

(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  
24. Oktober 2019 (24.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/201695 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 11/08 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)  
C09J 135/02 (2006.01) B32B 37/12 (2006.01)  
C09J 135/06 (2006.01)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/059040

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2019 (10.04.2019)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
18168541.3 20. April 2018 (20.04.2018) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **HOEVEL, Bernd**; Carl-Bosch-Strasse 38,  
67056 Ludwigshafen (DE). **SCHUMACHER, Karl-  
Heinz**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -  
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ADDITIVE COMPOSITION FOR AQUEOUS DISPERSIONS OF HYDROPHOBIC POLYMERS

(54) Bezeichnung: ADDITIVZUSAMMENSETZUNG FÜR WÄSSRIGE DISPERSIONEN HYDROPHOBER POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to compositions that contain a defoamer mixture containing mineral oil and hydrophilic particles such as wax particles; di- or monoalkyl sulfosuccinate having at least 9 carbon atoms in the alkyl group and specific ethylene oxide/propylene oxide block copolymers. The invention also relates to aqueous dispersions of hydrophobic polymers that contain the composition and to the use of the aqueous polymer dispersions as an adhesive, e.g. for producing composite films on the basis of transparent polymer films.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Zusammensetzungenenthaltendeine Entschäumermischung enthaltend Mineralöl und hydrophobe Partikel wie z.B. Wachspartikel; Di- oder Monoalkylsulfosuccinat mit mindestens 9 C-Atomen in der Alkylgruppe und bestimmten Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymeren. Beschrieben werden auch wässrige Dispersionen hydrophober Polymere, welche diese Zusammensetzungen enthalten und die Verwendung der wässrigen Polymerdispersionen als Klebstoff, z.B. zur Herstellung von Verbundfolien aus transparenten Polymerfolien.



WO 2019/201695 A1

## Additivzusammensetzung für wässrige Dispersionen hydrophober Polymere

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend eine Entschäumer-/Benetzungsmittelmischung basierend auf aromaten-freien Weiss-Ölen oder natürlichen Fettsäureölen und hydrophoben Partikeln, bestimmte langkettige Di- oder Monoalkylsulfosuccinate und bestimmte Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere. Beschrieben werden auch wässrige Dispersionen hydrophober Polymere, welche diese Zusammensetzungen enthalten und die Verwendung der wässrigen Polymerdispersionen als Klebstoff, z.B. zur Herstellung von Verbundfolien aus transparenten Polymerfolien.

Von Interesse sind Additive oder Additivzusammensetzungen die geeignet sind als Formulierungszusatz für hydrophobe, emulgatorarme wässrige Emulsionspolymerisate zur Herstellung von möglichst störungsfreien Klebstoffbeschichtungen. Wässrige Emulsionspolymerisate werden als Kaschier- oder Haftklebstoff mittels geeigneter Auftragssysteme auf Trägerfolien aufgetragen und sollen, insbesondere wenn die Trägerfolien transparent sind, ein möglichst störungsfreies klares Beschichtungsbild ergeben. In üblichen Auftragssystem (z. B. Gravurwalzen, Flexodruck, Düsen, Curtain Coater) besteht die Gefahr, dass die Emulsionspolymerisate durch mechanische Einwirkungen (Pumpen, rotierende Walzen) Schaum entwickeln, der sich als erkennbare Struktur im getrockneten Film störend bemerkbar macht. Eine weitere Ursache für unerwünschte Strukturen im Beschichtungsbild kann darin liegen, dass das wässrige Emulsionspolymerisat die Trägerfolie nicht vollflächig benetzt. Dieses Problem tritt insbesondere bei hydrophoben Folienoberflächen auf.

Um unerwünschte Filmstrukturen durch Schaum oder mangelnde Benetzung zu vermeiden, setzt man den Emulsionspolymerisaten üblicherweise ein Formulierungspaket aus Entschäumungsmitteln und Netzmitteln zu. Hierbei sind folgende Risiken zu betrachten: da das Netzmittel eine amphiphile Struktur aufweist, trägt es selbst zur Schaumentwicklung bei. Das Entschäumungsmittel neigt andererseits dazu, Benetzungsstörungen zu erzeugen oder im Dispersionsfilm durch Separierung eine orangenhautähnliche Struktur zu erzeugen. Daher kommt der Auswahl geeigneter Komponenten eine besondere Bedeutung zu. Eine weitere Herausforderung liegt darin, dass das Formulierungspaket auch über eine längere Lagerzeit des wässrigen Klebstoffs wirksam bleibt. Dies ist nicht gegeben, wenn sich das Entschäumungsmittel im wässrigen Klebstoff separiert, indem es sich z. B. an der Oberfläche der Klebstoffpolymerpartikel anreichert, und dann auch nicht durch Rühren wieder homogenisiert werden kann. Dieses Problem tritt insbesondere dann auf, wenn die Emulsionspolymerisate hydrophob sind und mit wenig Emulgator stabilisiert werden. Hydrophobe, emulgatorarme Polymerdispersionen werden vor allem als Kaschierklebstoffe in der Verbundfolienkaschierung eingesetzt, weil sie hohe Klebfestigkeiten erzeugen und zudem meist kostengünstig herzustellen sind. Insbesondere Kombinationen aus n-Butylacrylat und Styrol sind hier zu finden.

Als Entschäumer sind z. B. Silikonentschäumer oder Mineralölentschäumer bekannt. Bei hydrophoben Polymerdispersionen (definiert durch eine freie Oberflächenenergie der getrockneten Polymerfilme von kleiner 35 mN/m) führt der Einsatz von Silikonentschäumern häufig zu deutlich sichtbaren Strukturen im getrockneten Polymerfilm (siehe Tabelle 1).

- 5 Mineralölentschäumer zeigen zwar dieses Problem nicht, neigen aber in den hydrophoben Polymerdispersionen zu einer schnellen Separation und sind häufig nach einigen Tagen nicht mehr homogenisierbar, was aber eine Voraussetzung für die Unterdrückung des Schaums ist. Ölentschäumer, welche Wachspartikel enthalten, sind stark hydrophob und deshalb zum einen sehr schwer in die Polymerdispersionen einzuarbeiten und zum anderen neigen diese
- 10 Materielien dazu Filmstörungen zu verursachen (siehe Tabelle 1). Deshalb kommt der Auswahl des Benetzungsmittels eine wichtige Bedeutung zu, um solche Entschäumer erfolgreich verwenden zu können. Dialkylsulfosuccinate sind als Emulgatoren bekannt. Reguläre Sulfosuccinate mit kürzeren Fettsäureresten wie z. B. Di-Hexyl-, und Di-Iso-Octyl-Sulfosuccinat haben sich aber als stark schäumend herausgestellt für die Einarbeitung der stark hydrophoben
- 15 Weissöl/Wachs-Entschäumer in wässrige Polymerdispersionen (siehe Tabelle 2). Sulfosuccinate mit höheren Fettsäureketten können zwar ausreichend emulgierend sein und schäumen deutlich weniger, sie sind aber leider nicht immer in der Lage, eine vollständige Benetzung von Polymerfoliensubstraten zu gewährleisten.
- 20 Die EP 2 930 206 A1 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, welche Polyethylenoxid als Additiv enthalten. Die EP 0 878 224 A1 beschreibt Entschäumerverbindungen aus alkoxylierten Partialestern von Oligoglycerinen zur Entschäumung von Polymerdispersionen und wässrigen Lacksystemen. EP 0 322 830 beschreibt einen Entschäumer auf Basis einer Öl-in-Wasser-Emulsion. US2013/0160676 A1 beschreibt ein entschäumendes Benetzungsmittel auf Basis
- 25 von EO-PO Block Co-Polymeren für wässrige Beschichtungssysteme.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Formulierungspaket für hydrophobe wässrige Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen, welches sowohl eine gute entschäumende Wirkung hat, eine möglichst gute Benetzung von Polymerfolien gewährleistet und eine

30 möglichst störungsfreie Beschichtung von Polymerfolien, insbesondere für die Herstellung von transparenten Verbundfolien gewährleistet.

Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend

- 35 (A) mindestens eine Entschäumermischung enthaltend (i) mindestens ein Öl ausgewählt aus aromaten-freien Weiss-Ölen und natürlichen Fettsäureölen und (ii) hydrophoben Partikeln, vorzugsweise Wachspartikel oder hydrophobisierte Silica-Partikel;
- (B) mindestens ein Di- oder Monoalkylsulfosuccinat, wobei die Alkylgruppen jeweils mindestens 9 C-Atome aufweisen; und
- C) mindestens ein Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von
- 40 1000 bis 3000 und einem Ethylenoxidanteil von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Blockcopolymer.

Das Molekulargewicht lässt sich aus der OH-Zahl berechnen.

Zur Entschäumung von hydrophoben Polymerdispersionen müssen die Entschäumer ausreichend hydrophob sein, um eine geeignete Entschäumung zu gewährleisten und sie müssen hinreichend kompatibel sein, um eine Langzeitstabilisierung der Entschäumung zu gewährleisten und nicht über die Zeit zu separieren. Dabei haben sich erfindungsgemäß  
5 Entschäumer als erfolgreich herausgestellt, die neben Mineralölen (vorzugsweise Weißölen) auch emulgierte Wachspartikel anstatt von sonst üblichen Silikapartikeln als zusätzlichen Bestandteil aufweisen. Überraschenderweise waren solche Entschäumer auch Silikonöl-entschäumern überlegen, die nach einiger Zeit Ihre Wirksamkeit verlieren (siehe Tabelle 4.2).  
10 Es wird vermutet, das die Wachspartikel längeren Bestand haben und nicht von den Polymerdispersionspartikeln separiert werden.

Allerdings sind solche Entschäumer zum einen sehr schwer einzuarbeiten und zum anderen neigen diese Materialien dazu Filmstörungen zu verursachen, wenn sie ohne weitere Massnahmen eingesetzt werden (siehe Tabelle 1, Versuche 4 und 5). Deshalb kommt der Auswahl von Benetzungsmitteln eine besondere Bedeutung zu, um solche Entschäumer erfolgreich verwenden zu können. Sulfosuccinate mit kürzeren Fettsäureresten wie z. B. Di-Hexyl-, und Di-Iso-Octyl-Sulfosuccinat haben sich als nicht ausreichend emulgierend herausgestellt für die Einarbeitung der stark hydrophoben Weissöl/Wachs-Entschäumer in wässrige Polymerdispersionen. Sulfosuccinate mit höheren Fettsäureketten wie z. B. Di-Dodecyl-Sulfosuccinat wurden  
20 zwar erfolgreich als ausreichend emulgierend getestet, haben sich aber als unzureichend herausgestellt für eine vollständige Benetzung von Polymerfoliensubstraten mit hydrophoben wässrigen Polymerdispersionen, wenn sie ohne weitere Massnahmen eingesetzt werden (siehe Tabelle 2).

25 Es wurde nun gefunden, dass solche höher kettigen Sulfosuccinate erfolgreich mit niedrig molekulargewichtigen Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren (Molekulargewicht von 1000-3000 Da) kombiniert werden können.

30 Insbesondere konnte eine gute Benetzung mit Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren mit 20-30 Gew.-% Ethylenoxidanteil erzielt werden. Dies ist besonders überraschend, da diese Klasse von Materialien für sich alleine genommen keine geeignete Substratbenetzung zu erreichen vermag, da die Oberflächenspannung dieser Block-Polyether (gemessen in wässriger Lösung) relativ hoch bei ca. 40 - 41 mN/m liegt und damit noch über der freien  
35 Oberflächenenergie der hydrophoben Polymere der wässrigen Polymerdispersion.

Das Gewichtsverhältnis von Entschäumermischung (A), Di- oder Monoalkylsulfosuccinat (B) und Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer (C) beträgt vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Gewichtsteile Entschäumermischung (A),  
40 1,6 bis 2,4 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Gewichtsteile des mindestens einen Di- oder Monoalkylsulfosuccinats (B) und

0,8 bis 1,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Gewichtsteile des mindestens einen Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymers (C).

5 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält eine Entschäumermischung enthaltend (i) mindestens ein Öl ausgewählt aus aromaten-freien Weiss-Ölen und natürlichen Fettsäureölen und (ii) hydrophobe Partikel wie z.B. Wachspartikel. Weißöle sind bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffinöle, hauptsächlich bestehend aus Alkanen und Cycloalkanen. Die Mengen an Weißölen und Fettsäureölen der Entschäumermischung ist vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%. Die Mengen an hydrophoben Partikeln in der Entschäumermischung ist vorzugsweise von 1 bis 9 Gew.-%. Die Entschäumermischung kann zusätzlich noch Additive und Lösemittel enthalten, z.B. bis zu 1-5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe wie z. B. Alkylethoxylate oder Glycerinether oder bis zu 1-5 Gew.-% Lösemittel wie z.B. Polypropylenglykol.

15 Weißöle sind gereinigte Mischungen von flüssigen, transparenten, gesättigten Kohlenwasserstoffen (sogenanntes weißes Mineralöl mit der CAS-Nummer 8042-47-5).

Hydrophobe Partikel sind Partikel, die die eine freie Oberflächenenergie von vorzugsweise kleiner oder gleich 25 mN/m haben. Typische hydrophobe Partikel sind z. B. Wachspartikel, vorzugsweise mikronisierte Wachse wie z.B. Distearylethylendiamid, Paraffinwachse, Esterwachse, Fettalkoholwachse und Fettsäureamide. Bevorzugt ist Paraffinwachs. Eine Gruppe von bevorzugten Verbindungen sind Polyethylenwachse mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von vorzugsweise mindestens 2000. Die Polyethylenwachse haben einen Schmelzpunkt von vorzugsweise größer 90 °C. Geeignete hydrophobe Partikel sind auch hydrophobisierte Silica-Partikel, Fettsäuresalze z.B. Calciumseifen, insbesondere Calciumstearat) und Polytetrafluorethylene (PTFE) Partikel. Besonders bevorzugt sind Wachspartikel und hydrophobisierte Silica-Partikel.

30 Geeignete Entschäumermischungen sind z. B. Foamaster® WO 2310, Foamaster® WO 2323 und Foamaster® NO 2331.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein Di- oder Monoalkylsulfosuccinat, wobei die Alkylgruppen jeweils mindestens 9 C-Atome aufweisen. Dialkylsulfosuccinate sind Salze von Sulfobersteinsäuredialkylestern. Bevorzugt sind Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt das Natriumsalz. Die Alkylgruppen weisen vorzugsweise mindestens 10 C-Atome auf, z. B. 10 bis 20 C-Atome oder 10 bis 14 C-Atome, besonders bevorzugt 10 oder 12-C-Atome. Bevorzugte Alkylgruppen sind Decyl, Isodecyl und Dodecyl. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze von Di-isodecylsulphosuccinat und Didodecylsulphosuccinat. Die Di- oder Monoalkylsulfosuccinate weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von größer als 500 auf.

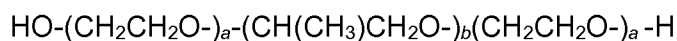
40 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000, vorzugsweise 1500 bis 3000

oder 2000 bis 3000 (bestimmbar über die OH-Zahl) und einem Ethylenoxidanteil von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Blockcopolymer.

5 Geeignete Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere sind z.B. Poloxamere. Poloxamere sind tensidartige Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem zentralen Polypropylenoxid-Teil, der an beiden Kettenenden mit jeweils einem Polyethylenoxidteil verknüpft ist. Der Polyethylenoxidteil des Polymers ist dabei wasserlöslich, der Polypropylenoxidteil jedoch nicht, so dass sich amphiphile Eigenschaften ergeben. Je nach Ethoxylierungsgrad sind sie flüssig, pastös oder fest.

