(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 09 857 A1** 2004.09.23

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 09 857.7**
(22) Anmeldetag: **06.03.2003**
(43) Offenlegungstag: **23.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 214/06**
C09D 127/06, C09J 127/06

(71) Anmelder:
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, 84489 Burghausen, DE; Vinnolit GmbH & Co. KG., 85737 Ismaning, DE

(74) Vertreter:
Schuderer, M., Dr., 81737 München

(72) Erfinder:
Kaiser, Stephan, Dipl.-Chem.Dr., 84503 Altötting, DE; Weber, Karl,, 84579 Unterneukirchen, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymer-Festharze**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze erhältlich mittels wässriger, radikalisch initiierter Polymerisation eines Gemisches, enthaltend
a) 50 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid,
b) 5 bis 25 Gew.-% Epoxid-haltige Vinylmonomere und
c) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,
d) 0 bis 40 Gew.-% weitere mit a), b) und c) copolymerisierbare Comonomere, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren,
und anschließender Trocknung der dabei erhaltenen wässrigen Dispersionen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymer-Festharze, Verfahren zu deren Herstellung, und deren Anwendung insbesondere in Lackharz-Zusammensetzungen.

[0002] Epoxygruppen enthaltende Vinylchlorid-Mischpolymerisate werden als Bindemittel in Lacken eingesetzt. Hervorzuheben ist die Verwendung in Heißsiegellacken, beispielsweise zur Aluminiumbeschichtung. Etabliert sind epoxyhaltige Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, welche allerdings nur als Lösungen, beispielsweise in Toluol und/oder Methylethylketon, erhältlich sind. Dies hat für den Anwender den Nachteil, dass er bezüglich der Auswahl des Lösungsmittels, welches er zur Applikation des Lackharzes einsetzen kann, stark eingeschränkt wird, nämlich auf das Lösungsmittel in dem das Lackharz angeboten wird, oder damit verträgliche Lösungsmittel.

[0003] Vor diesem Hintergrund lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze zur Verfügung zu stellen.

[0004] Gegenstand der Erfindung sind Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze erhältlich mittels wässriger, radikalisch initiierter Polymerisation eines Gemisches enthaltend

a) 50 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid,

b) 5 bis 25 Gew.-% Epoxid-haltige Vinylmonomere, und

c) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,

d) 0 bis 40 Gew.-% weitere mit a), b) und c) copolymerisierbare Comonomere, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren,

und anschließender Trocknung der dabei erhaltenen wässrigen Dispersionen.

[0005] Vorzugsweise werden 70 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 85 Gew.-% Vinylchlorid copolymerisiert.

[0006] Geeignete Epoxid-haltige Vinylmonomere b) sind beispielsweise Methylglycidylmethacrylat, Methylglycidylacrylat, Allylglycidylether, Allylphenolglycidylether, Glycidylmethacrylat. Bevorzugt wird Glycidylmethacrylat (GMA). Vorzugsweise werden 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% Epoxidhaltige Vinylmonomere b), insbesondere Glycidylmethacrylat, copolymerisiert.

[0007] Bevorzugte Vinylester-Monomere c) sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von αverzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^{R} oder VeoVa10^{R} (Handelsnamen der Firma Shell). Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat. Vorzugsweise werden 5 bis 15 Gew.-% der Vinylester-Monomere c), insbesondere Vinylacetat, copolymerisiert.

[0008] Geeignete weitere, copolymerisierbare Comonomere d) sind ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere aus der Gruppe umfassend Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, ethylenisch ungesättigte Mono- und Di-Carbonsäuren sowie deren Anhydride.

[0009] Bevorzugte Monomere aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Besonders bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ettylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Am meisten bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

[0010] Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Mono- und Di-Carbonsäuren sowie deren Anhydride sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid.

[0011] Die radikalisch initiierte Polymerisation kann mittels Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt wird die Suspensionspolymerisation. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20°C bis 80°C. Die Initiierung der Polymerisation kann mit den gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen erfolgen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid und tert.-Butylperoxypivalat. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 0.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

[0012] Bei der Suspensions- und Emulsionspolymerisation wird in Wasser in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren polymerisiert. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise teilverseifte Polyvinylalkohole und Celluloseether. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit bis zu 60 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxid-Einheiten.

[0013] Zur Verbesserung der Thermostabilität der Festharze wird gegebenenfalls während oder nach

der Polymerisation 0.001 bis 0.1 Gew.-%, vorzugsweise 0.005 bis 0.05 Gew.-% Ascorbinsäure und/oder Iso-Ascorbinsäure, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, zugegeben. Bevorzugt wird Ascorbinsäure eingesetzt. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise nach Abschluß der Monomerdosierung sowie vor, während oder nach der Restmonomerentfernung. Am meisten bevorzugt ist die Ausführungsform bei der zusätzlich zur Ascorbinsäure und/oder Iso-Ascorbinsäure noch Zitronensäure zugegeben wird. Die Menge an Zitronensäure beträgt 0.001 bis 0.1 Gew.-%, vorzugsweise 0.005 bis 0.05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere.

[0014] Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.02 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind halogenierte Alkane und halogenierte Alkene wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylchlorid, Trichlorethylen sowie Aldehyde wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und Isobutyraldehyd.

