(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
8. Oktober 2009 (08.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/121640 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 133/04 (2006.01) *C08F 2/02* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/051117

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Februar 2009 (02.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008000914.8 1. April 2008 (01.04.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHWIND, Helmut** [DE/DE]; Treuener Strasse 5, 63457 Hanau (DE). **WIESLER, Uwe-Martin** [DE/DE]; Wachtelweg 136, 64291 Darmstadt (DE). **BORGMANN, Cornelia** [DE/DE]; Kurfürstenstr. 49, 60486 Frankfurt (DE). **LEUNINGER, Heike** [DE/SG]; 58 Duchess Avenue # 01-06 Duchess Crest, Singapore 269200 (SG). **SCHMIED, Thomas** [DE/DE]; Mühlhäuser Strasse 1, 64750 Lützelbach (DE). **MÜLLER, Stefanie** [DE/DE]; Sonnemannstr. 12, 60314 Frankfurt (DE). **FRIEDRICH, Werner** [DE/DE]; Nordring 25A, 63517 Rodenbach (DE). **BALK, Sven** [NL/DE]; Martin-May-Str. 5, 60594 Frankfurt (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1*

(54) **Title**: SYNTHESIS OF IMPROVED BINDERS AND MODIFIED TACTICITY

(54) **Bezeichnung**: VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON VERBESSERTEN BINDEMITTELN UND VERÄNDERTER TAKTIZITÄT

(57) **Abstract**: The invention relates to a process for preparing addition polymers for coating applications by addition polymerization of esters of acrylic acid or of methacrylic acid or of vinylaromatics or of other free-radically polymerizable vinyl compounds or of monomer mixtures that consist predominantly of such monomers, by means of a continuous addition-polymerization process. More particularly, the invention relates to a solventless method of producing addition polymers whereby it is possible to prepare binders for coating applications having superior processing properties, very good thermal stability, improved pigment wetting and higher gloss/lustre.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten für Lackanwendungen durch Polymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von anderen radikalisch polymerisierbaren Vinylverbindungen oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, mittels eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens. Insbesondere betrifft die Erfindung ein lösungsmittelfreies Herstellungsverfahren von Polymerisaten, durch das Bindemittel für Lackanwendungen mit besseren Verarbeitungseigenschaften, einer sehr guten Thermostabilität, einer verbesserten Pigmentbenetzung und einem höheren Glanz dargestellt werden können.

WO 2009/121640 A1

Verfahren zur Synthese von verbesserten Bindemitteln und veränderter Taktizität

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten für Lackanwendungen durch Polymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von anderen radikalisch polymerisierbaren Vinylverbindungen oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, mittels eines kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens. Insbesondere betrifft die Erfindung ein lösungsmittelfreies Herstellungsverfahren von Polymerisaten, durch das Bindemittel für Lackanwendungen mit besseren Verarbeitungseigenschaften, einer sehr guten Thermostabilität, einer verbesserten Pigmentbenetzung und einem höheren Glanz dargestellt werden können.

Stand der Technik

(Meth)Acrylat- oder Vinylaromat-Bindemittel für Lackanwendungen werden nach Stand der Technik in der Regel mittels Suspensionspolymerisation oder Lösungspolymerisation hergestellt. Unter (Meth)Acrylaten werden sowohl Acrylsäure und ihre Derivate, beispielsweise ihre Ester als auch Methacrylsäure und ihre Derivate, beispielsweise ihre Ester und Mischungen aus den vorgenannten Komponenten verstanden.
Die vorliegende Erfindung beschreibt dagegen ein Substanzpolymerisationsverfahren bzw. besonders bevorzugt ein kontinuierliches Substanzpolymerisationsverfahren. Ein solches Verfahren kann ohne störende Lösungsmittel durchgeführt werden. Lösungsmittel können

während einer Polymerisation z.B. von (Meth)Acrylaten Nebenreaktionen wie Kettenübertragungsreaktionen, ungewünschte Abbruchreaktionen oder sogar polymeranaloge Umsetzungen bewirken. Zusätzlich stellt die Handhabung von Lösungsmitteln unter Produktionsbedingungen ein Sicherheitsrisiko dar. Weiterhin kann die Wahl des Lösungsmittels auch durch den Produktionsprozess – z.B. durch die benötigte Reaktionstemperatur – eingeschränkt sein. Dies wiederum beeinträchtigt die spätere Formulierung und die Applikationsform z.B. in Hinblick auf zu lange Trocknungszeiten durch ein zu hoch siedendes Lösungsmittel. Die freie Wahl des Lösungsmittels wird zusätzlich eingeschränkt, wenn durch genaue Einstellung der Reaktionstemperatur die Mikrostruktur des Polymerisats modifiziert werden soll. Außerdem ist dem Fachmann bekannt, dass die Polymerisation von (Meth)Acrylaten oder Vinylaromaten bei hohen Temperaturen zu einem höheren Anteil so genannter Kopf-Kopf-Verknüpfungen führen. Solche Bindungen in einer Polymerkette verringern deutlich die thermische Stabilität des Polymerisats und können u.a. zu einem höheren Restmonomergehalt führen.
Eine alternative Entfernung des zur Produktion verwendeten Lösungsmittels macht einen zusätzlichen, unerwünschten Produktionsschritt nötig und belastet durch die Verwendung zweier verschiedener Lösungsmittel für Herstellung und Anwendung zusätzlich die Umwelt.

Die Suspensionspolymerisation von Estern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von Vinylaromaten oder von Monomergemischen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, ist grundsätzlich bekannt. Auch dieses Verfahren wird lösungsmittelfrei durchgeführt. Gegenüber der Substanzpolymerisation hat man jedoch den großen Nachteil, dass in diesem Verfahren eine große Menge Wasser eingesetzt wird. Dies macht zusätzliche Prozessschritte wie eine Filtration und eine anschließende Trocknung nötig. Diese Trocknung erfolgt meist nur unvollständig. Schon geringe Restwassergehalte führen jedoch in Lackanwendungen zu einer deutlichen Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften wie zum Beispiel dem Glanz oder der Pigmentdispergierung.

Auch kann eine Suspensionspolymerisation nicht kontinuierlich, sondern nur im Batch-Betrieb durchgeführt werden. Ein solches Verfahren ist gegenüber einer kontinuierlichen Polymerisation weniger flexibel und effizient durchzuführen.

Ein weiterer Nachteil der Suspensionspolymerisation gegenüber anderen Polymerisationsverfahren ist die große Zahl an Hilfsstoffen wie Verteilern, Emulgatoren, Antischäumungsmitteln oder anderen Hilfsstoffen, die eingesetzt werden müssen und auch nach der Aufarbeitung noch im Endprodukt enthalten sind. Als Verunreinigung können diese Hilfsstoffe in einem Lack zum Beispiel zu verringerten Glanzwerten, einer verschlechterten Dispergierung von Pigmenten oder zu Stippen durch unzureichend ausgewaschenen, in organischen Lösemitteln unlöslichen Verteilern führen.

Auch von Nachteil ist die nur sehr eingeschränkte Copolymerisierbarkeit von polaren Comonomeren wie (Meth)Acrylsäuren, aminofunktionellen oder hydroxyfunktionellen (Meth)Acrylaten. Der Anteil dieser Monomeren am jeweiligen Monomergemisch muss wegen ihrer Wasserlöslichkeit stark begrenzt werden.

Ein weiterer großer Nachteil der Suspensionspolymerisation ist die benötigte Reaktionstemperatur. Ein solches Verfahren ist in einem nur sehr geringen Temperaturfenster durchführbar. Temperaturen oberhalb von 100 °C sind aufgrund des verwendeten Wassers grundsätzlich nur schlecht einstellbar. Eine theoretische Durchführung unter Druck und Temperaturen oberhalb von 100 °C ist durch die unter solchen Bedingungen zusätzlich verbesserten Löslichkeit der Monomere in der Wasserphase nicht empfehlenswert. Bei zu niedrigen Temperaturen dagegen verläuft die Suspensionspolymerisation nur sehr langsam bzw. unvollständig ab und die Einstellung einer prozesskompatiblen Partikelgröße gestaltet sich äußerst schwierig. Ein Beispiel zur Herstellung von Suspensionspolymerisaten als Bindemittel für Lackanwendungen findet sich in DE 0 190 433.

Ein weiterer Nachteil der Suspensions- gegenüber der Substanzpolymerisation ist die Energiebilanz: Das Aufheizen von ca. 50 % Wasserphase und die nach der Polymerisation nötige Abkühlung dieser Wasserphase sind energie- und zeitaufwendig.

Die nicht kontinuierliche Substanzpolymerisation in Rührkesseln oder Becken führt grundsätzlich nur zu unvollständigen Umsetzungen der Monomere und damit zu hohen Restmonomeranteilen, die wiederum die Lackeigenschaften stören oder vor der Formulierung aufwendig entfernt werden müssen.

Dem Fachmann ist eine große Zahl verschiedener kontinuierlicher Substanzpolymerisationsmethoden für die Herstellung von Poly(meth)acrylaten bekannt. In EP 0 096 901 wird z.B. eine kontinuierliche Beschickung eines Rührkessels mit einer Monomermischung bestehend aus Styrol, α-Methylstyrol und Acrylsäure und die gleichzeitige Entfernung des Polymerisats beschrieben. Als Reaktionstemperaturen wird ein Bereich zwischen 170 °C und 300 °C beschrieben, ohne dass ein Einfluss der Bedingungen auf die Polymermikrostruktur oder eine Unterscheidung der anwendungstechnischen Eigenschaften vorgenommen wird.
Eine große Bedeutung für die Durchführung einer kontinuierlichen Substanzpolymerisation haben inzwischen Rohrreaktoren. In WO 98 04593 wird die kontinuierliche Herstellung von Acrylatharzen bzw. Copolymeren aus Styrol, α-Methylstyrol und Acrylsäure beschrieben. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur zwischen 180 °C und 260 °C durchgeführt. Die Herstellung von Polymeren analoger Zusammensetzung für Dispergier- oder Emulgatoranwendungen in einem Temperaturbereich zwischen 210 °C und 246 °C wird in US 6,476,170 ausgelegt. In WO 99 23119 wird die Herstellung von Klebstoffharzen in einem Rohrreaktor bei einer Polymerisationstemperatur zwischen 100 °C und 300 °C beansprucht – in WO 2005 066216 die Herstellung von Schmelzklebstoffen bei Temperaturen unterhalb von 130 °C. In keiner dieser Schriften wird jedoch der Einfluss der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen auf die Mikrostruktur der Polymere bzw. die daraus resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften, zum Beispiel in einer Lackformulierung erwähnt. Gleiches gilt auch für das in WO 98 12229 beschriebene Polymerisationsverfahren. Hierbei handelt es sich um eine Variante des Rohrreaktors: den Kreislaufreaktor. Ziel des beanspruchten Verfahrens war die Herstellung von Polymethacrylaten für die Produktion von Formkörpern. Das hier beschriebene Verfahren

wird auf einen relativ engen Temperaturbereich zwischen 135 °C und 150 °C eingeschränkt, ohne dass diese Einschränkung in irgendeiner Form durch den Einfluss auf die Polymermikrostruktur begründet wird.

Eine neue Generation von Reaktoren für die kontinuierliche Substanzpolymerisation von (Meth)Acrylaten stellen die so genannten Taylor-Reaktoren dar. Auch diese Reaktoren sind in einem breiten Temperaturbereich einsetzbar. Eine ausführliche Beschreibung eines entsprechenden Verfahrens zur Herstellung von Bindemitteln für Beschichtungen bzw. Kleb- oder Dichtstoffen findet sich in WO 03 031056, ohne dass hier auf die Mikrostruktur von Polymerketten eingegangen wird.

Eine Alternative zur kontinuierlichen Beschickung von Reaktionsreaktoren ist die Reaktivextrusion. In WO 2007 087465 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Poly(meth)acrylaten für Klebanwendungen vorgestellt. Die Reaktivextrusion hat den großen Vorteil, dass mit kurzen Verweilzeiten ein hoher Umsatz erreicht werden kann. Eine gezielte Einstellung der Mikrostruktur der Produkte wurde bis dato jedoch noch nicht beschrieben.

Der Reaktivextrusion ist die Knetertechnologie prinzipiell sehr ähnlich. WO 2006/034875 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Massepolymerisation, insbesondere zur Homo- oder Copolymerisation von Thermoplasten und Elastomeren, oberhalb der Glasübergangstemperatur in einem rückgemischten Knetreaktor. Monomere, Katalysatoren, Initiatoren etc. werden dabei kontinuierlich in den Reaktor geführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt. Gleichzeitig wird reagiertes Produkt kontinuierlich aus dem Mischkneter entfernt. Das Verfahren kann z. B. auf die kontinuierliche Massepolymerisation von MMA angewandt werden. Das unreagierte Monomer wird durch einen Restentgaser abgetrennt und kann dem Reaktor wieder zugeführt werden. Verschiedene Polymerisationstemperaturen und deren Einfluss auf die Taktizität des Produktes wurden nicht untersucht.

WO 2007/112901 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von zähviskosen Produkten, insbesondere zur Durchführung von Homo- oder Copolymerisation von Thermoplasten und Elastomeren, bei dem ein Umsatz von 90 - 98% erreicht wird. Monomer(e), Katalysator(en)

und/oder Initiator(en) und/oder Kettenregler werden einem rückgemischten Mischkneter oder einem Knetreaktor kontinuierlich zugeführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt und das reagierte Produkt aus dem Mischkneter abgeführt. Hierbei wird das Produkt im Kneter bis zu einer Siedetemperatur erhitzt, Teile der Edukte verdampft und eine Exothermie des Produktes durch Siedekühlung absorbiert. Dieses Verfahren kann ohne oder nur mit sehr geringen Mengen an Lösemitteln durchgeführt werden. Die Einstellung der optimalen Siedetemperatur erfolgt durch Veränderung des Druckes. Die Rückmischung erfolgt bis zum Erreichen einer vorbestimmten Viskosität des Produktes. Die Viskosität wird durch kontinuierliche Zugabe der Edukte aufrechterhalten. Eine Untersuchung des Einflusses der Herstelltemperatur auf die Taktizität des Produktes wird nicht beschrieben.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, verbesserte Bindemittel auf Acrylat- bzw. Methacrylat- (im Weiteren kurz (Meth)Acrylat-) Basis für Lackformulierungen zur Verfügung zu stellen.
Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, (Meth)Acrylat-Bindemittel mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Glanzwerten und Benetzungseigenschaften von Pigmenten zur Verfügung zu stellen.
Zusätzlich sollen die Bindemittel über eine hohe Thermostabilität - zum Beispiel bei Temperaturen von ca. 214 °C - verfügen. Dies soll durch einen besonders geringen Anteil an Kopf-Kopf-Verknüpfungen in der Polymerkette gewährleistet werden.
Weiterhin sollen die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel und damit die daraus hergestellten Lackformulierungen optional über verbesserte Verarbeitungseigenschaften, wie zum Beispiel verringerte Schmelz- und/oder Lösungsviskositäten verfügen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein umweltfreundliches Verfahren, das entweder lösungsmittelfrei oder mit einem maximalen Lösungsmittelanteil von 10 Gew% durchgeführt werden kann, und das unter hohem Umsatz bzw. mit nur einem sehr geringen Anteil an Restmonomeren durchgeführt werden kann, zur Verfügung zu stellen.
Eine weitere Aufgabe ergab sich aus den gestellten Anforderungen an die hohen Glanzeigenschaften des Bindemittels dergestalt, dass das Verfahren ohne Zugabe von Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Stabilisatoren oder Entschäumern durchgeführt werden kann.

Lösung

Gelöst wurden die Aufgaben durch einen modifizierten Einsatz spezieller kontinuierlicher Substanzpolymerisationsverfahren, mit Hilfe derer die (Meth)Acrylate mit hohem Umsatz lösungsmittelfrei polymerisiert werden können und die grundsätzlich bereits als Stand der Technik angesehen werden können. Der Vorteil eines Substanzpolymerisationsverfahrens gegenüber der Suspensionspolymerisation ist die hohe Reinheit der Produkte, die ohne Zusatz von Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Stabilisatoren, Entschäumer oder anderen Suspensionshilfsmitteln hergestellt werden können. Ein weiterer Vorteil ist die Wasserfreiheit des Produktes. Mittels Suspensionspolymerisation hergestellte Bindemittel zeigen häufig verminderte Glanz- und zuweilen auch Dispergiereigenschaften in Lacken. Dieser Effekt ist nicht nur auf die Polymermikrostruktur, sondern auch auf die verfahrensbedingte Restfeuchte des Polymers zurückzuführen.
Ein weiterer Vorteil der Substanzpolymerisation gegenüber der Suspensionspolymerisation ist der Einsatz beliebiger Mengen an hydrophilen Comonomeren wie (Meth)Acrylsäuren, amino- oder hydroxyfunktionellen (Meth)Acrylaten.
Der Vorteil gegenüber der Lösungspolymerisation ist das Fehlen bzw. der nur sehr geringe Anteil von volatilen Bestandteilen im Polymerisationsprozess bzw. im Primärprodukt.
Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber einer Substanzpolymerisation in Batch-Fahrweise ist der deutlich höhere erzielbare Umsatz und damit der geringere Anteil an Restmonomeren im Endprodukt. Hinzu kommen eine höhere Produktionsgeschwindigkeit und eine breitere Variationsmöglichkeit der Prozessparameter.

Ein besonderer Aspekt der erfindungsgemäßen Lösung ist die Möglichkeit einer individuellen Wahl der Polymerisationstemperatur in Abhängigkeit von den Anforderungen an das jeweilige Produkt bzw. die jeweilige Anwendung. Die Eigenschaften des herzustellenden Bindemittels in Bezug auf Glanz, Thermostabilität, Dispergier- bzw. Benetzungseigenschaften von Pigmenten und Verarbeitungseigenschaften des

Bindemittels bzw. der Lackformulierung hängen überraschend nicht nur von der Zusammensetzung, dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, den Funktionalitäten und den Endgruppen, sondern insbesondere auch von der Mikrostruktur der Polymerketten ab. Mit Mikrostruktur sind in diesem Fall die Taktizität und der Anteil von Kopf-Kopf-Verknüpfungen in der Kette des Polymers gemeint. Dem Fachmann ist bekannt, dass ein freiradikalisch hergestelltes Poly(meth)acrylat in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung ein Mischpolymerisat zwischen syndiotaktischen und ataktischen Abschnitten (Triaden) - mit nur einem geringen Anteil isotaktischer Triaden - ist. Polymethacrylate mit besonders großen syndiotaktischen Anteilen lassen sich nur mittels technisch aufwendiger Verfahren wie einer anionischen Polymerisation bei besonders tiefen Temperaturen oder einer metallinitiierten Gruppentransferpolymerisation (GTP) mit stereoselektiv wirkenden Katalysatoren herstellen. Hochgradig isotaktische Polymere hingegen lassen sich fast nur über letztere Methode realisieren. Eine dritte Möglichkeit einen stereoselektiven Einfluss auf eine Polymerisation vorzunehmen besteht darin, einen Komplexbildner in Form eines optisch aktiven Reagenz in die Polymerisationslösung zu geben. Siehe dazu z.B. EP 1 611 162. Dieses Vorgehen hat jedoch verschiedene Nachteile: zum einen ist es nur in einer Lösungspolymerisation effizient einsetzbar, zum anderen stellt das Auxiliar eine weitere Polymerisationskomponente dar, die entweder aufwendig entfernt werden muss oder aber die optischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflusst.

Die Herstellung und genaue Charakterisierung von Polymeren mit Triadenreinheiten größer 95% kann man z.B. in Frauenrath et al. (Macromolecules, 2001, Bd. 34, S. 14) nachlesen. Ein hochgradig isotaktisches PMMA weist beispielsweise Glasübergangstemperaturen unterhalb von 50 °C oder 60 °C auf. Ein hochsyndiotaktisches PMMA dagegen Glasübergangstemperaturen deutlich über 130 °C. Mit den thermischen Eigenschaften ändern sich jedoch auch makroskopische Polymereigenschaften.

Wie dem Fachmann bekannt ist, wird durch eine Veränderung der Taktizität auch die Glasübergangstemperatur oder - im seltenen Fall eines kristallinen Polymers - die Schmelztemperatur beeinflusst. Mit den thermischen Eigenschaften werden weiterhin auch makroskopische Eigenschaften des Polymers verändert. Die Glasübergangstemperatur kann als Indiz der Kettenflexibilität angesehen werden. Von dieser hängen auch Eigenschaften wie die Schmelzviskosität oder das Lösungsverhalten und damit wiederum die Lösungsviskosität der Materialien ab. Dem Fachmann ist damit leicht ersichtlich, dass man durch Variation der Mikrostruktur, im Speziellen der Taktizität einer Polymerkette, auch Aspekte wie die Verarbeitungseigenschaften – wie zum Beispiel die Formulierbarkeit in einem Lösungsmittel, die Trocknungsgeschwindigkeit einer Beschichtung oder die Temperatur- bzw. Wetterbeständigkeit eines Lackes – des Polymers einstellt. Den großen Einfluss der Taktizität auf die Kristallinität und Konformation sowie die thermischen Eigenschaften zum Beispiel von Polypropylen kann man in Seymour et al. (Paintindia, 23(8), S. 19-28, 1973) nachlesen.

Auch bekannt ist, dass die minimale Schichtdicke einer Lackierung sehr von der Selbstorganisation der Polymere auf der Oberfläche und der Kettenflexibilität abhängen. Diese wichtigen Aspekte einer Beschichtung sind auch auf die Taktizität des jeweiligen Polymers zurückzuführen. Eine detaillierte Untersuchung dazu mit PMMA-Beschichtungen lässt sich in Grohens et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 629, FF1.7.1-FF1.7.7, 2001) nachlesen.

Überraschend wurde gefunden, dass sich mit der Taktizität die Verträglichkeit zu anderen Polymeren und die Wechselwirkung mit anorganischen Oberflächen ändert. Eine Ursache dafür kann z.B. die sich mit unterschiedlicher Taktizität veränderte Polarität des Polymers sein.
Ein weiterer Vorteil von Polymeren mit unterschiedlichen Taktizitäten ist somit, dass die Mikrostruktur - insbesondere die Taktizität - eines Polymers, Einfluss auf die Wechselwirkung an Grenzflächen hat. Dies betrifft zum einen die Haftung auf

verschiedenen Substraten wie Metallen, Keramiken oder Beton. Insbesondere gegenüber Metalloberflächen wie Zink oder auch Stahl konnten mit den erfindungsgemäß hergestellten Bindemitteln deutlich verbesserte Haftungseigenschaften nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung sind entsprechende Effekte jedoch auch gegenüber anderen Oberflächen – wie Keramik, Kunststoffe oder Beton – zu erwarten.

Zum anderen wird aber vor allem die Dispergierung von Pigmenten oder in Beschichtungsmassen enthaltenden Additiven beeinflusst. Die Qualität der Benetzung von Pigmenten durch das Bindemittel in einem Lack ist von entscheidender Bedeutung für die Farbintensität und -qualität der Beschichtung. Die Wechselwirkung von Pigment und Bindemittel wird dabei außerordentlich von der Lage der wechselwirkenden oder funktionellen Gruppen an einer Polymerkette bestimmt. So ist es beispielsweise denkbar, dass in einer syndiotaktischen Triade drei wechselwirkende Gruppen thermodynamisch bevorzugt in eine räumliche Nähe zueinander gebracht werden können, die in einer isotaktischen Einheit zu hohen, ungünstigen Kettenspannungen führen würde. Auch andere sterische Effekte oder Wechselwirkungen sind wahrscheinlich. So ist es mit der erfindungsgemäßen Polymerisationsmethode zum ersten mal möglich, ein Bindemittel mittels einer möglichst einfachen und flexibel einstellbaren Polymerisationsmethode auch in Hinblick auf eine spezielle Kombination von zu beschichtendem Substrat und in der Matrix zu dispergierendem Pigment optimal herzustellen.

Ein anderer Aspekt ist die Viskosität der fertigen Lackformulierung. Dem Fachmann ist bekannt, dass bei der Formulierung von z.B. anorganischen Pigmenten in einem Lack die Viskosität stark beeinflusst wird. Dieser Effekt ist auf die Wechselwirkung zwischen Bindemittel und Pigment zurückzuführen und ist ein Indiz für die Qualität der Oberflächenbenetzung des Farbzusatzstoffes. Bei Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Bindemittel zeigt sich überraschend, dass die Anfangsviskosität einer solchen Formulierung gegenüber einer Standardformulierung mit einem entsprechenden Suspensionspolymerisat geringer und damit günstiger sein kann. Mit den

erfindungsgemäßen Polymeren ist demnach eine schnellere und effizientere Pigmentdispergierung möglich.

Ein weiterer Aspekt der Lackqualität ist der Glanz. Es wurde bereits ausgelegt, dass der Glanz stark vom Wasser- bzw. Lösungsmittelgehalt in der Beschichtungsmatrix beeinflusst wird. Überraschend wurde jedoch zusätzlich festgestellt, dass auch die Mikrostruktur einen großen messbaren Effekt bei den Glanzwerten eines Lackes herbeiführen kann. In Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung konnte gezeigt werden, dass Polymere mit einem geringeren syndiotaktischen Anteil verbesserte Glanzwerte gegenüber als Standard betrachteten Suspensionspolymerisaten, die bei 80 °C hergestellt wurden, zeigen.

Somit ist es mit diesen Verfahren möglich, Polymere bezüglich dieser anwendungstechnisch wichtigen makroskopischen Eigenschaften gezielter zu produzieren.

Alle bis dato bekannten Verfahren zur Stereokontrolle bei der Polymerisation von (Meth)Acrylaten sind äußerst aufwendig und basieren auf der Zugabe zusätzlicher Komponenten wie speziellen Initiatoren oder Komplexbildnern. Eine einfache Methode zur Beeinflussung der Polymertaktizität während des Polymerisationsprozesses wäre demnach von großem technischen Interesse.

Überraschend wurde zur Lösung dieses Problems gefunden, dass man durch eine Variation der Polymerisationstemperatur und eine optionale Anpassung des Initiator/Regler-Systems die Taktizität eines Polymers in einem zwar eingeschränkten, technisch trotzdem durchaus interessanten Rahmen variieren kann, ohne dem System zusätzliche Komponenten, wie zum Beispiel Komplexbildner, hinzufügen zu müssen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass diesbezüglich - aus bereits erläuterten Gründen - die Substanzpolymerisation am besten geeignet ist.

Des Weiteren ist leicht darauf zu schließen, dass diese Abhängigkeit der Taktizität von der Polymerisationstemperatur bei Monomeren mit größeren Alkylresten als Methylgruppen - wie im MMA - noch größere Effekte beim Vergleich verschiedener Mikrostrukturen

aufweisen können. Das gleiche gilt insbesondere auch für Mischpolymerisate aus Monomeren mit sterisch verschieden anspruchsvollen Resten.
Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass es ohne Probleme auf ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren übertragen werden kann.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Darstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylat-Basis, die eine Thermostabilität bis 214 °C, bevorzugt bis 230 °C, ganz besonders bevorzugt bis 250 °C aufweisen. Mit Thermostabilität bei einer angegebenen Temperatur ist ein Masseverlust von weniger als 2 Gew.-% bei einer Thermogravimetrie (TGA) gemeint. Insbesondere die Polymerisation bei höheren Temperaturen begünstigt die Bildung so genannter Kopf-Kopf-Verknüpfungen. Diese Bindungen in der Polymerkette, bei denen im Falle von Poly(meth)acrylaten zwei quarternäre Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind, zeigen bei Temperaturen oberhalb von 150 °C eine thermische Instabilität und können bei einem Bruch die Depolymerisation einer Kette initiieren. Dies führt zu einer verminderten Produktionsausbeute und einem erhöhten Restmonomerengehalt im Polymer. Zusätzlich können solche Produkte aufgrund instabiler Bindungen verringerte Lager- bzw. Wetterstabilitäten zeigen.
Die Bildung von Kopf-Kopf-Verknüpfungen in Poly(meth)acrylaten bei höheren Polymerisationstemperaturen ist nicht nur ein Phänomen, das in der Substanzpolymerisation beobachtet werden kann, sondern tritt ebenfalls bei Lösungspolymerisaten, die bei entsprechender Temperatur hergestellt wurden, auf.
In der vorliegenden Erfindung wurde das Problem der Kopf-Kopf-Verknüpfung und damit der verminderten Thermostabilität dergestalt gelöst, dass nach der abgeschlossenen Polymerisation das Produkt thermisch nachbehandelt wird. Bei einer Temperatur oberhalb von 120 °C, bevorzugt oberhalb von 160 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 180 °C, und einem Innendruck zwischen 1 mbar und 800 mbar, bevorzugt zwischen 5 mbar und 400 mbar und besonders bevorzugt zwischen 10 mbar und 100 mbar, werden nicht nur im Produkt enthaltene volatile Bestandteile wie Restmonomere oder optional verwendetes Lösungsmittel entfernt, sondern es werden auch die Kopf-Kopf-Bindungen geöffnet und die

betreffenden Polymerketten damit stabilisiert bzw. depolymerisiert und die entstehenden niedermolekularen Verbindungen entfernt. Die so wieder gewonnenen Monomere können optional sogar in den Polymerisationsprozess zurückgeführt werden. Ein solches Vorgehen ist in alle bis dato beschriebenen Verfahren wie die Reaktivextrusion, der Taylor- bzw. Rohrreaktor und die Knetertechnologie problemlos durch einen angeschlossenen Verfahrensschritt wie eine Flash-Entgasung oder einen (zweiten) Entgasungsextruder implementierbar. Alternativ ist es möglich, eine der letzten durchsetzten Zonen des kontinuierlich betriebenen Reaktionsreaktors bei entsprechender Temperatur und optional unter Unterdruck zu betreiben. Dies könnte zum Beispiel die letzte Zone eines Extruders oder ähnliches sein.

Monomere, die polymerisiert werden, sind ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)Acrylate wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat; Aryl-(meth)acrylate wie zum Beispiel Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, die jeweils unsubstituiert oder 1-4-fach substituierte Arylreste aufweisen können; andere aromatisch substituierte (Meth)Acrylate wie beispielsweise Naphthyl(meth)acrylat; Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder deren Mischungen mit 5-80 C-Atomen, wie beispielsweise Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methoxy(m)ethoxyethylmethacrylat, 1-Butoxy-propylmethacrylat, Cyclohexyloxymethylmethacrylat, Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Allyloxy-methylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxy-methylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat und Poly-(propylenglycol)methylether(meth)acrylat. Die Monomerauswahl kann auch jeweilige hydroxyfunktionalisierte und/oder aminofunktionalisierte und/oder mercaptofunktionalisierte

und/oder olefinisch funktionalisierte und/oder carboxylfunktionalisierte Acrylate bzw. Methacrylate wie zum Beispiel Allylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat umfassen.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)Acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)Acrylaten copolymerisierbar oder homopolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie 1-Hexen, 1-Hepten, verzweigte Alkene wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methyl-1-penten, Acrylnitril, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an der Vinylgruppe, wie z.B. α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten am Ring wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole; heterocyclische Verbindungen wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-Vinylpyridin, Vinylpyrimidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole, Vinyloxazole und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, Cyclohexylmaleinimid und Diene wie z.B. Divinylbenzol, sowie die jeweiligen hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten und/oder olefinisch funtkionalisierten Verbindungen. Ferner können diese Copolymere auch derart hergestellt werden, dass sie eine Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität und/oder eine olefinische Funktionalität in einem Substituenten aufweisen. Solche Monomere sind beispielsweise Vinylpiperidin, 1-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpirrolidon, N-Vinylpirrolidin, 3-Vínylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, hydrierte Vinylthiazole und hydrierte Vinyloxazole.

Als Polymerisationsinitiatoren, die in der Regel der Monomerphase zugesetzt werden, dienen die üblicherweise verwendeten radikalischen Initiatoren, insbesondere Peroxide

und Azoverbindungen. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, ein Gemisch verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Einsatzmenge liegt im Allgemeinen im Bereich zwischen 0,1 und 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomerphase. Vorzugsweise finden Azoverbindungen wie Azobisisobuttersäurenitril, 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril) (WAKO® V40), 2-(Carbamoylazo)-isobutyronitril (WAKO® V30) oder Perester wie tert-Butylperoctoat, Di(tert-butyl)peroxid (DTBP), Di(tert-amyl)peroxid (DTAP), tert-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)carbonat (TBPEHC) und weitere bei hoher Temperatur zerfallende Peroxide als Radikalinitiator Verwendung. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind Octanoylperoxid, Decanoylperoxid, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, Monochlorbenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, p-Ethylbenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat oder Azobis-(2,4-dimethyl)-valeronitril.

Zur Einstellung des Molekulargewichts des gebildeten Polymerisats können der Monomerphase auch in üblicher Weise bis zu 8 Gew.-%t eines oder mehrerer an sich bekannter Kettenregler zugesetzt werden. Beispielsweise seien genannt: Mercaptane, wie n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan tert-Dodecylmercaptan oder Mercaptoethanol; Thioglykolsäure oder Thioglykolsäureester wie Thioglykolsäureisooctylester oder Thioglykolsäurelaurylester; aliphatische Chlorverbindungen; Enolether oder dimeres α-Methylstyrol.
Falls verzweigte Polymerisate hergestellt werden sollen, kann die Monomerphase auch bis zu etwa einem Gewichtsprozent mehrfunktionelle Monomere enthalten, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Divinylbenzol.

Um die Viskosität im kontinuierlich betriebenen Reaktor optimal einzustellen können dem System optional bis zu 10 Gew.-% eines Lösungsmittels oder eines Weichmachers zugesetzt werden. Bei besonders hohen Schmelzviskositäten kann eine solche Zugabe nötig sein, um eine optimale Durchmischung der Reaktionslösung zu gewährleisten. Bevorzugt werden der Monomermischung maximal 5 Gew.-% zugesetzt. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation ohne Zugabe eines Lösungsmittels oder eines

Weichmachers durchgeführt. Bei den einsetzbaren Zugabestoffen gibt es keine Einschränkungen. Es kann sich beispielsweise dabei um Acetate, Aliphaten, Aromaten oder auch Polyether bzw. Phthalate handeln.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere ist die kontinuierlich betriebene Knetertechnologie. Eine Beschreibung eines solchen rückgemischten Knetreaktors zur kontinuierlichen Massepolymerisation der Firma List findet sich in WO 2006/034875 bzw. in WO 2007/112901. Die Polymerisation wird oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers durchgeführt. Monomere, Katalysatoren, Initiatoren etc. werden dabei kontinuierlich in den Reaktor geführt und mit bereits reagiertem Produkt rückgemischt. Gleichzeitig wird reagiertes Produkt kontinuierlich aus dem Mischkneter entfernt. Das unreagierte Monomer wird durch einen Restentgaser abgetrennt und kann dem Reaktor wieder zugeführt werden. Gleichzeitig wird in diesem Restentgaser die thermische Nachbehandlung des Polymers durchgeführt.

Es ergibt sich ein breites Anwendungsfeld für die erfindungsgemäß hergestellten Produkte. Bevorzugt werden die auf (Meth)Acrylaten basierenden Substanzpolymerisate in Beschichtungen z.B. von Metall-, Plastik-, Keramik- oder Holzoberflächen eingesetzt. Ein Beispiel für eine Beschichtungsmasse ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere als Bindemittel in Bautenfarben, Schiffs- oder Containerfarben. Ebenfalls können die Polymere in Straßenmarkierungen, Bodenbeschichtungen, Druckfarben, Heißsiegellacken, Reaktivschmelzklebstoffen, Klebmassen oder Dichtmassen verwendet werden.

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Bestimmung der Taktizität der Polymere

Die Taktizitätsbestimmung der hergestellten Polymere wird mittels 1H-Kernresonanzspektroskopie durchgeführt. Das Methylsignal von Polymethacrylaten in iso-, hetero- und syndiotaktischen Triade zeigt im Protonenspektrum Resonanz bei 0,87, 1,02 und 1,21 ppm (Deuterochloroform mit Tetramethylsilan als Standard, 50 °C). Integration über diese Peaks liefert die Triadenhäufigkeit.

Bestimmung der Metallhaftung von Lacken

Die Metallhaftung eines Bindemittels auf einer Stahl- bzw. einer Zinkoberfläche wurde mittels Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 untersucht. Die Bewertung des Ergebnisses erfolgt dabei mit Werten zwischen 0 (besonders gutes Haftungsbild) bis 5 (keine Haftung). In den Tabellen sind zwei Werte angegeben: bei dem ersten handelt es sich um die optische Beurteilung nach der Schnittdurchführung. Bei dem zweiten Wert um die Beurteilung nach einer zusätzlichen, der Norm entsprechenden Prüfung mit einem Klebeband.

Bestimmung der Glanzwerte

Die Glanzwerte werden nach DIN 67630 gemessen. Der Messwinkel ist jeweils angegeben.

Messung der dynamischen Viskosität

Die Messung der dynamischen Viskosität erfolgt gemäß DIN EN ISO 53018.

Messung der Glasübergangstemperaturen

Die Messung der Glasübergangstemperaturen erfolgt mittels Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß DIN EN ISO 11357-1.

Thermogravimetrie-Messungen

Die Thermogravimetrie-Messungen erfolgen DIN EN ISO 11358.

Beispiel 1, Zusammensetzung 1

Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung bestehend aus 20 Gew.-% Methylmethacrylat, 80 Gew.-% n-Butylmethacrylat, 0,4 Gew.-% TBPEHC der Firma Degussa Initiators und 0,4 Gew.-% Ethylhexylthioglycolat (TGEH) wird kontinuierlich einem rückgemischten Knetreaktor der Firma List, wie zum Beispiel beschrieben in WO 2006/034875, zugeführt und gleichzeitig reagiertes Polymer kontinuierlich aus dem Reaktor herausgeführt. Die Innentemperatur im Reaktor beträgt 140 °C. Die mittlere Verweilzeit liegt bei ca. 30 Minuten. Die Polymerschmelze wird unmittelbar nach dem Reaktor einem Flash-Entgaser der Firma List

zugeführt, in dem bei einer Temperatur von 180 °C restliche unreagierte Monomere aus dem Polymer entfernt werden und thermisch instabile Kopf-Kopf-Verknüpfungen aufgebrochen werden. Zwischen Reaktor und Flash-Entgaser gibt es die Möglichkeit, eine Probe für TGA-Messungen zu entnehmen.

Beispiel 2, Zusammensetzung 1

Wie Beispiel 1, jedoch mit 0,5 % TBPEHC bei einer Reaktorinnentemperatur von 120°C.

Referenzbeispiel 1, Zusammensetzung 1

Lösungspolymerisation

80% (364 g) n-Butylmethacrylat und 20% (91 g) Methylmethacrylat werden zu einer Monomerstammlösung gemischt. 91 g der Monomerstammlösung und 140 g n-Butylacetat werden in einem 2L-Doppelmantelreaktor mit Blattrührer, Rückflusskühler und Stickstoffinertisierung vorgelegt. 0,3 g TGEH werden in 5 g n-Butylacetat gelöst und in den Reaktor gegeben. Unter Rühren wird die Mischung auf 60°C Innentemperatur aufgeheizt. 0,55 g Peroxan PND der Firma Pergan GmbH gelöst in 5 g n-Butylacetat wurden zugegeben. Nach der exothermen Reaktion wird die restliche Monomerstammlösung zusammen mit 1,2 g TGEH und 2,2 g Peroxan PND innerhalb von 3 Stunden bei 60 °C Innentemperatur zudosiert. Nach Ende der Dosierung wird mit 1,4 g Peroxan PND in 100 g n-Butylacetat nachinitiiert. Die Nachreaktionszeit beträgt drei Stunden. Anschließend wird auf ca. 40°C abgekühlt und dabei mit 240 g n-Butylacetat verdünnt.

Referenzbeispiel 2, Zusammensetzung 1

Wie Referenzbeispiel 1, nur mit einer Gesamtmenge von 2,73 g Peroxan PO der Firma Pergan GmbH als Initiator und bei einer Innentemperatur von 90 °C.

Referenzbeispiel 3, Zusammensetzung 1

Wie Referenzbeispiel 1, nur mit einer Gesamtmenge von 1,83 g TBPB der Firma Degussa Initiators als Initiator, einer Gesamtmenge von 0,91 g TGEH als Regler und bei einer Innentemperatur von 120 °C.

Referenzbeispiel 4, Zusammensetzung 1

Substanzpolymerisation

720 g n-Butylmethacrylat, 180 g Methylmethacrylat, 3,6 g TGEH und 3,6 g TBPEHC werden in einem Becherglas gemischt und 30 Minuten unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wird in eine Form bestehend aus zwei Glasplatten (20*20 cm) und einem 6 mm dicken Kunststoffkeder gegeben. Der Keder ist so zwischen den beiden Glasplatten angebracht, dass er sowohl für einen konstanten Abstand der Platten zueinander als auch für die Abdichtung der Form sorgt. Die Form wird durch Klammern zusammengehalten. Die befüllte Form wird für 3 Stunden bei 80 °C in einen Ofen gestellt. Anschließend entfernt man die Form aus dem Ofen, lässt sie auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt die Polymerplatte aus der Form.

Referenzbeispiel 5, Zusammensetzung 1

Wie Referenzbeispiel 4, jedoch mit 2,3 g TGEH, 4,7 g Peroxan LP der Firma Pergan GmbH und bei 120 °C Ofentemperatur.

Referenzbeispiel 6, Zusammensetzung 1

Suspensionspolymerisation

In einen 5L Polymerisationsgefäß mit Heiz-Kühlmantel, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler werden 3200 mL vollentsalztes Wasser vorgelegt, der Rührer auf eine Drehzahl von 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt und auf eine Außentemperatur von 40 °C aufgeheizt. Es werden 200 g einer 13%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure und 0,5 g Kaliumhydrogensulfat zugegeben und durch Rühren verteilt. In einem Becherglas werden 1280 g (80%) n-Butylmethacrylat, 320 g (20%) Methylmethacrylat, 7,5 g Peroxan LP und 4 g TGEH gemischt und unter Rühren homogenisiert. Die Monomerstammlösung wird in den Reaktor gepumpt. Die Innentemperatur wird auf 85 °C geregelt. Die Polymerisation ist beendet, wenn die Wärmeentwicklung abbricht. Der Ansatz wird abgekühlt. Durch eine Filter-Nutsche wird die Mutterlauge von den Polymerperlen abgetrennt, gründlich mit vollentsalztem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 85 °C getrocknet.

	Herstell-temperatur [°C]	Anteil syndiotaktischer Triaden [%]	Anteil heterotaktischer Triaden [%]	Anteil isotaktischer Triaden [%]
Referenzbeispiel 1	60	67	31	2
Referenzbeispiel 4	80	64	34	1
Referenzbeispiel 6	85	62	35	3
Referenzbeispiel 2	90	62	36	2
Referenzbeispiel 5	120	59	38	3
Referenzbeispiel 3	120	59	38	3
Beispiel 1	140	57	39	5
Beispiel 2	120	59	37	4

Anhand des Beispiels 2 (erfindungsgemäße Herstellung) sowie der Referenzbeispiele 3 (Lösungspolymerisation) und 5 (Batch-Verfahren in Substanz) kann gezeigt werden, dass die Polymertaktizität ausschließlich von der Polymerisationstemperatur und nicht von anderen Faktoren des jeweiligen Polymerisationsverfahrens abhängt.
Wie bereits erläutert, sind die Produkte einer Substanzpolymerisation in Batch-Fahrweise und die Produkte eines kontinuierlichen Substanzpolymerisationsverfahren gut miteinander vergleichbar. Anhand der Beispiele 1, 2 und 3 sowie der Referenzbeispiele 5, 6 und 7 kann gezeigt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren in einem sehr breiten Temperaturbereich – und somit zur Herstellung von Polymeren mit sehr unterschiedlichen Taktizitäten – eingesetzt werden kann.

Beispiel 3, Zusammensetzung 2

Wie Beispiel 1, jedoch besteht die dem Reaktor zugeführte Mischung aus 65 % n-Butylmethacrylat, 34 % Methylmethacrylat, 1 % Methacrylsäure, 0,5 % TBPEHC und 0,3 % Thioglycolsäure der Firma Dr. Spiess Chemische Fabrik GmbH.

Referenzbeispiel 7, Zusammensetzung 2

Wie Referenzbeispiel 4, jedoch mit 585 g n-Butylmethacrylat, 306 g Methylmethacrylat und 9 g Methacrylsäure als Monomere, 2,5 g Peroxan PND und 3 g Thioglycolsäure und bei 38 °C.

Referenzbeispiel 8, Zusammensetzung 2

Wie Referenzbeispiel 6, jedoch mit 510 g Methylmethacrylat, 975 g n-Butylmethacrylat, 15 g Methacrylsäure, 7,5 g Peroxan LP und 12 g Laurylmercaptan der Firma Dr. Spiess Chemische Fabrik GmbH.

Herstellung der pigmentierten Lacke mit Bindemittel-Pigmentverhältnis 1:0,5

Eine 40 %-ige Bindemittellösung in Solvesso 100 als Lösungsmittel wird zusammen mit Titandioxid (1 zu 0,5 Pigmentierung) als Pigment von Hand vorgemischt. In diese Mischung werden Steatitkugeln eingebracht, das Gefäß wird verschlossen und 24 Stunden auf einer Rollbank bewegt. Nach Beendigung des Dispergierprozesses wird der Lack über ein Sieb abgegossen und die dynamische Viskosität des Filtrats gemessen. Die Glanzbestimmung erfolgt an einem getrockneten Rakelaufzug mit einer Dicke von 200 µm. Die Haftung auf verschiedenen Untergründen wird gemäß der Norm mittels Gitterschnittprüfungen untersucht.

	Anteil syndiotaktischer Triaden [%]	Glanzeinheiten pigmentierte Filme (20°)	Haftung Gitterschnitt Stahl	Haftung Gitterschnitt Zink	Dynamische Viskosität [mPas]
Referenzbeispiel 7	63	59,1	0-1 / 0	1 / 2-3	274
Referenzbeispiel 8	60	58,1	3-4 / 3	5 / 5	246
Beispiel 3	50	68,2	1 / 1	1 / 2	210

Im Vergleich zu einem mittels Suspensionspolymerisation hergestellten Bindemittel (Referenzbeispiel 8) zeigt eine Formulierung mit einem erfindungsgemäß und bei hoher Temperatur (140 °C) hergestellten Polymer (Beispiel 3) gleicher Zusammensetzung deutlich bessere Glanzwerte und eine verbesserte Metallhaftung – vor allem gegenüber den industriell sehr wichtigen Zinkuntergründen. In Bezug auf die Glanzwerte ist der Effekt – wie sich auch aus dem Vergleich mit einem bei sehr tiefen Temperaturen hergestellten Substanzpolymerisat (Referenzbeispiel 7) ergibt – insbesondere auf die Taktizität des Polymers zurück zu führen. Der sogar geringfügig schlechtere Glanzwert des Suspensionspolymerisats (Referenzbeispiel 7) auch gegenüber dem härteren (d.h. höherer syndiotaktischer Anteil) Substanzpolymerisat (Referenzbeispiel 8) zeigt, dass Restwasser und die in der Suspensionspolymerisation benötigten Zuschlagsstoffe zusätzlich zu einer Verminderung des Glanzes beitragen.

Bezüglich der Metallhaftung ist der Effekt eine Kombination aus unterschiedlichen Taktizitäten (siehe vor allem Vergleich der Zinkhaftung mit Refernzbeispiel 7) und den in Suspensionspolymerisaten enthaltenen Hilfsstoffen (siehe vor allem die Nichthaftung der mit Vergleichsmuster 8 hergestellten Formulierung auf Zinkoberflächen).

Außerdem zeigen erwartungsgemäß die Formulierungen erfindungsgemäß hergestellter Bindemittel aus Beispiel 2 enthaltend die geringste dynamische Viskosität und damit die besten Verarbeitungseigenschaften.

Um die Witterungsstabilität der einzelnen Lackformulierungen miteinander vergleichen zu können, wurden gemäß der jeweiligen Messnorm beschichtete Probenkörper wie folgt bewittert: in aufeinander folgenden Zyklen wurden die Proben jeweils acht Stunden bei 20 °C mit UV-Licht bestrahlt und anschließend bei 60 °C für vier Stunden betaut. Die Beschichtung erfolgt gemäß dem beschriebenen Vorgehen ohne Zugabe von Titandioxid.

	Glanzeinheiten pigmentierte Filme (60°)	Haftung Gitterschnitt Stahl	Haftung Gitterschnitt Zink
Referenzbeispiel 7	71,1	0 / 0	1 / 1
nach 500 h	69,1	0 / 0	1 / 1
nach 2000 h	63,7	1 / 1	1-2 / 2
Referenzbeispiel 8	70,2	2 / 5	1 / 3-4
nach 500 h	67,5	2 / 3-4	2 / 4
nach 2000 h	60,1	2 / 3-4	2 / 4
Beispiel 3	77,6	0 / 0	1 / 2
nach 500 h	71,5	0 / 0	1 / 2
nach 2000 h	66,0	0-1 / 0-1	0-1 / 1

Der Vergleich des Glanzverlustes und der Haftungswerte gegenüber Metallhaftungen zeigen, dass die unterschiedlichen Bindemittel vergleichbare Witterungsstabilitäten aufweisen.

	Anteil syndiotaktischer Triaden [%]	T_g	Gewichtsverlust bis 214 °C	Gewichtsverlust bis 420 °C
Referenzbeispiel 7	63	64,8 °C	0,2%	99,2%
Referenzbeispiel 8	60	63,2 °C	0,3%	98,2%
Beispiel 3				
vor Entgasung	n.b.	n.b.	6,5%	98,5%
nach Entgasung	50	57,5 °C	0,3%	99,4%

Mittels DSC-Messungen kann die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen T_g von der jeweiligen Takitzität gezeigt werden. Insbesondere der Vergleich der Polymere aus Beispiel 3 und dem Referenzbeispiel 8 ergibt – bei identischer Polymerzusammensetzung – eine Differenz der Glasübergangstemperaturen von mehr als 5 °C. Dieser Unterschied ist ausschließlich auf die Taktizität – und damit auf die Polymerisationstemperatur – zurückzuführen.

Thermogravimetriemessungen (TGA-Messungen) des erfindungsgemäß hergestellten Materials aus Beispiel 3 - jeweils vor und nach dem Entgasungsschritt - ergeben eine deutliche Verbesserung der Thermostabilität des Polymers. Die thermisch nachbehandelten Proben zeigen bis zu einer Temperatur von 214 °C eine zu Suspensionspolymerisaten (Referenzbeispiel 8) und im Batchverfahren hergestellten Substanzpolymerisaten (Referenzbeispiel 7) vergleichbare Thermostabilität.

Erfindungsgemäß können also Bindemittel hergestellt werden, die trotz einer deutlich höheren Reaktionstemperatur eine vergleichbare Thermostabilität bzw. Witterungsstabilität zu mittels etablierten Herstellungsverfahren dargestellten Polymeren haben. Diese Eigenschaften können auf einen vergleichbar geringen Anteil an Kopf-Kopf-Verknüpfungen im Polymer zurückgeführt werden.

Patentansprüche

1. Lackformulierungen enthaltend ein Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis mit besseren Dispergiereigenschaften für Pigmente, einem besseren Glanz und einer hohen Thermostabilität,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Polymer über ein kontinuierliches Substanzpolymerisationsverfahren mit einer Reaktionstemperatur, die zwischen 20 °C und 250 °C liegt hergestellt wird

und dass der syndiotaktische Anteil des Bindemittels um mindestens 5% von dem eines Polymers gleicher Monomerzusammensetzung, das mittels Suspensionspolymerisation bei 80 °C hergestellt wurde, abweicht.

2. Lackformulierungen gemäß Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, dass

a.) das Bindemittel aus einer Monomermischung, die ausschließlich aus Monomeren und Initiatoren sowie optional Kettenübertragungsreagenzien und maximal 10 Gew.-% Lösungsmittel besteht, hergestellt wird,

und

b.) das Bindemittel eine Thermostabilität bis 214 °C aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 2

dadurch gekennzeichnet, dass

a.) durch Einstellung einer geeigneten Reaktionstemperatur die Taktizität des Polymers beeinflusst wird
und
b.) durch eine thermische Nachbehandlung in dem Verfahren die Polymere eine Thermostabilität bis mindestens 214 °C aufweisen.

4. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Reaktionstemperatur oberhalb von 100 °C liegt, und dass die Glasübergangstemperatur um 2 °C geringer ist als bei einem Polymer gleicher Zusammensetzung, das mittels Suspensionspolymerisation bei 80 °C hergestellt wurde.

5. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in einem Taylor-Reaktor durchgeführt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in einem Extruder durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in einem Kneter durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in einem Rührkessel mit kontinuierlicher Monomerzufuhr und kontinuierlicher Polymerabführung durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

durch eine thermische Nachbehandlung bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 160 °C in einer dem Reaktor nachgeschalteten Einrichtung die Thermostabilität des Bindemittels bis 214 °C verbessert wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

durch eine thermische Nachbehandlung in einer Zone des Reaktors mit einer Reaktionstemperatur von mehr als 160 °C die Thermostabilität des Bindemittels bis 214 °C verbessert wird.

12. Substanzpolymerisationsverfahren gemäß Anspruch 3

dadurch gekennzeichnet, dass

die Monomermischung bis zu 10 Gew% eines Lösungsmittels oder eines Weichmachers enthalten kann.

13. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist.

14. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist und zusätzlich Styrol und/oder andere radikalisch polymerisierbare Vinylverbindungen enthält.

15. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Lackformulierungen zur Beschichtung von Metall-, Plastik-, Keramik- oder Holzoberflächen.

16. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 15 in Schiffs- oder Containerfarben.

17. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 15 in Bautenfarben.

18. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Straßenmarkierungen oder Bodenbeschichtungen.

19. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 13 in Druckfarben.

20. Bindemittel auf (Meth)acrylatbasis für Reaktivschmelzklebstoffe oder Heißsiegellacke, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist.

21. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Kleb- oder Dichtmassen, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 3 herstellbar ist.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 25. Juni 2009

Patentansprüche

1. Verfahren, zur Herstellung von Bindemitteln auf (Meth)Acrylatbasis mit besseren Dispergiereigenschaften für Pigmente, einem besseren Glanz und einer hohen Thermostabilität,

dadurch gekennzeichnet, dass

es sich bei dem Verfahren um ein kontinuierliches Substanzpolymerisationsverfahren in einem Kneter handelt, dass

die Reaktionstemperatur zwischen 20 °C und 250 °C frei einstellbar ist, , dass

das Bindemittel aus einer Monomermischung, die ausschließlich aus Monomeren und Initiatoren sowie optional Kettenübertragungsreagenzien und maximal 10 Gew% Lösungsmittel besteht, hergestellt wird, dass

durch Einstellung einer geeigneten Reaktionstemperatur die Taktizität des Polymers beeinflusst wird, und dass

durch eine thermische Nachbehandlung bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 160 °C in einer dem Reaktor nachgeschalteten Einrichtung die Thermostabilität des Bindemittels bis 214 °C verbessert wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln gemäß Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, dass

die Reaktionstemperatur oberhalb von 100 °C liegt, und dass

es sich bei den Monomeren ausschließlich um Methacrylsäure und/oder Ester der Methacrylsäure handelt.

3. Bindemittel auf (Meth)Acrylatbasis für Beschichtungsmittel, das gemäß dem Polymerisationsverfahren in Anspruch 1 oder 2 hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, dass

das Bindemittel, ausschließlich bestehend aus Methacrylsäure und/oder Estern der Methacrylsäure, eine Thermostabilität bis 214 °C, bevorzugt bis 230 °C, aufweist, dass

die Glasübergangstemperatur um 2 °C geringer ist als bei einem Polymer gleicher Zusammensetzung, das mittels Suspensionspolymerisation bei 80 °C hergestellt wurde, und dass

der Anteil syndiotaktischer Triaden kleiner ist als bei einem Polymer gleicher Zusammensetzung, welches mittels Suspensionspolymerisation hergestellt wurde.

4. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 3 in Lackformulierungen zur Beschichtung von Metall-, Plastik-, Keramik- oder Holzoberflächen.

5. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 3 in Schiffs-, Container-, Druck- oder Bautenfarben.

6. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 3 in Straßenmarkierungen oder Bodenbeschichtungen.

7. Verwendung des Bindemittels gemäß Anspruch 3 in Reaktivschmelzklebstoffen, Heißsiegellacken, Kleb- oder Dichtmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/051117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D133/04 C08F20/10 C08F2/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F 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 0 096 901 A (JOHNSON & SON INC S C [US]) 28 December 1983 (1983-12-28) cited in the application claims; examples page 3, lines 27-35 page 21, line 33 - page 22, line 28	1-21
X	WO 2007/087465 A (INTERTAPE POLYMER CORP [US]; TYNAN JOHN K JR [US]; LEWANDOWSKI MARK A) 2 August 2007 (2007-08-02) cited in the application claims; examples paragraphs [0011], [0019]	1-21

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
11 Mai 2009	27/05/2009

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/031056 A (BASF COATINGS AG [DE]; JUNG WERNER-ALFONS [DE]; RINK HEINZ-PETER [DE];) 17 April 2003 (2003-04-17) cited in the application claims; examples page 22, lines 1-7 page 23, lines 14-29 page 28, line 25 - page 29, line 10	1-21
X	WO 99/23119 A (HENKEL CORP [US]) 14 May 1999 (1999-05-14) cited in the application claims; examples page 9, lines 12-16	1-21
X	WO 98/12229 A (BASF AG [DE]; HUNGENBERG KLAUS DIETER [DE]; BAUMGAERTEL MICHAEL [DE];) 26 March 1998 (1998-03-26) cited in the application claims; examples	3-14,20, 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/051117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0096901 A	28-12-1983	CA 1202641 A1	01-04-1986
		DE 3380959 D1	18-01-1990
		JP 1867438 C	26-08-1994
		JP 5061284 B	06-09-1993
		JP 59006207 A	13-01-1984
		US 4529787 A	16-07-1985
WO 2007087465 A	02-08-2007	BR PI0702850 A	20-05-2008
		CA 2600928 A1	02-08-2007
		CN 101309935 A	19-11-2008
		EP 1858933 A2	28-11-2007
		KR 20080097333 A	05-11-2008
WO 03031056 A	17-04-2003	DE 10149015 A1	24-04-2003
		EP 1432509 A1	30-06-2004
		US 2005159565 A1	21-07-2005
WO 9923119 A	14-05-1999	AU 1278199 A	24-05-1999
		BR 9814831 A	03-10-2000
		CA 2307665 A1	14-05-1999
		CN 1279693 A	10-01-2001
		EP 1025131 A1	09-08-2000
		ID 27665 A	19-04-2001
		JP 2001521948 T	13-11-2001
WO 9812229 A	26-03-1998	DE 19638094 A1	19-03-1998
		EP 0927197 A1	07-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/051117

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D133/04 C08F20/10 C08F2/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F 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 0 096 901 A (JOHNSON & SON INC S C [US]) 28. Dezember 1983 (1983-12-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 3, Zeilen 27-35 Seite 21, Zeile 33 - Seite 22, Zeile 28	1-21
X	WO 2007/087465 A (INTERTAPE POLYMER CORP [US]; TYNAN JOHN K JR [US]; LEWANDOWSKI MARK A) 2. August 2007 (2007-08-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Absätze [0011], [0019]	1-21

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Mai 2009	27/05/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Simmerl, Reinhold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/051117

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/031056 A (BASF COATINGS AG [DE]; JUNG WERNER-ALFONS [DE]; RINK HEINZ-PETER [DE];) 17. April 2003 (2003-04-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 22, Zeilen 1-7 Seite 23, Zeilen 14-29 Seite 28, Zeile 25 - Seite 29, Zeile 10	1-21
X	WO 99/23119 A (HENKEL CORP [US]) 14. Mai 1999 (1999-05-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 9, Zeilen 12-16	1-21
X	WO 98/12229 A (BASF AG [DE]; HUNGENBERG KLAUS DIETER [DE]; BAUMGAERTEL MICHAEL [DE];) 26. März 1998 (1998-03-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	3-14,20, 21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/051117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0096901 A	28-12-1983	CA 1202641 A1	01-04-1986
		DE 3380959 D1	18-01-1990
		JP 1867438 C	26-08-1994
		JP 5061284 B	06-09-1993
		JP 59006207 A	13-01-1984
		US 4529787 A	16-07-1985
WO 2007087465 A	02-08-2007	BR PI0702850 A	20-05-2008
		CA 2600928 A1	02-08-2007
		CN 101309935 A	19-11-2008
		EP 1858933 A2	28-11-2007
		KR 20080097333 A	05-11-2008
WO 03031056 A	17-04-2003	DE 10149015 A1	24-04-2003
		EP 1432509 A1	30-06-2004
		US 2005159565 A1	21-07-2005
WO 9923119 A	14-05-1999	AU 1278199 A	24-05-1999
		BR 9814831 A	03-10-2000
		CA 2307665 A1	14-05-1999
		CN 1279693 A	10-01-2001
		EP 1025131 A1	09-08-2000
		ID 27665 A	19-04-2001
		JP 2001521948 T	13-11-2001
WO 9812229 A	26-03-1998	DE 19638094 A1	19-03-1998
		EP 0927197 A1	07-07-1999