10

Geeignete Blockcopolymere sind z. B. solche der allgemeinen Formel



15 Wobei a größer oder gleich 2, vorzugsweise größer oder gleich 8 ist und den Ethoxylierungsgrad angibt und b größer oder gleich 2, vorzugsweise größer oder gleich 30 ist und den Propoxylierungsgrad angibt, z.B. a = 5 bis 15 und b = 10 bis 50, vorzugsweise sind a von 8 bis 13 und b von 20 bis 40. Besonders bevorzugt ist die Anzahl an Ethylenoxideinheiten kleiner als die Anzahl der Propylenoxideinheiten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere mit einer Oberflächenspannung von größer oder gleich 40 mN/m, besonders bevorzugt von 40 bis 20 45 mN/m, gemessen in Lösung in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur (23°C) und bei einer Konzentration von 1 g/l gemäß DIN EN 14370:2004-11. Vorzugsweise ist der Trübungspunkt gemäß DIN EN 1890:2006 der Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere größer als 23°C, besonders bevorzugt von 27 bis 36°C. Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere sind 25 kommerziell erhältlich z.B. unter der Bezeichnung Pluronic® oder Hydropalat®, z.B. Hydropalat® WE 3161, WE 3162 oder WE 3164.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise verwendet als Formulierungsadditiv für wässrige Dispersionen hydrophober Polymere (nachfolgend Polymerdispersionen genannt). Hydrophobe Polymere im Sinne der Erfindung sind Polymere mit einer freien 30 Oberflächenenergie von kleiner als 35 mN/m. Bei der freien Oberflächenenergie handelt es sich um die per Randwinkelmessungen mit Referenzflüssigkeiten bestimmte freie Oberflächenenergie der getrockneten Dispersionsfilme (Messung siehe Beispiele), die mit der Oberflächenenergie der Dispersionsteilchen eng korreliert.

35

Die Polymerdispersionen sind vorzugsweise emulgatorarm in dem Sinne, dass sie weniger als 1 Gew.-% an Emulgatoren enthalten, welche von den Komponenten (B) und (C) verschieden sind und eine Oberflächenspannung kleiner 25 mN/m aufweisen.

40 Im Folgenden werden gelegentlich die Bezeichnung „(Meth)acryl...“ und ähnliche Bezeichnungen als abkürzende Schreibweise verwendet für „Acryl... oder Methacryl...“. In der Bezeichnung Cx-Alkyl(meth)acrylat und analogen Bezeichnungen bedeutet x die Anzahl der C-Atome der Alkylgruppe.

Die Glasübergangstemperatur wird durch Differential Scanning Calorimetrie (ASTM D 3418-08, sogenannte "midpoint temperature") bestimmen. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats der Polymerdispersion ist die bei Auswertung der zweiten Heizkurve (Heizrate 20° C/min) erhaltene Glasübergangstemperatur.

Die Messung von Teilchendurchmessern und Teilchengrößenverteilung erfolgt durch Photonenkorrelationspektroskopie (ISO-Norm 13321:1996).

- 10 Die wässrige Polymerdispersion enthält vorzugsweise mindestens ein Polymer das hergestellt ist aus
- a) mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C20-Alkylacrylaten, C1- bis C20-Alkylmethacrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen und Mischungen dieser Monomere,
  - 15 b) mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines Monomeren mit mindestens einer Säuregruppe; und
  - 20 c) optional mindestens einem weiteren, von den Monomeren a) und b) verschiedenen Monomer.

Monomere a)

- Die Monomerenmischung besteht vorzugsweise aus mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, z. B. von 80 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, aus mindestens einem Monomeren a) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C20-Alkylacrylaten, C1- bis C20-Alkylmethacrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen und Mischungen dieser Monomere.

- Geeignete Monomere a) sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Behenyl(meth)acrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Cyclohexyl(meth)acrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat. Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und para-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-

- Atome enthaltenden Alkoholen. Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt. Als Monomere a) bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate sowie Styrol und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind
- 5 Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylheptylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.
- Vorzugsweise werden die Monomere a) in einer Menge von mindestens 80 Gew.-%, bezogen
- 10 auf die Gesamtmenge der Monomere, eingesetzt und sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylaten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylaten, Styrol und deren Gemisch. Vorzugsweise handelt es sich um ein Styrol/(Meth)acrylat Copolymer, d. h. die Monomere a) umfassen sowohl Styrol als auch mindestens ein (Meth)acrylsäurealkylestermonomer.
- 15 Vorzugsweise werden 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, an mindestens einem weichen C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylatmonomer (a<sub>1</sub>) eingesetzt, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von weniger als 0°C aufweist.
- 20 Vorzugsweise werden 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, an mindestens einem harten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylatmonomer (a<sub>2</sub>) eingesetzt, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von mehr als 0°C aufweist.
- Vorzugsweise werden 1 bis 5 Gew.-% Styrol eingesetzt.
- 25 Monomere b)
- Die Monomerenmischung enthält vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.% oder von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit mindestens einer Säuregruppe (Säuremonomer). Die Säuremonomere b) umfassen sowohl Monomere, die wenigstens eine saure
- 30 Gruppe enthalten, als auch deren Anhydride und deren Salze. Zu den Monomeren b) zählen alpha,beta-monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, Halbestere von alpha, beta-monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die Anhydride der vorgenannten alpha, beta-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren,
- 35 Phosphonsäuren oder Dihydrogenphosphate und deren wasserlösliche Salze, z. B. deren Alkalimetallsalze. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure und Vinylmilchsäure. Als ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren eignen sich beispielsweise Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Sulfopropylacrylat und Sulfopropylmethacrylat. Bevorzugte Monomere
- 40 b) sind alpha,beta-monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren und C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, z. B. Itaconsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Acrylamidoglykolsäure, Acrylsäure

und Methacrylsäure, sowie deren Anhydride. Besonders bevorzugte Monomere b) sind Itaconsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

- Die Säuregruppen des Monomers b) können mit geeigneten Basen neutralisiert werden, z. B. mit Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder organischen Aminen, vorzugsweise tertiären Aminen, insbesondere Trialkylaminen mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe wie z. B. Triethylamin.

Monomere c)

- Die Monomerenmischung kann optional mindestens ein weiteres, von den Monomeren a) und b) verschiedenes Monomer c) enthalten. Die Monomere c) können z.B. von 0 bis 10 Gew.-% oder von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.-% oder von 0,1 bis 5 Gew.-% oder von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren eingesetzt werden.
- Monomere c) sind beispielsweise neutrale bzw. nichtionische Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit, z.-B. die Amide oder die N-Alkylamide der vorgenannten Carbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder Phenoxyethylglykolmono(meth)acrylat. Weitere Monomere c) sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere die Hydroxyalkylester der vorgenannten alpha,beta-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat sowie 4-Hydroxybutylacrylat. Weitere Monomere c) sind z. B. auch Aminogruppen enthaltende Monomere, insbesondere die Aminoalkylester der vorgenannten alpha,beta-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aminoalkyl(meth)acrylate wie z. B. 2-Aminoethyl-(meth)acrylat oder tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Weiterhin kommen als Monomere c) die Nitrile alpha,beta -monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, wie z. B. Acrylnitril oder Methacrylnitril in Betracht. Geeignete Monomere c) sind auch bifunktionelle Monomere, die neben einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung wenigstens eine Glycidylgruppe, Oxazolingruppe, Ureidogruppe, ureido-analoge Gruppe oder Carbonylgruppe aufweisen. Beispiele für Monomere mit Glycidylgruppe sind ethylenisch ungesättigte Glycidylether und Glycidylester, z. B. Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat. Beispiele für Monomere mit Carbonylgruppe sind die Diacetonamide der obengenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Diaceton(meth)acrylamid und die Ester der Acetylessigsäure mit den obengenannten Hydroxyalkylestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acetylcetoxyethyl(meth)acrylat. Beispiele für Monomere c) mit Oxazolingruppe sind 2-Vinyl-2-oxazolin und 2-Isopropenyl-2-oxazolin. Beispiele für Monomere c) mit Ureidogruppe sind Ureidoalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Ureidoethylmethacrylat (UMA).
- Beispiele für Monomere c) sind auch vernetzende Monomere, welche mehr als eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, insbesondere zwei oder mehr (Meth)acrylatgruppen wie z. B. Butandioldi(meth)acrylat oder Allylmethacrylat.

Monomere c) sind auch solche, die die Nachvernetzung des Polymers, beispielsweise mit polyfunktionellen Aminen, Hydraziden, Isocyanaten oder Alkoholen ermöglichen. Eine Vernetzung ist auch durch Metallsalzvernetzung der Carboxylgruppen möglich unter Verwendung von mehrwertigen Metallkationen, z. B. Zn oder Al.

Eine geeignete Vernetzung kann z. B. dadurch erfolgen, dass das Polymer Keto- oder Aldehydgruppen enthält (vorzugsweise 0,0001 bis 1 Mol, oder 0,0002 bis 0,10 Mol, oder 0,0006 bis 0,03 Mol) und die Polymerdispersion zusätzlich eine Verbindung enthält mit mindestens 2 funktionellen Gruppen, insbesondere 2 bis 5 funktionellen Gruppen, die mit den Keto- oder Aldehydgruppen eine Vernetzungsreaktion eingehen. Die Keto- oder Aldehydgruppen können durch Copolymerisation von geeigneten Monomeren c) an das Polymer gebunden. Geeignete Monomere c) sind z.B. Acrolein, Methacrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth)acrylsäurealkylester mit ein oder zwei Keto- oder Aldehydgruppen bzw. einer Aldehyd- und einer Ketogruppe im Alkylrest, wobei der Alkylrest vorzugsweise insgesamt 3 bis 10 C-Atome umfasst, z. B. (Meth)acryloxyalkylpropanale. Des Weiteren eignen sich auch N-Oxoalkyl(meth)acrylamide. Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat und insbesondere Diacetonacrylamid. Verbindungen, die mit den Keto- oder Aldehydgruppen eine Vernetzungsreaktion eingehen können sind z. B. Verbindungen mit Hydrazid-, Hydroxylamin-, Oximether- oder Aminogruppen. Geeignete Verbindungen mit Hydrazidgruppen sind z. B. Polycarbonsäurehydrazide mit einem Molgewicht von bis zu 500 g/mol. Bevorzugte Hydrazidverbindungen sind Dicarbonsäuredihydrazide mit bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen. Genannt seien z. B. Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Glutarsäuresäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid, Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid, Itaconsäuredihydrazid und/oder Isophthalsäuredihydrazid. Besonders bevorzugt sind Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid. Als Verbindungen mit Aminogruppen geeignet sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyethylenimine, teilhydrolysierte Polyvinylformamide, Ethylenoxid und Propylenoxid Addukte wie die "Jeffamine", Cyclohexandiamin und Xylylendiamin. Die Verbindung mit den funktionellen Gruppen kann der Zusammensetzung, bzw. der Dispersion des Polymeren zu jedem Zeitpunkt zugesetzt werden. In der wässrigen Dispersion tritt noch keine Vernetzung mit den Keto- oder Aldehydgruppen ein. Erst bei der Trocknung tritt Vernetzung auf dem beschichteten Substrat ein. Die Menge der Verbindung mit den funktionellen Gruppen wird vorzugsweise so bemessen, dass das Molverhältnis der funktionellen Gruppen zu den Keto- und/oder Aldehydgruppen des Polymeren 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1 und ganz besonders bevorzugt 1 : 1,3 bis 1,3 : 1 beträgt. Insbesondere sind äquimolare Mengen der funktionellen Gruppen und der Keto- und/oder Aldehydgruppen bevorzugt.

40

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist hergestellt aus

- a1) 80 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines weichen C2- bis C20-Alkyl(meth)acrylatmonomers welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von weniger als 0 °C aufweist,
- 5 a2) 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines harten C1- bis C20-Alkyl(meth)acrylatmonomers welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von mehr als 0 °C aufweist
- a3) 1 bis 5 Gew.-% Styrol,
- b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines Mono-
- 10 meren mit mindestens einer Säuregruppe; und
- c) optional mindestens einem weiteren, von den Monomeren a) und b) verschiedenen Monomer.

Die Glasübergangstemperatur des Polymers ist vorzugsweise kleiner oder gleich 15 °C. Für An-

15 wendungen als Haftklebstoff ist die Glasübergangstemperatur des Polymers vorzugsweise kleiner oder gleich 0 °C, besonders bevorzugt -60°C bis 0°C oder -60 bis -10 °C und ganz besonders bevorzugt -55 bis -20 °C. Für Anwendungen als Laminierklebstoff ist die Glasübergangstemperatur des Polymers vorzugsweise größer als -20 °C, z. B. von -15 bis +15 °C.

20 Durch gezielte Variation von Art und Menge der Monomeren ist es dem Fachmann erfindungsgemäß möglich, wässrige Polymerzusammensetzungen herzustellen, deren Polymere eine Glasübergangstemperatur im gewünschten Bereich aufweisen. Eine Orientierung ist mittels der Fox-Gleichung möglich. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Ver-

25 lag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für eine Berechnung der Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

30 wobei  $x^1, x^2, \dots, x^n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die  $T_g$ -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen

35 von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1<sup>st</sup> Ed., J. Wiley, New York 1966, 2<sup>nd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1989.

Die Polymerdispersionen sind durch radikalische Emulsionspolymerisation von ethylenisch un-

40 gesättigten Verbindungen (Monomeren) erhältlich. Die Polymerisation erfolgt dabei vorzugsweise emulgatorfrei oder emulgatorarm in dem Sinne, dass weniger als 0,8, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,5 Gewichtsteile Emulgator, bezogen auf 100 Gewichtsteile Monomere, zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion zugesetzt werden. Emulgatoren sind

der Polymerisationsmischung vor oder nach der Polymerisation zugesetzte, nicht-polymere, amphiphile, oberflächenaktive Substanzen. Geringe Mengen an Emulgatoren, die z.B. durch die Verwendung von emulgatorstabilisierter Polymersaat bedingt sind, sind dabei unschädlich. Vorzugsweise wird insgesamt weniger als 0,3 Gew.-Teile oder weniger als 0,2 Gew.-Teile Emulgator, z. B. von 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, oder von 0,05 bis 0,5 Gew.-Teile, oder von 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Monomere oder kein Emulgator verwendet.

Bei der Polymerisation kann mindestens ein Molekulargewichtsregler eingesetzt werden. Hierdurch kann durch eine Kettenabbruchsreaktion die Molmasse des Emulsionspolymerisats verringert werden. Die Regler werden dabei an das Polymer gebunden, im Allgemeinen an das Kettenende. Die Menge der Regler beträgt insbesondere 0,05 bis 4 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren. Geeignete Regler sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylhexylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Bei den Reglern handelt es sich im Allgemeinen um niedermolekulare Verbindungen mit einem Molgewicht kleiner 2000, insbesondere kleiner 1000 g/mol. Bevorzugt sind 2-Ethylhexylthioglycolat (EHTG), Isooctyl-3-mercaptopropionat (IOMPA) und tert.-Dodecylmercaptan (tDMK).

Die Polymerisation kann saatkontrolliert erfolgen, d.h. in Gegenwart von Polymersaat (Saatlatex). Saatlatex ist eine wässrige Dispersion von feinteiligen Polymerpartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser von vorzugsweise 20 bis 40 nm. Saatlatex wird eingesetzt in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0,03 bis 0,3 Gew.-Teilen, oder von 0,03 bis kleiner oder gleich 0,1 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Monomere. Geeignet ist z.B. ein Latex auf Basis von Polystyrol oder auf Basis von Polymethylmethacrylat. Ein bevorzugter Saatlatex ist Polystyrolsaat.

Die Herstellung der Polymerdispersion kann durch Emulsionspolymerisation erfolgen. Bei der Emulsionspolymerisation werden ethylenisch ungesättigte Verbindungen (Monomere) in Wasser polymerisiert, wobei üblicherweise ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen zur Stabilisierung der Monomertröpfchen und der später aus den Monomeren gebildeten Polymerteilchen verwendet werden. Vorzugsweise erfolgt aber die Polymerisation emulgatorarm und vorzugsweise ohne Zusatz oder Bildung von Schutzkolloiden. Die Stabilisierung der entstehenden Polymerdispersion kann durch eine spezielle Fahrweise erfolgen, z. B. mit einem langsamen anfänglichen Monomerzulauf in Gegenwart von sehr geringer Menge an Polymersaat (Saatkontrolle), gefolgt von der Neutralisation der verwendeten Säuremonomeren im Verlauf der Polymerisation.

Die Emulsionspolymerisation kann mit wasserlöslichen Initiatoren gestartet werden. Wasserlösliche Initiatoren sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxodischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroper-

oxid. Als Initiator geeignet sind auch so genannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskomponente handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/ Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Initiatoren werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im Allgemeinen beträgt die Konzentration der Initiatoren 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 50 bis 90 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Bei der Polymerisation kann zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im Einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt. Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 % Initiator zugesetzt. Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt größer oder gleich 50 Gew.-% erhalten.

- 5 Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 5, insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5,5 und 8 eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen können in wässrigen Klebstoffzubereitungen verwendet werden, z. B. als Haftklebstoff oder für die Herstellung von Laminaten, d. h. in wässrigen Kaschierklebstoffzubereitungen zum Verkleben von großflächigen Substraten, insbesondere für die Herstellung von Verbundfolien.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der hierin beschriebenen Polymerdispersionen als Klebstoff, z. B. als Haftklebstoff oder als Laminierklebstoff, insbesondere als Laminierklebstoff, z. B. für die Herstellung von Verbundfolien.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbundfolien, hergestellt aus einer ersten und mindestens einer zweiten Polymerfolie, welche miteinander verklebt sind unter Verwendung eines Klebstoffs enthaltend die hierin beschriebene, erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersion.

Aufgrund der optischen guten Beschichtungsbilder eignet sich die Polymerdispersionen besonders gut für die Herstellung von transparenten Produkten, z. B. Verbundfolien, bei denen mindestens eine der Polymerfolien transparent ist oder die gesamte Verbundfolie transparent ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, wobei eine hierin beschriebene wässrige Polymerdispersion zur Verfügung gestellt wird und mindestens zwei Folien unter Verwendung der wässrigen Polymerdispersion miteinander verklebt werden. Hierbei können die wässrigen Polymerdispersionen als solche oder nach Konfektionierung mit üblichen weiteren Hilfsstoffen eingesetzt werden. Übliche Hilfsstoffe sind beispielsweise Vernetzer, Verdicker, Lichtschutzstabilisatoren, Biozide usw.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien werden mindestens zwei Folien unter Verwendung der wässrigen Polymerdispersion miteinander verklebt. Dabei wird die erfindungsgemäße Polymerdispersion oder eine entsprechend konfektionierte Zubereitung auf die zu verklebenden, großflächigen Substrate vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 1 bis 7 g/m<sup>2</sup> z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen. Es können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, z.B. Walzenstreichen, Gegenlaufwalzenstreichen, Gravurwalzenstreichen, Gegenlaufgravurwalzenstreichen, Bürstenstreichen, Stabstreichen, Sprühbeschichten, Luftbürstenbeschichtung, Meniskusbeschichtung, Vorhangbeschichtung oder Tauchbeschichtung. Nach kurzer Zeit zur Ablüftung des Dispersionswassers (vorzugsweise nach 1 bis 60 Sekunden) kann das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z. B. 20 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis

100 °C und der Druck z. B. 100 bis 3000 kN/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 300 bis 2000 kN/m<sup>2</sup> betragen kann.

Die erfindungsgemäße Polymerdispersion kann als Einkomponentenmittel angewendet, d. h. ohne zusätzliche Vernetzungsmittel, insbesondere ohne Isocyanatvernetzer. Jedoch kann die erfindungsgemäße Polymerdispersion auch als zweikomponentiger Klebstoff verwendet werden, bei dem eine Vernetzungskomponente, wie z. B. ein wasseremulgierbares Isocyanat, zugesetzt wird. Wenigstens eine der Folien kann auf der mit dem Klebstoff beschichteten Seite bedruckt oder metallisiert sein. Als Substrate eignen sich z. B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen (PE), orientiertem Polypropylen (OPP), ungerecktes Polypropylen (CPP), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET), Polyacetat, Zellophan, mit Metall, z. B. Aluminium, beschichtete (bedampfte) Polymerfolien (kurz: metallisierte Folien) oder Metallfolien, z. B. aus Aluminium. Die genannten Folien können miteinander oder mit einer Folie eines anderen Typs, z. B. Polymerfolien mit Metallfolien, verschiedene Polymerfolien miteinander etc. verklebt werden. Die genannten Folien können beispielsweise auch mit Druckfarben bedruckt sein.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist eine Verbundfolie, hergestellt unter Verwendung einer der oben beschriebenen erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen, wobei das Material einer ersten Folie ausgewählt ist aus OPP, CPP, PE, PET und PA und wobei das Material einer zweiten Folie ausgewählt ist aus OPP, CPP, PE, PET, PA und Metallfolie. In einer Ausführungsform der Erfindung ist die erste Folie und/oder die zweite Folie auf der jeweiligen Seite, welche mit der erfindungsgemäßen Polymerdispersion beschichtet wird, bedruckt oder metallisiert. Die Dicke der Substratfilme kann beispielsweise von 5 bis 100 µm, vorzugsweise von 5 bis 40 µm betragen.

Eine Oberflächenbehandlung der Foliensubstrate ist vor der Beschichtung mit einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion nicht unbedingt erforderlich. Bessere Ergebnisse können aber erhalten werden, wenn die Oberfläche der Foliensubstrate vor der Beschichtung modifiziert werden. Hierbei können übliche Oberflächenbehandlungen angewendet werden, z. B. Coronabehandlung zur Verstärkung der Haftwirkung. Die Coronabehandlung oder andere Oberflächenbehandlungen werden in dem Maße durchgeführt, wie für eine ausreichende Benetzbarkeit mit der Beschichtungszusammensetzung erforderlich ist. Üblicherweise ist eine Coronabehandlung von ungefähr 10 Watt pro Quadratmeter und Minute für diesen Zweck ausreichend. Alternativ oder zusätzlich können optional auch noch Primer oder Zwischenschichten zwischen Foliensubstrat und Klebstoffbeschichtung verwendet werden. Außerdem können die Verbundfolien, weitere, zusätzliche funktionale Schichten aufweisen, z. B. Barrierschichten, Druckschichten, Farb- oder Lackschichten oder Schutzschichten. Die funktionalen Schichten können sich dabei außen, d. h. auf der mit Klebstoff beschichteten Seite abgewandten Seite des Foliensubstrats oder innen, zwischen Foliensubstrat und Klebstoffschicht befinden.

40

Besondere Vorteile der erfindungsgemäßen Produkte sind insbesondere:

- ausgezeichnete Beschichtungsbilder ohne optische Filmstörung von beschichteten Folien und ohne negativen Auswirkung auf das Klebergebnis
- gute Entschäumung und gute Benetzung von Foliensubstraten

5

Vorzugsweise werden das Di- oder Monoalkylsulfosuccinat (B) und das Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer (C) vor der Zugabe zur wässrigen Polymerdispersion vorgemischt. Dadurch kann ein Gelieren am Eintropf-Punkt vermieden werden, wie es ansonsten bei Zugabe von Di- oder Monoalkylsulfosuccinat zu wässrigen Polymerdispersionen auftreten kann.

10

Beispiele

Abkürzungen und Einsatzstoffe

EO Ethylenoxeinheit (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)

15 PO Propylenoxeinheit (-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)

1) Entschäumer

Foamaster® MO	Mineralöl basiert	
Foamaster® NO	Basierend auf natürlichen Ölen (Fettsäureester), z.B. Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl	>90% nachwachsende Rohstoffe, frei von Mineralölen und Silikonölen
Foamaster® WO	Weißöl mit hydrophoben Partikeln	Pharma grade, Lebensmittelzulassung
FoamStar® SI	Silikonöl basiert	
FoamStar® PB	Polymer basiert	
FoamStar® ED	Polymeremulsion	
FoamStar® ST	Polymer basiert, Mineralöl- und/oder Polysiloxanträger	

- 20 Foamaster® WO 2310 Zusammensetzung basierend auf Weißöl und Paraffinwachs
- Foamaster® WO 2323 Zusammensetzung basierend auf Weißöl und hydrophobisierten Silikapartikeln
- Foamaster® NO 2306 Zusammensetzung basierend auf natürlichen Fettsäureesterölen und anionischen und nichtionischen Tensiden
- 25 Foamaster® NO 2331 Zubereitung auf Basis von Glyceriden, C16-18- und C18-ungesättigten hydrophoben Komponenten und nichtionischen Tensiden
- FoamStar® ED 2522 wässrige Emulsion von modifiziertem Polydimethylsiloxan
- Foamaster® ED 2523 wässrige Emulsion auf Basis Polyalkoxylat, modifizierten Silikonen und Fettsäureestern
- 30 FoamStar® SI 2213 modifiziertes Polydimethylsiloxan
- FoamStar® ST 2438 modifiziertes Polydimethylsiloxan mit hyperverzweigtem Star-Polymer
- FoamStar® PB 2724 modifiziertes Polyalkylenglykol

Tego® Antifoam 2291 Zubereitung basierend auf Mineralöl, frei von hydrophoben Partikeln  
 Tego® Antifoam 4-94 wässrige Emulsion eines Polyethersiloxans

2) Dialkyl- oder Monoalkylsulfosuccinate

5 Dodecylsulfosuccinat, Natriumsalz (Dialkylsulphosuccinat)

Di-Iso-octylsulfosuccinat

Disponil® SUS IC 10 Di-isodecylsulphosuccinat, Natriumsalz

Hydopalat® WE 3475 Di-2-ethylhexylsulphosuccinat, Natriumsalz

Hydopalat® WE 3488 Natrium-1,4-diisodecylsulphonatsuccinat

10 Lumiten® I-SC Di-2-ethylhexylsulphosuccinat, Natriumsalz

3) alkoxylierte nichtionische Additive

Hydopalat® WE 3161, 3162, 3164, 3966 Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer

Hydopalat®	Molgewicht Polypropylenblock	Ethylenoxidanteil Gew. %	Molgewicht (aus OH-Zahl)	Oberflächen- spannung <sup>1)</sup>
WE 3161	1750	10	2000	40 mN/m
WE 3162	1750	20	2450	41 mN/m
WE 3164	1750	40	2900	41 mN/m

15 <sup>1)</sup> DIN 53914, 1 g/l in Wasser, 23 °C

Hydopalat® WE 3120 alkoxylierter C12-14-Fettalkohol + 5 EO + 4 PO

Hydopalat® WE 3130 alkoxylierter C10-14-Fettalkohol + 3 EO

Hydopalat® WE 3197 ethoxylierter C9-11-Fettalkohol

20

4) Klebstoffpolymere

Polymer A:

Polymer A ist hergestellt durch Emulsionspolymerisation aus

86,1 Gew.-Teilen Butylacrylat

25 8,9 Gew.-Teilen Methylacrylat

2 Gew.-Teilen Styrol

2 Gew.-Teilen Methacrylsäure

1 Gew.-Teil Itaconsäure

0,1 Gew.-Teil Polystyrolsaat

30 0,06 Gew.-Teil 2-Ethylhexylthioglykolat (Molekulargewichtsregler)

Neutralisiert mit Ammoniak; Filmoberflächenenergie: 23 mN/m; < 1% Emulgator

Epotal® FLX 3628: Wässrige Dispersion eines Copolymers auf Basis von Acrylsäureestern und  
 Methacrylsäureestern

35

## Testmethoden

## Freie Oberflächenenergie

Messgerät: Drop Shape Analyzer – DSA 100 (Krüss)

- 5 folgende Referenzflüssigkeiten wurden eingesetzt (Oberflächenspannung angegeben in mN/m):

	$\gamma_l$	$\gamma_l^d$	$\gamma_l^p$
entionisiertes Wasser	72,8	21,8	51
Formamid	58,0	39,0	19,0
Dijodmethan	50,8	50,8	0

Von den Polymerdispersionen werden mit einem 350  $\mu\text{m}$  Rakel auf einer PET-Folie Filme hergestellt und bei 23°C die Kontaktwinkel zu den drei Referenzflüssigkeiten gemessen.

- 10 Aus den gemessenen Kontaktwinkeln wird die freie Oberflächenenergie bestimmt mittels der Owens-Wendt Methode (siehe z. B. Jorda-Vilaplana et al, J. Appl. Sci. 2015, DOI: 10.1002/APP.42391; Owens et al, J. Appl. Polym. Sci. 1969, 13,1741):

$$\gamma_l (1 + \cos\theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2}$$

- 15  $\theta$  Kontaktwinkel zwischen Referenzflüssigkeit und dem getrockneten Film der Dispersion  
 $\gamma_l$  freie Oberflächenenergie der Referenzflüssigkeit;  $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$   
 $\gamma_l^d$  disperser Anteil der freien Oberflächenenergie der Referenzflüssigkeit  
 $\gamma_l^p$  polarer Anteil der freien Oberflächenenergie der Referenzflüssigkeit  
 $\gamma_s^d$  disperser Anteil der freien Oberflächenenergie der zu testenden Feststoffoberfläche  
 20  $\gamma_s^p$  polarer Anteil der freien Oberflächenenergie der zu testenden Feststoffoberfläche  
 $\gamma_s$  freie Oberflächenenergie der zu testenden Feststoffoberfläche;  $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$

- Bei Auftragen von  $\gamma_l (1 + \cos\theta) / 2 (\gamma_l^d)^{1/2}$  gegen  $(\gamma_l^d)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}$  ergibt sich eine Regressionsgerade mit der Steigung  $(\gamma_s^p)^{1/2}$  und dem Schnittpunkt mit der Y-Achse bei  $(\gamma_s^d)^{1/2}$ . Daraus lässt  
 25 sich die freie Oberflächenenergie berechnen:  $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ .

## Schaumtest

- 100 ml Gläschen werden mit 35 ml Dispersion gefüllt und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend werden die Entschäumer und Benetzungsmittel zugegeben und die Gläschen mit dem Deckel verschlossen.  
 30

- Der Test wird im Schüttelgerät der Fa. Scandex durchgeführt. Für vergleichende Messungen werden 16 Proben auf einer Schüttelplatte angeordnet und für 10 min bei 100 Hz geschüttelt. Nach Ende des Tests werden Markierungen für die Flüssigphase und für die Phase mit Micro- und Macro-Schaum angebracht. Zur Evaluierung werden Fotos im Abstand von 1, 5 und 10 min gemacht. Das Verhältnis von Micro- zu Macro-Schaum wird nach 5 min ermittelt und als konstant während des Schaumabfalls angesehen.  
 35

Die Angabe des Ergebnis erfolgt in % eingetragener Luft.

Berechnungsbeispiel: % air =  $t(\text{tr}) - t(\text{l}) \cdot 100 / t(\text{l})$

$t(\text{tr})$  = Dispersionshöhe im Schüttelglas zur Referenzzeit  $t_r$  in mm

$t(\text{l})$  = Dispersionshöhe im Schüttelglas zur Startzeit in mm

5

Visuelle Beurteilung des Films (Benetzungsgrad)

Der Dispersionsfilms wird hinsichtlich Strukturbildung visuell beurteilt a) nach 24 Stunden und b) nach 28 Tagen nach Zugabe der zu testenden Zusammensetzung

Die Beurteilung erfolgt nach folgenden Kriterien:

- 10
- 4 deutliche Benetzungsfehler
  - 3 wenige Benetzungsfehler
  - 2 unruhige Struktur des Films, schwierig zu entscheiden ob schon Benetzungsfehler oder noch ein homogener Film
  - 1 sehr gut, keine Benetzungsfehler

15

Beispiele 1 bis 11 – Vergleichsversuche -

Die wässrige Polymerdispersion des Polymer A wurde mit verschiedenen Mengen an unterschiedlichen Entschäumern versetzt und es wurde der Benetzungsgrad untersucht.

20 Tabelle 1: Einfluss von Entschäumern auf den Benetzungsgrad

Nr.	Entschäumer	Entschäumermenge	Benetzung
1	-	0%	1
2	Foamaster® NO 2306	0,2%	2
3	Foamaster® NO 2331	0,2%	2
4	Foamaster® WO 2323	0,2%	3
5	Foamaster® WO 2310	0,2%	4
6	Foamaster® ED 2522	0,1%	3
7	Foamaster® ED 2523	0,1%	2
8	Foamaster® SI 2213 (Silikonöl enthaltend)	0,1%	4
9	Foamaster® ST 2438 (Silikonöl enthaltend)	0,1%	4
10	Tego® Antifoam 2291 (Paraffinöl)	0,2%	2
11	Tego® Antifoam 4-94 (Polyethersiloxan)	0,1%	4

Tabelle 1 zeigt, dass ein Zusatz von Silikonentschäumern zu stark strukturierten Dispersionsfilmen mit deutlichen Benetzungsfehlern führen kann (Tabelle 1, Beispiele 8, 9, 11).

25 Auch Entschäumer auf Basis von Weißölen können Benetzungsfehler verursachen, wenn sie ohne weitere Massnahmen eingesetzt werden (siehe Tabelle 1, Versuche 4 und 5).

Beispiele 12 bis 23 – Vergleichsversuche -

Die wässrige Polymerdispersion des Polymer A wurde mit unterschiedlichen Entschäumern und Netzmitteln versetzt und es wurde der Benetzungsgrad und das Schaumverhalten untersucht.

5

Tabelle 2: Einfluss von Entschäumern und anionischem Netzmittel auf den Benetzungsgrad

Nr.	0,2% Entschäumer	0,2% anionisches Netzmittel	Benetzung	Schaum 1 min	Schaum 5 min	Schaum 10min	Schaum Summe
12	-	WE 3475	1	250	200	200	650
13	NO 2331	WE 3475	2	50	30	10	90
14	WO 2310	WE 3475	2	40	20	0	60
15	Tego AF 4-94	WE 3475	4	60	30	20	110
16	SI 2213	WE 3475	4	200	200	200	600
17	PB 2724	WE 3475	1	300	250	250	800
18	ohne	SUS IC 10	1	200	150	50	400
19	NO 2331	SUS IC 10	2	30	20	10	60
20	WO 2310	SUS IC 10	2	20	10	0	30
21	Tego AF 4-94	SUS IC 10	3	30	10	0	40
22	SI 2213	SUS IC 10	3	200	150	150	500
23	PB 2724	SUS IC 10	1	300	250	250	800

Tabelle 2 zeigt, dass Sulfosuccinate mit längeren Fettsäureresterketten (SUS IC 10) in Entschäumer enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen im direkten Vergleich jeweils weniger schäumend sind als Sulfosuccinate mit kürzeren Fettsäureresterketten (WE 3475), d.h. der Entschäumer wird besser emulgiert.

10

Beispiele 23 bis 31

Die wässrige Polymerdispersion des Polymer A wurde mit unterschiedlichen Entschäumern und Netzmitteln versetzt und es wurde der Benetzungsgrad und das Schaumverhalten untersucht.

15

Tabelle 3: Einfluss von Entschäumern auf den Benetzungsgrad

Nr.	0,2% Entschäumer	0,2% anionisches Netzmittel	0,1% nichtionisches Netzmittel	Benetzung	Schaum 1 min	Schaum 5 min	Schaum 10min	Schaum Summe
23 <sup>*)</sup>	-	-	-		80	50	40	170
24 <sup>*)</sup>	WO2310	WE 3475	WE 3130	2	50	10	5	65
25 <sup>*)</sup>	WO2310	WE 3475	WE 3162	1	30	20	10	60
26	WO2310	SUS IC 10	WE 3130	2	10	5	5	20
27a	WO2310	SUS IC 10	WE 3162	1	5	5	5	15
27b	WO2310	SUS IC 10	WE 3162	1	10	10	0	20
28 <sup>*)</sup>	PB 2724	WE 3475	WE 3130	2	400	400	350	1150
29 <sup>*)</sup>	PB 2724	WE 3475	WE 3162	1	400	400	350	1150
30 <sup>*)</sup>	PB 2724	SUS IC 10	WE 3130	2	350	300	300	950
31 <sup>*)</sup>	PB 2724	SUS IC 10	WE 3162	1	300	300	300	900

<sup>\*)</sup> Vergleich

- 5 Tabelle 3 zeigt, dass Sulfosuccinate mit kürzeren Fettsäureresterketten (WE 3475) in Kombination mit stark hydrophoben Weissöl/Wachs-Entschäumern (Foamaster® WO 2310) in wässrigen Polymerdispersionen stärker schäumend sind als Sulfosuccinate mit längeren Fettsäureresterketten (SUS IC 10).

Beispiele 32 bis 34

- 10 Für einen Vergleich der Entschäumerwirkung von Silikonöl gegenüber Weißöl wurden wässrige Polymerdispersionen mit Entschäumern auf Basis von Weißöl bzw. auf Basis von Silikonöl sowie mit Netzmitteln versetzt und das kurzfristige und das langfristige Schaumverhalten untersucht.

- 15 Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Beispiele 32 bis 34

Nr.	Polymer	ED 2522	WO2310	SUS IC 10	WE3120	WE3475
32 <sup>*)</sup>	Polymer A		-			
33 <sup>*)</sup>	Epotal® FLX 3628	0,1%	-	0,1%	0,1%	0,1%
34	Epotal® FLX 3628		0,1%	0,1%	0,1%	0,1%

<sup>\*)</sup> Vergleich

Tabelle 4.2: Schaumverhalten der Beispiele 32 bis 34

Nr.	Nach 1 Tag 23 °C				Nach 14 Tagen 40°C Lagerung			
	Schaum 1 min	Schaum 5 min	Schaum 10min	Schaum Summe	Schaum 1 min <sup>1)</sup>	Schaum 5 min <sup>1)</sup>	Schaum 10min <sup>1)</sup>	Schaum Summe <sup>1)</sup>
32 <sup>*)</sup>	200	100	100	400	200	200	190	590
33 <sup>*)</sup>	150	90	90	330	200	200	190	590
34	10	10	10	30	30	20	10	60

<sup>\*)</sup> Vergleich; <sup>1)</sup> Entschäumerwirkung nach 14 Tage Wärmelagerung bei 40 °C

## Beispiele 35 - 41

Die wässrige Polymerdispersion des Polymer A wurde mit Entschäumern und Netzmitteln versetzt und es wurde der Benetzungsgrad und das Schaumverhalten untersucht.

5

Tabelle 5.1: Zusammensetzungen der Polymerdispersionen; Mengenangaben in Gewichtsteilen

Nr.	Polymerdispersion	Foamaster® WO 2310	Na-Dodecylsulfosuccinat	Additiv Hydropalat® ...	Benetzung
35 <sup>*)</sup>	100 Polymer A	0	0	0	4
36 <sup>*)</sup>	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3120	4
37 <sup>*)</sup>	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3130	4
38	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3161	2
39	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3162	1
40	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3164	1
41 <sup>*)</sup>	100 Polymer A	0,1	0,2	0,1 WE 3197	3

\*) Vergleich

Tabelle 5.2: Testergebnisse Schaumtest; Angaben in % eingetragener Luft

Nr.	Nach 1 min	Nach 5 min	Nach 10 min	Summe
35 <sup>*)</sup>	200	200	200	600
36 <sup>*)</sup>	190	190	150	530
37 <sup>*)</sup>	180	180	150	510
38	150	150	130	430
39	150	150	140	440
40	150	150	150	450
41 <sup>*)</sup>	200	190	180	570

10 \*) Vergleich

Tabelle 5.3: Testergebnisse Schaumtest nach 1 Woche Lagerung bei 40 °C; Angaben in % eingetragener Luft

Nr.	Nach 1 min	Nach 5 min	Nach 10 min	Summe
35 <sup>*)</sup>	200	200	150	550
36 <sup>*)</sup>	200	150	120	470
37 <sup>*)</sup>	150	100	100	350
38	150	120	90	360
39	180	150	100	430
40	200	200	120	520
41 <sup>*)</sup>	200	300	150	650

\*) Vergleich

15

## Beispiel 42

Bei der Zugabe von Hydropalat® WE 3488 (Dialkylsulfosuccinat) und Hydropalat® WE 3162 (Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer) hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, diese beiden Benetzungsadditive vor der Zugabe zur Polymerdispersion vorzumischen. Damit

- 5 kann ein Gelieren am Eintropf-Punkt vermieden werden, wie es ansonsten bei Zugabe von Dialkylsulfosuccinaten auftreten kann. Folgende Tabelle 6 gibt das Gelierungsverhalten für verschiedene Additive und Kombinationen wieder.

