



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 36 408 T2 2007.12.06

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 388 545 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 36 408.6

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 023 703.6

(96) Europäischer Anmeldetag: 11.03.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.02.2004

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 27.06.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.12.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C09D 157/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9805141 12.03.1998 GB  
9817728 15.08.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LI, NL, PT,  
SE

(73) Patentinhaber:

Lucite International UK Ltd., Southampton,  
Hampshire, GB

(72) Erfinder:

Chisholm, Michael Stephen, Yarm Cleveland TS15  
8HT, GB; Slark, Andrew Trevithick, Northallerton  
North Yorkshire DL7 7RX, GB; Sherrington, David,  
Lenzie Glasgwo G66 4RA, GB; O'Brien, Niall,  
Newlands Glasgow G43 2SJ, GB

(74) Vertreter:

TBK-Patent, 80336 München

(54) Bezeichnung: Polymerzusammensetzung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf eine Polymerzusammensetzung, und zwar insbesondere auf ein verzweigtes Polymer sowie eine diesbezügliche Herstellungsmethode.

**[0002]** Verzweigte Polymere sind Polymermoleküle von finiter Größe, die verzweigt sind und häufig zahlreiche Verzweigungen haben. Verzweigte Polymere unterscheiden sich von vernetzten Polymer-Netzwerken, die zu einer unendlichen Größe mit verketteten Molekülen neigen und im Allgemeinen nicht löslich sind. Verzweigte Polymere sind gewöhnlich in Lösemitteln löslich, die analoge lineare Polymere auflösen, haben aber den Vorteil, dass Lösungen verzweigter Polymere gewöhnlich weniger viskos sind als Lösungen der gleichen Konzentration des entsprechenden linearen Polymers mit ähnlichem Molekulargewicht. Daher sind Lösungen verzweigter Polymere besonders bei hohem Feststoffgehalt leichter zu handhaben und können mit weniger Lösemittel als Lösungen linearer Polymere hergestellt werden. Aus diesem Grund sind verzweigte Polymere nützliche Additive für beispielsweise lösemittelbasierte Beschichtungen und Farben und haben noch viele andere Anwendungen. Zusätzlich haben verzweigte Polymere auch eine niedrigere Schmelzviskosität als analoge lineare Polymere, und sie sind nützlich, um die Schmelzverarbeitbarkeit beim Spritzgießen, Formpressen, Strangpressen oder Pulverbeschichten zu verbessern.

**[0003]** Verzweigte Polymere können durch ein Zweistufenverfahren hergestellt werden, bei dem ein lineares Polymer mit Verzweigungsstellen einem weiteren Polymerisations- oder Modifizierungsschritt unterzogen wird, um Abzweige von den Verzweigungsstellen zu bilden. Die inhärenten Komplikationen eines Zweistufenverfahrens können unattraktiv sein und dazu führen, dass die Benutzung des resultierenden verzweigten Polymers teuer ist. Alternativ kann ein Einstufenverfahren benutzt werden, bei dem ein polyfunktionelles Monomer gegenwärtig ist, um die Polymerkette, von welcher Polymerabzweige wachsen können, mit Funktionalität zu versehen. Die Benutzung herkömmlicher Einstufenverfahren weist jedoch eine Beschränkung auf, indem die Menge polyfunktionellen Monomers sorgfältig kontrolliert werden muss, gewöhnlich auf wesentlich weniger als ca. 0,5 %, um weitläufige Vernetzung des Polymers sowie die Bildung unlöslicher Gele zu vermeiden. Es ist sehr ungewöhnlich, bei Benutzung dieses Systems eine Vernetzung zu vermeiden, und zwar besonders in Abwesenheit eines Lösemittels als Verdünner und/oder bei hoher Konversion von Monomer zu Polymer.

**[0004]** In GB-A-2294467 ist ein verzweigtes Polymethylmethacrylat-Polymer mit einem Molekulargewicht von 80.000–400.000 beschrieben, bei dem das Molekulargewicht zwischen den Verzweigungspunkten im Bereich zwischen 30.000 und 1.000.000 liegt, das 0,05–0,2 % polyfunktionelles Monomer sowie < 0,5 Mol-% Kettenübertragungsregler enthält.

**[0005]** In US-A-5,767,211, veröffentlicht am 16. Juni 1998, ist die Synthese multifunktioneller hyperverzweigter Polymere durch Radikalkettenpolymerisation von Di- oder Trivinylmonomeren in Gegenwart eines Kettenübertragungskatalysators und eines Nichtperoxid-Radikalinitiators beschrieben. Die resultierenden Polymere sind ölige Niedrig-Tg-Materialien.

**[0006]** In EP-A-103199 sind Copolymeren von t-Butylacrylat mit 0,1–3 % polyfunktionelles Acrylat und 1–30 % funktionelles Comonomer beschrieben, erzeugt durch Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsreglers. Das funktionelle Comonomer bietet eine aktive Vernetzungsstelle, die zur Bildung einer Beschichtungszusammensetzung benutzt wird, die auf kondensationschemische Weise vernetzt wird.

**[0007]** In US-A-4,880,889 ist ein vorvernetztes lösliches Polymer beschrieben, das 10–60 % OH-funktionalisiertes Monomer, 5–25 % Monomer mit mindestens 2 olefinisch ungesättigten Doppelbindungen und 15–82 % weiterer monofunktioneller Monomere enthält. Die Polymerzusammensetzung wird durch einen Lösungspolymerisationsprozess in organischem Lösungsmittel bei niedrig polymerisiertem Feststoffgehalt von ca. 50 % erzeugt, um durch Benutzung von > 0,5 % eines Polymerisationsreglers ein ungeliertes Copolymer zu erzeugen. Die Polymere werden in vernetzten Beschichtungen benutzt, wofür die OH-Gruppe mit Melamin-Formaldehyd-Vernetzern zur Reaktion gebracht wird. In US-A-4,988,760 und US-A-5,115,064 sind ähnliche Zusammensetzungen definiert, die funktionalisierte Monomere mit verschiedenen vernetzbaren Gruppen einschließlich Carboxyl und Isocyanat enthalten.

**[0008]** In einem ersten Aspekt der Erfindung umfasst eine Methode zur Präparation eines löslichen verzweigten Polymers die Schritte, ein monofunktionelles Monomer mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül mit von 0,5 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül sowie mit von 0,0001–50 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers und wahlweise eines radi-

kalischen Kettenpolymerisationsinitiators zusammen zu mischen und die besagte Mischung danach zur Reaktion zu bringen, um ein Polymer derartig zu bilden, damit die Konversion von Monomer zu Polymer > 90 % ist. Auf diese Weise kann ein lösliches verzweigtes Polymer durch ein einfaches Einstufenverfahren erzeugt werden.

**[0009]** In einem zweiten Aspekt der Erfindung bieten wir ein lösliches verzweigtes Polymer im Sinne von Anspruch 12. In einem weiteren Aspekt der Erfindung bieten wir ein Polymer, das Rückstände eines monofunktionellen Monomers mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül, von 0,3–100 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, von 0,0001–50 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers und eines Polymerisationsinitiators umfasst.

