

(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  
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/003671 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08F 2/16* (2006.01)      *C09D 143/04* (2006.01)  
*C08F 2/18* (2006.01)      *C09J 143/04* (2006.01)  
*C08F 20/10* (2006.01)    *C08F 30/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057123

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Mai 2010 (25.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102009027620.3 10. Juli 2009 (10.07.2009) 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): **BORGMANN, Cornelia** [DE/DE]; Kurfürstenstr. 49, 60486 Frankfurt (DE). **POPPE, Dirk** [DE/DE]; Röderbergweg 172, 60385 Frankfurt am Main (DE). **BALK, Sven** [NL/DE]; Martin-May-Str. 5, 60594 Frankfurt (DE). **KELLER, Bruno** [DE/DE]; Kleine Hohl 5, 55263 Wackernheim (DE). **JANAS, Wolfgang** [DE/DE]; Am Borngraben 6, 63826 Geiselbach (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, 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)



WO 2011/003671 A1

(54) Title: COPOLYMERIZATION OF SILYL FUNCTIONAL COMPONENTS IN AQUEOUS POLYMERIZATION SYSTEMS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERISATION VON SILYL-FUNKTIONELLEN KOMPONENTEN IN WÄSSRIGEN POLYMERISATIONSSYSTEMEN

(57) Abstract: The present invention relates to the synthesis of bead polymers based on (meth)acrylate and comprising silyl functionalities, by means of suspension polymerization. The invention relates in particular to the synthesis of such silyl functionalized bead polymers in an aqueous medium, without the polymers being cross-linked.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Synthese von Perlpolymerisaten auf (Meth)acrylatbasis, die Silylfunktionalitäten aufweisen, über eine Suspensionspolymerisation. Insbesondere betrifft die Erfindung die Synthese solcher silylfunktionalisierten Perlpolymerisate in einem wässrigen Medium, ohne dass es zu einer Vernetzung der Polymere kommt.

# Copolymerisation von Silyl-funktionellen Komponenten in wässrigen Polymerisationssystemen

## 5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Synthese von Perlpolymerisaten auf (Meth)acrylatbasis, die Silylfunktionalitäten aufweisen, über eine Suspensionspolymerisation. Insbesondere betrifft die Erfindung die Synthese  
10 solcher silylfunktionalisierten Perlpolymerisate in einem wässrigen Medium, ohne dass es zu einer Vernetzung der Polymere kommt.

## Stand der Technik

15 Polymere mit Silylfunktionalitäten wie z.B. Trimethoxysilylgruppen spielen in Feuchtigkeitsvernetzenden Systemen eine große Rolle. Auch sind solche Gruppen für Ihre haftvermittelnden Eigenschaften z.B. gegenüber Glas, Keramik oder einigen Metalloxiden bekannt. Als Polymere finden zumeist entsprechende Polyether wie MS Polymer<sup>TM</sup> der Fa. Kaneka oder Polysiloxane  
20 Anwendung. Ein neuer Trend sind silylfunktionelle, einkomponentige Polyurethane, wie sie in EP 0 549 626 oder in WO 00/35981 beschrieben werden. Dabei werden wässrige, silylvernetzende Dispersionen aufgeführt, in denen auch Polymethacrylat-Polyurethane Verwendung finden können. Dies zeigt, welch großes Interesse an silylfunktionellen Polymethacrylaten für die  
25 Verwendung in wässrigen Systemen existiert. Es wird jedoch nicht beschrieben, wie ein solches Polymer auf einfachem, Lösungsmittel freiem Weg darstellbar ist.

Lösungspolymerisate, überwiegend aus (Meth)acrylaten bestehend und mit Silylgruppen funktionalisiert sind im Allgemeinen bekannt. Ein besonders bemerkenswertes Beispiel ist XMAP<sup>TM</sup> der Fa. Kaneka. Dabei handelt es sich um ein silyltelecheles Polyacrylat für die Verwendung in Dicht- oder Klebstoffen.

5 Dieses wird nach der Lösungspolymerisation jedoch erst aufwendig gereinigt, bzw. das Lösungsmittel entfernt. Eine vollständige Entfernung volatiler Bestandteile ist, wie dem Fachmann bekannt ist, kaum möglich. Das gleiche gilt für alle mittels Lösungspolymerisation hergestellten Methacrylate, die vor der wässrigen Dispergierung erst aufwendig gereinigt werden müssen.

10

Ein Herstellungsverfahren, das auf einem wässrigen Polymerisationsmedium beruht, wie zum Beispiel die Emulsions- oder Suspensionspolymerisation unter Copolymerisation bzw. Einbau von feuchtigkeitsvernetzenden, Silylgruppen tragenden Komponenten, ist bis dato nicht beschrieben. Der Fachmann sollte

15 erwarten, dass eine solches Polymerisationsverfahren zu einer sofortigen vernetzung des Polymerisats führen würde.

Um Silylgruppen in Poly(meth)acrylate einzubauen ist nach Stand der Technik die Lösungspolymerisation die Polymerisationstechnik der Wahl. Sie kann unter

20 Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt werden. Damit wird eine Hydrolyse der Alkoxysilylgruppen unterdrückt. Die Hydrolyse ist jedoch die nötige Vorstufe zur damit auch unterdrückten Vernetzungsreaktion. Ein Beispiel für die Copolymerisation Alkoxysilyl-funktioneller Monomere über eine, in diesem Fall kontrolliert radikalische, Lösungspolymerisation ist als stellvertretendes Beispiel

25 in der noch nicht offengelegten Anmeldung DE 102008002016 nachzulesen.

