffgehalt, durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Monomers M), bei dem vor und/oder während und/oder nach der Emulsionspolymerisation wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat zugegeben wird. Geeignete Polycarbonate sind die zuvor genannten. Bevorzugt wird wenigstens ein hyperverzweigtes Polycarbonat eingesetzt. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Monomere M) sowie geeigneter und bevorzugter Polymerisationsbedingungen wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.
- 5
- 10 Zur Erhöhung des Feststoffgehalts kann die Zugabe des hochverzweigten Polycarbonats vor der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Pd) erfolgen. Möglich ist auch eine Zugabe im Verlauf der radikalischen Emulsionspolymerisation. Die Zugabe des hochverzweigte Polycarbonats kann dann kontinuierlich über die gesamte Polymerisationsdauer oder über ein begrenztes Zeitintervall erfolgen. Die Zugabe des hochverzweigten Polycarbonats kann auch in einer oder mehreren Chargen erfolgen.
- 15

Zur Erhöhung des Feststoffgehalts wird der wässrige Phase, in welcher die Emulsionspolymerisation durchgeführt wird, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% des hochverzweigten Polycarbonats, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% und insbesondere mehr als 90 Gew.-% zugeführt, bevor 90 Gew.-% aller Monomeren, die das Emulsionspolymerisat bilden, polymerisiert sind.

20

Im Allgemeinen werden 80 bis 100 Gew. der hochverzweigten Polycarbonate zugesetzt, nachdem mindestens 50 Gew.-% der Monomeren, die das Emulsionspolymerisat bilden, bereits polymerisiert sind.

25

Der Gehalt des Emulsionspolymerisats und der hochverzweigten Polycarbonate in der wässrigen Polymerdispersion Pd) (Feststoffgehalt) beträgt vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 55 Gew.-%, insbesondere mindestens 58 Gew.-%, speziell mindestens 60 Gew.-%, spezieller mindestens 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Polymerdispersion. Die Ausgangsstoffe (Monomere und organische Polymerteilchen) können in der gewünschten hohen Konzentration polymerisiert werden, wobei die vorstehenden Feststoffgehalte der Polymerdispersion direkt erreicht werden.

30

35

Vorzugsweise wird zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion Pd) mit erhöhtem Feststoffgehalt das hochverzweigte Polycarbonat der Polymerdispersion Pd) in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Emulsionspolymerisats zugegeben.

40

Zur Bestimmung des Feststoffgehalts kann eine definierte Menge (ca. 5 g) der wässrigen Polymerisatdispersion bei 140 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Festgehalt ausgewogen werden.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate eignen sich weiterhin vorteilhaft zur Steuerung der Glasübergangstemperatur T_G der in den wässrigen Polymerdispersionen (Pd) enthaltenen Emulsionspolymerisate. Dabei erfolgt die Zugabe vorzugsweise vor und/oder während der Emulsionspolymerisation.

10

Die Glasübergangstemperatur kann nach DIN 53765 nach dem DSC-Verfahren (differential scanning calorimetry) bestimmt werden, z. B. mittels eines DSC-Geräts DSC 822, Serie TA 8000 der Fa. Mettler-Toledo, Deutschland.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polycarbonate eignen sich weiterhin vorteilhaft zur Verringerung der Mindestfilmbildetemperatur MFT. Dabei erfolgt die Zugabe vorzugsweise nach der Emulsionspolymerisation.

20

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen (Pd), die ein Emulsionspolymerisat und wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat enthalten, können als solche oder gemischt mit weiteren Polymeren als Bindemittelzusammensetzung in wässrigen Beschichtungsmitteln, wie z. B. Farb- oder Lackmischungen, verwendet werden. Geeignete weitere Polymere sind z. B. filmbildende Polymere.

25

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) Polycarbonat(e).

30

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).

35

40

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 Molekularge-

wicht beträgt vorzugsweise 8000 bis 35 000 und besonders bevorzugt 10 000 bis 35 000.

5 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 Polycarbonat, jedoch kein von dem in der Polymerdispersion enthaltenen Emulsionspolymerisat verschiedenes filmbildendes Polymer aufweist.