**[0010]** Der Einfachheit halber werden ein Monomer mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül nachstehend als monofunktionelles Monomer (MFM) und ein Monomer mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül im Folgenden als polyfunktionelles Monomer (PFM) bezeichnet.

**[0011]** Es ist überraschend, dass ein lösliches verzweigtes Polymer aus einer Mischung erzeugt werden kann, die einen verhältnismäßig großen Anteil eines polyfunktionellen Monomers hat, weil man von solchen Mischungen normalerweise erwarten würde, dass sie ein unlösliches vernetztes Polymernetzwerk erzeugen würden. Es ist signifikant, dass die Polymerisation in Abwesenheit eines Lösemittels in einem Schritt vollbracht und daraufhin zu einer hohen Konversion von Monomer zu Polymer (> 90 %) veranlasst werden kann, um ein lösliches verzweigtes Polymer zu erzeugen.

**[0012]** Die Polymerisation der Monomermischung kann durch jegliche radikalische Polymerisationsmethode vorgenommen werden, z.B. können alle Lösungs-, Suspensions-, Emulsions- und Massepolymerisationsmethoden benutzt werden. Für viele Anwendungen der verzweigten Polymere der Erfindung wird das Material in Festkörpergestalt benötigt. Bei diesen Anwendungen muss für Polymere, die durch Lösungspolymerisation erzeugt werden, das Lösemittel vor der Benutzung entfernt werden. Hierdurch werden die Kosten erhöht, und es ist schwierig, das gesamte Lösemittel zu entfernen, was zu Mängeln in der Ausnutzung des Polymers führt. Andererseits ist es erforderlich, wenn das Polymer zur Benutzung in Lösungsform benötigt ist, die Polymerisation in dem Lösemittel vorzunehmen, das bei der Endbenutzungsanwendung vorhanden sein soll, wenn der Schritt, das Polymer zu isolieren, vermieden werden soll. Es kann deshalb vorteilhaft sein, das verzweigte Polymer durch eine Nichtlösungsmethode, z. B. durch Suspensions- oder Massepolymerisation, zu erzeugen. Es ist überraschend, dass verzweigte Polymere mit einer Nichtlösungsmethode erfolgreich aus polyfunktionellen Monomeren gebildet werden können, da man die Bildung von Gelen erwarten würde. Der Lehre von US-A-4,880,889 entsprechend sind zur Erzeugung ungeliebter Polymere besondere Reaktionsbedingungen vorausgesetzt, und zwar u. a., dass die Polymerisation in Lösung bei einem verhältnismäßig niedrigen Feststoffgehalt von ca. 50 % vorgenommen wird.

**[0013]** Deshalb sehen wir in Bezug auf einen weiteren Aspekt der Erfindung eine Methode zur Präparierung eines verzweigten Polymers durch Suspensionspolymerisation mit folgenden Schritten vor:

- (i) Vermischen eines monofunktionellen Monomers mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül mit von 0,3–100 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, sowie mit von 0,0001 – 50 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers;
- (ii) Dispergieren der resultierenden Mischung als eine disperse Phase in einer zusammenhängenden Phase, in welcher die Monomere verhältnismäßig unlöslich in der Gegenwart eines Dispergierungsmittels sind, das die Mischung von Monomeren in der zusammenhängenden Phase als eine disperse Phase aufrecht erhalten kann;
- (iii) Initiieren der Polymerisation der Monomermischung;
- (iv) Aufrechterhaltung der Monomer-Dispersion in zusammenhängender Phase bei einer Reaktionstemperatur von hinlänglicher Dauer, damit die Monomere reagieren können, um ein Polymer zu bilden; und
- (v) nachfolgendes Trennen der dispersen Phase, die das Polymer enthält, von der zusammenhängenden Phase.

**[0014]** Die zusammenhängende Phase ist normalerweise Wasser. Geeignete Dispergierungsmittel sind in diesem Fachgebiet gut bekannt und umfassen u. a. modifizierte Zellulosepolymere (z. B. Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxypropylmethyl), Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, teils und völlig neutralisierte Versionen dieser Säuren, Polyvinylalkohol, Poly(vinylalkohol-vinylacetat)-Copolymere. Die Dispersion von Monomeren in der zusammenhängenden Phase wird während des gesamten Polymerisationsprozesses normalerweise mit

hoher Geschwindigkeit durchführt, um zu helfen, dass die Dispersion stabil bleibt, sowie um eine gute Wärmeübertragung zwischen der zusammenhängenden Phase und den dispergierten Tröpfchen oder Teilchen zu ermöglichen. Mit fortschreitender Polymerisationsreaktion reagieren die Monomere in der dispersen Phase, um Polymer zu bilden, das in der dispersen Phase bleibt. Die Reaktionstemperatur kann je nach der Art von Monomeren und des benutzten Initiators variieren und befindet sich kennzeichnend im Bereich von 20 bis 150°C, beispielsweise im Bereich von 50–120°C. Geeignete Reaktionstemperaturen sind in diesem Fachgebiet gut bekannt.

**[0015]** Das monofunktionelle Monomer kann jegliches Monomer umfassen, das durch einen Radikalmechanismus polymerisiert werden kann, wie Methacrylate und Acrylate, Styrol und dessen Derivate (Styrenics), Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, N-Alkyl-(aryl)-Maleimide und N-Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dialkylmethacrylamide und Acrylonitril. Vinylmonomere wie Styrenics, Acrylate und Methacrylate, (Meth-)Acrylamide und Acrylonitril sind bevorzugte Monomere. Es können Mischungen aus mehr als einem monofunktionellen Monomer benutzt werden, um ein zufälliges, alternierendes Block- oder Ppropolymer zu erzeugen.

**[0016]** Zu Beispielen von geeigneten monofunktionellen (Meth-)Acrylat-Monomeren gehören niederes Alkyl, d. h. C1- bis C20-Alkyl, (Meth-)Acrylate, z. B. Methyl-(Meth-)Acrylat, Ethyl-(Meth-)Acrylat, Propyl-(Meth-)Acrylat, n-Butyl-(Meth-)Acrylat, Iso-Butyl-(Meth-)Acrylat, t-Butyl-(Meth-)Acrylat, 2-Ethylhexyl-(Meth-)Acrylat, Octyl-(Meth-)Acrylat oder Dodecyl-(Meth-)Acrylat. Zusätzlich können cyclische alkyl-monomerische Spezies benutzt werden, wie Cyklohexyl-(Meth-)Acrylat, Isobornyl-(Meth-)Acrylat und Dicyclopentenyl-(Meth-)Acrylat. Funktionelle Monomere wie Methacrylsäure und Acrylsäure, Hydroxyalkyl-Methacrylate wie Hydroxyethyl-(Meth-)Acrylat, Hydroxypropyl-(Meth-)Acrylat und Hydroxybutyl-(Meth-)Acrylat, Glycidyl-(Meth-)Acrylat, Dialkyl-Aminoalkyl-(Meth-)Acrylate wie Dimethyl-Aminoethyl-(Meth-)Acrylat, Diethyl-Aminoethyl-(Meth-)Acrylat, Dimethyl-Aminopropyl-(Meth-)Acrylat und Diethyl-Aminopropyl-(Meth-)Acrylat. Mit (Meth-)Acrylat wollen wir ausdrücken, dass entweder das Methacrylat oder das analoge Acrylat benutzt werden kann.

