

(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
11. Mai 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/048133 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 43/04 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011301

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 053 314.8
4. November 2004 (04.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STARK, Kurt
[DE/DE]; Forchheimer Strasse 10, 91365 Weilersbach
(DE). HÖGL, Christian [DE/DE]; Willenbach 4, 84367
Reut (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
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).

Veröffentlicht:

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERS MODIFIED BY SILICONE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT SILIKON MODIFIZIERTEN POLYMERISATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymers, which are modified by silicone, from ethylenically unsaturated monomers in the form of their aqueous polymer dispersions or polymer powders that can be redispersed in water. The invention is characterized in that: A) a prepolymer is produced by polymerizing one or more ethylenically unsaturated monomers and at least one silicone macromer with ethylenically unsaturated groups and is isolated; B) the prepolymer obtained thereby is dissolved in one or more ethylenically unsaturated monomers; C) this solution is emulsified in water and radically polymerized, and optionally; D) the hereby obtained aqueous dispersion of the polymers modified by silicone is dried.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Polymerpulver, dadurch gekennzeichnet, dass A) ein Präpolymer mittels Polymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem Silikonmakromer mit ethylenisch ungesättigten Gruppen hergestellt und isoliert wird, B) das damit erhaltene Präpolymer in einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren gelöst wird, C) diese Lösung in Wasser emulgiert und radikalisch polymerisiert wird, und gegebenenfalls D) die damit erhaltene wässrige Dispersion der mit Silikon modifizierten Polymerisate getrocknet wird.

WO 2006/048133 A1

Verfahren zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Polymerisaten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Polymerpulver.
- 10 Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen von mit Silikonen modifizierten Copolymerisaten bekannt. Aus der EP-A 771826 ist ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Silikon-Copolymerlatex bekannt, wobei zunächst Wasser, Monomer, Emulgator und wasserlöslicher Initiator vorgelegt werden, die Reaktion gestartet
- 15 wird, weiteres Monomer langsam zudosiert wird, und schließlich das vernetzende Silikon, das kurzkettig und mehrfach ungesättigt ist, zusammen mit dem restlichen Monomer zugegeben wird.
- 20 In der EP-A 614924 werden in der Emulsionspolymerisation nur kurzkettige Silikonmakromere eingesetzt, da länger-kettige Silikonmakromere nicht vernünftig mit den organischen Monomeren polymerisieren. Das radikalisch polymerisierbare Gruppen enthaltende Silikon und das Vinylmonomer werden dabei jeweils in
- 25 der wässrigen Phase emulgiert und die Polymerisation gestartet. In der US-A 6602949 wird die Herstellung von Silikon-Organopolymer-Pfropfpolymerisaten beschrieben, wobei ein verzweigtes, kurzkettiges Silikon mit dendrimere Struktur mit ethylenisch ungesättigtem Rest, ethylenisch ungesättigte Mono-
- 30 mere und radikalisch polymerisierbarer Emulgator in Gegenwart eines öllöslichen Initiators umgesetzt werden. Durch die dendrimere Struktur des kurzkettigen Silikonmakromers wird die Copolymerisation mit organischen Monomeren verbessert. Es wird in Vergleichsbeispielen gezeigt, dass langkettige Silikon-
- 35 makromere (ohne dendrimere Struktur) nur bis zu maximal 75 % mit organischen Monomeren polymerisiert haben und eine große Menge unumgesetztes Silikonmakromer übrig bleibt. In der EP-A 810243 werden Silikonmakromere mit organischen Monomeren in

Emulsion polymerisiert, wobei ausschliesslich mit öllöslichem Initiator gearbeitet wird. Nachteilig bei den Verfahren unter Initiierung mit öllöslichem Initiator ist die unzureichende Stabilität der daraus resultierenden Dispersionen, die sehr stark zur Phasentrennung neigen.

Aus der US-A 5618879 ist die Copolymerisation einer Mischung aus Silikonmakromer und Monomer, welche mit anionischem Emulgator in Wasser emulgiert ist, beschrieben, wobei die Polymerisation mit wasserlöslichem Initiator initiiert wird. In der JP-A 05-140255 wird ein radikalisch polymerisierbare Gruppen enthaltendes Silikonmakromer im Organomonomer gelöst, die Lösung mit anionischem Emulgator in Wasser emulgiert und mit wasserlöslichem Initiator die Polymerisation gestartet.

Nachteilig ist auch hierbei, dass ein erheblicher Anteil, von über 20 %, des Silikonmakromers nicht copolymerisiert wird.

Die JP-A 09-052923 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Silikon enthaltenden Pfropfpolymerisaten, bei dem zunächst eine Mischung aus Organopolysiloxan und ethylenisch ungesättigtem Silan polymerisiert wird und anschließend Vinylmonomer in zwei Stufen zur Pfropfung zudosiert wird.

Den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist gemeinsam, dass die Copolymerisation der Silikonmakromere mit organischen Monomeren in Emulsion stets nur unzureichend erfolgt. Dies führt dazu, dass freies Silikon in der Dispersion verbleibt, mit entsprechend nachteiligen Folgen: Das Silikon migriert aus Beschichtungen oder Filmen. Die Dispersion kann koagulieren. Die Teilchengrößenverteilung ist inhomogen. Zudem wird durch die Tendenz zur Phasenseparation die Lagerstabilität negativ beeinflusst.