10

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:

20

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

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

30

- eine Bindemittelzusammensetzung, wie zuvor definiert,
- gegebenenfalls wenigstens ein Pigment
- 35 - gegebenenfalls wenigstens einen Füllstoff,
- gegebenenfalls weitere, von Pigmenten und Füllstoffen verschiedene Hilfsmittel, und
- 40 - Wasser.

Eine erste bevorzugte Ausführung ist ein Anstrichmittel in Form eines Klarlacks, das keine Pigmente und Füllstoffe enthält.

5 Eine zweite bevorzugte Ausführung ist ein Anstrichmittel in Form einer Dispersionsfarbe.

Bevorzugt ist ein Anstrichmittel, enthaltend:

- 10
- 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.-%.

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

20 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), z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa

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

35 Als Pigment werden im Rahmen dieser Erfindung zusammenfassend alle Pigmente 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, Manganschwartz, Antimonschwartz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben auch

40 organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente ent-

halten. Geeignet sind auch synthetische Weißpigmente mit Lufteinschlüssen zur Erhöhung der Lichtstreuung, wie die Rhopaque ®-Dispersionen.

5 Geeignete Füllstoffe sind z. B. Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. In Anstrichmitteln werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe 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
10 geringe Mengen sehr feinteiliger Füllstoffe auf.

Feinteilige Füllstoffe können auch zur Erhöhung der Deckkraft und /oder zur Einsparung von Weißpigmenten eingesetzt werden. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und
15 Füllstoffen eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel (wässrige Anstrichmittel) kann neben der Polymerdispersion Pd) mit wenigstens einem hochverzweigten Polycarbonat als Zusatzstoff, gegebenenfalls zusätzlichen filmbildenden Polymeren und Pigment/Füllstoff
20 weitere Hilfsmittel enthalten.

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.
25

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.
30

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.
40 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 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 Glanzes des Anstrichmittels kann nach DIN 67530 erfolgen. Dazu 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 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 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 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 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.

Aufgrund der Möglichkeit zur Viskositätsverringerung und Erhöhung des Feststoffgehalts eignen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersion (Pd) mit Zusatz hochverzweigter Polycarbonate auch speziell für einen Einsatz als Bindemittel, z. B. in Papierstreichmassen.

Erfindungsgemäße Pd) Polymerdispersionen für einen Einsatz in Papierstreichmassen, enthalten vorzugsweise ein Emulsionspolymerisat, das wenigstens ein Monomer M) oder eine Monomerenkombination einpolymerisiert enthält, das/die ausgewählt ist unter:

5

- C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylaten und Mischungen davon,
- Mischungen aus wenigstens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat und wenigstens einem Vinylaromaten, insbesondere Styrol,
- Mischungen aus wenigstens einem Vinylaromaten (insbesondere Styrol) und wenigstens einem Olefin, das ausgewählt unter C₂-C₈-Monoolefinen und nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (insbesondere Butadien).

10

Eine spezielle Ausführung des Emulsionspolymerisats sind Polybutadien-Bindemittel, die Butadien und einen Vinylaromaten, insbesondere Styrol, sowie gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Butadien zu Vinylaromaten beträgt z. B. 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 20 : 80 bis 80 : 20.

15

Besonders bevorzugt sind Polybutadien-Bindemittel, wobei das Emulsionspolymerisat zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% aus Kohlenwasserstoffen mit 2 Doppelbindungen, insbesondere Butadien, oder Gemische von derartigen Kohlenwasserstoffen mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol, besteht.

20

Eine weitere spezielle Ausführung des Emulsionspolymerisats sind Polyacrylat-Bindemittel, die wenigstens ein C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat oder eine Mischungen aus wenigstens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat und wenigstens einem Vinylaromaten (insbesondere Styrol) einpolymerisiert enthalten.

25

Neben den Hauptmonomeren können die in den Polybutadien-Bindemitteln und den Polyacrylat-Bindemitteln enthaltenen Emulsionspolymerisate weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Monomere mit Carbonsäuregruppen, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und Aconitsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionspolymerisate wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Säure in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

30

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, oder Amide wie (Meth)acrylamid.