**[0017]** Mit polyfunktionellem Monomer meinen wir ein Monomer, das mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül hat. Unter dem Begriff des polyfunktionellen Monomers schließen wir auch reaktive Oligomere oder reaktive Polymere oder Vorpolymere mit mindestens zwei Doppelbindungen ein, die durch einen Radikalmechanismus polymerisierbar sind. Beispiele geeigneter bifunktioneller Monomere umfassen: Ethylenglykol-Di-(Meth-)Acrylat, Hexandiol-Di-(Meth-)Acrylat, Tripropylenglykol-Di-(Meth-)Acrylat, Butandiol-Di-(Meth-)Acrylat, Neopentylglykol-Di(Meth-)Acrylat, Diethylenglykol-Di(Meth-)Acrylat, Triethylenglykol-Di-(Meth-)Acrylat, Dipropylenglykol-Di-(Meth-)Acrylat, Allyl-(Meth-)Acrylat, Divinyl-Benzol und deren Derivate. Trifunktionelle Beispiele umfassen: Tripropylenglykol-Tri-(Meth-)Acrylat, Trimethylolpropan-Tri-(Meth-)Acrylat, Pentaerythritol-Tri-(Meth-)Acrylat. Tetrafunktionelle Monomere wie Pentaerythritol-Tetra-(Meth-)Acrylat und hexafunktionelle Monomere, z. B. Dipentaerythritol-Hexa-(Meth-)Acrylat, können ebenfalls benutzt werden. Wahlweise kann das polyfunktionelle Monomer eine Mischung aus mehr als einer polyfunktionellen Verbindung umfassen.

**[0018]** Das verzweigte Polymer kann gebildet werden, indem ein reaktives Oligomer oder ein reaktives Polymer oder Vorpolymer mit mindestens zwei Doppelbindungen pro Molekül benutzt wird, das wie die polyfunktionellen Monomere oder wie eines dieser durch einen Radikalmechanismus polymerisiert werden kann. Wir schließen solche funktionellen Polymere und Oligomere in dem Begriff „polyfunktionelles Monomer“ ein, da die polymerisierbaren funktionellen Gruppen das reaktive Oligomer oder das reaktive Polymer auf die gleiche Weise wie ein einfaches polyfunktionelles Monomer zur Polymerisierung in den wachsenden Polymermolekülen befähigen. Kennzeichnende reaktive Oligomere umfassen Epoxid-(Meth-)Acrylate, Polyether-(Meth-)Acrylate, Polyester-(Meth-)Acrylate und Urethan-(Meth-)Acrylate, ohne auf diese beschränkt zu sein. Kennzeichnende reaktive Polymere umfassen Additions- oder Kondensationspolymere wie ein Styrol oder Acryl-Copolymere, die polymerisierbare (Meth-)Acrylat-Seitengruppen oder ungesättigte Polyester enthalten. Das Molekulargewicht von Oligomer oder reaktivem Polymer kann sich im Bereich von 500–500.000 g/Mol bewegen. Wenn derartige reaktive Oligomere oder Polymere benutzt werden, um mindestens einen Teil der polyfunktionellen Monomere zu erzeugen, ist die Menge des im Reaktionsprozess eingeschlossenen polyfunktionellen Materials normalerweise viel größer, als wenn einfache Monomere benutzt werden, da diese Materialien ein ziemlich höheres Molekulargewicht haben.

**[0019]** Die Menge des gegenwärtigen polyfunktionellen Monomers kann bis zu 100 Gew.-% der gesamten anfänglichen monofunktionellen Monomerkonzentration betragen. Vorzugweise entspricht die Menge des gegenwärtigen polyfunktionellen Monomers 0,3–25 %, z. B. 0,5–10 %, auf Basis von monofunktionellem Mono-

mer, sofern das polyfunktionelle Monomer ein einfaches Monomer, d.h. kein reaktives Oligomer oder Polymer, ist. Wenn reaktive Polymere oder Oligomere benutzt werden, kann die Konzentration um bis zu ca. 50 Gew.-% oder mehr variieren, falls ein reaktives Polymer oder Oligomer mit hohem Molekulargewicht benutzt wird.

**[0020]** Der Kettenübertragungsregler kann aus einem Bereich von Thiolverbindungen, einschließlich monofunktionellen und polyfunktionellen Thiolen, gewählt werden. Monofunktionelle Thiole umfassen Propylmerkaptan, Butylmerkaptan, Hexylmerkaptan, Octylmerkaptan, Dodezylmerkaptan, Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Alkyl-Thioglycollate, z. B. 2-Ethylhexylthioglycollate oder Octylthioglycollate, Mercaptoethanol, Mercaptoundecansäure, Thiomilchsäure, Thiobuttersäure, ohne auf diese beschränkt zu sein. Polyfunktionelle Thiole umfassen trifunktionelle Verbindungen wie Trimethylolpropan-Tris-(3-Mercaptopropionat), tetrafunktionelle Verbindungen wie Pentaerythritol-Tetra-(3-Mercaptopropionat), Pentaerythritol-Tetrathioglycollat, Pentaerythritol-Tetrathioltolactat, Pentaerythritol-Tetrathiobutyrat; hexafunktionelle Verbindungen wie Dipentaerythritol-Hexa-(3-Mercaptopropionat), Dipentaerythritol-Hexathioglycollat; octafunktionelle Thiole wie Tripentaerythritol-Octa-(3-Mercaptopropionat), Tripentaerythritol-Octathioglycollat. Die Benutzung von polyfunktionellen Thiolen ist eine nützliche Methode, um den Verzweigungsgrad im Polymer zu erhöhen. Der Kettenübertragungsregler kann wahlweise eine Mischung aus mehr als einer Art von Verbindung umfassen.

**[0021]** Die Menge des gegenwärtigen Kettenübertragungsreglers kann bis zu 50 Gew.-% der gesamten anfänglichen monofunktionellen Monomerkonzentration betragen. In einer ersten Ausführungsform beträgt die Menge des gegenwärtigen Kettenübertragungsreglers 0,1–20 Gew.-%, z.B. 0,5–10% Gew.-%, auf Monomerbasis. Das verzweigte Polymer wird mit einer zweckdienlichen Menge Kettenübertragungsregler erzeugt, um die Bildung einer wesentlichen Menge von unlöslichem vernetztem Polymer zu verhindern. Selbst bei einer hohen Konversion von Monomer zu Polymer ist der größte Teil des erzeugten Polymers löslich. Es kann eine kleine Menge von vernetztem Polymer gebildet werden, aber die Reaktionsbedingungen und der Anteil an Kettenübertragungsregler sollten vorzugsweise so gewählt werden, um die Menge des gebildeten vernetzten Polymers bei < 10 % (Gew.-%), besser bei < 5 % (Gew.-%), vorzugsweise bei < 2,5 % (Gew.-%) und optimal bei 0 % (Gew. %) zu halten. Wir haben festgestellt, dass die Benutzung von sekundären Merkaptanen als Kettenübertragungsregler zu einer Reduktion in dem Anteil von vernetztem Polymer führt und die Bildung von Mikrogelen in Lösungen der resultierenden verzweigten Polymere reduziert. Für gewisse Polymerisationssysteme kann die Benutzung von Kettenübertragungsreglern in Gestalt von sekundärem Merkaptan also vorgezogen sein. Kettenübertragungsregler, die sekundäre Merkaptane enthalten, sind besonders dann vorgezogen, wenn es sich um Massepolymerisation oder um Suspensionspolymerisationsprozesse handelt.

**[0022]** Als alternative Kettenübertragungsregler kann jede Spezies herangezogen werden, die bekannterweise das Molekulargewicht in der herkömmlichen Radikalkettenpolymerisation von Vinylmonomeren reduziert. Beispiele dafür sind Sulfide, Disulfide, halogenhaltige Spezies. Ferner sind auch katalytische Kettenübertragungsregler wie Kobaltkomplexe, z. B. Kobalt-(II)-Chelate wie Kobaltporphyrinverbindungen, nützliche Kettenübertragungsregler für die Erfindung. Geeignete Kobaltchelate sind in diesem Fachgebiet bekannt und in WO 98/04603 beschrieben. Eine besonders gut geeignete Verbindung ist Bis-(borondifluorodimethylglyoximat-)Kobaltat (II), auch als CoBF bezeichnet. Verglichen mit herkömmlichen Thiolkettenübertragungsreglern können katalytische Kettenübertragungsregler in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen benutzt werden, z. B. < 0,5 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% (bei monofunktionellem Monomer), da sie generell bei niedrigen Konzentrationen hoch effektiv sind. Wir waren überrascht festzustellen, dass katalytische Kettenübertragungsreglerverbindungen, die auf Kobaltkomplexen basieren, auf Basis von monofunktionellem Monomer im Polymerisationsprozess der vorliegenden Erfindung äußerst effektiv bei Konzentrationen von weniger als 0,05 Gew.-% (500 ppm) benutzt werden können, z. B. im Bereich von 0,0001–0,01 Gew. % (1–100 Gew.-ppm), um lösliches verzweigtes Polymer zu erzeugen.

**[0023]** Die Polymerisation der Monomere kann durch jede geeignete Methode zur Generierung freier Radikale initiiert werden, wie durch thermisch induzierte Zersetzung eines solchen thermischen Initiators wie Azoverbindungen, Peroxid oder Peroxyester. Deshalb enthält die Polymerisationsmischung am besten auch einen Polymerisationsinitiator wie jene, die bereits bekannt sind und herkömmlicherweise in Radikalkettenpolymerisationsreaktionen benutzt werden, z. B. Azoinitiatoren wie Azobis-(Isobutyronitril) (AIBN), Azobis(2-Methylbutyronitril), Azobis(2,4-Dimethylvaleronitril), Azobis(4-Cyanovaleriansäure), Peroxide wie Dilauroylperoxid, Tert-Butylperoxyneodecanoat, Dibenzoylperoxid, Cumyl-Peroxid, Tert-Butylperoxy-2-Ethylhexanoat, Tert-Butylperoxydiethylacetat und Tert-Butylperoxybenzoat.

**[0024]** Die verzweigten Polymere der Erfindung sind nützliche Komponenten für eine Reihe von Anwendungen in der Oberflächenbeschichtung, bei denen ein Verdünner zum Auftragen der Oberflächenbeschichtung benutzt wird. Zu den Anwendungen, bei denen der Verdünner ein organisches Lösemittel ist, zählen Farben,

Klarlacke, Tinten und Kleber. Die verzweigten Polymere sind ebenfalls als Komponenten in Formulierungen zur Strahlungshärtung geeignet, bei denen der Verdünner eine polymerisierbare Flüssigkeit ist, die in Gegenwart von Strahlen (wie UV-, Elektronen- und Infrarotstrahlen) polymerisiert. Die verzweigten Polymere sind auch für solche Beschichtungsanwendungen wie Pulverbeschichtungen und Schmelzklebstoffe (herkömmliche und strahlengehärtet) nützlich, für die kein Verdünner benutzt werden muss. Zusätzlich zu Anwendungen in der Oberflächenbeschichtung sind die verzweigten Polymere der Erfindung bei der Herstellung von Substanzpolymerartikeln durch Spritzgießen, Pressen oder Strangpressen von Nutzen. Die verzweigten Polymere können auch als Bestandteile von Zusammensetzungen für andere Anwendungen benutzt werden, bei denen Acrylpolymeren *in situ* gehärtet werden, z. B. in Polymer-in-Monomer-Sirupen beispielsweise für reaktive Fußbodenbeläge, gefüllte Formmischungen für das Formen beispielsweise von Küchenspülen, Arbeitsflächen, Acrylglas, Brausebecken, aushärtbaren Bindemitteln, Photoresistlacken, Klebern (einschließlich druckempfindlichen Klebern) usw. Die verzweigten Copolymeren der Erfindung können entweder allein verwendet oder zur Endbenutzungsanwendung mit anderen Polymeren vermischt werden.

**[0025]** Wir sehen auch eine Oberflächenbeschichtungszusammensetzung vor, die eine Lösung verzweigten Polymers umfasst, das Rückstände eines monofunktionellen Monomers und von 0,3–100 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers sowie von 0,0001–50 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers und eines Polymerisationsinitiators umfasst. Die Oberflächenbeschichtungszusammensetzung kann kennzeichnend auch polymerisierbare Spezies wie Monomere, funktionalisierte Oligomere und Copolymeren sowie andere Compounds wie vernetzende Spezies, Polymere, Härtungsmittel, Farbmittel, Lösemittel, Dispergierhilfsmittel, Schmiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Füllmittel, Trägerflüssigkeiten, Schlagzähigkeitsverbesserer, Weichmacher, Flexibilisierer, Stabilisatoren und je nach Zweck andere Komponenten umfassen.