Nachteil der Lösungspolymerisation ist die Verwendung von Lösungsmitteln, die in der allgemeinen Diskussion stehen und entweder nach der Herstellung im Produkt verbleiben und somit die Formulierungsfreiheit stark einschränken, oder aber vor der Weiterverarbeitung entfernt werden müssen. Die Entfernung

30 erfolgt zudem nur unter großem Aufwand vollständig.

Ganz ausgeschlossen für den direkten Einbau von Bausteinen mit Alkoxysilylgruppen in eine Polymerkette ohne anschließende Vernetzungsreaktion ist naturgemäß eine wässrige Lösungspolymerisation, oder eine Lösungspolymerisation in einem Lösungsmittelgemisch, das Wasser  
5 beinhaltet.

Dem Fachmann ist auch leicht einsichtig, dass eine Substanzpolymerisation oder eine Emulsionspolymerisation noch ungeeigneter sind, solche  
10 feuchtigkeitsvernetzenden, alkoxysilyl-funktionellen Polymere herzustellen. In der Substanzpolymerisation ist die Konzentration der funktionellen Gruppen besonders hoch und damit verbunden ist auch eine Erhöhung der Vernetzungswahrscheinlichkeit. Zumal einmal vorhandene Feuchtigkeit unter den Bedingungen einer Substanzpolymerisation besonders schnell zu  
15 Vernetzungen führen können. Daher ist bei der Wahl dieses Verfahrens gegenüber der Lösungspolymerisation auf einen noch geringeren Wassergehalt zu achten.

In der Emulsionspolymerisation findet eine essentielle Diffusion der Monomere  
20 durch die Wasserphase statt. Und damit verbunden ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit einer Hydrolyse bzw. der daran anschließenden Vernetzung.

In der Suspensionspolymerisation findet zwar keine direkte Diffusion der  
25 Monomere, und damit der Alkoxysilylgruppen-haltigen Bausteine durch die Wasserphase statt. Dafür ist jedoch eine Diffusion des Wassers in den Monomertropfen oder eine Position der Alkoxysilylgruppe an der Grenzfläche sogar sehr wahrscheinlich. Hinzu kommt, dass explizit in der Suspensionspolymerisation in der Regel Verteiler zum Einsatz kommen, die  
30 entweder einen sauren oder gar einen basischen Charakter aufweisen.

Dem Fachmann ist jedoch bekannt, dass die Hydrolyse-Empfindlichkeit der Alkoxysilylgruppen in einem neutralen pH-Bereich am geringsten ist. Somit ist der Einbau von Alkoxysilylgruppen in durch radikalische Suspensionspolymerisation hergestellte Bindemittel nach Stand der Technik  
5 unmöglich.

### **Aufgabe**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuartiger Bindemittel  
10 für Formulierungen, die unter Feuchtigkeit aushärten, und ein Verfahren zur Synthese der neuartigen Bindemittel.

Insbesondere besteht die Aufgabe, Bindemittel zur Verfügung zu stellen, die mit den meisten Zuschlagsstoffen oder Co-Bindemitteln co-formulierbar sind.  
15

Darüber hinaus ist eine weitere Aufgabe, Bindemittel zu entwickeln, die auf einem breiten Spektrum von Substraten gute Hafteigenschaften zeigen.

Insbesondere ist es die Aufgabe, ein Verfahren zur Synthese dieser Bindemittel  
20 zur Verfügung zu stellen, das einfach und ohne schädliche Lösungsmittel durchführbar ist.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe, ein Syntheseverfahren zur Synthese von feuchtigkeitsvernetzenden Bindemitteln, die eine hohe Lagerstabilität aufweisen  
25 und ohne vorherige Aktivierung einsetzbar sind, zur Verfügung zu stellen.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Ansprüche und Beispiele.  
30

## Lösung

Die Schreibweise (Meth)acrylat bedeutet hier sowohl Methacrylat, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat, wie z.B.

- 5 Methylacrylat, Ethylacrylat usw., sowie Mischungen aus beiden.

Die Aufgaben werden gelöst durch die Entwicklung eines neuartigen, Silylgruppen tragenden Bindemittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei dem Bindemittel um ein Poly(meth)acrylat handelt, und dass dieses

10 Poly(meth)acrylat nach der Polymerisation in einem auf einer Wasserphase basierenden Polymerisationsmedium als unvernetzter Feststoff anfällt.

Insbesondere wurde die Aufgabe dadurch gelöst, dass das (Meth)acrylatpolymer Alkoxysilylgruppen aufweist und mittels Suspensionspolymerisation hergestellt wird.

- 15 Das neuartige Poly(meth)acrylat kann als feuchtigkeitsvernetzendes Bindemittel in Beschichtungsformulierungen wie beispielsweise Lacken, Heißsiegellacken, Dichtmassen, Klebstoffen oder Grundierungslacken eingesetzt werden und nach der Applikation alleine oder mit anderen Formulierungsbestandteilen mittels zugesetzter oder aus der Umgebungsatmosphäre eindiffundierende
- 20 Feuchtigkeit vernetzen.