35

40

Als Bestandteile enthalten Papierstreichmassen insbesondere

- a) Bindemittel
- 5 b) gegebenenfalls einen Verdicker
- c) gegebenenfalls einen Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoff, insbesondere als optischen Aufheller
- 10 d) Pigmente
- e) weitere Hilfsstoffe, z. B. Verlaufshilfsmittel oder sonstige Farbstoffe.

Als Bindemittel wird die obige wässrige Polymerdispersion Pd), welche das Emulsi-
15 onspolymerisat und die hochverzweigten Polycarbonate enthält, verwendet. Weitere Bindemittel, z. B. auch natürliche Polymere, wie Stärke, können mit verwendet werden. Vorzugsweise ist der Anteil der obigen wässrigen Polymerdispersion (gerechnet als Feststoff, d. h. Emulsionspolymerisat und hochverzweigte Polycarbonate, ohne Wasser) mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bzw.
20 100 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel.

Die Papierstreichmassen enthalten Bindemittel vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-Teilen Bindemittel, bezogen auf
25 100 Gew.-Teilen Pigment.

Als Verdicker b) kommen neben synthetischen Polymerisaten, insbesondere Cellulosen, vorzugsweise Carboxymethylcellulose in Betracht.

Unter dem Begriff Pigment d) werden hier anorganische Feststoffe verstanden. Diese
30 Feststoffe sind als Pigmente für die Farbe der Papierstreichmasse (insbesondere weiß) verantwortlich und/oder haben lediglich die Funktion eines inerten Füllstoffs. Bei dem Pigment handelt es sich im Allgemeinen um Weißpigmente, z. B. Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfoaluminat, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide oder Streichclay oder Silikate.

35 Die Herstellung der Papierstreichmasse kann nach üblichen Methoden erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen haben eine geringe Viskosität und eignen sich gut zur Beschichtung von z. B. Rohpapier oder Karton. Die Beschichtung und
40 anschließende Trocknung kann nach üblichen Methoden erfolgen. Die beschichteten Papiere oder Kartone haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere sind sie auch gut in den bekannten Druckverfahren, wie Flexo-, Hoch-, Tief- oder

Offsetdruck bedruckbar. Vor allem beim Offsetverfahren bewirken sie eine hohe Ruffestigkeit und eine schnelle und gute Farb- und Wasserannahme. Die mit den Papierstreichmassen beschichteten Papiere können gut in allen Druckverfahren, insbesondere im Offsetverfahren verwendet werden.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion Pd), wie zuvor definiert, als Klebstoff, zur Membranherstellung, als Binde- oder Hilfsmittel für Leder und Textilien, im Vliesstoffbereich, in Wasch- und Reinigungsmitteln, im Bausektor, zur Modifizierung von Kunststoffen, in hydraulisch abbindenden Massen, als Komponenten für Tonerformulierungen oder als Zusatzstoff in elektrophotographischen Anwendungen.

10

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

15

Beispiele:

I. Synthese der hochverzweigten Polymere

20 HBP 1: Hyperverzweigtes Polycarbonat

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.

25

30

35

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

40

II. Herstellung von Polymerdispersionen

Dispersion D1 (erfindungsgemäß):

5 Dispersion aus Acrylsäure, Acrylamid, n-Butylacrylat und Methylmethacrylat

Vorlage: 24,91 g von Zulauf 1
9,24 g von Zulauf 2
140,00 g vollentsalztes Wasser
10 0,11 g Kupfer-II-sulfat (0,1 %)
2,75 g Maranil A 20 ® (20 %) (Natrium-n-(C₁₀-C₁₃-alkyl)benzolsulfonat,
Fa. Cognis)

Zugabe 1: 7,22 g vollentsalztes Wasser

15

Zulauf 1: 128,29 g vollentsalztes Wasser
7,33 g Dowfax 2A1 ® (45 %) (Alkyldiphenyloxiddisulfonat, Fa. Dow)
22,00 g Lutensol TO 89 ® (20 %) (ethoxilierter C₁₃-Oxoalkohol,
Fa. BASF AG)
20 7,15 g Acrylsäure
16,50 g Acrylamid (50%ig in Wasser)
308,00 g n-Butylacrylat
226,60 g Methylmethacrylat