Es bestand daher die Aufgabe, mit Silikon modifizierte Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren zur Verfügung zu stellen, in denen der Silikonanteil in einer Form vorliegt, welche die Migration von freiem Silikon weitestgehend unterbindet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 A) ein Präpolymer mittels Polymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem Silikonmakromer mit ethylenisch ungesättigten Gruppen hergestellt und isoliert wird,
- 10 B) das damit erhaltene Präpolymer in einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren gelöst wird,
- C) diese Lösung in Wasser emulgiert und radikalisch polymerisiert wird, und gegebenenfalls
- 15 D) die damit erhaltene wässrige Dispersion der mit Silikon modifizierten Polymerisate getrocknet wird.

Für die Herstellung des Präpolymers werden als ethylenisch ungesättigte Monomere ein oder mehrere Monomere eingesetzt aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide. Im allgemeinen werden 1 bis 99 Gew.-% der ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silikonmakromer und Monomer.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Resolution Performance Products). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure

oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

10

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt.

15

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten Monomere, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Salze, vorzugsweise Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Als Hilfsmonomere geeignet sind auch kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamidchlorid (MAPTAC) und 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid. Ferner sind als Hilfsmonomere geeignet Vinylether, Vinylketone, weitere vinylaromatische Verbindungen, die auch Heteroatome besitzen können.

20

25

30

35

Geeignete Hilfsmonomere sind auch polymerisierbare Silane bzw. Merkaptosilane. Bevorzugt sind gamma-Acryl- bzw. gamma-Meth-

acryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, gamma-Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- oder Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere Beispiele sind funktionalisierte (Meth)acrylate und funktionalisierte Allyl- und Vinylether, insbesondere Epoxyfunktionelle wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, oder Hydroxyalkylfunktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate, oder cyclische Monomere, wie N-Vinylpyrrolidon; oder N-Vinylformamid.

Weitere Beispiele für geeignete Hilfsmonomere sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Divinylbenzol, Diallylmalat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Für die Herstellung des Präpolymers geeignete Silikonmakromere sind lineare, verzweigte, cyclische und dreidimensional ver-
netzte Polysiloxane mit mindestens 10 Siloxanwiederholungsein-
heiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren
5 funktionellen Gruppe. Vorzugsweise beträgt die Kettenlänge 10
bis 10000 Siloxanwiederholungseinheiten. Ethylenisch ungesät-
tigte Gruppen wie Alkenylgruppen werden als polymerisierbare,
funktionelle Gruppen bevorzugt.

10 Bevorzugte Silikonmakromere sind Silikone mit der allgemeinen
Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschie-
den ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten,
Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeu-
tet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist,
15 und n = 10 bis 10000 beträgt.

In der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ sind Bei-
spiele für Reste R Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-
n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-,
20 iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste wie der
n-Hexylrest, Heptylreste wie der n-Heptylrest, Octylreste wie
der n-Octylrest und iso-Octylreste wie der 2,2,4-Trimethyl-
pentylrest, Nonylreste wie der n-Nonylrest, Decylreste wie der
n-Decylrest, Dodecylreste wie der n-Dodecylrest, und Octade-
25 cylreste wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste wie Cyclo-
pentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste.
Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Me-
thyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, A-
30 myl- und Hexyl-Rest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt
ist.

Bevorzugte Alkoxyreste R sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
atomen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und n-Butoxyrest, wel-
35 che gegebenenfalls noch mit Oxyalkylenresten wie Oxyethylen-
oder Oxymethylen-Resten substituiert sein können. Besonders
bevorzugt werden der Methoxy- und Ethoxyrest. Die genannten
Alkylreste und Alkoxyreste R können gegebenenfalls auch sub-

stituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Alkoxysilylgruppen und Hydroxygruppen.

Geeignete polymerisierbare Gruppen R^1 sind Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen. Beispiele für solche polymerisierbaren Gruppen sind die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, sowie Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyl-Gruppe, wobei die Alkylreste 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bevorzugt werden die Vinylgruppe, 3-Methacryloxypropyl-, Acryloxymethyl- und 3-Acryloxypropyl-Gruppe.

Bevorzugt werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane. Bei den nur einfach mit ungesättigten Gruppen substituierten Silikonen sind α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane bevorzugt. Bei den monofunktionellen Polydimethylsiloxanen befindet sich am anderen Kettenende ein Alkyl- oder Alkoxyrest, beispielsweise ein Methyl- oder Butylrest.

Bevorzugt sind auch Gemische von linearen oder verzweigten Divinyl-Polydimethylsiloxanen mit linearen oder verzweigten Monovinyl-Polydimethylsiloxanen und/oder unfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen (letztere besitzen keine polymerisierbare Gruppe). Die Vinylgruppen befinden sich am Kettenende. Beispiele für solche Gemische sind Silikone der lösemittelfreien Dehesive[®]-6-Reihe (verzweigt) oder Dehesive[®]-9-Reihe (unverzweigt) der Wacker-Chemie GmbH. Bei den binären oder ternären Gemischen beträgt der Anteil der unfunktionellen Polydialkylsiloxane maximal bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%; der Anteil der monofunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 50 Gew.-%; und der Anteil der difunktionellen Polydialkylsiloxane mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonmakromers.

Geeignet sind auch die polymerisierbaren Silikonmakromere, wie sie in der EP-A 614924 beschrieben sind.

5 Am meisten bevorzugt als Silikonmakromere werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane und α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane.

10 Die Herstellung des Präpolymers in Schritt A) erfolgt mittels radikalischer Polymerisation durch Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium. Bevorzugt wird das Lösungspolymerisationsverfahren und das Suspensionspolymerisationsverfahren. Geeignete Lösungsmittel sind
15 Ester wie Methylacetat und Ethylacetat, Ketone wie Aceton und Methylethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, t-Butanol, Isopropanol, oder deren Gemische.

Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Temperaturintervall von 20°C bis 100°C durchgeführt, insbesondere zwischen
20 40°C und 80°C. Das Silikonmakromer mit ethylenisch ungesättigten Gruppen wird in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silikonmakromer und ethylenisch ungesättigtem Mono-
25 mer. Die Initiierung erfolgt mittels Radikalbildner (Initiatoren), welcher vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silikonmakromer und Monomer, eingesetzt werden. Es kann mit wasserlöslichem oder öllöslichem Initiator oder deren Gemische gearbeitet werden.

30 Geeignete wasserlösliche Initiatoren sind solche, deren Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen ≥ 10 Gew.-% beträgt. Beispielweise wasserlösliche, anorganische Peroxide wie Ammonium-, Natrium-, Kaliumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid,
35 entweder alleine oder in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Ascorbinsäure. Es können auch wasserlösliche organische Peroxide, beispielsweise t-Butylhydroperoxid

(TBHP), Cumolhydroperoxid, üblicherweise in Kombination mit Reduktionsmittel, eingesetzt werden, oder aber auch wasserlösliche Azoverbindungen.

5 Als öllösliche Initiatoren bezeichnet man solche, deren Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen ≤ 1 Gew.-% beträgt. Als Vertreter der Gruppe öllöslicher Initiatoren werden Initiatoren wie t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), t-Butylperoxy-pivalat (PPV), t-Butylperoxyneodecanoat (TBPND), Dibenzoylperoxid, t-Amylperoxy-pivalat (TAPPI), Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat (EHPC), 1,1-Bis(t-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Di-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat eingesetzt. Geeignete öllösliche Initiatoren sind auch Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril (AIBN).

15

Bei der Copolymerisation mit gasförmigen Monomeren wie Ethylen und Vinylchlorid wird unter Druck gearbeitet, im allgemeinen zwischen 1 und 100 bar_{abs.}.

20

Gegebenenfalls können zur Steuerung des Molekulargewichts die üblichen Regler verwendet werden, beispielsweise Alkohole wie Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd, chlorhaltige Verbindungen, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure(ester). Zur Einstellung des pH-Wertes können bei der Herstellung der Dispersion pH-regulierende Verbindungen wie Natriumacetat oder Ameisensäure eingesetzt werden.

25

Falls in wässriger Phase polymerisiert wird, können zur Stabilisierung auch die bei der Beschreibung von Schritt C) genannten Emulgatoren und Schutzkolloide eingesetzt werden.

30

Die Polymerisation kann unabhängig vom Polymerisationsverfahren unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Präpolymere

35

isoliert. Je nach Polymerisationsverfahren, in bekannter Weise, mittels Filtration, Fällung oder Abdestillieren des Lösungsmittels.

5 Die damit erhaltenen Präpolymere werden im nächsten Schritt in einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren gelöst. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Präpolymer in der Lösung 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Präpolymer und ethylenisch ungesättigtem Monomer. Geeignete ethylenisch ungesättigten Monomere sind die bereits unter Schritt A) 10 genannten Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide, sowie gegebenenfalls noch zusätzlich die vorher 15 genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen.

Bevorzugt werden Vinylacetat; Gemische von Vinylacetat und Ethylen; Gemische von Vinylacetat mit weiteren Vinylestern wie 20 Vinylaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R), und gegebenenfalls Ethylen; Gemische aus Vinylester, Ethylen und Vinylchlorid, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare 25 Vinylester wie Vinylaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R), enthalten sind;

30 Vinylester-Acrylsäureester-Gemische mit Vinylacetat und/oder Vinylaurat und/oder Versaticsäure-Vinylester und Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;

Bevorzugt werden auch (Meth)acrylsäureester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat sowie deren 35 Gemische; sowie Styrol; Gemische von Styrol mit (Meth)Acrylsäureestern, wie Butylacrylat, Methylmethacrylat, und/oder 2-

Ethylhexylacrylat; Gemische von 1,3-Butadien mit Methylmethacrylat und/oder Styrol.

Die genannten Gemische können gegebenenfalls noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten.

5

Die Lösung aus Präpolymer und ethylenisch ungesättigtem Monomer wird in Wasser emulgiert und vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren radikalisch polymerisiert. Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Temperaturintervall von 20°C bis 100°C durchgeführt. Die Initiierung erfolgt mittels Radikalbildner (Initiatoren), welche vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silikonorganocopolymer und Monomer, eingesetzt werden. Es kann mit wasserlöslichem oder öllöslichem Initiator oder einer Mischung solcher Initiatoren gearbeitet werden. Geeignete wasserlösliche und öllösliche Initiatoren sind die bereits vorher genannten.

Zur Stabilisierung der wässrigen Dispersion können anionische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden, wobei diese auch polymerisierbare Gruppen enthalten können. Bevorzugt werden nichtionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, besonders bevorzugt eine Mischung aus nichtionischen und anionischen Emulgatoren. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 3 bis 60 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Die Emulgatormenge beträgt 0.1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus eingesetztem Monomer und Präpolymer.

Gegebenenfalls können noch Schutzkolloide eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, bevorzugt 84 bis 92 Mol-% Vinylalkoholeinheiten; Poly-N-Vinylamide wie Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide wie Stärken, sowie Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid. Ferner können auch Polyglykoether wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder gemischte Polyalkylenoxide mit Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird der Einsatz der genannten Polyvinylalkohole. Bevorzugt wird auch der Einsatz von Polyalkylenoxiden, die mindestens eine, höchstens aber zwei polymerisierbare Gruppen wie z.B. die Vinyl- oder die Allyl-Gruppe besitzen. Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von 0.1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Monomers und Präpolymers.

Gegebenenfalls können zur Steuerung des Molekulargewichts die üblichen Regler verwendet werden, beispielsweise Alkohole wie Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd, chlorhaltige Verbindungen, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure(ester). Zur Einstellung des pH-Wertes können bei der Herstellung der Dispersion pH-regulierende Verbindungen wie Natriumacetat oder Ameisensäure eingesetzt werden.

Die Polymerisation kann unabhängig vom Polymerisationsverfahren mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Das Präpolymer wird dazu stets im Monomeren gelöst eingebracht.

35

Die Emulgatoren und Schutzkolloide können zur Herstellung der Dispersion vorgelegt werden, oder zudosiert werden, oder es wird ein Teil vorgelegt und der Rest dosiert. Dabei können die

oberflächenaktiven Substanzen auch allein oder als Voremulsion mit den Comonomeren, die das darin gelöste Präpolymer enthalten, dosiert werden.

5 Bei der Copolymerisation von gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird die gewünschte Menge durch die Einstellung eines bestimmten Drucks eingebracht. Der Druck, mit dem das gasförmige Monomer eingebracht wird, kann anfangs auf einen bestimmten Wert eingestellt werden und sich während der Polymerisation abbau-
10 en, oder der Druck wird während der gesamten Polymerisation konstant gelassen. Letztere Ausführungsform ist bevorzugt.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden,
15 beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiiertes Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige, nichtwässrige Bestandteile der Dispersion können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten
20 Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 65 Gew.-%. Die Einstellung des Festgehaltes kann auch durch nachträgliche Zugabe von Wasser erfolgen, nachdem die Emulsionspolymerisation abgeschlossen wurde. Zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz
30 von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-,
35 Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Geeignete Verdüsungshilfen sind die bereits genannten Schutzkolloide. Bei der Verdüsung hat sich
5 vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Verbesserung der Verblockungsstabilität kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugswei-
10 se bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate.

15 Mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise werden silikonhaltige Mischpolymerisate zugänglich, die sich durch eine vollständige Anknüpfung des Silikonanteils an den organischen Anteil auszeichnen, welche durch die separate Herstellung des Präpolymers sichergestellt wird. Die damit erhaltenen Dispersionen
20 besitzen eine Reihe von Vorteilen: Vorteilhafte Teilchengrößenverteilung, Lagerstabilität, keine Phasentrennung, kein Ausschwitzen des Silikons, keine Stippenbildung und eine exzellente Filmbildung. Es werden nicht schmierende Filme mit einer hohen Kohäsion und vorteilhaftem mechanischen Verhalten
25 erhalten.

Aus der Matrix mit dem organischen Polymer kann das Silikon in Form des vorab gebildeten Silikonorganocopolymers seine Wirkung entfalten, es kann z.B. zu Releaseverhalten und hydropho-
30 ben Verhalten führen. Die Wirkung des Silikonorganocopolymeren kann auch durch thermische Aktivierung hervorgerufen werden.

Die Mischpolymerisate in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispergierbaren Pulver eignen sich zur Anwendung
35 in Klebemitteln, Beschichtungsmitteln, auch als Schutzbeschichtung z.B. für Metalle, Folien, Holz oder Releasebeschichtung oder zur Papierbehandlung, z.B. im Tissue-Bereich, als Bindemittel zur Verfestigung von Fasern oder anderen par-

tikulären Materialien. Sie können auch im Textilbereich zur Textilbehandlung, -beschichtung, Textilausrüstung oder Finishing sowie im Bereich Fabric care eingesetzt werden. Sie eignen sich auch als Modifizierungsmittel und als Hydrophobierungsmittel. Sie können ferner im Bereich Polish vorteilhaft eingesetzt werden. Darüber hinaus können die Dispersionen als Trennmittel verwendet werden. Geeignet sind sie auch als Bindemittel im Baubereich für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel, beispielsweise in Fliesenklebern und Vollwärmeschutzklebemittel, und insbesondere für die Anwendung in emissionsarmen Kunststoffdispersionsfarben und Kunststoffdispersionsputzen, sowohl für den Innenbereich wie den Aussenbereich. Sie können aber auch als Additiv, z.B. bei Lacken oder bei kosmetischen Formulierungen, wie Haarsprays, Cremes, Lotionen oder Shampoos, verwendet werden.

Die Mischpolymerisate in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispersierbaren Pulver eignen sich des Weiteren als Bindemittel für Toner zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Tonerpartikeln.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken.

Herstellung des Präpolymers:

Beispiel a):

Präpolymer hergestellt durch Lösungspolymerisation.

Zusammensetzung 33 Gew.-% Polydimethylsiloxan und 67 Gew.-% Vinylacetat

In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 51.05 kg Ethylacetat, 8.01 kg Isopropanol, 983.4 g eines α,ω -Divinyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxans mit 133 SiOMe₂-Wiederholungseinheiten (Silikonmakromer Wacker VIPO 300°), 51.3 g Tertiärbutylperpivalat (Initiator PPV) und 2.00 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde der Rührkessel bei einer Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (4.03 kg Ethylacetat und 199.3 g

PPV) mit einer Rate von 819.0 g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator dosierung wurde die Monomer dosierung (7.88 kg Silikonmakromer Wacker VIPO 300[®] und 15.99 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 5.97 kg/h eingefahren. Die Initiator dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 Min, die Monomer dosierung endete 60 Min früher. Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 Min bei 70°C nachpolymerisiert. Die erhaltene 1-phasige Polymerlösung wurde anschließend im Rührkessel bei 95°C und Zugabe von 1000 ml Wasser destilliert und anschließend bei 120°C 1 Std. getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein transparentes Harz erhalten. Analysen: Zusammensetzung des Silikonorganocopolymeren nach 1H-NMR-Spektroskopie: 33 Gew.-% Silikon, 67 Gew.-% Vinylacetat; FG: 99.90 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 5 ppm; Rest-Ethylacetat 45 ppm; Rest-Isopropanol 10 ppm, Säurezahl 1.80 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.16 mPas, SEC $M_w = 21700$ g/mol, $M_n = 4530$ g/mol, Polydispersität = 4.79; $T_g = 24.3^\circ\text{C}$.

Mit der 1H-NMR-Spektroskopie wurde belegt, dass im Silikonorganocopolymeren keine freien Doppelbindungen mehr vorliegen. Damit ist das Silikonmakromer vollständig mit dem organischen Monomer copolymerisiert und es liegt kein freies Silikon mehr vor.

Beispiel b):

Präpolymer hergestellt durch Suspensionspolymerisation, Zusammensetzung 30.0 Gew.-% Polydimethylsiloxan (Silikon), 70.0 Gew.-% Styrol

In einem 500 l-Rührkessel mit Rührer, Rückflußkühler, Dosier-
vorrichtungen, Heizvorrichtung (mit Temperaturkontrolle) und Stickstoff-Anschluß wurden 237.35 kg entionisiertes Wasser, 771.94 g Kupferacetat (1 %-ige wässrige Lösung) und 10.29 kg Polyvinylpyrrolidon (5 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Lösung wurde mit 100 Upm gerührt. In der Zwischenzeit wurde eine Mischung von 15.42 kg eines α -Methacryloxypropyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxans mit 11 SiOMe₂-Wiederholungseinheiten (Chisso FM 0711) und 15.42 kg eines α -Methacryloxypropyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxans mit

63 SiOMe₂-Wiederholungseinheiten (Chisso FM 0721) und 71.95 kg Styrol vorbereitet. Zu dieser Monomermischung wurde eine Kombination von zwei unterschiedlichen Initiatoren gegeben. Als Initiatoren wurden 1.80 kg t-Butylperoxyneodecanoat (95 Gew.-% in Aliphaten; Halbwertszeit $t_{1/2} = 1$ h bei 64°C) und 1.75 kg t-Butylperpivalat (75 Gew.-% in Aliphaten; Halbwertszeit $t_{1/2} = 1$ h bei 74°C) verwendet. Die Monomerenmischung mit den Initiatoren wurde kurze Zeit bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam zu der wässrigen Vorlage in den Rührkessel gegeben.

Der Kesselinhalt wurde durch Rühren bei 100 Upm vermischt, wodurch die Monomeren in Wasser suspendiert wurden. Anschließend wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und 4 h lang gehalten. Danach wurde die Temperatur mit einer Rampe von 0.1°C/min auf 60°C erhöht und 4 h lang gehalten. Dann wurde mit einer Temperaturrampe von 0.1°C/min auf 65°C erwärmt. Diese Temperatur wurde 4 h lang gehalten. Dann wurde mit einer Temperaturrampe von 0.1°C/min auf 70°C erwärmt. Diese Temperatur wurde 4 h lang gehalten. Die Temperatur wurde danach mit einer Rampe von 0.1°C/min auf 75°C erhöht und 4 h lang gehalten. Um auszupolymerisieren, wurde die Temperatur auf 80°C erhöht und 2 h lang gehalten. Der Ansatz wurde einer Behandlung mit Wasserdampf unterzogen, um flüchtige Verbindungen auszutreiben, und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Perlen wurden durch einen Filtrationsschritt vom suspendierenden Medium, das heißt von dem Wasser, getrennt. Die Perlen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Es wurden hoch transparente, harte Perlen erhalten.

Analysen: Zusammensetzung nach ¹H-NMR-Spektroskopie: 30.0 Gew.-% Silikon, 70.0 Gew.-% Styrol. Molekulargewicht MW (Massemittel aus GPC; Elutionsmittel THF): 312000 g/mol (bezogen auf Polystyrol-Standards); Polydispersität D: 6.5; Glasübergangstemperatur T_g (aus DSC): 68°C.

Mit der ¹H-NMR-Spektroskopie wurde belegt, dass im Silikonorganocopolymeren keine freien Doppelbindungen mehr vorliegen. Damit ist das Silikonmakromer vollständig mit dem organischen Monomer copolymerisiert und es liegt kein freies Silikon mehr vor.

Herstellung der Polymerdispersionen:

Eingesetzte Rohstoffe:

- 5 Mersolat K30: Na-Alkylsulfonat mit 12 bis 14 C-Atomen im Alkylrest.
- Genapol X050: C₁₃-Oxoalkoholethoxylat mit 5 EO
- Texapon K12: Na-Dodecylsulfat
- Genapol PF80: EO-PO-Blockpolymerisat mit 80 % EO.
- Brüggolith: Formaldehydnatriumsulfoxylat (Reduktionsmittel)
- 10 Polyvinylalkohol W25/140: Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von ca. 25 mPas (20°C, 4 %-ige Lösung, gemessen nach Höppler) und einer Verseifungszahl von 140 (mg KOH/g Polymer) (Hydrolysegrad 88 Mol-%).