**[0026]** Ferner sehen wir einen Polymerartikel oder eine polymerische Beschichtung vor, der bzw. die ein verzweigtes Polymer umfasst, das ein monofunktionelles Monomer mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül, von 0,3–100 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, von 0,0001–50 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers und eines Polymerisationsinitiators hat. Der Polymerartikel oder die polymerische Beschichtung kann auch polymerisierbare Spezies wie Monomere, funktionalisierte Oligomere und Copolymeren sowie andere Compounds wie vernetzende Spezies, Polymere, Härtungsmittel, Farbmittel, Lösemittel, Dispergierhilfsmittel, Schmiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Füllmittel, Trägerflüssigkeiten und Schlagzähigkeitsverbesserer, Weichmacher, Flexibilisierer, Stabilisatoren und je nach Zweck andere Komponenten oder deren Rückstände umfassen.

**[0027]** Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mg) des verzweigten Polymers befindet sich vorzugsweise im Bereich von 2.000–500.000. Für gewisse Anwendungen, wenn z. B. die Auflösung des verzweigten Polymers erforderlich ist, kann ein niedrigeres Molekulargewicht, beispielsweise im Bereich von 2.000–200.000, vorgezogen werden.

**[0028]** Nachstehend folgt eine weitere Beschreibung der Erfindung, in der auf die folgenden Beispiele Bezug genommen wird. In allen Beispielen beziehen sich MFM auf monofunktionelles Monomer, PFM auf polyfunktionelles Monomer und KÜR auf Kettenübertragungsregler. Die in den Polymerisationen benutzten Materialmengen sind auf Gewichtsbasis in Bezug auf die Gesamtkonzentration von monofunktionellem Monomer kalkuliert. Die Gewichte von benutztem polyfunktionellen Monomer, Kettenübertragungsregler und Initiator, als Gewichts-% bezeichnet, sind als Prozentsatz des Gewichts des gesamten monofunktionellen Monomers kalkuliert. Beispielsweise würde für eine Polymerisation von MFM mit 3 % PFM und 4 % KÜR den 100 g MFM 3 g PFM sowie 4 g KÜR hinzugefügt.

#### Präparation von Polymeren durch Suspensionspolymerisation

**[0029]** Die Präparation von Polymeren erfolgte durch Suspensionspolymerisation einer Monomeremischung von monofunktionellen und polyfunktionellen Monomeren in Gegenwart des Kettenübertragungsreglers, z. B. Dodecylmerkaptan (DDM), eines Dispergiermittels (Hydroxyethylcellulose, 1–2 Gew.-% zum Monomer) und eines Radikalinitiators (AIBN, 1 Gew.-% zum Monomer) in deionisiertem Wasser. Bei einer kennzeichnenden Präparation wurden 2000 ml deionisiertes Wasser und ca. 4 g Hydroxyethylcellulose (HEC) in einen 5000 ml Prallkolben gegeben. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wurde das Wasser 30 Minuten lang mit Stickstoff gespült, und der Kolben wurde mit einem auf 1400 U/Min. eingestellten Rührer aus rostfreiem Stahl durchröhrt. Der KÜR wurde in der Monomeremischung aufgelöst (500 g MFM gemischt mit der erforderlichen Menge PFM) und dann dem Reaktionskolben zugegeben, gefolgt von AIBN. Der Reaktionskolben wurde mit voller Energie

auf 75°C erhitzt.

**[0030]** Die fortschreitende Reaktion wurde bis zu dem Punkt gestattet, an dem die exotherme Reaktion begann abzuklingen. Die Höchsttemperatur der Polymerisation war kennzeichnend 90°C. Der Kolben wurde eine Stunde lang der Wärmebehandlung überlassen. Der Kolben und Inhalt wurden auf 40°C luftgekühlt, und der Inhalt wurde durch Zentrifugieren entwässert. Die Polymere wurden entweder in einem Ofen bei 40°C oder in einem Fließbettrockner getrocknet.

#### Präparation von Polymeren durch Lösungspolymerisation

**[0031]** Die Präparation von Polymeren erfolgte durch Suspensionspolymerisation, indem MFM in Toluol (33 Gew.-%) aufgelöst, die gewählte Konzentration von polyfunktionellem Monomer (PFM) und Kettenübertragungsregler (KÜR) hinzugegeben und die Polymerisation durch AIBN (1 Gew.-% auf Monomer-Basis) initiiert wurde. Die Polymerisationen wurden bei 80°C in einem Ölbad unter Stickstoff mit Benutzung eines Kondensators durchgeführt. Die Polymerisationen wurden nach 7 Stunden durch Kühlung zu Ende gebracht. Die resultierenden Polymere wurden durch Präzipitieren in Hexan isoliert und getrocknet.

#### Kennzeichnung durch GPC-Methode 1

**[0032]** Das Molekulargewicht wurde durch Gel-Permeations-Chromatografie bestimmt, wofür gemischte Gelsäulen und Engmolekulargewicht-PMMA-Normen zur Kalibrierung benutzt wurden. Chloroform wurde als die mobile Phase mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min. und einem Infrarotdetektor benutzt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mg), das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mz) und die Polydispersität (Mg/Mz) wurden bestimmt.

#### Kennzeichnung durch GPC-Methode 2

**[0033]** Polymere wurden durch Triple Detector GPC (TDGPC) gekennzeichnet. Das Verhältnis zwischen molekularer Größe und Molekulargewicht wird durch Kettenverzweigung signifikant geändert. Die GPC-Verbesserung durch den Triple Detector ermöglicht die gleichzeitige Messung der molekularen Größe und des Molekulargewichts, ohne auf eine herkömmliche Kalibrierung zurückzugreifen. Zu Anfang wird das Verhältnis für ein lineares Kontrollpolymer standardisiert, was zum Startpunkt aller folgenden Verzweigungskalkulationen wird. Durch Vergleich der Daten über das verzweigte Polymer und das lineare Kontrollpolymer kann eine detaillierte Bestimmung der Verzweigungsvariation in Abhängigkeit vom Molekulargewicht vorgenommen werden. Das in dieser Studie benutzte Instrument stammte von Viscotek und umfasst ein Laser-Differentialrefraktometer, ein Differentialviskosimeter und ein rechtwinkliges Lager-Lichtstreuungsphotometer. Die Datenerfassungs- und -reduktionssoftware war Trisek Version 3, ebenfalls von Viscotek. Eine Styrol-Bivinyl-Benzen-Mischbettsäule von Polymer Standards Service (PSS) wurde mit Chloroform als Fließmittel bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min. benutzt. Zusätzlich zur Information über Molekulargewicht wird mit GPC-Methode 2 Folgendes bestimmt: g', alpha, log K und Bn, wo Bn die Durchschnittszahl von Verzweigungen pro Molekül ist; Bn = 0 für ein lineares Polymer sowie Bn > 0 für ein verzweigtes Polymer; g' ist der Zimm-Verzweigungsfaktor, der dem Verhältnis zwischen dem mittleren Quadratradius der Achsendrehung des (verzweigten) Materials und dem des linearen Materials des gleichen Molekulargewichts (g' = 1,0 für ein lineares Polymer und g' < 1,0 für ein verzweigtes Polymer) gleichwertig ist. Alpha und logK werden aus der Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht nach der Mark-Houwink-Gleichung,  $\eta = KM\alpha$ ,  $\log [\eta] = \alpha \log M + \log K$ , bestimmt.

#### Bestimmung von Lösungsviskositäten

**[0034]** Die Viskosität einer 30-%igen (Gewicht/Gewicht) Lösung des Polymers in Toluol wurde mit einem Brookfield Viscometer bei einer Temperatur von 25°C unter Benutzung einer LV2-Spindel bestimmt.

#### Beispiele 1–4

**[0035]** Die Polymerisation wurde durch Suspensionspolymerisation unter Benutzung einer Monomermixschung von Methylmethacrylat (MMA) als MFM und Tripropylenglykol-Diacrylat (TPGDA) als PFM durchgeführt und lieferte ein der Erfindung entsprechendes verzweigtes Polymer. Die Menge von benutztem TPGDA und die Eigenschaften des resultierenden Polymers (gekennzeichnet durch GPC-Methode 2) sind in Tabelle 1 angeführt.

## Beispiele 5–9 (vergleichend)

**[0036]** Das Polymer wurde wie oben beschrieben erzeugt, wobei jedoch einzig MMA als das Monomer benutzt wurde. Das resultierende Polymer war im Wesentlichen linear. Für ein lineares Polymer  $B_n = 0$ ,  $g' = 1,0$ ,  $\alpha = 0,68$  und  $\log K = 3,65$ .

Tabelle 1

Beisp.	DDM Gew. (%)	TPGDA Gew. (%)	Löslichk. In Toluol	Brookfield Viskosität (cP)	Mg (g.mol-1)	Mz (g.mol-1)	Mg/ Mz	Bn	g'	A	logK
1	4	0,75	gut	19	5.190	12.600	2,4	0,92	0,87	0,59	-3,31
2	4	1,5	gut	22	2.670	14.300	5,4	0,18	0,97	0,51	-2,92
3	4	3	gut	34	1.370	56.100	41	3,32	0,85	0,36	-2,25
4	4	3,5	mäßig	46	5.850	150.100	25,7	7,6	0,62	0,5	-3,04
5	0,1	0	gut	2.164	60.760	157.700	2,6				
6	0,2	0	gut	716	36.690	81.900	2,2				
7	0,3	0	gut	185	30.890	58.800	1,9				
8	1	0	gut	71	20.690	39.700	1,9	0	1,0	0,68	-3,65
9	2	0	gut	31	10.380	19.500	1,9				

## Beispiele 10–12 (vergleichend)

**[0037]** Die Polymerisation wurden mit einer Monomermischung von MMA und 1, 2, sowie 3 Gew.-% TPGDA ohne Kettenübertragungsregler durchgeführt. Die resultierenden Polymere waren unlöslich, wodurch nachgewiesen wurde, dass in Abwesenheit eines Kettenübertragungsreglers selbst bei verhältnismäßig niedrigen Pe geln von polyfunktionellem Monomer ein vernetztes Polymer entsteht.

## Beispiel 13 (vergleichend) und Beispiele 14–20

**[0038]** Polymere wurden auf die gleiche Weise wie für Beispiele 1–4 unter Benutzung verschiedener relativer Mengen von TPGDA und DDM erzeugt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Beisp.	DDM (Gew.- %)	TPGDA (Gew.- %)	Löslichk. In Toluol	Brookfield Viskosität (cP)	Mz (g.mol- 1)	Mg (g.mol- 1)	Mg/ Mz	Bn	g'	A	logK
13	1	0,25	gut	85	16.700	40.200	2,4	0,17	0,97	0,69	-3,68
14	1	0,5	gut	123	17.700	66.300	3,8	1,25	0,83	0,63	-3,47
15	1	0,75	gut	140	16.800	131.400	7,8	2,68	0,72	0,59	-3,32
16	1	1	gut	336	10.300	488.600	47,4	5,99	0,73	0,44	-2,55
17	2	0,5	gut	39	7.780	22.200	2,9	0,15	0,98	0,63	-3,42
18	2	1	gut	50	13.700	35.100	2,6	1,42	0,8	0,61	-3,14
19	2	1,5	gut	75	11.500	80.100	7	3,21	0,72	0,48	-2,86
20	2	2	gut	200	5.820	338.500	58,2	9,95	0,63	0,44	-2,67

**[0039]** Die gemessenen Eigenschaften weisen auf, dass die Polymere verzweigt sind und eine große Vielfalt von Molekulargewichten haben. Ein Vergleich mit Beispielen 5–8 zeigt, dass diese Polymere eine niedrigere

Lösungsviskosität als lineare Polymere mit ähnlichem Mg erzeugen.

Beispiele 21–26

**[0040]** Polymere wurden wie oben beschrieben durch Lösungspolymerisation mit verschiedenen polyfunktionellen Monomeren (PFM) erzeugt. Die Polymere wurden durch GPC-Methode 1 gekennzeichnet. Die folgenden polyfunktionellen Monomere wurden benutzt:

TPGDA ist Tripropylenglykol-Diacrylat

TMPTA ist Trimethylolpropan-Triacrylat

PETA ist Pentaerythritol-Tetraacrylat.

DPEHA ist Dipentaerythritol-Hexaacrylat.

EGDMA ist Ethylenglykol-Dimethacrylat.

**[0041]** Die Ergebnisse weisen auf, dass lösliche, verzweigte Polymere erzeugt werden, wenn Monomere unterschiedlicher Funktionalität benutzt werden.

Beispiele 27–30

**[0042]** Polymere wurden durch Lösungspolymerisation unter Benutzung der folgenden verschiedenen Kettenübertragungsregler (KÜR) hergestellt:

TRIMP ist Trimethylolpropan-Tris-(3-Mercaptopropionat).

PETMP ist Pentaerythritol-Tetra-Mercaptopropionat.

DPEHTG ist Dipentaerythritol-Hexathioglycollat.

TPEOTG ist Tripentaerythritol-Octathioglycollat.

**[0043]** Die Polymere wurden durch GPC-Methode 1 gekennzeichnet, und die Resultate sind in Tabelle 3 angeführt. Die Resultate weisen auf, dass Kettenübertragungsregler mit einer variierenden Pluralität von Thiolgruppen mit einem polyfunktionellen Monomer zur Herstellung löslicher verzweigter Polymere benutzt werden können.

Beispiele 31–33

**[0044]** Die Polymere wurden durch Lösungspolymerisation unter Benutzung der in Tabelle 3 angeführten polyfunktionellen Monomere (PFM) und polyfunktionellen Kettenübertragungsregler erzeugt. Die Resultate (nach GPC-Methode 1) zeigen auf, dass verschiedene Kombinationen von polyfunktionellen Monomeren und polyfunktionellen Kettenübertragungsreglern, beide mit einer variierenden Pluralität von Acrylat oder Thiol, benutzt werden können, um lösliche, verzweigte Polymere zu erzeugen.

Beispiele 34–36

**[0045]** Diese Polymere wurden durch Lösungspolymerisation unter Benutzung von DDM und TPGDA erzeugt und durch GPC-Methode 1 analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Beisp.	KÜR-Art (%)	KÜR (Gew.-%)	PFM-Art	PFM (Gew.-%)	Löslichk. In Toluol	Mz (g.mol-1)	Mg (g.mol-1)	Mg/Mz
21	DDM	2	TPGDA	1,5	gut	6.750	18.020	2,67
22	DDM	2	TMPTA	1,48	gut	7.190	26.510	3,89
23	DDM	2	PETA	1,76	gut	9.080	65.504	7,22
24	DDM	2	DPEHA	2,89	gut	9.500	200.432	21,11
25	DDM	2	EGDMA	1	gut	7.850	26.638	3,39
26	DDM	2	EGDMA	2	gut	10.034	99.712	9,93
27	TRIMP	3,98	TPGDA	1,5	gut	6.530	14.780	2,26
28	PETMP	4,88	TPGDA	1,5	gut	5.990	13.120	2,19
29	DPEHTG	6,98	TPGDA	1,5	gut	5.700	13.180	2,31
30	TPEOTG	9,64	TPGDA	1,5	gut	6.480	14.020	2,16
31	TRIMP	3,98	TMPTA	1,48	gut	6.850	22.460	3,28
32	PETMP	4,88	PETA	1,76	gut	6.350	24.980	3,94
33	DPETHG	6,98	DPEHA	2,89	gut	8.010	53.470	6,67
34	DDM	2	TPGDA	3	gut	8.380	27.330	3,26
35	DDM	2	TPGDA	4,5	gut	8.400	46.040	5,48
36	DDM	2	TPGDA	6	gut	9.530	103.320	10,84

Beispiele 37–39

**[0046]** Verzweigte Polymere wurden der Entfindung entsprechend unter Benutzung von CoBF, einem katalytischen Kettenübertragungsregler, erzeugt. Das MFM war MMA. Die resultierenden verzweigten Polymere waren löslich in Toluol, ohne Mikrogel zu bilden. Die Molekulargewichte wurden durch GPC-Methode 1 bestimmt.

Tabelle 4

Beispiel	TPGDA Gew.-%	COBF (ppm)	AIBN (Gew.-%)	Polymerisations-Methode	Mz (g/mol)	Mg (g/mol)
37	1,5	10	1	Lösung	24.388	90.416
38	1,5	20	1	Lösung	12.220	46.070
39	2	75	1	Suspension	5.200	28.400

**[0047]** Beispielen 37 und 38 ähnliche Polymerisationen wurden auch mit 5 und 2,5 ppm CoBF durchgeführt und resultierten in viskosen Polymerlösungen ohne Mikrogelbildung.

Beispiele 40–53

**[0048]** Die Polymerisationen wurden unter Benutzung von MMA als monofunktionallem Monomer mit acrylat-funktionalisierten Oligomeren als PFM verschiedener Arten in unterschiedlichen Mengen durchgeführt,

wie unten in Tabelle 5 angeführt ist. Die resultierenden Polymere waren alle löslich. Molekulargewichte wurden durch GPC-Methode 1 bestimmt.

**[0049]** Ebecryl™ 4858 ist ein aliphatisches Urethan-Acrylat-Oligomer mit 2 acrylat-funktionellen Gruppen sowie einem Molekulargewicht von 450 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

**[0050]** Ebecryl™ 210 ist ein aromatisches Urethan-Acrylat-Oligomer mit 2 acrylat-funktionellen Gruppen sowie einem Molekulargewicht von 1500 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

**[0051]** Ebecryl™ 230 ist ein aliphatisches Urethan-Acrylat-Oligomer mit 2 acrylat-funktionellen Gruppen sowie einem Molekulargewicht von 5000 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

**[0052]** Ebecryl™ 605 ist ein Epoxid-Acrylat-Oligomer mit 2 acrylat-funktionellen Gruppen pro Molekül sowie einem Molekulargewicht von 500 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

**[0053]** Ebecryl™ 81 ist ein Polyester-Acrylat-Oligomer mit durchschnittlich 2,5 acrylat-funktionellen Gruppen pro Molekül sowie einem Molekulargewicht von 600 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

**[0054]** Ebecryl™ 80 ist ein Polyether-Acrylat-Oligomer mit 4 acrylat-funktionellen Gruppen pro Molekül sowie einem Molekulargewicht von 1000 g/mol und wird von UCB Chemicals geliefert.

Tabelle 5

Beisp.	Oligomer	Oligomer (Gew.-%)	DDM (Gew.-%)	AIBN (Gew.-%)	Methode*	Mz (g/mol)	Mg (g/mol)
40	Ebecryl 605	2,5	2	1	Lös.	8.613	28.384
41	Ebecryl 80	5	2	1	Lös.	5.706	20.165
42	Ebecryl 81	3	2	1	Lös.	6.279	18.012
43	Ebecryl 4858	2,25	2	1	Lös.	8.405	28.257
44	Ebecryl 4858	4,5	2	1	Lös.	8.530	56.716
45	Ebecryl 4858	6,75	2	1	Lös.	12.165	437.690
46	Ebecryl 210	7,5	2	1	Lös.	9.043	32.846
47	Ebecryl 210	10	2	1	Lös.	8.813	42.930

48	Ebecryl 210	12	2	1	Lös.	10.033	52.594
49	Ebecryl 230	25	2	1	Lös.	8.270	31.125
50	Ebecryl 230	30	2	1	Lös.	10.475	76.464
51	Ebecryl 230	40	2	1	Lös.	12.081	44.177
52	Ebecryl 230	18	3,5	1,2	Sus.	6.400	22.600
53	Ebecryl 230	43	8,6	1,4	Sus.	3.500	13.300

\*Lös. = Lösungspolymerisation, Sus. = Suspensionspolymerisation

## Beispiele 54–57

**[0055]** Diese Polymerisationen wurden unter Benutzung einer Mischung vorgenommen, die mehr als ein monofunktionelles Monomer (MFM) sowie TPGDA als PFM enthielt. Molekulargewichte wurden durch GPC-Methode 1 bestimmt.

Tabelle 6

Beispiel	MFM	MFM-Verhältnis	TPGDA (Gew.-%)	DDM (Gew.-%)	AIBN (Gew.-%)	Methode*	Mz (g/mol)	Mg (g/mol)
54	MMA + IBMA	50:50	5	2	1	Lös.		
55	MMA + BMA + MA	65:30:5	3	4	1	Sus.	5.950	33.750
56	MMA + BMA + MA	65:30:5	6	8	1	Sus.	3.700	17.150
57	MMA + BMA	75:25	3	4	1	Sus.	6.300	32.000

**[0056]** MMA ist Methylmethacrylat, BMA ist n-Butyl-Methacrylat, IBMA ist Isobornyl-Methacrylat, MA ist Methacrylsäure.