Poly(meth)acrylate haben den großen Vorteil, dass sie mit den meisten gängigen Polymeren, die z.B. in Beschichtungsformulierungen als Cobindemittel eingesetzt werden können, an sich oder durch Zusatz einer

25 kleinen Menge eines Verträglichkeitsvermittlers mischbar sind. Dabei kann es sich beispielsweise um Polyether, Polyester, Polyurethane, Polycarbonate, andere Poly(meth)acrylate, Polystyrole, Polyvinylchloride, überwiegend amorphe Polyolefine oder teilkristalline Polyolefine handeln. Eine entsprechend hohe Formulierungsfreiheit haben Poly(meth)acrylate mit

- 30 Füllstoffen, Stabilisatoren, Pigmenten, Dispergiermitteln, Emulgatoren,

Haftvermittlern, Reaktivverdünnern, Entschäumern oder anderen in Beschichtungsformulierungen üblichen Additiven und/oder Zuschlagsstoffen.

Poly(meth)acrylate weisen zudem ein hohes Haftungsspektrum gegenüber  
5 einer Vielzahl von Untergründen wie z.B. auf einer Reihe Kunststoffoberflächen auf. Durch Zusatz eines geeigneten Haftvermittlers oder durch zusätzlichen Einbau geeigneter funktioneller Gruppen in das erfindungsgemäße Polymer kann das Haftungsspektrum auf weiteren Substraten wie z.B. auf diversen Metalloberflächen, Glas, Holz oder anderen Kunststoffen verbessert werden.

10

Ein besonderer Effekt der vorliegenden Erfindung ist, dass auch ohne zusätzliche funktionelle Gruppen oder Haftvermittler, die Haftung im Vergleich zu nicht erfindungsgemäßen, nicht silylfunktionellen Poly(meth)acrylaten auf diversen zusätzlichen Substraten deutlich verbessert werden konnte. Dies ist  
15 auf die eingebauten Alkoxysilylgruppen zurückzuführen. Dies betrifft insbesondere Glas, Keramik, mineralische Füllstoffe wie Gips oder Kalkstein, einige Metalle wie ganz besonders Aluminium und diverse Kunststoffsubstrate wie beispielsweise Polystyrol. Die Breite der Substrate, auf denen eine Haftungsverbesserung durch das neue, erfindungsgemäße Bindemittel erreicht  
20 werden konnte, ist durchaus überraschend gefunden worden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Herstellungsverfahren, mittels dessen das erfindungsgemäße Bindemittel verfügbar ist. Überraschend wurde gefunden, dass ein Poly(meth)acrylat mit  
25 Alkoxysilylgruppen mittels Suspensionspolymerisation herstellbar ist. Obwohl es sich um ein auf einer Wasserphase basierendes Verfahren handelt, lassen sich Alkoxysilylgruppen, besonders überraschend sogar besonders hydrolyseempfindliche Trimethoxysilylgruppen ohne vorherigen Einbau von Schutzgruppen direkt in Polymethacrylate einbauen, ohne dass es zu einer  
30 Vernetzung der Polymerisate kommt. Nach der Abtrennung der

Suspensionspolymerisate aus der Wasserphase – bevorzugt durch Filtration – und eine anschließende Trocknung sind die Produkte für mindestens eine Woche, bevorzugt für mindestens einen Monat, besonders bevorzugt für mindestens zwei Monate lagerstabil. Lagerstabil heißt in diesem

- 5 Zusammenhang, dass die mittels SEC (size exclusion chromatography bzw. Gelpermeationschromatographie) ermittelte massenmittlere Molmasse  $M_w$  nach Lagerung nicht um mehr als 5 % zugenommen hat. Die Werte der zahlenmittleren Molmasse  $M_n$ , der massenmittleren Molmasse  $M_w$  und der Polydispersität  $D$  wurden als arithmetisches Mittel einer Doppelbestimmung in
- 10 Tetrahydrofuran gegenüber einem PMMA-Standard bestimmt. Weiterhin müssen die Suspensionspolymerisate nach der angegebenen Zeit in einem geeigneten Lösungsmittel vollständig, ohne Vorliegen von Schwebeteilchen oder anderen Feststoffen löslich sein.
- 15 Großer Vorteil der Suspensionspolymerisation ist, dass sie ohne Lösungsmittel durchgeführt werden kann und im Vergleich zur Emulsionspolymerisation werden weniger Hilfs- und Zusatzstoffe benötigt. Das Bindemittel liegt nach der erfindungsgemäßen Herstellung absolut lösungsmittelfrei vor. Der Begriff Lösungsmittel umfasst in diesem Zusammenhang explizit keine Substanzen wie
- 20 Monomere oder Regler, die unter Polymerisationsbedingungen reaktiv sind oder Wasser. Lösungsmittelfrei umschreibt in diesem Zusammenhang einen Gehalt nicht reaktiver volatiler Substanzen kleiner 0,5 Gew%, bevorzugt kleiner 0,1 Gew% und besonders bevorzugt kleiner 0,01 Gew%.
- 25 Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist, dass die Suspensionspolymerisation für Systeme, die Alkoxysilylgruppen enthalten, dergestalt optimal abgestimmt wurde, dass eine Vernetzung trotz hoher Polymerausbeute und gutem Funktionalisierungsgrad verhindert werden konnte.

So wurde überraschend gefunden, dass die Copolymerisation der erfindungsgemäßen silylfunktionalisierten Verbindungen nur in einem Suspensionspolymerisationssystem mit einem Schutzkolloid als Suspendiermittel, d.h. wasserlösliche organische Polymere, wie beispielsweise

5 Polyvinylalkohol oder einer teilionisierten Poly(meth)acrylsäure, nicht jedoch unter Verwendung eines Pickering-Emulgators (S. Pickering, *J. Chem. Soc.* 1907, 91, 2001.), d.h. einer feinverteilten, wasserunlöslichen, metallhaltigen Substanz wie Aluminiumhydroxid oder Bariumsulfat durchführbar ist.

- 10 Bei den erfindungsgemäßen silylfunktionalisierten Verbindungen, die zur Funktionalisierung der Poly(meth)acrylate in der Polymerisation eingesetzt werden, handelt es sich im Allgemeinen um Verbindungen der Form



15

Dabei steht  $R^3$  für einen Alkylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, der linear, cyclisch oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind lineare Alkylreste  $R^3$  mit einem bis 10 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, bei denen es sich bei  $R^3$  um einen zweibindigen  $-CH_2-$ , -

20  $CH_2CH_2-$  oder einen  $-(CH_2)_3-$  Rest handelt.

Bei  $R^1$  bzw.  $R^2$  handelt es sich um organische Reste, die jeweils identisch oder verschieden zueinander sind und ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffreste bestehend aus 1 bis 20 Kohlenstoffatomen die linear, verzweigt oder cyclisch sind,  $R^1$  kann dabei auch ausschließlich Wasserstoff

25 sein,

X ausgewählt aus der Gruppe der hydrolysierbaren Reste, die ungleich Alkoxy bzw. Hydroxy sind,

Auch können sowohl  $R^1$  als auch  $R^2$  für identische oder jeweils für verschiedene Gruppen in der Silylverbindung stehen. Im Einzelnen können  $R^1$  und  $R^2$  beispielsweise folgende Bedeutungen haben: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Cyclopentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-,  
5 , Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Eicosyl-, Isobornyl-, Lauryl- oder Stearyl-.

In einer anderen Ausführungsform kann es sich bei  $R^1$  und/oder  $R^2$  auch um Kohlenwasserstoffgruppen mit etherischem Sauerstoff bzw. kurze Polyethersequenzen handeln. Solche Verbindungen sind beispielsweise in DE  
10 2005 057 801 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei  $R^2$  um lineare Alkylreste. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei  $R^2$  um Methyl- und/oder Ethylgruppen.

a, b und c sind jeweils ganze Zahlen zwischen 0 und 3 und die Summe von a, b und c ergibt 3. In einer bevorzugten Ausführungsform ist  $c = 0$ ,  $a = 0$  oder 1 und  $b = 2$  oder 3. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind  $a$  und  $c = 0$  und  $b = 3$ .

Als Beispiele für die Silylreste seien  $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ ,  $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ ,  $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$ ,  $-\text{Si}(\text{OPh})_3$ ,  $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$ ,  $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$ ,  $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$ ,  $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ ,  $-\text{Si}(\text{OPr})_3$ ,  $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$ ,  $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$ ,  $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$ ,  $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$ ,  $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$ ,  $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$ ,  $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$ ,  $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$ ,  $-\text{SiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$ ,  $-\text{SiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$ ,  $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$  oder  $-\text{SiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$  aufgeführt.  
Wobei die Abkürzungen Me für Methyl-, Ph für Phenyl-, Et für Ethyl- und Pr für iso- bzw. n-Propyl- stehen.

Z steht für eine Gruppe, die in der radikalischen Polymerisation von Methacrylaten und/oder Acrylaten in die Kette eingebaut werden kann. Dabei kann es sich zum einen um eine copolymerisierbare Gruppe handeln, zum

andere um eine Gruppe, die als Regler bzw. Kettenübertragungsreagenz in der radikalischen Polymerisation wirkt.

Im Falle eines Monomers handelt es sich bei Z um eine Gruppe, die in irgendeiner Form mit Acrylaten bzw. Methacrylaten copolymerisierbar ist.

- 5 Beispiele dafür sind Vinyl-, Acryl- und Methacrylgruppen. Bevorzugt handelt es sich um eine Methacrylgruppe.

Als Beispiele für die (Meth)acrylreste seien  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$  bzw.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$  aufgeführt.

- 10 Ein kommerziell verfügbares Monomer wäre zum Beispiel Dynasylan<sup>®</sup> MEMO der Firma Evonik-Degussa GmbH. Dabei handelt es sich um 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Der Anteil der silyl-funktionalisierten Monomere an der Gesamtmenge

- 15 Monomere kann zwischen 0,1 Gew.-% und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 Gew.-% und 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Im Falle einer kettenübertragenden Verbindung bzw. eines Reglers handelt es sich bei Z um eine Gruppe, die eingesetzt wird, um den Polymerisationsgrad der entstehenden Makromoleküle zu begrenzen. Im Gegensatz zu den Inhibitoren zerstören sie jedoch nicht die wachstumsfähigen Radikal-Funktionalitäten, sondern übernehmen diese von den Enden der wachsenden Makromoleküls, um damit dann selbst das Wachstum einer neuen Kette

- 25 auszulösen. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Mercapto-Aldehyde-, Di- bzw. Trihalogenmethyl- oder Acetal-Gruppen handeln. Besonders bevorzugt sind in diesem Fall Mercaptogruppen.

Bei den insbesondere bevorzugten erfindenden Verbindungen handelt es sich um kommerziell leicht verfügbare Verbindungen, die z.B. als Haftvermittler große industrielle Bedeutung haben. Vorteil dieser Verbindungen ist ihre leichte Verfügbarkeit und ihr niedriger Preis. Ein Beispiel einer solchen Verbindung stellt 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, das von der Evonik Degussa GmbH unter dem Namen DYNALYSAN<sup>®</sup> MTMO vertrieben wird, dar. Weitere verfügbare Silane sind 3-Mercaptopropyltriethoxysilan oder 3-Mercaptopropylmethylmethoxysilan (Fa. ABCR). Besonders reaktiv sind die so genannten  $\alpha$ -Silane. In diesen Verbindungen sind die Mercaptogruppe und die Silangruppe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden ( $R^1$  ist also in der Regel  $-\text{CH}_2-$ ). Entsprechende Silangruppen solcher Art sind besonders reaktiv und können somit in der späteren Formulierung zu einem breiteren Anwendungsspektrum führen. Beispiel für eine solche Verbindung wäre Mercaptomethylmethyldiethoxysilan (Fa. ABCR).

15

Der Anteil der silyl-funktionalisierten Regler bezogen auf die Gesamtmenge Monomere kann zwischen 0,05 Gew.-% und 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Poly(meth)acrylate setzen sich im Allgemeinen aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe der (Meth)acrylate wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von gradkettigen, 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, t-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-  
5 Butoxypropylmethacrylat, Cyclohexyl-oxymethylmethacrylat,  
Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-  
Ethoxyethylmethacrylat, Allyloxymethylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat,  
1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxymethylmethacrylat,  
Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat und Poly(propylenglycol)-  
10 methylether(meth)acrylat, zusammen.

Als Bestandteile von Monomergemischen eignen sich auch zusätzliche  
Monomere mit einer weiteren funktionellen Gruppe außer den bereits  
beschriebenen Silylgruppen, wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren,  
beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure; Ester der Acrylsäure oder  
15 Methacrylsäure mit zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise  
Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat oder  
Hydroxypropylmethacrylat; Acrylamid oder Methacrylamid;  
Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat. Weitere  
geeignete Bestandteile von Monomergemischen sind beispielsweise  
20 Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden  
Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit  
den zuvor genannten (Meth)acrylaten und mittels freiradikalischer  
Polymerisation copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-  
25 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.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -  
Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten am

Ring wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, 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, Vinloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole, Vinyloxazole und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid und Diene wie z.B. Divinylbenzol, sowie in den A-Blöcken die jeweiligen hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten Verbindungen. Ferner können diese Copolymere auch derart hergestellt werden, dass sie eine Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität in einem Substituenten aufweisen. Solche Monomere sind beispielsweise Vinylpiperidin, 1-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpirrolidon, N-Vinylpirrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, hydrierte Vinylthiazole und hydrierte Vinyloxazole. Besonders bevorzugt werden Vinylester, Vinylether, Fumarate, Maleate, Styrole oder Acrylonitrile mit den A-Blöcken und/oder B-Blöcken copolymerisiert.

Im Einzelnen wird das Poly(meth)acrylat nach Anteil und Zusammensetzung zweckmäßigerweise im Hinblick auf die gewünschte technische Funktion gewählt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Poly(meth)acrylate werden mittels Suspensions- oder Miniemulsionspolymerisation hergestellt.

Die Polymerisation wird im Allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, sowie

Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Gegebenenfalls können zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts anstelle der silylfunktionellen Reglern Verbindungen eingesetzt werden, die regelnd wirken und über keine weitere Funktionalität oder über eine von Silylgruppen abweichende weitere Funktionalität wie zum Beispiel Hydroxylgruppen verfügen. Als Regler eignen sich z.B. Schwefelregler, insbesondere mercaptogruppenhaltige Regler, z.B. Dodecylmercaptan, Ethylhexylmercaptan oder Mercaptoethanol. Wenn Regler verwendet werden, liegt die Konzentrationen im Allgemeinen bei 0,05 Gew.-%, bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat.

Das Verhältnis Wasser zu Monomer liegt üblicherweise im Bereich von 0,9:1 bis 20:1, bevorzugt von 1:1 bis 4:1, bezogen auf das Gewicht der Komponenten.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von 0°C bis 120°C, vorzugsweise von 50°C bis 100°C  
5 und besonders bevorzugt von 65°C bis 90°C.

Überraschend wurde gefunden, dass eine Suspensionspolymerisation mit Silylgruppen haltigen Bausteinen prinzipiell in der bei der Suspensionspolymerisation üblichen Weise ohne Gelierung durchgeführt  
10 werden kann. Bei einer diskontinuierlichen Ausführungsform wird beispielsweise die Wasserphase, welche das Suspendiermittel, und gegebenenfalls sonstige an sich übliche Zusätze bereits enthält, in einem geeigneten Polymerisationsgefäß vorgelegt und es wird die Monomerphase, die in der Regel bereits die monomerlöslichen Zusatzstoffe wie Initiatoren oder  
15 Kettenregler gelöst enthält, unter Rühren zugegeben. In der Monomerphase wird auch das Silyl-funktionalisierte Monomer zugegeben. Bei den Suspendiermitteln handelt es sich um organische Schutzkolloide, d.h. wasserlösliche organische Polymere. Sie erhöhen u.a. die Viskosität der Suspension und erniedrigen so die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß  
20 zweier Tröpfchen. Typische wasserlösliche Polymere, die als Schutzkolloide Verwendung finden, sind Polyvinylalkohol bzw. Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat), Poly(meth)acrylsäure bzw. teilionisierte Poly(meth)acrylsäure bzw. teilionisierte Copolymere der (Meth)acrylsäure, Polyethylenglykol oder Poly(2-oxazoline). Zu den bevorzugten Suspendiermitteln gehören Polyvinylalkohol  
25 bzw. Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) und teilionisierte Poly(meth)acrylsäure bzw. teilionisierte Copolymere der (Meth)acrylsäure. So genannte Pickering-Emulgatoren, bei denen es sich um feinverteilte, wasserunlösliche Substanzen wie Aluminiumhydroxid oder Bariumsulfat handelt, sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel dagegen nicht geeignet.

Der im Polymerisationssystem enthaltene Luftsauerstoff wird zweckmäßigerweise durch Evakuieren und Beaufschlagung mit Stickstoff entfernt. Die Polymerisation wird durch Aufheizen des Ansatzes in Gang  
5 gebracht. Das Monomer-Wasser-Verhältnis liegt in der Regel zwischen 1 : 4 und 1 : 1. Die Polymerisationstemperatur liegt Üblicherweise zwischen etwa 65 und etwa 90 °C. Je nach dem angewandten Monomer-Wasser-Verhältnis erfolgt die Polymerisation adiabatisch oder unter zumindest teilweiser Abführung der Polymerisationswärme durch Kühlung. Nach beendeter  
10 Polymerisation wird der Ansatz abgekühlt und die gebildeten Polymerisatperlen werden durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt. Zweckmäßigerweise werden sie gleich auf dem Filter oder in der Zentrifuge mit Wasser ausgewaschen. Anschließend werden sie in einem geeigneten Trockner, beispielsweise in einem Trockenofen oder in einem Wirbelschichttrockner  
15 getrocknet.

Das erfindungsgemäß hergestellte Bindemittel liegt nach Filtration und Trocknung als Feststoff mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 50 µm und 1 mm, bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 100 µm und 600 µm  
20 vor. Die Partikelgröße bezieht sich auf den Partikeldurchmesser. Dieser Wert kann beispielsweise durch Laserextinktionsverfahren bestimmt werden. Hierzu kann ein CIS Teilchen-Analysator der Firma L.O.T. GmbH verwendet werden, wobei die Meßmethode zur Bestimmung der Teilchengröße im Benutzerhandbuch enthalten ist. Diese Methode ist bevorzugt. Darüber hinaus  
25 kann die Teilchengröße durch Messen und Auszählen der Teilchen auf entsprechenden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen ermittelt werden.

Das neuartige Poly(meth)acrylat finden bevorzugt Verwendung als feuchtigkeitsvernetzende Komponente in Beschichtungsformulierungen wie  
30 beispielsweise Lacken, Heißsiegelacken, Dichtmassen, Klebstoffen oder

Grundierungslacken. Nach der Applikation findet die Vernetzungsreaktion alleine oder mit anderen Formulierungsbestandteilen mittels zugesetzter oder aus der Umgebungsatmosphäre eindiffundierender Feuchtigkeit statt.

- 5 Die ein erfindungsgemäßes Bindemittel enthaltenden Beschichtungsformulierungen können weitere Bestandteile wie Füllstoffe beinhalten, wobei die Füllstoffe eingesetzt werden, um spezielle Eigenschaftsprofile einer Beschichtung, wie z. B. den
- 10 Temperaturanwendungsbereich, mechanische Eigenschaften wie Festigkeit und E-Modul, die thermische Ausdehnung, die elektrische Leitfähigkeit, den Magnetismus und/oder die Wärmeleitfähigkeit gezielt an spezifische Anforderungen anzupassen. Allgemein handelt es sich bei den Füllstoffen um anorganische und/oder organische Füllstoffe. Die anorganischen Füllstoffe sind insbesondere ausgewählt aus Kieselsäuren (inkl. hydrophobierte Kieselsäuren),
- 15 Quarzmehl, Kreiden, Titandioxid, Zinkoxid, Zirkonoxid (letztere drei vorzugsweise in nanoskaliger Form), Schwerspat, Glaspartikeln (insbesondere sphärischen Partikeln zur Erhöhung der Lichtreflexion), Glasfasern, Kohlefasern, Asbestpartikeln, Asbestfasern und/oder Metallpulvern. Organische Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Bitumen, vernetztes Polyethylen, vernetzte
- 20 Kautschuk- bzw. Gummimischungen, synthetische Fasern wie z. B. Polyethylenfasern, Polypropylenfasern, Polyesterfasern, Polyamidfasern, Aramidfasern, Saranfasern, MP-Fasern oder Naturfasern wie Stroh, Holz, Wolle, Baumwolle, Seide, Flachs, Hanf, Jute, und/oder Sisal.
- 25 Ebenfalls können die weiteren Bestandteile Vernetzungsbeschleuniger umfassen. Dies ist besonders dann bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Polymere in einer Verklebung eingesetzt werden, die in kurzer Zeit nach der Fügung ihre maximale Belastbarkeit erreichen soll. Als Vernetzungsbeschleuniger für feuchtigkeitshärtende Formulierungen eignen

sich eine Vielzahl von chemischen Verbindungen, die dem Fachmann bekannt sind.

5 Ebenfalls können die weiteren Bestandteile Stabilisatoren umfassen, wobei diese eingesetzt werden, um die Klebstoffformulierung vor externen Einflüssen wie z. B. dem Einfluss von (Verarbeitungs-)Wärme, Scherbeanspruchung, Sonneneinstrahlung, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zu schützen.

10 Weiterhin können in den Beschichtungsformulierungen anorganische und/oder organische Pigmente, UV-aktive Substanzen, organische und/oder anorganische Nukleierungsmittel, die die Kristallisation der Polymere beschleunigen und damit die offene Zeit der Verklebung reduzieren, enthalten sein.

15 Bei den beschichteten Oberflächen kann es sich zum Beispiel um die Oberflächen von Folien, Granulaten, spritzgegossenen oder auf eine andere Art hergestellten Formteilen, Verbundmaterialien oder Laminaten handeln. Im Weiteren werden alle diese Darreichungsformen unter dem Begriff „Werkstück“ zusammengefasst.

20 Die auf diese Weise beschichteten Werkstücke können Verwendung finden in der Verpackungsindustrie, z.B. für Lebensmittel oder pharmazeutische Produkte, dem Automobilbau, dem Schiffsbau, der Elektronikindustrie, der Bauindustrie, dem Möbelbau, dem Maschinenbau oder der Herstellung von  
25 Spielwaren, ohne dass diese Auflistung dazu dient, die Erfindung in irgendeiner Art einzuschränken.

Die Beschichtungsformulierung kann als 100% System ohne Zusatz verdünnender Substanzen oder als Lösung eingesetzt werden. Bei der  
30 Applikation aus Lösung wird die Formulierung zuvor in beliebigen, bevorzugt

technisch etablierten Lösungsmitteln wie H<sub>2</sub>O; Acetaten, vorzugsweise Butylacetat, Ethylacetat, Propylacetat; Ketonen, vorzugsweise Ethylmethylketon, Aceton; Ethern; Aliphaten, vorzugsweise Pentan, Hexan; Aromaten, wie Toluol, Xylol oder Naphtha; Biodiesel; aber auch Weichmachern  
5 wie niedrigmolekulare Polypropylenglycolen oder Phthalaten gelöst.

Die Beschichtung mit der Lack- bzw. Klebformulierung kann zum Beispiel analog zum Coil Coating über Walzen erfolgen. Die Grundierung kann auch auf die Oberfläche gesprüht oder lackiert werden. Ferner können auch Methoden  
10 wie das Spin Coating oder das Tauchlackieren zur Anwendung kommen. Ferner ist es ebenfalls möglich, das Lösungsmittel vor dem Auftragen zu entfernen und die Substratoberfläche mittels Extrusionsbeschichtung oder Coextrusion zu grundieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Haftvermittler als  
15 Substanzpolymer bzw. getrocknetes Lösungspolymerisat in einem 100%-System, z.B. für Schmelzanwendungen formuliert.

## Beispiele

### Beispiel 1

5

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

10 Außentemperatur von 40 °C aufgeheizt. Es werden 70 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad: 88 mol%) und 0,5 g einer 40 %igen wässrigen Lösung von Natrium-Nitrilotriacetat zugegeben und durch Rühren verteilt.

In einem Becherglas werden 1240 g (77,5 %) n-Butylmethacrylat, 280 g (17,5 %) Methylmethacrylat, 80 g (5 %) Dynasylan<sup>®</sup> MEMO, 8,3 g Peroxan LP und 6,1 g

15 TGEH gemischt und unter Rühren homogenisiert. Die Monomerstammlösung wird in den Reaktor gepumpt. Die Innentemperatur wird auf 75 °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

20 bei 30 °C getrocknet.

Lagerzeit / w	M <sub>n</sub> / g/mol	M <sub>w</sub> / g/mol	D
0	54800	106100	1,94
2	55200	106600	1,93
4	58900	109000	1,85
8	53000	109300	2,06

## PATENTANSPRÜCHE

1. Polymerisationsverfahren zur Synthese von feuchtigkeitsvernetzenden Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 es sich bei dem Bindemittel um ein Poly(meth)acrylat handelt,  
dass das Bindemittel Silylgruppen aufweist,  
dass das Polymerisationsverfahren in einem auf einer Wasserphase basierenden Polymerisationsmedium durchgeführt wird und  
dass das Bindemittel nach der Polymerisation als unvernetzter Feststoff  
10 anfällt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
es sich bei dem Polymerisationsverfahren in einem auf einer Wasserphase basierenden Polymerisationsmedium um eine Suspensionspolymerisation  
15 handelt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Silylgruppen, bevorzugt Alkoxysilylgruppen durch  
Vorliegen von Verbindungen der allgemeinen Form  
20  $Z-R^3-Si(OR^1)_bR^2_aX_c$   
in die Polymerkette eingebaut werden,  
wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils identisch oder verschieden zueinander sind und  
für Alkylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, die linear, cyclisch oder  
25 verzweigt sein können, oder im Fall von  $R^1$  auch für Wasserstoff stehen,  
wobei  $R^3$  zwingend zweibindig ist,  
X ausgewählt aus der Gruppe der hydrolysierbaren Reste, die ungleich  
Alkoxy bzw. Hydroxy sind,

a, b und c jeweils für ganze Zahlen zwischen 0 und 3 stehen und die Summe von a, b und c 3 ergibt, und  
es sich bei Z um eine Gruppe handelt, die in der radikalischen Polymerisation von (Meth)acrylaten in die Kette eingebaut werden kann.

5

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Z um eine ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe, bevorzugt um eine Acryl- oder Methacrylgruppe handelt.

10

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Silylgruppen aufweisenden, radikalisch polymerisierbaren Verbindungen an der Gesamtmenge Monomere zwischen 0,1 Gew.-% und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegt.

15

6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Z um eine kettenübertragende Gruppe wie eine Mercapto-, Aldehyd- oder Acetal-Gruppe, bevorzugt um eine Mercaptogruppe, handelt.

20

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Silylgruppen aufweisenden, kettenübertragenden Verbindungen bezogen auf die Gesamtmenge Monomere zwischen 0,05 Gew.-% und 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 2 Gew.-% liegt.

25

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspensionspolymerisation unter Verwendung eines Schutzkolloids als Suspendiermittel und ohne Zugabe einer wasserunlöslichen, metallhaltigen Verbindung durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schutzkolloid um Polyvinylalkohol oder um eine teilionisierte Poly(meth)acrylsäure handelt.

5 10. Feuchtigkeitsvernetzendes Bindemittel auf (Meth)acrylatbasis herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Bindemittel Silylgruppen aufweist,  
das Bindemittel frei von Lösungsmitteln ist,  
10 das Bindemittel nach der Polymerisation als Feststoff mit einer mittleren Partikelgröße zwischen 50 µm und 1 mm, bevorzugt zwischen 100 µm und 600 µm vorliegt, und dass  
der Feststoff nach Filtration und Trocknung für mindestens eine Woche, bevorzugt für einen Monat, besonders bevorzugt für zwei Monate ohne  
15 Vernetzung lagerstabil ist.

11. Verwendung eines feuchtigkeitsvernetzenden Bindemittels gemäß Anspruch 10 in Beschichtungsformulierungen, bevorzugt in Lacken, Heißsiegellacken, Dichtmassen, Klebstoffen oder Grundierungslacken.

20 12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das feuchtigkeitsvernetzende Bindemittel nach der Applikation allein oder mit anderen Bestandteilen der Beschichtungsformulierung mittels Feuchtigkeit vernetzt.

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/057123

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F2/16 C08F2/18 C08F20/10 C09D143/04 C09J143/04  
 C08F30/08  
 ADD.  
 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 C09J

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	US 5 204 404 A (WERNER JR ERVIN R [US] ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20)	1-9
A	column 5, line 14 - line 16; example 2	10-12
X	EP 0 841 355 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 13 May 1998 (1998-05-13)	1-9
A	example 13	10-12
X	EP 0 943 634 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 22 September 1999 (1999-09-22)	1-9
A	example 1	10-12
X	EP 0 932 083 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 28 July 1999 (1999-07-28)	1-9
A	Prep. example 8 und Paragraph [0058]	10-12
X	WO 2004/011044 A1 (KIMBERLY CLARK CO [US]) 5 February 2004 (2004-02-05)	10-12
A	page 7; examples 6,7	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search <b>18 August 2010</b>	Date of mailing of the international search report <b>26/08/2010</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center;"><b>Gold, Josef</b></p>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2010/057123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5204404	A	20-04-1993	US 5286569 A 15-02-1994
EP 0841355	A2	13-05-1998	US 5973068 A 26-10-1999
EP 0943634	A1	22-09-1999	JP 3414251 B2 09-06-2003 JP 11255846 A 21-09-1999 US 6147156 A 14-11-2000
EP 0932083	A2	28-07-1999	JP 3876946 B2 07-02-2007 JP 11202561 A 30-07-1999 US 6100332 A 08-08-2000
WO 2004011044	A1	05-02-2004	AU 2003237240 A1 16-02-2004 BR 0312594 A 12-04-2005 CA 2493850 A1 05-02-2004 CN 1668344 A 14-09-2005 CN 101269236 A 24-09-2008 EP 1525008 A1 27-04-2005 JP 2005533903 T 10-11-2005 KR 20050025337 A 14-03-2005 MX PA05000431 A 23-03-2005 US 2004024092 A1 05-02-2004 ZA 200500237 A 26-07-2006

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/057123

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C08F2/16 C08F2/18 C08F20/10 C09D143/04 C09J143/04  
C08F30/08

ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F C09D C09J

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	US 5 204 404 A (WERNER JR ERVIN R [US] ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20)	1-9
A	Spalte 5, Zeile 14 - Zeile 16; Beispiel 2	10-12
X	EP 0 841 355 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 13. Mai 1998 (1998-05-13)	1-9
A	Beispiel 13	10-12
X	EP 0 943 634 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 22. September 1999 (1999-09-22)	1-9
A	Beispiel 1	10-12
X	EP 0 932 083 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 28. Juli 1999 (1999-07-28)	1-9
A	Prep. example 8 und Paragraph [0058]	10-12
X	WO 2004/011044 A1 (KIMBERLY CLARK CO [US]) 5. Februar 2004 (2004-02-05)	10-12
A	Seite 7; Beispiele 6,7	1-9

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/2010

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

Gold, Josef

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2010/057123**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5204404 A	20-04-1993	US 5286569 A	15-02-1994
EP 0841355 A2	13-05-1998	US 5973068 A	26-10-1999
EP 0943634 A1	22-09-1999	JP 3414251 B2	09-06-2003
		JP 11255846 A	21-09-1999
		US 6147156 A	14-11-2000
EP 0932083 A2	28-07-1999	JP 3876946 B2	07-02-2007
		JP 11202561 A	30-07-1999
		US 6100332 A	08-08-2000
WO 2004011044 A1	05-02-2004	AU 2003237240 A1	16-02-2004
		BR 0312594 A	12-04-2005
		CA 2493850 A1	05-02-2004
		CN 1668344 A	14-09-2005
		CN 101269236 A	24-09-2008
		EP 1525008 A1	27-04-2005
		JP 2005533903 T	10-11-2005
		KR 20050025337 A	14-03-2005
		MX PA05000431 A	23-03-2005
		US 2004024092 A1	05-02-2004
		ZA 200500237 A	26-07-2006