25 Zulauf 2: 26,40 g Natriumperoxodisulfat (2,5 %)

Zulauf 3: 12,95 g vollentsalztes Wasser
16,50 hyperverzweigtes Polycarbonat HBP 1

30 Zulauf 4: 3,30 g vollentsalztes Wasser
2,20 g Ammoniak (25 %)

Zulauf 5: 5,01 g vollentsalztes Wasser
3,30 g tert.-Butylhydroperoxid (10 %)

35

Zulauf 6: 7,87 g vollentsalztes Wasser
4,20 g Acetonbisulfit (13,10 %)

Zulauf 7: 3,68 g Actacid MBS (5 %) (Biozid, Thor-Chemie)

40

Zulauf 8: 9,35 g Natronlauge (10 %)
9,79 g vollentsalztes Wasser

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 Zulaufe 1 und 2 innerhalb von 150 Minuten zudosiert. 10 Minuten nach dem Start von Zulauf 1 wurde auch Zulauf 3 gestartet und innerhalb von 140 Minuten zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde 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 4 innerhalb von 15 Minuten zudosiert und danach die Zulaufe 5 und 6 parallel innerhalb von 1 Stunde zudosiert, wonach man noch 15 Minuten nachrühren ließ. Anschließend ließ man den Reaktionsansatz im Verlauf von 90 Minuten auf 30 °C abkühlen und gab nach Erreichen dieser Temperatur Zulauf 7 zu. Abschließend wurden ebenfalls bei 30 °C Zulauf 8 zugegeben und danach der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Vergleichsdispersion VD2 (ohne hyperverzweigtes Polymer):

Dispersion aus Acrylsäure, Acrylamid, n-Butylacrylat und Methylmethacrylat

Vorlage: 24,98 g von Zulauf 1
9,24 g von Zulauf 2
140,00 g vollentsalztes Wasser
0,11 g Kupfer-II-sulfat (0,1 %)
2,75 g Maranil A 20 ® (20 %) (Natrium-n-(C₁₀-C₁₃-alkyl)benzolsulfonat,
Fa. Cognis)

Zugabe 1: 7,22 g vollentsalztes Wasser

Zulauf 1: 130,24 g vollentsalztes Wasser
7,33 g Dowfax 2A1 ® (45 %) (Alkyldiphenyloxiddisulfonat, Fa. Dow)
22,00 g Lutensol TO 89 ® (20 %) (ethoxilierter C₁₃-Oxoalkohol,
Fa. BASF AG)
7,15 g Acrylsäure
16,50 g Acrylamid (50%ig in Wasser)
308,00 g n-Butylacrylat
226,60 g Methylmethacrylat

Zulauf 2: 26,40 g Natriumperoxodisulfat (2,5 %)

Zulauf 3: 3,30 g vollentsalztes Wasser

2,20 g Ammoniak (25 %)

Zulauf 4: 5,01 g vollentsalztes Wasser
3,30 g tert.-Butylhydroperoxid (10 %)

5

Zulauf 5: 7,87 g vollentsalztes Wasser
4,20 g Acetonbisulfit (13,10 %)

Zulauf 6: 3,68 g Actacid MBS (5 %) (Biozid, Thor-Chemie)

10

Zulauf 7: 9,35 g Natronlauge (10 %)
9,79 g vollentsalztes Wasser

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 Zulaufe 1 und 2 innerhalb von 150 Minuten zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde 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 Zulaufe 4 und 5 parallel innerhalb von 1 Stunde zudosiert, wonach man noch 15 Minuten nachrühren 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 Zulauf 7 zugegeben und danach der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

30 Tabelle 1: Analytik

	D1	VD2
pH-Wert	8,1	8,5
Koagulat (g)	5	6
Feststoffgehalt (%)	60	60
LD-Wert (%)	68	65
Tg (°C)	7	9
Viskosität mPa.s	3980	11760

Die Brookfield-Viskosität wurde bestimmt mit Spindel 6 (D1) und Spindel 7 (VD2) bei 23 °C. Die erfindungsgemäße Dispersion weist eine deutlich geringere Viskosität auf.

35

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersion Pd), enthaltend:
 - 5 - ein Emulsionspolymerisat wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M) und
 - wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat.
- 10 2. Polymerdispersion nach Anspruch 1, die als hochverzweigtes Polycarbonat wenigstens ein hyperverzweigtes Polycarbonat enthält.
3. Polymerdispersion nach Anspruch 2, wobei das hyperverzweigte Polycarbonat einen Verzweigungsgrad DB von 10 bis 95 %, bevorzugt 25 bis 90 %, insbesondere 30 bis 80 %, aufweist.
- 15 4. Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M), das ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{20} -Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vinylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, phosphorhaltigen Monomeren, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Alkandiolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinyllactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -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, C_2 - C_8 -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.
- 35 5. Polymerdispersion 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 C_1 - C_{20} -Alkanolen, Vinylaromaten, Estern von Vi-
- 40

nylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden und Mischungen davon.

- 5 6. Polymerdispersion nach Anspruch 5, 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.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion Pd), durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Monomers M), bei dem vor und/oder während und/oder nach der Emulsionspolymerisation wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat zugegeben wird.
- 15 8. Verfahren zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften einer wässrigen Polymerdispersion Pd), umfassend die Zugabe wenigstens eines hochverzweigten Polycarbonats.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion Pd) mit erhöhtem Feststoffgehalt, durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Monomers M), bei dem vor und/oder während der Emulsionspolymerisation wenigstens ein hochverzweigtes Polycarbonat zugegeben wird.
- 25 10. Bindemittelzusammensetzung, bestehend aus oder enthaltend eine wässrige Polymerdispersion Pd), wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert.
- 30 11. Anstrichmittel, enthaltend
- eine Bindemittelzusammensetzung, wie in Anspruch 10 definiert,
 - gegebenenfalls wenigstens Pigment,
 - 35 - gegebenenfalls wenigstens einen Füllstoff,
 - gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, und
 - Wasser.
- 40 12. Anstrichmittel nach Anspruch 11 in Form eines Klarlacks.

13. Anstrichmittel nach Anspruch 11 in Form einer Dispersionsfarbe.
14. Verwendung einer Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 10, als Bindemittel in Anstrichmitteln.
- 5 15. Verwendung einer Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 10, als Bindemittel in Papierstreichmassen.
- 10 16. Papierstreichmasse, enthaltend eine Bindemittelzusammensetzung, wie in Anspruch 10 definiert.
17. Mit einer Papierstreichmasse gemäß Anspruch 16 beschichtetes Papier oder beschichteter Karton.
- 15 18. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion Pd), wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, als Klebrohstoff, zur Membranherstellung, als Binde- oder Hilfsmittel für Leder und Textilien, im Vliesstoffbereich, in Wasch- und Reinigungsmitteln, im Bausektor, zur Modifizierung von Kunststoffen, in hydraulisch abbindenden Massen, als Komponenten für Tonerformulierungen oder als Zusatzstoff in elektrophotographischen Anwendungen.
- 20 19. Verwendung wenigstens eines hochverzweigten Polycarbonats als Additiv für ein Produkt, das ein Emulsionspolymerisat auf Basis wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers M) enthält, wie in einem der Ansprüche 4 bis 6 definiert.
- 25 20. Verwendung nach Anspruch 19 als Additiv für ein Anstrichmittel, eine Papierstreichmasse, einen Klebrohstoff, als Additiv bei der Membranherstellung, als Additiv für ein Binde- oder Hilfsmittel für Leder und Textilien, einen Vliesstoffe, ein Wasch- oder Reinigungsmittel, als Additiv im Bausektor, zur Modifizierung von Kunststoffen, in hydraulisch abbindenden Massen, für eine Tonerformulierung oder eine elektrophotographische Zusammensetzung.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/064004A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L69/00 C09D169/00

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)
C08L C09D

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 0 297 395 A (BAYER AG [DE]) 4 January 1989 (1989-01-04) claims examples 3-7 page 2, lines 4-24 page 2, lines 41-48 page 4, lines 2-6	1-20
X	DE 10 2005 009166 A1 (BASF AG [DE]) 31 August 2006 (2006-08-31) claims paragraph [0169]	17, 19, 20
X	WO 2005/026234 A (BASF AG [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; STUMBE JEAN-FRANCOIS [FR]; BEDAT J) 24 March 2005 (2005-03-24) claims 14-17 page 13, line 34 - page 14, line 24	17, 19, 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

4 März 2008

Date of mailing of the international search report

20/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, Reinhold

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 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 1-18

The technical feature of these claims are aqueous polymer dispersions containing an emulsion polymerisate of an alpha,beta-unsaturated monomer and a highly branched polycarbonate.

2. Claims 19, 20

The technical feature of these claims is the use of highly branched polycarbonates.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/064004

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0297395 A	04-01-1989	DE 3721766 A1	12-01-1989
		JP 1024838 A	26-01-1989
		US 4923920 A	08-05-1990
DE 102005009166 A1	31-08-2006	CA 2598033 A1	31-08-2006
		CN 101128554 A	20-02-2008
		EP 1856220 A1	21-11-2007
		WO 2006089940 A1	31-08-2006
		KR 20070114180 A	29-11-2007
WO 2005026234 A	24-03-2005	BR PI0414243 A	07-11-2006
		CA 2536751 A1	24-03-2005
		CN 1849358 A	18-10-2006
		EP 1664154 A1	07-06-2006
		JP 2007505178 T	08-03-2007
		KR 20060133964 A	27-12-2006
		MX PA06002360 A	20-06-2006
		US 2007037957 A1	15-02-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/064004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L69/00 C09D169/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08L C09D

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 0 297 395 A (BAYER AG [DE]) 4. Januar 1989 (1989-01-04) Ansprüche Beispiele 3-7 Seite 2, Zeilen 4-24 Seite 2, Zeilen 41-48 Seite 4, Zeilen 2-6	1-20
X	DE 10 2005 009166 A1 (BASF AG [DE]) 31. August 2006 (2006-08-31) Ansprüche Absatz [0169]	17, 19, 20
X	WO 2005/026234 A (BASF AG [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; STUMBE JEAN-FRANCOIS [FR]; BEDAT J) 24. März 2005 (2005-03-24) Ansprüche 14-17 Seite 13, Zeile 34 - Seite 14, Zeile 24	17, 19, 20

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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 naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. März 2008	20/03/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Simmerl, Reinhold

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

Gemäß Artikel 17(2)a) 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 Recherchegebühren 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 Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren 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 Recherchegebühren 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 Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren 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: 1-18

Das technische Merkmal dieser Ansprüche sind wässrige Polymerdispersionen enthaltend ein Emulsionspolymerisat eines alpha,beta-ungesättigten Monomeren und ein hochverzweigtes Polycarbonat.

2. Ansprüche: 19,20

Das technische Merkmal dieser Ansprüche ist die Verwendung von hochverzweigten Polycarbonaten.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/064004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0297395 A	04-01-1989	DE 3721766 A1	12-01-1989
		JP 1024838 A	26-01-1989
		US 4923920 A	08-05-1990
DE 102005009166 A1	31-08-2006	CA 2598033 A1	31-08-2006
		CN 101128554 A	20-02-2008
		EP 1856220 A1	21-11-2007
		WO 2006089940 A1	31-08-2006
		KR 20070114180 A	29-11-2007
WO 2005026234 A	24-03-2005	BR PI0414243 A	07-11-2006
		CA 2536751 A1	24-03-2005
		CN 1849358 A	18-10-2006
		EP 1664154 A1	07-06-2006
		JP 2007505178 T	08-03-2007
		KR 20060133964 A	27-12-2006
		MX PA06002360 A	20-06-2006
		US 2007037957 A1	15-02-2007