[0015] Vorzugsweise wird in Gegenwart von Propionaldehyd polymerisiert. Propionaldehyd hat gegenüber anderen Reglern wie etwa Trichlorethylen den Vorteil, dass mit geringeren Mengen bereits eine regelnde Wirkung erzielt wird. Bevorzugt wird es daher, je nach erwünschtem Molekulargewicht, in einer Menge von 0.02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Monomer, zugegeben.

[0016] Die Monomere können insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiierter Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

[0017] Das Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere kann aus der wässrigen Dispersion mittels üblicher Verfahren durch Ausfällen, Filtrieren und anschließender Trocknung, oder mittels Dekantieren und anschließender Trocknung, in Form des Festharzes isoliert werden. Die Trocknung kann in dem Fachmann bekannter Weise beispielsweise in einem Trommeltrockner, in einem Strömungsrohr, im Fließbett, oder in einem Zyklontrockner erfolgen.

[0018] Die Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere zeichnen sich durch hohe Blockbeständigkeit bis 180°C aus, und durch hohe chemische Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Säuren und Basen.

[0019] Die Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze eignen sich beispielsweise als Klebemittel, insbesondere zur Verklebung von Sicherheitsmerkmalen in Geldscheinen oder Plastikkarten, als Bindemittel für Lacke, zum Beispiel zur Aluminiumbeschichtung.

[0020] Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0021] Nach dem Verfahren der Suspensionspolymerisation wurde ein Copolymer mit 82 Gew.-% Vinylchlorid, 9 Gew.-% Vinylacetat, und 9 Gew.-% Glycidylmethacrylat hergestellt, wobei die Comonomeren vor der Initiierung der Polymerisation komplett vorgelegt worden sind. Nach Abschluß der Polymerisation wurde der Ansatz auf Atmosphärendruck entspannt, und es wurden 0.05 Gew.-% Ascorbinsäure zugegeben. Anschließend wurde entmonomerisiert, das Copolymer filtriert, gewaschen und getrocknet.

[0022] Es wurde ein weisses, rieselfähiges Pulver erhalten.

Beispiel 2:

[0023] Nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation wurde ein Copolymer aus 82 Gew.-% Vinylchlorid, 9 Gew.-% Vinylacetat und 9 Gew.-% Glycidylmethacrylat hergestellt. Zum Reaktionsende wurde auf Atmosphärendruck entspannt, und dem Ansatz 0.02 Gew.-% Ascorbinsäure und 0.0025 Gew.-% Zitronensäure zugegeben, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere und jeweils als 10 %-ige wässrige Lösung. Anschließend wurde entmonomerisiert, und das Copolymerisat gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet.

[0024] Es wurde ein weisses, rieselfähiges Pulver erhalten.

Beispiel 3:

[0025] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass in Gegenwart von 2 Gew.-% Propionaldehyd, bezogen auf Gesamtmonomer, polymerisiert wurde.

[0026] Eine 20 Gew.-%-ige Lösung des Copolymers in Methylethylketon zeigte eine geringere Lösungsviskosität als das Produkt aus Beispiel 3.

Patentansprüche

1. Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze erhältlich mittels wässriger, radikalisch initiierter Polymerisation eines Gemisches enthaltend

a) 50 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid,
b) 5 bis 25 Gew.-% Epoxid-haltige Vinylmonomere, und
c) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,
d) 0 bis 40 Gew.-% weitere mit a), b) und c) copolymerisierbare Comonomere, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren,
und anschließender Trocknung der dabei erhaltenen wässrigen Dispersionen.

2. Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 15 Gew.-% Epoxid-haltige Vinylmonomere enthalten sind.

3. Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere b) ein oder mehrere Epoxid-haltige Vinylmonomere aus der Gruppe umfassend Methylglycidylmethacrylat, Methylglycidylacrylat, Allylglycidylether, Allylphenolglycidylether, Glycidylmethacrylat copolymerisiert werden.

4. Epoxy-modifizierte Vinylchlorid-Vinylester-Copolymere in Form deren Festharze gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere c) ein oder mehrere Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α-verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, copolymerisiert werden.

5. Verfahren zur Herstellung von Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze mittels wässriger, radikalisch initiierter Polymerisation eines Gemisches enthaltend
a) 50 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid,
b) 5 bis 25 Gew.-% Epoxid-haltige Vinylmonomere, und
c) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,
d) 0 bis 40 Gew.-% weitere mit a), b) und c) copolymerisierbare Comonomere, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren,
und anschließender Trocknung der dabei erhaltenen wässrigen Dispersionen.

6. Verfahren zur Herstellung der Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Polymerisation 0.001 bis 0.1 Gew.-% Ascorbinsäure und/oder Iso-Ascorbinsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, zugegeben werden, und gegebenenfalls zusätzlich zur Ascorbinsäure und/oder Iso-Ascorbinsäure noch Zitronensäure in einer Menge von 0.001 bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, zugegeben wird.

7. Verfahren zur Herstellung der Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart von 0.02 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, an regelnden Substanzen polymerisiert wird.

8. Verfahren zur Herstellung der Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart von Propionaldehyd polymerisiert wird.

9. Verwendung der Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze nach Anspruch 1 bis 4 als Bindemittel für Lacke.

10. Verwendung der Epoxy-modifizierten Vinylchlorid-Vinylester-Copolymeren in Form deren Festharze nach Anspruch 1 bis 4 als Klebemittel, insbesondere zur Verklebung von Sicherheitsmerkmalen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen