

(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
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104289 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/00**, Franz-Leo [DE/DE]; Am Arenberg 20, 86456 Gablingen (DE).
8/02, 8/04, 8/06, 8/12, 8/30, 8/32, 8/34
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05671 (74) **Anwalt: CLARIANT SERVICE GMBH**; Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 2003 (30.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: CN, JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 102 25 652.7 8. Juni 2002 (08.06.2002) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **HEINRICHS**,
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** SIDE-CHAIN-MODIFIED COPOLYMER WAXES

(54) **Bezeichnung:** SEITENKETTENMODIFIZIERTE COPOLYMERWACHSE

(57) **Abstract:** The invention relates to side-chain-modified copolymer waxes consisting of long-chain olefins, acrylic acid esters, acrylic acid and/or acrylic acid amides, said waxes being characterised in that they are produced from wax-like copolymers of long-chain α -olefins comprising between 18 and 60 C atoms, acrylic acid methyl esters, acrylic acid and/or acrylic acid amides, the carboxyl functionality thereof having been modified by chemical reaction with nucleophilic constituents. The invention also relates to a method for producing such copolymer waxes and to the use of the same.

(57) **Zusammenfassung:** Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse aus langkettigen Olefinen und Acrylsäurederivaten. Die Erfindung betrifft seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse aus langkettigen Olefinen, Acrylsäureestern und Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, dadurch gekennzeichnet, dass sie hergestellt werden aus wachsartigen Copolymeren von langkettigen α -Olefinen mit 18 bis 60 C-Atomen, Acrylsäuremethylester, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, deren Carboxylfunktionalität durch chemische Umsetzung mit nucleophilen Komponenten modifiziert wurde. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung solcher Copolymerwachse und deren Verwendung.



WO 03/104289 A1

Beschreibung

Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse

- 5 Die Erfindung betrifft seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse aus langkettigen Olefinen, Acrylsäureestern, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

- Copolymere mit variierenden Anteilen an Ethylen und Acrylsäure sind
10 weitverbreitet. Sie sind charakterisiert durch einen hohen linearen Kohlenwasserstoffanteil und der Säurefunktion aus der Acrylsäure. Neben Ethylen werden auch andere kurzkettige Olefine und Acrylsäureester eingesetzt. Da es sich bei diesen Umsetzungsprodukten bevorzugt um kunststoffartige Polymere handelt, die einer nachträglichen chemischen Umsetzung nur noch bedingt
15 zugänglich sind, werden bisher zur Modifizierung der Seitenketten die entsprechenden Acrylsäurederivate (beispielsweise Ester oder Amide) direkt eingesetzt.

- So werden in der US-A-4,413,096 Copolymere aus Ethylen und Acrylsäureestern
20 aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol beschrieben, die durch ihre Funktionalität als Lichtschutzmittel eingesetzt werden können.

- In der DE 41 39 601 A1 werden Copolymere aus langkettigen Olefinen mit Acrylsäure und Acrylsäuremethylester beschrieben. Bedingt durch die Wahl der
25 Olefine zeigen diese Produkte stark wachsartigen Charakter. Die Seitenkettenfunktionalität beschränkt sich auf Methyl oder Ethylester der Acrylsäure.

- Gesucht wird nach Produkten, die wachsartigen Charakter haben, aber in ihren
30 Seitenketten eine zusätzliche Funktionalität aufweisen. Solche Produkte lassen sich bekannterweise herstellen, in dem langkettige Olefine mit den entsprechend modifizierten Acrylsäurederivate copolymerisiert werden. Diese Verfahren sind aber mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. So sind Acrylsäurederivate von

langkettigen Alkoholen, fluorierten Alkoholen oder Aminen sehr teuer und aufwendig in der Herstellung und Reinigung. Darüberhinaus verändern sich aminhaltige Derivate in Gegenwart von Peroxiden oder anderen radikalischen Startern der Polymerisationsreaktion, so dass die gewünschten Produkte nicht
5 hergestellt werden können. Andere modifizierte Acrylsäurederivate lassen sich nur schwer oder gar nicht unverändert an das jeweilige Olefin anlagern.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Copolymerwachse zur Verfügung zu stellen, die auf besonders einfache Art und Weise modifiziert
10 werden können und die die Nachteile aus dem Stand der Technik vermeiden. Außerdem sollen bisher nicht oder nur sehr schwierig herzustellende Produkte leicht bzw. überhaupt zugänglich gemacht werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse der eingangs genannten Art, dadurch gekennzeichnet, dass sie hergestellt werden aus
15 wachsartigen Copolymeren von langkettigen α -Olefinen mit 18 bis 60 C-Atomen, Acrylsäuremethylester, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, deren Carboxylfunktionalität durch chemische Umsetzung mit nucleophilen Komponenten modifiziert wurde.

20 Bevorzugt handelt es sich bei den nucleophilen Komponenten um langkettige Alkohole, Perfluoralkylalkohole, kurzkettige Amine, langkettige Amine und/oder Aminoalkohole.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den langkettigen Alkoholen um Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol, Oxoalkoholen und/oder Guerbetalkohol.

Bevorzugt handelt es sich bei den Perfluoralkoholen um C₈-C₁₈-Perfluoralkylpropanol und Destillatschnitte dieser Alkohole.

30 Destillatschnitt: Die Destillation ist eine physikalische Trennmethode, bei welcher die unterschiedlichen Siedepunkte der Bestandteile (Komponenten) eines Gemisches zur Trennung ausgenutzt werden. In ihrer einfachsten Variante wird die aus dem Kühler herabtropfende Flüssigkeit in kleinen Anteilen nacheinander

und getrennt aufgefangen. Dieser Vorgang wird solange fortgesetzt, bis der grösste Teil des ursprünglichen Volumens destilliert ist. Danach untersucht man mit einer geeigneten Methode die Zusammensetzung der einzelnen Anteile (Fraktionen). Diese Fraktionen werden auch als Destillationsschnitt

- 5 (Destillatschnitt) bezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Fraktionen hängt von den Siedepunktsunterschieden der einzelnen Komponenten und den Destillationsbedingungen ab.

Bevorzugt handelt es sich bei den kurzkettigen Amine um Butylamin,

- 10 Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Triacetondiamin.

Bevorzugt handelt es sich bei den langkettigen Aminen um Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Talgfettamin, Cocosfettamin, Didecylamin und/oder Cyclohexylamin.

- 15 Unter langkettigen Verbindungen versteht man in der Technik üblicherweise solche mit Alkylkettenlängen > C8 wie sie in Netzmitteln, Surfactants und Wachsen vorkommen. Es können sowohl lineare aliphatische als auch verzweigte aliphatische und cycloaliphatische Substanzen unter diesen Begriff fallen.

- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Alkanolaminen um Diethylaminoethanol, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol, N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol, N-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol und/oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol N-Oxid.

- Die vorliegende Aufgabe wird auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von
25 seitenkettenmodifizierten Copolymerwachsen, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst langkettige Alpha-Olefine mit 18 bis 60 C-Atomen mit Acrylsäureestern, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden zu langkettigen Copolymerwachsen umsetzt und diese anschließend mit nucleophilen Komponenten zu den seitenkettenmodifizierten Copolymerwachsen umsetzt.

30

Bevorzugt handelt es sich bei den nucleophilen Komponenten, wie sie für das vorgenannte Verfahren eingesetzt werden können, um langkettige Alkohole wie Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol, Oxoalkoholen und/oder Guerbetalkohol;

um Perfluoralkylalkohol wie C₈-C₁₈-Perfluoralkylpropanol und Destillatschnitte dieser Alkohole; um kurzkettige Amine wie Butylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Triacetondiamin; um langkettige Amine, wie Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Talgfettamin, Cocosfettamin, Didecylamin und/oder Cyclohexylamin und/oder um Alkanolamine. Wie Diethylaminoethanol, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinol, N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol, N-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinol und/oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol N-Oxid handelt.

10 Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen
seitenkettenmodifizierten Copolymerwaxse in emulgierter Form für
Beschichtungen und die Wasserabweisendauswirkung.

Die seitenkettenmodifizierten Copolymerwachse finden auch Verwendung in
15 mikronisierter Form als Mattierungsmittel, Slipmittel, Antikratzmittel und zur
Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit.

Sie finden ebenfalls Verwendung in Form von Gleitmitteln, Dispergiermittel bzw. Lichtschutzmittel als Verarbeitungshilfsmittel für Kunststoffe.

20

Der Begriff Carboxyloffunktionalität wird wie folgt erläutert:

Bei der Copolymerisation von Olefinen mit Acrylsäure und Acrylsäureestern entstehen Polymere, in denen Carbonsäure- und Esterfunktionen enthalten sind. Diese Funktionen werden üblicherweise als Carboxylfunktionen bezeichnet. In den Rohstoffen sind es die Funktionalität der Säure COOH und des Methylesters COOCH_3 , die in den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten zu COOR und CONR^1R^2 verändert werden. Hierbei sind unter R Alkylgruppen zu verstehen die nicht CH_3 sind.

30 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Es wurden die
folgenden Bestimmungsmethoden angewandt:

- | | |
|--------------------|-----------------------------------|
| - Tropfpunkt | DIN 51801/“, ASTM D 127 |
| - Erweichungspunkt | DIN EN 1427, ASTM E 28, ASTM D 36 |

- Säurezahl DIN 53402, ASTM 1386
- Verseifungszahl DIN 53401 ASTM 1387
- Dichte DIN 53479 ASTM D 1298, D 1505
- Viskosität DIN 51562 DIN 53018
- 5 - Hydroxylzahl OHZ DGF M IV 6 (57)

Herstellbeispiele

Vergleichsbeispiel 1:

- 10 Copolymer aus C_{30} - α -Olefinen mit Acrylsäure/Acrylsäuremethylester

Ansatz:

- | | | |
|----|-----------------------------|------------------------------------|
| | C_{30} - α -Olefin | 1 mol |
| | Acrylsäure | 0,3 mol |
| 15 | Acrylsäuremethylester | 2,5 mol |
| | di-tert.-Butylperoxid | 5 Gew.-% auf Acrylsäuremethylester |

Verfahren:

- Das Olefin wird bei 100°C aufgeschmolzen, der Ansatz auf 150°C erhitzt, dann
- 20 di-tert.-Butylester, Acrylsäuremethylester und Acrylsäure zudosiert und es wird 5 Stunden nachgerührt. Die freien Monomere werden abdestilliert.

- | | | |
|----|---------------------------------------|-----------|
| | Säurezahl: | 5 |
| | Viskositätszahl (cm ³ /g): | 149 |
| 25 | Tropfpunkt (°C): | 76,5 |
| | Molekulargewicht: | ca. 3.000 |

Vergleichsbeispiel 2:

- Copolymer aus C_{20}/C_{22} - α -Olefin mit Acrylsäuremethylester
- 30

Ansatz:

- | | | |
|--|------------------------------------|---------|
| | C_{20}/C_{22} - α -Olefin | 1 mol |
| | Acrylsäure | 0,1 mol |

Acrylsäuremethylester	1,5 mol
di-tert.-Butylperoxid	5 Gew.-% auf Acrylsäuremethylester

Verfahren:

- 5 Das Olefin wird bei 100°C aufgeschmolzen, der Ansatz auf 150°C erhitzt, dann di-tert.-Butylperoxid, Acrylsäuremethylester und Acrylsäure zudosiert und es wird 5 Stunden nachgerührt. Die freien Monomere werden abdestilliert.

Säurezahl:	15
10 Viskositätszahl (cm ³ /g):	180
Tropfpunkt (°C):	56,5
Molekulargewicht:	ca. 5.000

Vergleichsbeispiel 3:

- 15 Copolymer aus C₃₀- α -Olefin mit Acrylsäuremethylester

Ansatz:

C ₃₀ - α -Olefin	1 mol
Acrylsäuremethylester	1,5 mol
20 di-tert.-Butylperoxid	5 Gew.-% auf Acrylsäuremethylester

Verfahren:

- Das Olefin wird bei 100°C aufgeschmolzen, der Ansatz auf 150°C erhitzt, dann di-tert.-Butylperoxid und Acrylsäuremethylester zudosiert und es wird 3 Stunden
25 nachgerührt. Die freien Monomere werden abdestilliert.

Säurezahl:	1
Viskositätszahl (cm ³ /g):	101
Tropfpunkt (°C):	71,3
30 Molekulargewicht:	ca. 3.500

Vergleichsbeispiel 4:

Copolymer aus C₁₈- α -Olefin mit Acrylsäuremethylester

Ansatz:

C ₁₈ - α -Olefin	1 mol
Acrylsäuremethylester	2,5 mol
di-tert.-Butylperoxid	5 Gew.-% auf Acrylsäuremethylester

5

Verfahren:

Das Olefin wird bei 100°C aufgeschmolzen, der Ansatz auf 150°C erhitzt, dann di-tert.-Butylperoxid und Acrylsäuremethylester zudosiert und es wird 5 Stunden nachgerührt. Die freien Monomere werden abdestilliert.

10

Säurezahl:	1
Viskositätszahl (cm ³ /g):	385
Tropfpunkt (°C):	46,5
Molekulargewicht:	ca. 5.000
15 Schmelzviskosität (160 l):	2060 mPas

Erfindungsgemäße Beispiele:

Beispiel 1: Mit Talgfettalkoholseitenketten modifiziertes Copolymerwachs

20 Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 3	1 mol,
Talgfettalkohol	0,5 mol,
Na-Methylat	0,3 Gew.-% auf Ansatz

Verfahren:

- 25 Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator (Na-Methylat) und der Alkoholkomponente (Talgfettalkohol) versetzt und auf 180°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freierwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt, um Reste an Methanol und andere Alkohole abzudestillieren, es wird mit Phosphorsäure neutralisiert, auf 120°C
- 30 abgekühlt und filtriert.

Säurezahl:	10
Viskositätszahl (cm ³ /g):	80

Tropfpunkt (°C): 74,3

Das Produkt eignet sich als Gleitmittel für PVC mit heller Farbe und über den Austauschgrad einstellbare Polarität, sowie als Dispergierhilfsmittel für Pigmente

5

Beispiel 2:

Mit Perfluoralkylpropanol-(C₁₂-C₁₄)-seitenketten modifiziertes Copolymerwachs

	Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 1	1 mol
10	C ₁₂ -C ₁₄ -Perfluoralkylpropanol	0,12 mol
	Na-Methylat	0,3 Gew.-% auf Ansatz

Verfahren:

Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator (Na-Methylat) und der Alkoholkomponente (C₁₂-C₁₄-Perfluoralkylpropanol) versetzt und auf 180°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt um Reste an Methanol und andere Alkohole abzudestillieren, es wird mit Phosphorsäure neutralisiert, auf 120°C abgekühlt und filtriert.

20

Säurezahl:	10
Viskositätszahl (cm ³ /g):	145
Tropfpunkt (°C):	70,3
Schmelzviskosität (100°C):	572 mPas

25

Das Produkt eignet sich zur Herstellung von Emulsionen mit wasserabweisender Wirkung, Autopolituren, Textilemulsionen sowie zur Herstellung von Mikronisaten mit ca. 10 Mikron Partikelgröße und zur Einstellung von Glanz und Rutschigkeit in wässrigen und lösemittelbasierenden Lacken.

30

Emulsionsrezept:

Versuchswachs gemäß Beispiel 3	5,0 g
®Licowax KSL	15,0 g

Wachsemulgator 4106	3,0 g
Olein	1,0 g
KOH	0,4 g
Wasser	75,6 g

5

Lackrezeptur:

K-PUR Lack	98,0 g
Wachs gemäß Beispiel 2 mikronisiert	2,0 g

10 Glanzwert bei 60°C

55 Einheiten gegenüber 140 ohne Zusatz = gute Mattierung

Gleitreibung bei 0,914 kg Belastung

0,16 g gegenüber 0,35 g ohne Zusatz = guter Scheuerschutz

15

Wasser und Alkoholbeständigkeit

kein Anlösen gegenüber erkennbarem Anlösen ohne Zusatz

= gute Wasser- und Alkoholfestigkeit

20 Beispiel 3:

Mit Triacetondiaminseitenketten modifiziertes Copolymerwachs

Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 1 1 mol

Triacetondiamin 0,25 mol

25 ®Fascat 4102

0,2 Gew.-% auf Ansatz

Verfahren:

Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator (®Fascat 4102) und der Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser

30 Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert.

Dann wird Vakuum angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillieren, es wird auf 120°C abgekühlt und filtriert.

Säurezahl:	10
Viskositätszahl (cm ³ /g):	145
Tropfpunkt (°C):	70,3
Schmelzviskosität (100°C):	572 mPas

5

Anwendungsempfehlung:

Lichtschutzmittel für sehr dünne Polypropylenanwendungen, Bändchenware mit reduzierter Wasserhaftung.

10 Anwendungsprüfung

water carry over effect = wco (Mengenmäßige Bewertung der Wasseraufnahme bei der Herstellung, die Bewertung erfolgt nach einer Skalierungsmethode von 1-5)

15 *Mosten 58.412 Polypropylen + 0,15 Teile Hilfsmittel

*(tschechisches Polypropylen)

extrudiert zu Bändchen mit 100 micron Filmdicke

Extruder: 270°C, 92 rpm, 4 m/min

20	®Chimasorb 944	5 wco value
	®Hostavin N 24	4 wco value
	®Tinuvin 622	2 wco value
	Versuchsprodukt gemäß Beispiel 3	0 wco value

25 Die Bewertung erfolgte auf einer Skale von 0-5, mit 0 = keine Wasseraufnahme und 1-5 steigende Wasseraufnahme, ab 3 wurde eine technische Nutzung als ausgeschlossen eingestuft.

Beispiel 4:

30 Mit Triacetondiamin seitenkettenmodifiziertes Copolymerwachs

Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 4	1 mol
Triacetondiamin	0,5 mol
®Fascat 4102	0,2 Gew.-% auf Ansatz

Verfahren:

Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator ([®]Fascat 4102) und der Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert.

- 5 Dann wird Vakuum angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillierendes wird auf 150°C abgekühlt und filtriert.

Säurezahl:	18
Viskositätszahl (cm ³ /g):	136
10 Tropfpunkt (°C):	120°C
Alkalizahl:	67,8
Schmelzviskosität (170°C):	572 mPas

Anwendungsempfehlung:

- 15 Verarbeitungshilfsmittel für Polyolefine und Pigmentdispergierung mit Lichtschutzwirkung.

Anwendungsprüfung:

0,1 mm Filme gepresst aus PP mit 0,15 % Wirksubstanz oder

- 20 Wirksubstanzequivalenten

Wirksubstanz	Zeit bis zur Zersetzung in Stunden
[®] Hostavin N20	2100
[®] Hostavin N30	2000
[®] Cimasorb 944	2000
[®] Tinuvin 770	1400
Versuchsprodukt gemäß Beispiel 4	2100

Beispiel 5:

- 25 Mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol seitenkettenmodifiziertes Copolymerwachs

Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 1 1 mol

2,2,6,6 Tetramethylpiperidinol	0,6 mol
®Fascat 4102	0,2 Gew.-% auf Ansatz

Verfahren:

- 5 Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator und der Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillieren, es wird auf 150°C abgekühlt und filtriert.

10

Säurezahl:	8
Viskositätszahl (cm ³ /g):	136
Tropfpunkt (°C):	68
Alkalizahl:	21
15 Schmelzviskosität (170°C):	76 mPas

Das Produkt findet Verwendung als Verarbeitungshilfsmittel in Polypropylen mit Lichtschutzwirkung.

20 Beispiel 6:

Mit Triacetondiamin seitenkettenmodifiziertes Copolymerwachs

Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 1 1 mol

Triacetondiamin	0,6 mol,
25 ®Fascat 4102	0,2 Gew.-% auf Ansatz

- Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator und der Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum
30 angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillieren, es wird auf 150°C abgekühlt und filtriert.

	Säurezahl:	16
	Viskositätszahl (cm ³ /g):	82
	Tropfpunkt (°C):	113
	Alkalizahl:	67,8
5	Schmelzviskosität (170°C):	572 mPas

Beispiel 7:

Mit Diethylaminopropylamin seitenkettenmodifiziertes Copolymerwachs

10	Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 4	1 mol
	Diethylaminopropylamin	0,6 mol
	®Fascat 4102	0,2 Gew.-% auf Ansatz

Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator und der
 15 Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird
 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum
 angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillieren, es wird auf 150°C
 abgekühlt und filtriert.

20	Säurezahl:	5
	Viskositätszahl (cm ³ /g):	82
	Tropfpunkt (°C):	118
	Alkalizahl:	74
	Schmelzviskosität (170°C):	572 mPas

25

Anwendungsempfehlung:

Kationisch emulgierbares Wachs für wasserfeste Beschichtungen, Autopolituren,
 Fußböden, Pflanzenschutz

30	Rezeptur:	
	Versuchswachs gemäß Beispiel 7	22,5 g
	Wachseulgator	2,25 g
	Essigsäure	1,5 g

Wasser 73,75 g

Beispiel 8:

Mit Octylamin seitenkettenmodifiziertes Copolymerwachs

5

Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 1 1 mol

Octylamin 0,6 mol

®Fascat 4102 0,2 Gew.-% auf Ansatz

- 10 Das Copolymer wird bei 100°C aufgeschmolzen, mit dem Katalysator und der Aminkomponente versetzt und auf 190°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird 7 Stunden gerührt und freiwerdendes Methanol abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt um Reste an Methanol und Amin abzudestillieren, es wird auf 150°C abgekühlt und filtriert.

15

Säurezahl: 16

Viskositätszahl (cm³/g): 45

Tropfpunkt (°C): 95

Alkalizahl: 3

- 20 Schmelzviskosität (170°C): 360 mPas

Dispergierhilfsmittel in technischen Thermoplasten

Zusammenfassung der erfindungsgemäßen Beispiele:

25

- Nach dem Stand der Technik verfügbare Copolymere basieren im wesentlichen auf Umsetzungen von Ethylen oder langkettigen Olefinen mit Acrylsäure oder Acrylsäureestern. Im Falle des Ethylens handelt es sich um Kunststoffe, die nicht weiter modifiziert werden können, im Falle der langkettigen Olefine handelt es sich um wachsartige Verbindungen. Spezielle Funktionalität wird nach dem Stand der Technik durch Einbau entsprechender Acrylsäurederivate, z.B. Stearylacrylat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyacrylat, Perfluoralkyl-acrylat, N-Octylacrylamid etc. erreicht.
- 30

Wirtschaftlicher und leichter in der Funktionalität zu steuern ist die chemische Modifizierung von wachsartigen Copolymeren aus langkettigen Olefinen und Acrylsäureverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung. Hier kann die Acrylsäureverbindung durch geeignete Reaktionsführung mit den gewünschten funktionellen Komponenten umgesetzt werden. Es können so wachsartige Polymere (Copolymerwachse) für vielfältige Anwendungszwecke hergestellt werden.

Patentansprüche:

- 1) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse aus langkettigen Olefinen, Acrylsäureestern und Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, dadurch
5 gekennzeichnet, dass sie hergestellt werden aus wachsartigen Copolymeren von langkettigen α -Olefinen mit 18 bis 60 C-Atomen, Acrylsäuremethylester, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden, deren Carboxylfunktionalität durch chemische Umsetzung mit nucleophilen Komponenten modifiziert wurde.
- 10 2) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den nucleophilen Komponenten um langkettig Alkohole, Perfluoralkylalkohole, kurzkettig Amine, langkettig Amine und/oder Aminoalkohole handelt.
- 15 3) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den langkettigen Alkoholen um Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol, Oxoalkoholen, und/oder Guerbetalkohol handelt.
- 4) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2,
20 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Perfluoralkylalkoholen um C₈-C₁₈-Perfluoralkylpropanol und Destillatschnitte dieser Alkohole handelt.
- 5) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kurzkettigen Aminen um
25 verbindungen wie Butylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Triacetondiamin handelt.
- 6) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den langkettigen Aminen um
30 Verbindungen wie Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Talgfettamin, Cocosfettamin, Didecylamin und/oder Cyclohexylamin handelt.

- 7) Seitenkettenmodifizierte Copolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Alkanolaminen um Diethylaminoethanol, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol, N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol, N-Acetyl- 2,2,6,6-tetramethylpiperidinol und/oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol N-Oxid handelt.
- 8) Verfahren zur Herstellung von seitenkettenmodifizierten Copolymerwachsen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst langkettige α -Olefine mit 18 bis 60 C-Atomen mit Acrylsäureestern, Acrylsäure und/oder Acrylsäureamiden zu langkettigen Copolymerwachsen umsetzt und diese anschließend mit nucleophilen Komponenten zu den seitenkettenmodifizierten Copolymerwachsen umsetzt.
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den nucleophilen Komponenten um langkettige Alkohole, wie Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol, Oxoalkoholen und/oder Guerbetalkohol; um Perfluoralkylalkohol wie C₈-C₁₈-Perfluoralkylpropanol und Destillatschnitte dieser Alkohole; um kurzkettige Amine wie Butylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Triacetondiamin; um langkettige Amine wie Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Talgfettamin, Cocosfettamin, Didecylamin und/oder Cyclohexylamin und/oder um Alkanolamine, wie Diethylaminoethanol, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol, N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol, N-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinol und/oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol N-Oxid handelt.
- 10) Verwendung von seitenkettenmodifizierten Polymerwachsen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in emulgierter Form für Beschichtungen und Wasserabweisendausrüstung.
- 11) Verwendung von seitenkettenmodifizierten Polymerwachsen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in mikronisierter Form als Mattierungsmittel, Slipmittel, Antikratzmittel und zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit.

12) Verwendung von seitenkettenmodifizierten Polymerwachsen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Verarbeitungshilfsmittel für Kunststoffe in Form von Gleitmitteln, Dispergiermitteln und/oder Lichtschutzmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/00 C08F8/02 C08F8/04 C08F8/06 C08F8/12
C08F8/30 C08F8/32 C08F8/34

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)

IPC 7 C08F

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 4 413 096 A (FU FRANK T ET AL) 1 November 1983 (1983-11-01) cited in the application column 2	1,2,5, 7-12
A	WO 01 74911 A (LEE SAMPSON CHUN FAI ; COHEN GORDON MARK (US); DAWSON ROBERT LOUIS) 11 October 2001 (2001-10-11) the whole document	1-12
A	DE 11 38 939 B (CANADIAN IND) 31 October 1962 (1962-10-31) the whole document	1-12
A	FR 2 826 454 A (BIO MERIEUX) 27 December 2002 (2002-12-27) abstract	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2003

Date of mailing of the international search report

11/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05671

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4413096	A	01-11-1983	CA 1169061 A1	12-06-1984
			EP 0063544 A1	27-10-1982
			JP 57180616 A	06-11-1982
WO 0174911	A	11-10-2001	AU 4726701 A	15-10-2001
			CA 2400170 A1	11-10-2001
			EP 1274742 A2	15-01-2003
			WO 0174911 A2	11-10-2001
			US 2003023004 A1	30-01-2003
DE 1138939	B	31-10-1962	BE 590775 A	
			FR 1259128 A	21-04-1961
			GB 955670 A	15-04-1964
			NL 251563 A	
			US 3056764 A	02-10-1962
FR 2826454	A	27-12-2002	FR 2826454 A1	27-12-2002
			WO 03000748 A1	03-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05671

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/00 C08F8/02 C08F8/04 C08F8/06 C08F8/12
C08F8/30 C08F8/32 C08F8/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

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 4 413 096 A (FU FRANK T ET AL) 1. November 1983 (1983-11-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2	1,2,5, 7-12
A	WO 01 74911 A (LEE SAMPSON CHUN FAI ;COHEN GORDON MARK (US); DAWSON ROBERT LOUIS) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) das ganze Dokument	1-12
A	DE 11 38 939 B (CANADIAN IND) 31. Oktober 1962 (1962-10-31) das ganze Dokument	1-12
A	FR 2 826 454 A (BIO MERIEUX) 27. Dezember 2002 (2002-12-27) Zusammenfassung	1-12

☐ 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

20. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05671

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4413096	A	01-11-1983	CA 1169061 A1	12-06-1984
			EP 0063544 A1	27-10-1982
			JP 57180616 A	06-11-1982
WO 0174911	A	11-10-2001	AU 4726701 A	15-10-2001
			CA 2400170 A1	11-10-2001
			EP 1274742 A2	15-01-2003
			WO 0174911 A2	11-10-2001
			US 2003023004 A1	30-01-2003
DE 1138939	B	31-10-1962	BE 590775 A	
			FR 1259128 A	21-04-1961
			GB 955670 A	15-04-1964
			NL 251563 A	
			US 3056764 A	02-10-1962
FR 2826454	A	27-12-2002	FR 2826454 A1	27-12-2002
			WO 03000748 A1	03-01-2003