15

Beispiel 1:

In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer und Dosiervorrichtungen wurden 622.0 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 155.5 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 11.47 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu wurde eine vorher hergestellte Lösung aus 311.0 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 33.0 Gew.-% Silikon, 67.0 Gew.-% Vinylacetat (hergestellt in Beispiel a), 2.62 g Trigonox 23 (tertiär-Butyl-peroxyneodecanoat, 95 %-ig in Aliphaten) in 311.0 g Vinylacetat gegeben. Diese Vorlage wurde mit 300 Upm gerührt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 - 5.5 eingestellt.

25 Anschließend wurde der Kessel auf 60°C aufgeheizt. Die Temperatur von 60°C wurde 2 Stunden lang gehalten, während mit 300 Upm gerührt wurde.

30 Nach dem Ende der Polymerisation wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydrol W konserviert. Die Dispersion wurde vor dem Abfüllen noch mit 185 g Wasser verdünnt. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhalten.

35 Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 44.2 %; pH-Wert: 4.1; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 7): 28200 mPas; MFT: 10°C; Glasübergangstemperatur Tg: 19.2°C; mittlere Teilchengröße: 1653.5 nm (Nanosizer); Coulter: Dn (Zahlenmittlere Teilchengröße) = 0.479 µm; Dv (Volumenmittlere Teilchengröße) = 0.839 µm; Oberfläche = 8.5 m²/g.

Beispiel 2:

10 In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer wurden 622.0 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 146.0 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 10.77 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu wurde eine vorher hergestellte Lösung aus 292.0 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 33.0 Gew.-% Silikon, 67.0 Gew.-% Vinylacetat (hergestellt in Beispiel a)) in 292.0 g Vinylacetat gegeben. Diese Vorlage wurde mit 300 Upm gerührt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 - 5.5 eingestellt. Anschließend wurde der Kessel auf 60°C aufgeheizt und es wurde 20 mit 300 Upm gerührt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 8.7 %-ige wässrige TBHP-Lösung (tert. Butylhydroperoxid) mit 12.4 g pro Stunde und eine 4.92 %-ige Brüggolitlösung mit 32.8 g pro Stunde eingefahren. Die beiden Dosierungen liefen über einen Zeitraum von 2 Stunden. Nach dem Ende der TBHP- und Brüggolitdosierung lief der Ansatz noch 1 Stunde bei 60°C nach. Nach dem Ende der Polymerisation wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydro- 30 rol W konserviert. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhalten.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 45.8 %; pH-Wert: 3.9; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 7): 83000 mPas; MFT: 6°C; Glasübergangstemperatur Tg: 20.2°C; mittlere Teilchengröße: 557.7 nm (Nanosizer) 35 Coulter: Dn = 0.268 µm; Dv = 0.810 µm; Oberfläche = 10.8 m²/g.

Beispiel 3:

In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer wurden 116.74 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 29.18 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 2.22 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu wurde eine vorher
5 hergestellte Lösung aus 23.35 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 70.0 Gew.-% Styrol und 30.0 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel b)) in 93.4 g Vinylacetat gegeben. Diese Vorlage wurde mit 300 Upm gerührt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 - 5.5 eingestellt. Anschließend wurde
10 de der Kessel auf 60°C aufgeheizt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 8.7 %-ige TBHP-Lösung (tert. Butylhydroperoxid) mit 5.72 g pro Stunde und eine 4.92 %-ige Brüggolittlösung mit 15.15 g pro Stunde eingefahren. 20 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung (in Form einer
15 Voremulsion) von 150.0 g Wasser, 467.0 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 116.74 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 8.87 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) und eine vorher hergestellte Lösung aus 93.4 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 70.0 Gew.-% Styrol und 30.0 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel b)) in
20 373.6 g Vinylacetat mit einer Rate von 353.3 g pro Stunde zu dosieren (Voremulsionsdosierung). Während der Reaktion wurde mit 300 Upm gerührt. Die Gesamtdosierzeit für die Voremulsionsdosierung belief sich auf 3 Stunden. Nach dem Ende der Voremulsionsdosierung wurde die TBHP- und Brüggolittdosierung noch
25 1 Stunde fortgesetzt. Anschließend wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und mit Hydorol W konserviert. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhalten.

30 Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 43.4 %; pH-Wert: 4.3; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 7): 7900 mPas; Glasübergangstemperaturen Tg: Tg1 =

25.1°C, Tg2 = 66.3°C (sehr klein); mittlere Teilchengröße:
438.8 nm (Nanosizer); Coulter: Dn = 0.339 µm; Dv = 0.521 µm;
Oberfläche = 16.3 m²/g

5 Beispiel 4:

In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer wurden
97.95 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung),
24.49 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 1.86 g Mer-
solat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu wurde ei-
10 ne vorher hergestellte Lösung aus 19.59 g eines Silikonorgano-
copolymeren der Zusammensetzung 70.0 Gew.-% Styrol und 30.0
Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel b)) in 78.36 g Methyl-
methacrylat gegeben. Die Vorlage wurde mit 200 Upm gerührt.
Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 - 5.5 eingestellt.
15 Anschließend wurde der Kessel auf 60°C aufgeheizt. Sobald sich
der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine
8.7 %-ige TBHP-Lösung (tert. Butylhydroperoxid) mit 4.8 g pro
Stunde und eine 4.92 %-ige Brüggolitleösung mit 12.7 g pro
Stunde eingefahren. 20 Minuten später wurde begonnen, eine Mi-
20 schung (in Form einer Voremulsion) von 225.29 g Wasser, 391.81
g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 97.95
g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 7.44 g Mersolat
K30 (30 %-ige wässrige Lösung) und eine vorher hergestellte
Lösung aus 78.36 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusam-
25 mensetzung 70.0 Gew.-% Styrol und 30.0 Gew.-% Silikon (herge-
stellt in Beispiel b)) in 313.45 g Methylmethacrylat mit einer
Rate von 370 g pro Stunde zu dosieren (Voremulsionsdosierung).
Während der Reaktion wurde mit 200 Upm gerührt. Die Gesamtdo-
sierzeit für die Voremulsionsdosierung belief sich auf 3 Stun-
30 den. Nach dem Ende der Voremulsionsdosierung wurde die TBHP-
und Brüggolitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Anschließend
wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasser-
dampf behandelt („gestrippt“) und mit Hydorol W konserviert.
Die Dispersion wurde vor dem Abfüllen noch mit 200 g Wasser
35 verdünnt. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhal-
ten.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 33.0 %; pH-Wert: 5.1; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 5): 12240 mPas; Glasübergangstemperaturen Tg: Tg1 = 68.3°C (klein), Tg2 = 104.1°C (groß); mittlere Teilchengröße: 637.2 nm (Nanosizer); Coulter: Dn = 0.115 µm; Dv = 26.25 µm; Oberfläche = 9.06 m²/g.

Beispiel 5:

In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer wurden 91.55 g Wasser, 91.55 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 22.89 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 1.74 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu wurde eine vorher hergestellte Lösung aus 18.31 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 67.0 Gew.-% Vinylacetat und 33.0 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel a)) in 73.24 g Methymethacrylat gegeben. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 - 5.5 eingestellt. Die Vorlage wurde mit 200 Upm gerührt. Anschließend wurde der Kessel auf 60°C aufgeheizt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 8.7 %-ige TBHP-Lösung (tert. Butylhydroperoxid) mit 4.5 g pro Stunde und eine 4.92 %-ige Brüggolittlösung mit 11.9 g pro Stunde eingefahren. 20 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung (in Form einer Voremulsion) von 210.56 g Wasser, 366.19 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 91.55 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung), 6.96 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) und eine vorher hergestellte Lösung aus 73.24 g eines Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 67.0 Gew.-% Vinylacetat und 33.0 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel a)) in 292.95 g Methymethacrylat mit einer Rate von 346.7 g pro Stunde zu dosieren (Voremulsionsdosierung). Während der Reaktion wurde mit 200 Upm gerührt. Die Gesamtdosierzeit für die Voremulsionsdosierung belief sich auf 3 Stunden. Nach dem Ende der Voremulsionsdosierung wurde die TBHP- und Brüggolittdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Anschließend wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und mit Hydorol W konserviert. Die Dispersion wurde vor dem

Abfüllen noch mit 200 g Wasser verdünnt. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhalten.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 32.2 %; pH-Wert: 4.9; Brookfield-Viskosität
20 (Spindel 4): 5650 mPas; Glasübergangstemperatur Tg: 81.3°C
(breit); mittlere Teilchengröße: 1295.1 nm (Nanosizer); Coulter:
Dn = 0.104 µm; Dv = 32.41 µm; Oberfläche = 5.39 m²/g.

Beispiel 6:

10 In einer 2 Liter Rührapparatur mit Ankerrührer wurden 91.55 g
Wasser, 91.55 g W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige
Lösung), 22.89 g Genapol PF 80 (20 %-ige wässrige Lösung),
1.74 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Dazu
wurde eine vorher hergestellte Lösung aus 18.31 g eines Sili-
15 konorganocopolymeren der Zusammensetzung 70.0 Gew.-% Styrol
und 30 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel b)) in 36.62 g
Methylmethacrylat und 36.62 g Butylacrylat gegeben. Die Vorla-
ge wurde mit 200 Upm gerührt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde
auf pH = 5 - 5.5 eingestellt. Anschließend wurde der Kessel
20 auf 60°C aufgeheizt. Sobald sich der Reaktor im thermischen
Gleichgewicht befand, wurde eine 8.7 %-ige TBHP-Lösung (t-
Butylhydroperoxid) mit 4.5 g pro Stunde und eine 4.92 %-ige
Brüggolittlösung mit 11.88 g pro Stunde eingefahren. 20 Minuten
später wurde begonnen, eine Mischung (in Form einer Voremulsi-
25 on) von 210.56 g Wasser, 366.19 g W 25/140 (Polyvinylalkohol,
10 %-ige wässrige Lösung), 91.55 g Genapol PF 80 (20 %-ige
wässrige Lösung), 6.96 g Mersolat K30 (30 %-ige wässrige Lö-
sung) und eine vorher hergestellte Lösung aus 73.24 g eines
Silikonorganocopolymeren der Zusammensetzung 70.0 Gew.-% Sty-
30 rol und 30 Gew.-% Silikon (hergestellt in Beispiel b)) in
146.48 g Methylmethacrylat und 146.48 g Butylacrylat mit einer
Rate von 346.7 g pro Stunde zu dosieren (Voremulsionsdosie-
rung). Während der Reaktion wurde mit 200 Upm gerührt. Die Ge-
samtdosierzeit für die Voremulsionsdosierung belief sich auf 3
35 Stunden. Nach dem Ende der Voremulsionsdosierung wurde die
TBHP- und Brüggolittdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. An-
schließend wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit

Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und mit Hydorol W konser-
viert. Es wurde eine homogene und stabile Dispersion erhalten.
Dispersionsanalysen:

5 Feststoffgehalt: 37.54 %; pH-Wert: 4.9; Brookfield-Viskosität
20 (Spindel 4): 12300 mPas; Glasübergangstemperatur Tg:
10.4°C; mittlere Teilchengröße: 841.4 nm (Nanosizer); Coulter:
Dn = 0.257 µm; Dv = 1.643 µm; Oberfläche = 11.8 m²/g.

Vergleichsbeispiel 7:

10 In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.29 kg Wasser, 2.67
kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung),
101.55 g Genapol X 050 (100 %-ig), 115.66 g Texapon K12 (10 %-
ige wässrige Lösung), 4.19 g Natriumacetat, 641.34 g Vinylace-
tat und 427.56 g eines α,ω -Divinyl-funktionalisierten Polydi-
15 methylsiloxans mit 133 SiOMe₂-Wiederholungseinheiten (Silikon-
makromer Wacker VIPO 300[®]) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisen-
säure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon
B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat
20 (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufge-
heizt und es wurden 8 bar Stickstoff aufgedrückt. Sobald sich
der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine
5.8 %-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS-Lösung) mit 84 g pro
Stunde und eine 2.68 %-ige Natriumsulfitlösung mit 176 g pro
Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mi-
25 schung von 2.57 kg Vinylacetat und 1.71 kg VIPO 300 mit einer
Rate von 2140 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).
Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosier-
leistung von 625 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosie-
rung enthielt 385.32 g Wasser, 406.18 g Genapol X 050, und
30 462.62 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdo-
sierzeit für die Monomerdosierung und die Emulgatordosierungen
beliefen sich auf 2 Stunden. 20 min nach dem Reaktionsbeginn
wurde die APS-Dosierung auf 126 g pro Stunde, die Na-Sulfit-
Dosierung auf 262 g pro Stunde erhöht. Nach dem Ende der Mono-
35 merdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die APS- und Na-
Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen
wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasser-

dampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 50.5 %, pH-Wert: 5.3; Brookfield-Viskosität
5 20 (Spindel 4): 1040 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur
Tg: 18.4°C; mittlere Teilchengröße: 452.5 nm (Nanosizer) Coulter: Dn = 0.124 µm; Dv = 1.697 µm; Oberfläche = 14.7 m²/g.
Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat
10 at 1.94 g = 38.8 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms mit Cyclohexan).

Das Vergleichsbeispiel 7 zeigt, dass mit herkömmlicher Emulsionspolymerisation - in diesem Fall von Vinylacetat mit Silikonmakromer - eine ungenügende Anknüpfung des Silikonmakromeren an das organische Monomer erfolgt, was auch in der Literatur beschrieben ist. Bei der Extraktion konnten hier aus einem
15 getrockneten Dispersionsfilm 38.8 % der Bestandteile herausgewaschen werden. Die 1H-NMR-Spektroskopie belegte, dass es sich bei den extrahierbaren Bestandteilen hierbei zum größten Teil
20 um freies Silikonmakromer handelte.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden dieses Problem und all die Nachteile, die sich daraus ergeben, behoben. Es ist mit dieser Erfindung sichergestellt, dass das organische Monomer vollständig mit dem Silikonmakromer verbunden ist, d.h.
25 kein freies Silikon mehr vorliegt. Dies gelingt, indem man das Silikonorganocopolymer vorher getrennt davon durch Polymerisation herstellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Polymerpulver, dadurch gekennzeichnet, dass
 - A) ein Präpolymer mittels Polymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren und mindestens einem Silikonmakromer mit ethylenisch ungesättigten Gruppen hergestellt und isoliert wird,
 - B) das damit erhaltene Präpolymer in einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren gelöst wird,
 - C) diese Lösung in Wasser emulgiert und radikalisch polymerisiert wird, und gegebenenfalls
 - D) die damit erhaltene wässrige Dispersion der mit Silikon modifizierten Polymerisate getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) und B) als ethylenisch ungesättigte Monomere ein oder mehrere Monomere eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) als Silikonmakromere solche eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend lineare, verzweigte, cyclische und dreidimensional vernetzte Polysiloxane mit mindestens 10 Siloxanwiederholungseinheiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren funktionellen Gruppe.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) die Herstellung des Präpolymers mittels radikalischer Lösungspolymerisation erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) die Herstellung des Präpolymers mittels radikalischer Suspensionspolymerisation erfolgt.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren radikalisch polymerisiert wird.
7. Mit Silikon modifizierte Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver, erhältlich mit einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 6.
10
8. Verwendung der mit Silikon modifizierten Polymerisate gemäß Anspruch 7 in Klebemitteln, in Beschichtungsmitteln, als Bindemittel zur Verfestigung von Fasern oder anderen partikulären Materialien, im Textilbereich, als Modifizierungsmittel und als Hydrophobierungsmittel.
15
9. Verwendung der mit Silikon modifizierten Polymerisate gemäß Anspruch 7 als Bindemittel im Baubereich für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel.
20
10. Verwendung der mit Silikon modifizierten Polymerisate gemäß Anspruch 7 als Additiv in Lacken und in kosmetischen Formulierungen.
25
11. Verwendung der mit Silikon modifizierten Polymerisate gemäß Anspruch 7 als Bindemittel für Toner zur Herstellung von mit Silikon modifizierten Tonerpartikeln.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L43/04 C08F230/08

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 C08F

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, PAJ, 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	US 6 367 929 B1 (MAIDEN ANNIE C ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09) claims example 1 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div>	1-7

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13. March 2006

Date of mailing of the international search report

21/03/2006

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, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/011301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6367929	B1	NONE	09-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP2005/011301

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C08L43/04 C08F230/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08F

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 367 929 B1 (MAIDEN ANNIE C ET AL) 9. April 2002 (2002-04-09) Ansprüche Beispiel 1 -----	1-7

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. März 2006	21/03/2006
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, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6367929	B1	KEINE	