Tabelle 6: Gelierungsverhalten

	20% wässrige Lösung	40% wässrige Lösung	60% wässrige Lösung	80% wässrige Lösung
Lumiten® I-SC (Sulfosuccinate Type)	Trübe / eingeschlossene Luftblasen	Gelierte Masse / eingeschlossene Luftblasen/ nicht fließfähig	Gelierte Masse / eingeschlossene Luftblasen/ nicht fließfähig	Klar/ mit eingeschlossenen Luftblasen
Hydropalat® WE 3488	Trübe / ohne eingeschlossene Luftblasen	Dickflüssig / eingeschlossen Luftblasen	Dickflüssig / eingeschlossene Luftblasen	Leicht trübe / ohne Luftblasen
Hydropalat® WE 3488/ Hydropalat® 3162 (1:1) Vormischung	Leicht bewegliche, klare Flüssigkeit	Leicht bewegliche, klare Flüssigkeit	Leicht bewegliche, klare Flüssigkeit	Leicht bewegliche, klare Flüssigkeit

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend  
5 (A) mindestens eine Entschäumermischung enthaltend (i) mindestens ein Öl ausgewählt aus aromaten-freien Weiss-Ölen und natürlichen Fettsäureölen und (ii) hydrophoben Partikeln, vorzugsweise Wachspartikeln oder hydrophobisierten Silikapartikeln;  
(B) mindestens ein Di- oder Monoalkylsulfosuccinat, wobei die Alkylgruppen jeweils mindestens 9 C-Atome aufweisen;  
10 (C) mindestens ein Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Ethylenoxidanteil von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Blockcopolymer.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl ein Weißöl  
15 ist.
3. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophoben Partikel Wachspartikel sind und ausgewählt sind aus Distearylethylendiamid, Paraffinwachsen, Esterwachsen, Fettalkoholwachsen und Fettsäureamiden, wobei die Menge an Ölen in der Entschäumermischung vorzugsweise von 80 bis 90  
20 Gew.-% und die Menge an Wachspartikeln in der Entschäumermischung vorzugsweise von 1 bis 9 Gew.-% beträgt.
4. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylgruppen der Di- oder Monoalkylsulfosuccinate 10 bis 20 C-Atome auf  
25 weisen.
5. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymere eine Oberflächenspannung von größer oder gleich 40 mN/m, gemessen in Lösung in destilliertem Wasser bei 23°C und bei  
30 einer Konzentration von 1 g/l gemäß DIN EN 14370:2004-11; und/oder einen Trübungspunkt gemäß DIN EN 1890:2006 von größer als 23 °C aufweisen.
6. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend  
35 0,8 bis 1,2 Gewichtsteile der Entschäumermischung (A),  
1,6 bis 2,4 Gewichtsteile des mindestens einen Di- oder Monoalkylsulfosuccinats (B) und  
0,8 bis 1,2 Gewichtsteile des mindestens einen Ethylenoxid/Propylenoxid Blockcopolymer (C).
7. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Formulierungs-  
40 additiv für wässrige Dispersionen hydrophober Polymere mit einer freien Oberflächenenergie der Polymerfilme von kleiner als 35 mN/m.

8. Wässrige Polymerdispersion enthaltend  
(i) Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und  
(ii) mindestens ein in wässriger Phase dispergiertes hydrophobes Polymer mit einer freien Oberflächenenergie der Polymerfilme von kleiner als 35 mN/m.
- 5
9. Wässrige Polymerdispersion gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion weniger als 1 Gew.-% an von den Komponenten (B) und (C) verschiedenen Emulgatoren mit einer Oberflächenspannung kleiner 25 mN/m enthält.
- 10
10. Wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des Polymers kleiner oder gleich 15 °C beträgt, gemessen durch Differential Scanning Calorimetrie gemäß ASTM D 3418-08 mit einer Heizrate von 20 °C/min.
- 15
11. Wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer hergestellt ist aus
- a) mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C20-Alkylacrylaten, C1- bis C20-Alkylmethacrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen und Mischungen dieser Monomere,
- 20
- b) mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, mindestens eines Monomeren mit mindestens einer Säuregruppe; und
- 25
- c) optional mindestens einem weiteren, von den Monomeren a) und b) verschiedenen Monomer.
12. Wässrige Polymerdispersion gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere a) in einer Menge von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, eingesetzt werden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C10-Alkylacrylaten, C1- bis C10-Alkylmethacrylaten, Styrol und deren Gemisch; und die Monomer b) in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, eingesetzt werden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und deren Gemisch.
- 30
- 35
13. Wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Styrol/Acrylat Copolymer ist.
- 40
14. Verwendung der Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13 als Klebstoff, insbesondere für die Herstellung von Verbundfolien.

15. Verbundfolie, hergestellt aus einer ersten und mindestens einer zweiten Polymerfolie, welche miteinander verklebt sind unter Verwendung eines Klebstoffs enthaltend die wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13.
- 5 16. Verbundfolie gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Polymerfolien transparent ist.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13 zur Verfügung gestellt wird und mindestens zwei Folien unter Verwendung der wässrigen Polymerdispersion miteinander verklebt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/059040**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09J 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 135/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 135/06</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>B32B 37/12</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J; C08J; B32B		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0941259 B1 (BASF AG [DE]) 24 April 2002 (2002-04-24) paragraphs [0001] - [0002], [0006], [0037], [0070] - [0077]	1-17
A	WO 2017125277 A1 (BASF SE [DE]) 27 July 2017 (2017-07-27) page 11, line 36 - line 37 page 12, line 2 - line 4 table 1	1-17
A	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2017, No. 22, AN 2017-09667U, abstract No. 0, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002791147 & CN 106349977 A (VALENCE BOND MATERIAL SHANGHAI CO LTD) 25 January 2017 (2017-01-25) abstract paragraphs [0009] - [0011]	1-17
	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2018, No. 13, AN 2018-09864M, abstract No. 0, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002791148	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 <b>10 May 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 June 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Habermann, Jörg</b>  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/059040**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP	0941259	B1	24 April 2002	AR 010318 A1	07 June 2000
				AU 5483398 A	22 June 1998
				DE 19649383 A1	04 June 1998
				EP 0941259 A1	15 September 1999
				JP 2001504881 A	10 April 2001
				KR 20000057290 A	15 September 2000
				US 6376094 B1	23 April 2002
				WO 9823656 A1	04 June 1998
<hr/>					
WO	2017125277	A1	27 July 2017	BR 112018014569 A2	11 December 2018
				CN 108473820 A	31 August 2018
				EP 3405540 A1	28 November 2018
				JP 2019509357 A	04 April 2019
				US 2019016931 A1	17 January 2019
				WO 2017125277 A1	27 July 2017
<hr/>					
CN	106349977	A	25 January 2017	NONE	
<hr/>					
CN	107619647	A	23 January 2018	NONE	
<hr/>					

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2019/059040

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09J11/08 C09J135/02 C09J135/06 B32B27/32 B32B37/12  
ADD.  
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE  
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09J C08J B32B

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 941 259 B1 (BASF AG [DE]) 24. April 2002 (2002-04-24) Absätze [0001] - [0002], [0006], [0037], [0070] - [0077]	1-17
A	WO 2017/125277 A1 (BASF SE [DE]) 27. Juli 2017 (2017-07-27) Seite 11, Zeile 36 - Zeile 37 Seite 12, Zeile 2 - Zeile 4 Tabelle 1	1-17
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
10. Mai 2019	07/06/2019

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Week 201722  Thomson Scientific, London, GB;  AN 2017-09667U  XP002791147,  -&amp; CN 106 349 977 A (VALENCE BOND MATERIAL  SHANGHAI CO LTD)  25. Januar 2017 (2017-01-25)  Zusammenfassung  Absätze [0009] - [0011]  -----</p>	1-17
A	<p>DATABASE WPI  Week 201813  Thomson Scientific, London, GB;  AN 2018-09864M  XP002791148,  -&amp; CN 107 619 647 A (WUHAN HUALIN ADHESIVE  CO LTD) 23. Januar 2018 (2018-01-23)  Zusammenfassung  -----</p>	1-17

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0941259	B1	24-04-2002	AR 010318 A1 07-06-2000
			AU 5483398 A 22-06-1998
			DE 19649383 A1 04-06-1998
			EP 0941259 A1 15-09-1999
			JP 2001504881 A 10-04-2001
			KR 200000057290 A 15-09-2000
			US 6376094 B1 23-04-2002
			WO 9823656 A1 04-06-1998
-----			
WO 2017125277	A1	27-07-2017	BR 112018014569 A2 11-12-2018
			CN 108473820 A 31-08-2018
			EP 3405540 A1 28-11-2018
			JP 2019509357 A 04-04-2019
			US 2019016931 A1 17-01-2019
			WO 2017125277 A1 27-07-2017
-----			
CN 106349977	A	25-01-2017	KEINE
-----			
CN 107619647	A	23-01-2018	KEINE
-----			