#### Beispiele 58–61

**[0057]** Verzweigte Polymere wurden durch Suspensionspolymerisation unter Benutzung einer monofunktionalen Monomermischung von 60 % BMA, 39 % MMA und 1 % MA mit PETA als PFM zu 0,5 %, basierend auf Gesamt-MFM zu 1,2 Gew. % AIBN-Initiator und 0,5 Gew.-% Versicol™ S19 Suspensionsstabilisator, erzeugt. Thiomilchsäure (TLA) wurde als Kettenübertragungsregler entweder mit anderen Merkaptanen oder anstelle dieser benutzt. Wir beobachteten, dass in Bezug auf jene Mischungen, in denen eine Neigung zur Mikrogelbildung bestand, diese Neigung in Gegenwart von TLA, einem Sekundär-Merkaptan, stark reduziert oder eliminiert wurde. Molekulargewichte wurden durch GPC-Methode 1 bestimmt.

Tabelle 7

Beispiel	PETA (Gew.-%)	PETMP (Gew.-%)	DDM (Gew.-%)	TLA (Gew.-%)	MZ (g/mol)	Mg (g/mol)	Mikrogel	Viskosität (cP)
58	0,5	0	2	0	9.830	22.800	geringf.	134,1
59	0,5	0	0	2	12.850	45.670	keines	387,5
60	0,5	0	0	1	24.762	159.212	keines	1,665
61	0,5	0	1,5	0,25	25.440	57.430	keines	190
62	1	6	0	0,5	9.100	26.400	keines	62
63	1	6	0	1	7.050	22.250	keines	62

#### Patentansprüche

1. Eine Methode zur Präparation eines löslichen verzweigten Polymers, die folgendes Zusammenmischen umfasst: ein monofunktionelles Monomer mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül mit von 0,5 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, sowie mit von 0,0001 – 50 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers sowie wahlweise eines Radikalpolymerisationsinitiators, wonach die besagte Mischung zur Reaktion gebracht wird, um ein Polymer auf eine Art und Weise zu bilden, dass die Konversion von Monomer zu Polymer > 90 % ist.

2. Eine Methode entsprechend Anspruch 1, bei der das monofunktionelle Monomer aus Methacrylaten und Acrylaten, Styrol und dessen Derivaten, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, N-Alkyl-(aryl)-Maleini-

midien und N-Vinylpyrrolidon ausgewählt wird.

3. Eine Methode entsprechend Anspruch 2, bei der besagtes monofunktionelles Monomer mindestes eine der Substanzen Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und/oder Methacrylsäure umfasst.
4. Eine Methode entsprechend jeglichen vorstehenden Ansprüchen, bei der besagtes monofunktionelles Monomer eine Mischung von mehr als einem solchen Monomer umfasst.
5. Eine Methode entsprechend jeglichen vorstehenden Ansprüchen, bei der das polyfunktionelle Monomer aus bifunktionellen (Meth-)Acrylaten, trifunktionellen (Meth-)Acrylaten, tetrafunktionellen (Meth-)Acrylaten, pentafunctionellen (Meth-)Acrylaten, hexafunktionellen (Meth-)Acrylaten, Oligomeren oder Polymeren mit mehr als einer polymerisierbaren Vinylgruppe und deren Mischungen gewählt wird.
6. Eine Methode entsprechend jeglichen vorstehenden Ansprüchen, bei der der Kettenübertragungsregler aus monofunktionellen und polyfunktionellen Thiolen gewählt wird.
7. Eine Methode entsprechend Anspruch 6, bei der der Kettenübertragungsregler ein sekundäres Merkapton umfasst.
8. Eine Methode entsprechend jeglichen der Ansprüche 1–5, bei der der Kettenübertragungsregler einen katalytischen Kettenübertragungsregler umfasst.
9. Eine Methode entsprechend Anspruch 8, bei der der besagte katalytische Kettenübertragungsregler in einer Konzentration von 1–500 ppmw auf Basis des monofunktionellen Monomergewichts vorhanden ist.
10. Eine Methode entsprechend jeglichen vorstehenden Ansprüchen, bei der die Polymerisationsreaktion durch Suspensionspolymerisation durchgeführt wird.
11. Eine Methode entsprechend Anspruch 10, die Folgendes umfasst:
  - (i) Vermischen eines monofunktionellen Monomers mit einer polymerisierbaren Doppelbindung pro Molekül mit von 0,3–100 % Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines polyfunktionellen Monomers mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, sowie mit von 0,0001–50 Gew.-% (des Gewichts des monofunktionellen Monomers) eines Kettenübertragungsreglers;
  - (ii) Dispergieren der resultierenden Mischung als eine disperse Phase in einer zusammenhängenden Phase, in welcher die Monomere verhältnismäßig unlöslich in der Gegenwart eines Dispergierungsmittels sind, das die Mischung von Monomeren in der zusammenhängenden Phase als eine disperse Phase aufrecht erhalten kann;
  - (iii) Initiieren der Polymerisation der Monomermischung;
  - (iv) Aufrechterhaltung der Monomer-Dispersion in zusammenhängender Phase bei einer Reaktionstemperatur von hinlänglicher Dauer, damit die Monomere reagieren können, um ein Polymer zu bilden; und
  - (v) nachfolgendes Trennen der dispersen Phase, die das Polymer enthält, von der zusammenhängenden Phase.
12. Ein lösliches verzweigtes Polymer, das Folgendes umfasst: 99,8 %–50 % (auf Polymer-Basis) Rückstände eines monofunktionellen Vinylmonomers, 0,3–50 Gew.-% Rückstände eines polyfunktionellen Vinylmonomers und 0,0001–50 Gew.-% Rückstände eines Kettenübertragungsreglers.
13. Ein verzweigtes Polymer, das durch die in jeglichen Ansprüchen 1–11 geltend gemachte Methode erzeugt wird.
14. Eine Beschichtungszusammensetzung, die ein Polymer, wie in Ansprüchen 12–13 geltend gemacht, sowie wahlweise weitere Zusatzstoffe enthält, die aus Monomeren, funktionalisierten Oligomeren und Copolymeren, vernetzenden Spezies, Polymeren, Härtungsmitteln, Farbmitteln, Lösemitteln, Dispergierhilfsmitteln, Schmiermitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllmitteln, Trägerflüssigkeiten, Schlagzähigkeitsverbesserern, Weichmachern, Flexibilisierern, Parfüms und Stabilisatoren gewählt sind.
15. Ein Polymerformartikel, der ein Polymer umfasst, wie entweder in Ansprüchen 12 oder 13 geltend gemacht ist.
16. Benutzung eines Polymers, wie entweder in Anspruch 12 oder in Anspruch 13 geltend gemacht ist, und

zwar als ein Bestandteil einer Beschichtungsformulierung, von Photoresistlacken, Formmassen, aushärtbarem Polymer in Monomersirup, Küchenspülen, Arbeitsflächen, Acrylglas, Brausebecken, aushärtbaren Bindemitteln oder Klebern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen