

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506074

(P2004-506074A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 85/00	C 0 8 G 85/00	4 H 0 0 3
C 0 8 F 2/24	C 0 8 F 2/24	4 J 0 1 1
C 0 9 D 151/08	C 0 9 D 151/08	4 J 0 3 1
C 0 9 J 151/08	C 0 9 J 151/08	4 J 0 3 8
C 1 1 D 3/37	C 1 1 D 3/37	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)		

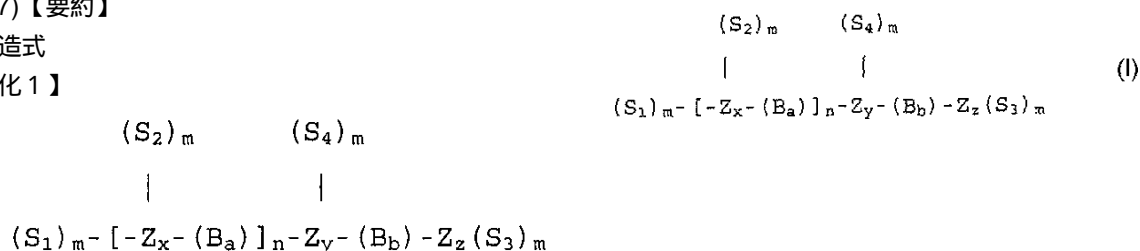
(21) 出願番号	特願2002-518332 (P2002-518332)	(71) 出願人	591056237
(86) (22) 出願日	平成13年8月2日 (2001.8.2)		ジューター・ヒエミー アクチエンゲゼルシ
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月4日 (2003.2.4)		ャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/008940		ドイツ連邦共和国、デー-80333 ミ
(87) 国際公開番号	W02002/012363		ュンヘン、レンバッハプラッツ 6番
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)	(74) 代理人	100064012
(31) 優先権主張番号	100 38 147.2		弁理士 浜田 治雄
(32) 優先日	平成12年8月4日 (2000.8.4)	(72) 発明者	シュタインメッツ, アラン, ローレンス
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		アメリカ合衆国、ケンタッキー 4020
			5、ルイスビル、ウッドフィル ウエイ
			1833
		(72) 発明者	シャル, ノルベルト
			ドイツ連邦共和国、85659 フォルシ
			ュテルン、アム アルテン ブルンネン
			12エフ
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 グラフトポリマーまたは-コポリマー

(57) 【要約】

構造式

【化1】



[式中、(B_a) ~ (B_b) は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる基礎 - もしくは基本ポリマー鎖を示し；Z_x ~ Z_z は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる中心単位を示し；(S₁) ~ (S₄) は同一もしくは互いに異なる極性もしくは非極性の側鎖を示し；m = 1 ~ 10 であると共に n は 0 ~ 5000 の整数を意味し、さらに構造は任意の末端基で飽和されている]

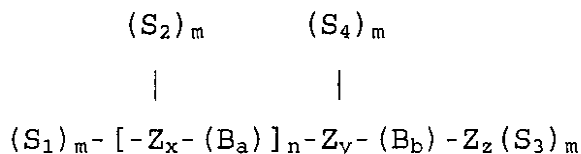
のグラフトポリマーまたは - コポリマーにつき開示され、中心単位 Z_x ~ Z_z はメラミン - ホルムアルデヒドも

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造式

【化 1】



[式中、(B_a) ~ (B_b) は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる基礎 - もしくは基本ポリマー鎖を示し；Z_x - ~ Z_z は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる中心単位を示し；(S₁) ~ (S₄) は同一もしくは互いに異なる極性もしくは非極性の側鎖を示し；m = 1 ~ 10 であると共に n は 0 ~ 5000 の整数を意味し、さらに構造は任意の末端基で飽和されている]

10

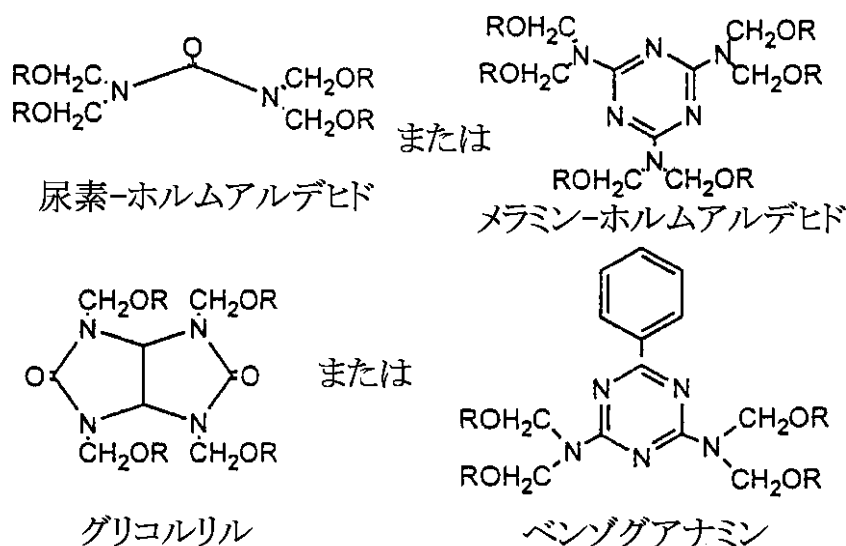
のグラフトポリマーもしくは - コポリマーにおいて、中心単位 Z_x ~ Z_z はメラミン - ホルムアルデヒド - もしくは尿素 - ホルムアルデヒド - 樹脂に基づくアミノプラスト - 中心単位であることを特徴とするグラフトポリマーまたは - コポリマー。

【請求項 2】

アミノプラスト - 中心単位 Z_x ~ Z_z が式

20

【化 2】



30

のモノマーから構成され、ここで R は低級アルキル基、好ましくはメチル - もしくはエチル基を示すことを特徴とする請求項 1 に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマー。

【請求項 3】

基礎 - もしくは基本ポリマー鎖 (B_a) ~ (B_c) が好ましくはポリアルキレン - 、たとえばポリエチレン - もしくはポリプロピレン - ；ポリオキシアルキレン - 、たとえばポリオキシエチレン - もしくはポリオキシ(エチレン - プチレン) - ；ポリウレタン - 、ポリオキシアクリレート - もしくは - メタクリレート - ；ポリカーボネート - ；および / またはポリシロキサン - 基を示すことを特徴とする請求項 1 に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマー。

40

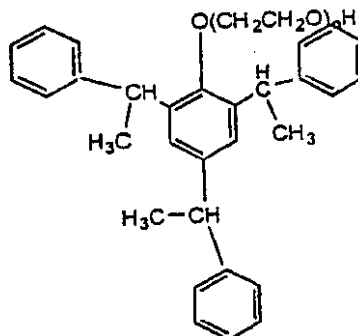
【請求項 4】

少なくとも 1 つの側鎖 (S₁) ~ (S₄) が極性および非極性末端を持った界面活性構造を有すると共に、OH 基を介し中心単位 Z_x ~ Z_z と反応しうることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマー。

【請求項 5】

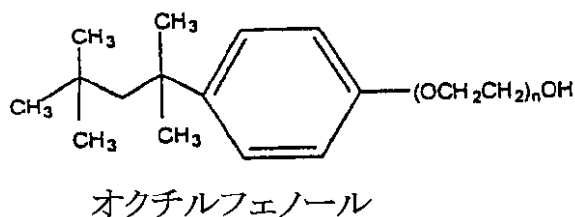
50

10

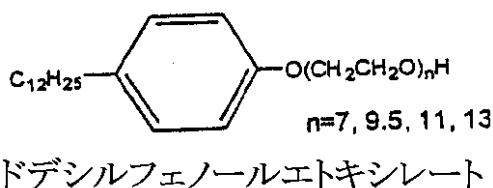


ノニルフェノール

トリスチリルフェノール



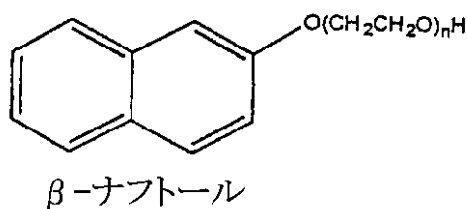
オクチルフェノール



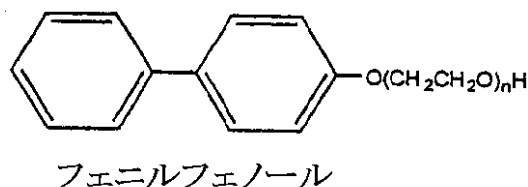
ドデシルフェノールエトキシレート



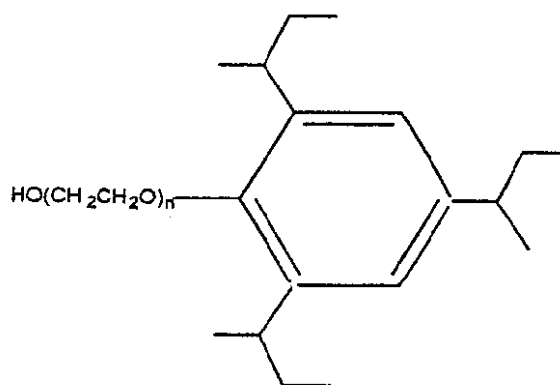
[] = 線状もしくは分枝鎖 $C_9 \sim C_{16}$ 残基



β -ナフトール



フェニルフェノール



30

40

50

50

基礎 - もしくは基本ポリマー鎖 (B_a) ~ (B_b) が実質的に極性であると共に側鎖 (S₁) ~ (S₃) が実質的に非極性であり、またはその逆であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマー。

【請求項 8】

固体または液体の形態で存在すると共に、その分子量が約 1 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0、好ましくは約 1 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマー。

【請求項 9】

モノマーもしくはプレポリマーを常法で水または有機溶剤における溶液、乳液もしくは懸濁液にて、または溶融物における材料もしくは粉末型での各成分の直接的反応により、または触媒を伴うまたは伴わない好ましくは 1 段階法における重合、重付加もしくは重縮合により互いに反応させることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のグラフトポリマーまたは - コポリマーの製造方法。

【請求項 10】

水もしくは有機溶剤に溶解または純液体型もしくは粉末型における請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーおよび - コポリマーの使用。

10

【請求項 11】

色素および / またはラッカーのための結合剤、粘着剤、ラッカー、紙被覆剤および / または孔洗浄剤としての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 12】

グラフトポリマーまたは - コポリマーを慣用の結合剤に共結合剤として使用し、液体系の安定性またはフィルム形成特性を改善させることを特徴とする請求項 11 に記載の使用。

20

【請求項 13】

無機もしくは有機顔料 - および / または充填材 - 表面と有機ポリマーマトリックスとの間の付着剤としての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 14】

流体もしくはペーストのゲル状システムにおける乳化剤もしくは潤滑剤、たとえば化粧品、ヒトケア製品、家庭用清浄剤、着色料、ラッカーおよび / または液状プラスチックとしての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 15】

非相容性プラスチックもしくはポリマーからなる充填プラスチックもしくはプラスチック物品における媒介ブリッジとしての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

30

【請求項 16】

乳化重合に際し乳化剤としての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 17】

乳液を安定化させるためのマクロテンシドとしての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 18】

生物学的に分解しうる基を持ったマクロモノマーとしてポリマーマトリックスに組込むための請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

40

【請求項 19】

静電気防止剤としてポリマーマトリックスに組込むための請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載または請求項 9 により作成されたグラフトポリマーまたは - コポリマーの使用。

【請求項 20】

請求項 10 ~ 19 のいずれか一項に記載の使用に際し得られる物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

本発明は、アミノプラスト - 中心単位を含有するグラフトポリマーもしくは - コポリマーに関するものである。

【 0 0 0 2 】

グラフトポリマー (G r a f t P o l y m e r) は一般に主鎖と「グラフトされた」副鎖とで構成される。グラフトコポリマーは、その構造上異なる側鎖にグラフトされた 2 個もしくはそれ以上の基礎 - もしくは基本ポリマー単位を主鎖中に含有する。グラフトされる側鎖の種類、個数および長さが実質的にこの物質群の特徴を決定する。側鎖は主鎖の官能基に結合することができ、その際 1 個もしくはそれ以上の分枝鎖が生じうる。

【 0 0 0 3 】

グラフトポリマーまたはグラフトコポリマーは、既にマクロ分子として存在する化合物に他の種類のポリマーを使用しながら重合を前進させる方法により作成することができ、その際その分子はマクロ分子の連鎖に側鎖としてグラフトされる。たとえば主鎖には官能基を導入して、約 25 ~ 100 個のモノマーにこの種の基を生ぜしめることができる。必要に応じ官能基は、末端側鎖を形成するモノマーの重合を行いうるよう、さらに変換させることもできる。

【 0 0 0 4 】

グラフトポリマーおよびグラフトコポリマーは種々異なる使用分野で使用され、たとえば色素およびラッカーのための結合剤系に架橋剤および粘着促進剤として使用される。主たる特徴は官能基を備えてこれに側鎖を懸垂させうる「線状」主鎖である。

【 0 0 0 5 】

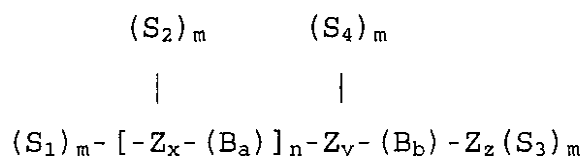
これら物質種類に関する概要は I U P A C - I n f . B u l l . N o . 3 0 (1 9 6 7 、第 27 頁) (非特許文献 1) に見ることができる。

【 0 0 0 6 】

一般に、本発明によるグラフトポリマーもしくはグラフトコポリマーは構造式

【 0 0 0 7 】

【 化 4 】



[式中、(B_a) ~ (B_b) は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる基礎 - もしくは基本ポリマー鎖を示し ; Z_x - ~ Z_z は必要に応じ架橋構造を形成するための遊離電荷を有する同一もしくは互いに異なる中心単位を示し ; (S₁) ~ (S₄) は同一もしくは互いに異なる極性もしくは非極性の側鎖を示し ; m = 1 ~ 10 、好ましくは 2 ~ 6 、特に 2 ~ 4 であると共に n は 0 ~ 5000 の整数を意味し、さらに構造は任意の末端基で飽和される]

を有する。

【 0 0 0 8 】

これら物質群の使用は極めて多面的であり、グラフトポリマーもしくはグラフトコポリマーを改変させる可能性は高分子ポリマーにおける使用に限定されず、生ずる生成物は水もしくは溶剤に可溶性のポリマーとすることもできる。グラフトポリマーもしくは - コポリマーの主鎖は実質的に線状分子である。これは少なくとも 1 種の二官能性分子を重合させ或いは重縮合させることにより得られ、たとえばジイソシアネート、ジエステル、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジオール、ラクトン、ラクタムまたはシランもしくはシロキサン群から選択される他の二官能性化合物が使用される。

【 0 0 0 9 】

最も簡単な場合、「側鎖」は種々異なる末端基 (終端する末端基) である。極めて高分子量を有するグラフトポリマーもしくはグラフトコポリマーの場合は末端基を介して改変を行なって、この生成物の分子特性を実質的に変化させる。これはたとえば 10 , 000 ~

10

20

30

40

50

100, 000ダルトンの比較的低い分子量の場合のみで期待される。高分子量のグラフトポリマーもしくはコポリマーの場合には官能基の導入が必要である。

【0010】

グラフトポリマーもしくはグラフトコポリマーの製造は慣用技術の方法によりたとえば溶剤もしくは水にて或いは触媒を用いまたは用いずに構成成分の直接的反応により行うことができる。

【0011】

これら全ての反応は比較的高価であり、さらに次の欠点を有する：

官能基を有する側鎖の導入は一般に簡単でない。何故なら、側鎖分子の添加に際し最初にクロス架橋が生じ従ってグラフトポリマーが全く生ぜず、或いは線状基本骨格の形成後の添加に際し側鎖との必要な反応能力が欠損するからである。従って殆ど高価な２段階法もしくは多段階法に変更して、先ず最初にたとえばPE-基礎ポリマー鎖の「酸化」により必要な反応中心を生ぜしめねばならず、次いでこれに側鎖を懸垂させることができる。

【0012】

さらに従来法によるグラフトポリマーの製造はラジカル重合または照射線誘発重合に際し側鎖が統計的分布のみを有するという欠点を有する。

【0013】

驚くことに今回、主たる線状グラフトポリマーもしくは-コポリマーがアミノプラスト-中心単位を含有すれば前記欠点の1部を回避しうることが突き止められた。このことは、これら物質が一般に活性水素を有する他の官能基（たとえばアルコール、チオール、カルボン酸、酸アミド、カルバメート）と酸触媒反応下で反応し、さらにオリゴマーおよび/またはポリマーが三次元で架橋するので一層驚異的である。この理由でこれら物質は多くの使用分野で「架橋成分」もしくは「硬化剤」として、たとえば被覆材料に使用される。しかしながら驚くことに、これらアミノプラスト-中心単位は作成のため主として線状グラフトポリマーもしくは-コポリマーを使用しうることが突き止められた（「主として線状」という用語は基本ポリマーに関し規定される）。

【0014】

本発明は、実質的に線状であると共に所定の状況下でのみ架橋しうるようなグラフトポリマーもしくは-コポリマーを調達することを課題とする。さらに、主として線状の基本ポリマーも調達され、これらは可変の側鎖を組込むことにより簡単かつ合理的に改質することができる。

【0015】

この課題は本発明によれば冒頭記載の種類のグラフトポリマーもしくは-コポリマーを調達することにより解決され、これらは中心単位（ Z_x ）～（ Z_z ）がメラミン-ホルムアルデヒド-もしくは尿素-ホルムアルデヒド-樹脂に基づくアミノプラスト中心単位を示すことを特徴とする。

【0016】

欧州特許出願公開第830409号明細書（特許文献1）、欧州特許出願公開第835251号明細書（特許文献2）、欧州特許出願公開第859755号明細書（特許文献3）、並びに米国特許第5,627,232号明細書（特許文献4）、米国特許第5,629,373号明細書（特許文献5）および米国特許第5,627,232号明細書からは、たとえば主として線状のグラフトコポリマーの例が公知である。

【0017】

これら特許公報にはアミノプラスト中心単位とアルキレンオキシドポリマー（たとえばポリエチレングリコール）との反応が記載されており、ここではコポリマーが得られる。この種のコポリマーはアミノプラスト中心単位に結合して式（RO）_pの非官能性側鎖を含有し、ここでRは水素、1～4個の炭素原子を有するアルキル基または1～4個の炭素原子を有するアシル基を示し、pは正の数を示し、これはアミノプラスト中心単位の遊離電荷マイナス2に等しい。得られるグラフトポリマーは一般に水溶性である。しかしながら、官能基の導入に際し三次元架橋が生じて生成ポリマーが水不溶性になるという危険も存

10

20

30

40

50

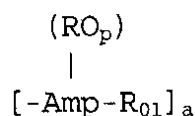
在する。

【0018】

米国特許第5,627,232号明細書、米国特許第5,629,373号明細書および米国特許第5,914,373号明細書(特許文献6)は式

【0019】

【化5】



10

の線状アミノプラスト-エーテル-コポリマーを記載しており、ここで二価の残基 R_{01} は二価のアルキレンオキシ含有基を示し、 Amp はアミノプラスト樹脂の骨格残基を示し、 R は水素、1~4個の炭素原子を有するアルキル基および1~4個の炭素原子を有するアシル基を示し、 p は Amp の遊離電荷マイナス2に相当する正の数を示し、 RO は Amp のアルキレン単位に結合し、 a は1より大の数を示す。

【0020】

線状アミノプラスト-エーテル-コポリマーは水含有組成物にて或いは被覆材料にて使用することができる。線状アミノプラスト-エーテル-コポリマーは水溶性であって、必要に応じ疎水性側鎖基をも含有することができる。水性系で使用するためのグラフトコポリマーの特定例および粘稠剤としての使用の特定例が記載されている。

20

【0021】

欧州特許出願公開第565924号明細書(特許文献7)はグリコルリルに基づくアミノ樹脂を含む粉末状被覆材料を記載している。アミノ樹脂化合物は硬化剤として粉末ラッカーに使用される。グラフト化については記載がない。中心単位は「架橋剤」として示され、これはこれら材料が原理的に公知であり、他のモノマーを縦横に架橋させ、従って三次元ネットワークを構築することを意味する。先ず最初に単離し、次いで独自の添加剤として使用しうるとなす所定のグラフトポリマー構造の製造については記載がない。

【0022】

欧州特許出願公開第320689号明細書(特許文献8)は、アミノプラストおよびポリオールからなるホモポリマーの微小粒子の非水性分散物を記載している。できるだけ同一の分子量分布を有する粒子の分散物の作成が意図される。アミノプラスト-ポリオール-縮合生成物は作成困難(所望の形態)として記載されている。得られるポリマーの正確な構造は記載されておらず、さらに主ポリマーとは異なるグラフト化についても全く記載がない。

30

【0023】

同様な主題は欧州特許第318939号明細書(特許文献9)に関連し、これは僅かに詳述された公開にて欧州特許出願公開第220689号明細書(特許文献10)の基礎である。さらに、グラフト化についても言及されていない。

【0024】

米国特許第4,271,277号明細書(特許文献11)は粉末ラッカーの硬化剤としてグリコルリルの使用を記載している。得られる硬化粉末ラッカーは、グラフト化を伴わない構造的に記載されないホモポリマーである。本発明の目的は、アミノプラストの架橋により生ずる粉末ラッカーを特定触媒の添加により改善することである。

40

【0025】

米国特許第4,229,400号明細書(特許文献12)はアミノプラスト/ポリエチレンオキシド-ホモポリマーを記載しており、ここではグラフトポリマーが扱われていない。目的は改良圧縮プレートの製造である。

【0026】

【非特許文献1】

IUPAC-Inf.Bull.No.30(1967、第27頁)

50

【特許文献 1】

欧州特許出願公開第 8 3 0 4 0 9 号明細書

【特許文献 2】

欧州特許出願公開第 8 3 5 2 5 1 号明細書

【特許文献 3】

欧州特許出願公開第 8 5 9 7 5 5 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 5 , 6 2 7 , 2 3 2 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 5 , 6 2 9 , 3 7 3 号明細書

10

【特許文献 6】

米国特許第 5 , 9 1 4 , 3 7 3 号明細書

【特許文献 7】

欧州特許出願公開第 5 6 5 9 2 4 号明細書

【特許文献 8】

欧州特許出願公開第 3 2 0 6 8 9 号明細書

【特許文献 9】

欧州特許第 3 1 8 9 3 9 号明細書

【特許文献 10】

欧州特許出願公開第 2 2 0 6 8 9 号明細書

20

【特許文献 11】

米国特許第 4 , 2 7 1 , 2 7 7 号明細書

【特許文献 12】

米国特許第 4 , 2 2 9 , 4 0 0 号明細書

【0027】

本発明によれば、基礎 - もしくは基本 - ポリマー鎖をアミノプラスト - 中心単位を介し主として線状で互いに結合させると共に他の種類の側鎖に対応するグラフト化によりポリマーの性質を改質させることが可能である。公知の水溶性グラフトコポリマーの場合と同様に、側鎖の相応の選択により得られる H L B (親水性 - 親油性バランス) を合理的に導入することができる。新規なグラフトコポリマーを作成するための媒体が主として親水性であれば、基本ポリマーは主として親水性ポリマーの種類から選択される (たとえば米国特許第 5 , 2 6 7 , 2 3 2 号明細書の例 B におけるポリエチレングリコール (P E G)) 。

30

【0028】

しかしながら使用分野がたとえばポリエチレンもしくはポリプロピレンのような完全に非極性の媒体であれば、主として非極性の基礎ポリマー、たとえば長鎖の末端ジオールまたは末端 O H 基を有するポリエチレンワックスが使用される。

【0029】

部分的に親水性および疎水性の系についてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフランもしくはその組合せに基づく相応の適合性基本 - もしくは基礎 - ポリマー或いは基本 - もしくは基礎ポリマーを介し相応の極性を導入するそのブロックポリマーをも使用することができる。

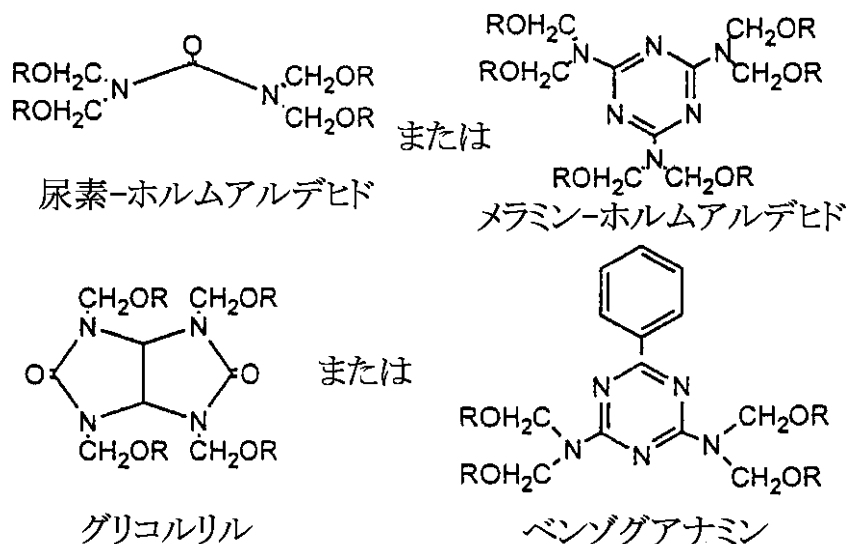
40

【0030】

好ましくはアミノプラスト中心単位は式

【0031】

【化 6】



10

のモノマーから構成され、ここでRは低級アルキル基、好ましくはメチル - もしくはエチル基を示す。

【0032】

基礎 - もしくは基本ポリマー鎖 (B_a) ~ (B_c) は好ましくはポリアルキレン - 、たとえばポリエチレン - もしくはポリプロピレン - ; ポリオキシアルキレン - 、たとえばポリオキシエチレン - もしくはポリオキシ (エチレン - ブチレン) - ; ポリウレタン; ポリオキシアクリレート - もしくは - メタクリレート - ; ポリカーボネート - ; および / またはポリシロキサン - 基を示す。

20

【0033】

好適実施形態によれば、少なくとも1つの側鎖 (S₁) ~ (S₃) は極性および非極性の末端を有するテンシド (Tensid) 構造であり、OH基を介し中心単位Z_x ~ Z_z と反応することができる。

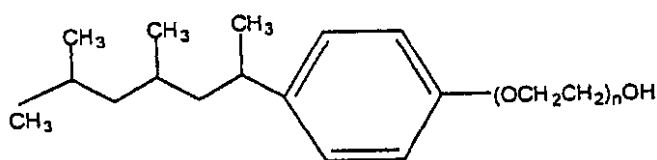
【0034】

本発明によるグラフトポリマーもしくは - コポリマーにおいて、側鎖基 (S₁) ~ (S₃) は疎水性および / または親水性の側鎖基から選択することができ、これは一方の側でアルキル末端化されたポリエチレン / ポリプロピレン - コポリマー、飽和もしくは不飽和のC₉ ~ C₃₆ アルキルエトキシレート、
 CH₃ - O - [CH₂ - CH₂ - O -]_p H、
 アルキル - O - [CH(CH₃)CH₂O -]_p H、
 CH₃ - (CH₂)_nCH=CH - (CH₂)_m - CH₂OH (n、m、p = 1 ~ 500)

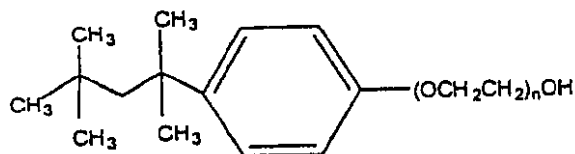
30

【0035】

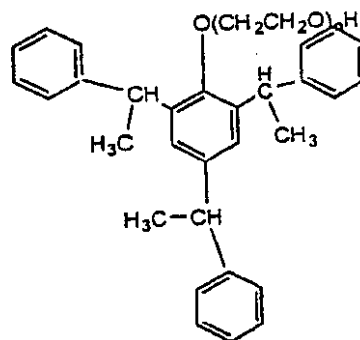
【化7】



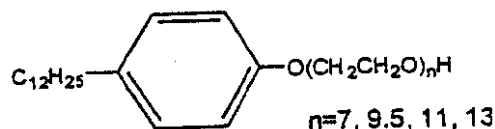
ノニルフェノール



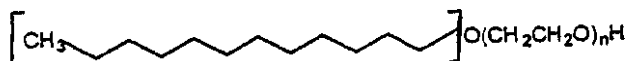
オクチルフェノール



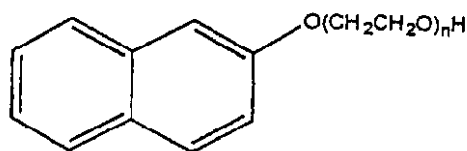
トリスチリルフェノール



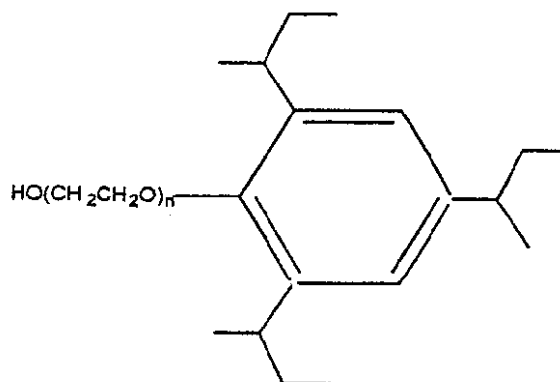
ドデシルフェノールエトキシレート



[] = 線状もしくは分枝鎖 $C_9 \sim C_{16}$ 残基

 β -ナフトール

フェニルフェノール



から誘導される。

【 0 0 3 6 】

好ましくはグラフトポリマーもしくは - コポリマーにおいて、 n は 1 ~ 500、特に 1 ~ 100、たとえば 1 ~ 10 の整数を示す。

【 0 0 3 7 】

本発明のグラフトポリマーもしくは - コポリマーにおいて基礎 - もしくは基本ポリマー鎖 (B_a) ~ (B_b) は実質的に極性であると共に側鎖 (S_1) ~ (S_4) は実質的に非極性とすることができ、またはその逆も可能である。さらに、本発明のグラフトポリマーもしくは - コポリマーは固体型もしくは液体型で存在することもでき、その分子量は約 1000 ~ 10,000,000、好ましくは約 1000 ~ 1,000,000 の範囲である。

【 0 0 3 8 】

本発明の主題はさらに前記グラフトポリマーおよび - コポリマーの製造方法であり、この方法はモノマーもしくはプレポリマーを常法にて水または有機溶剤における溶液、乳液もしくは懸濁液にて或いは熔融物における材料または粉末形態の各成分の直接的反応により、或いは触媒の存在下または不存在下で好ましくは 1 段階法における重合、重付加、重縮

10

20

30

40

50

合により互いに反応させることを特徴とする。

【0039】

基礎ポリマーおよび側鎖の相応の選択により生ずるグラフトポリマーもしくは - コポリマーの HLB 値もしくは表面張力を合理的に調整すると共に改変させうるという可能性により、多くの異なる用途が得られる。

【0040】

本発明の主題は従って一般に、水または有機溶剤に溶解され或いは純液体型または粉末型における上記グラフトポリマーもしくは - コポリマーの使用でもある。

【0041】

HLB バランスの段階的調整により、たとえば乳化重合に際しこれら材料を使用して液滴寸法を調節すると共に安定化させ、従って分子量に影響を与えることができる。従って本発明の主題は、乳化重合に際し乳化剤としての本発明によるグラフトポリマーもしくは - コポリマーの使用でもある。

10

【0042】

さらに、官能基を有する側鎖の使用により、所望の特性を改善もしくは改変することもできる。従って基礎ポリマーには純疎水性（もしくは親水性）側鎖の代わりに追加官能基（たとえばアミノ - もしくはアミド基、ニトリル基、カルボンキシル基またはアルキレン化合物など）を有する疎水性（もしくは親水性）側鎖をもグラフトさせることができる。特にアミノ基は顔料 - もしくは充填材表面に良好に施しうることが知られており、従って追加分散作用および / または濡らし作用を有する。本発明の主題は従って無機もしくは有機顔料および / または充填剤 - 表面と有機ポリマーマトリックスとの間の付着促進剤としての本発明によるグラフトポリマーもしくは - コポリマーの使用でもある。

20

【0043】

これには2つの原理的可能性が存在する：無機表面をカップリング反応剤を介し予備処理して、相応の反応性基をグラフトコポリマーに結合させる準備し或いはたとえばグラフトコポリマーの基礎鎖を選択して、これらをたとえば鉱物質の表面と相互作用させ、これら表面を相応に「被覆」する。無機表面の被覆は適する側鎖を介しても可能である。無機表面を被覆しないためそれぞれ使用されるグラフトコポリマーの部分を次いで選択して、この部分が極性および分子構造にて包囲マトリックスに対する十分な親和性を有するようにする。

30

【0044】

基礎連鎖に懸垂した疎水性基の例を請求項4に示す。

【0045】

親水性および疎水性側鎖へのカップリングも可能である。従って両親媒性生成物を作成することができ、これは包囲材料のそれぞれ性質に「適合」する。この系がたとえば先ず最初に水相を主体とする水分散もしくは乳化された有機系であれば、長鎖の親水性側鎖基は水相との良好な適合性および / または処方物の他の親水性成分との相互作用をもたらす。乾燥工程にて系から水を排除すると共に処方物が主として疎水性となれば、親水性側鎖基が分子内相互作用を示すと共に、疎水性側鎖がかくして外側へ「突き出す」。従ってグラフトポリマーもしくは - コポリマーには有機（従って疎水性）系も「適合」となる。これは特に液体組成物、たとえば被覆材料、色素、ラッカー、化粧品、孔噴霧剤または一般に所定の使用に際し HLB 値の変化を受ける全ゆる有用な液体系にて系の HLB 値に適合する性質となる。

40

【0046】

従って本発明の主題は色素、ラッカー、粘着物質、ラッカー、紙被覆剤および / または孔噴霧剤に関する結合剤としての本発明によるグラフトポリマーもしくは - コポリマーの使用でもある。

【0047】

二重結合をポリマー系にて反応にかけることができ、これはたとえばUV硬化系の場合である。水性UV硬化ラッカーにてグラフトコポリマーは先ず最初に流動学的添加剤として

50

使用することができ、ただしこれはUV照射に際しポリマー組織と結合させることができると共に、フィルムの成分を形成することができる。従って「異質成分」により均質被覆フィルムに生じうる、たとえば表面へのグラフトコポリマーの混入除去もしくは浮遊など全ゆる一連の欠点を回避することができる。

【0048】

本発明によるグラフトポリマーもしくは-コポリマーは、たとえば熱成形プラスチックおよび/または被覆剤(たとえば燃焼ラッカー/粉末ラッカーなど)或いは酸硬化系にも使用することができ、この場合は中心単位の残留する「反応性」基を更なるクロス架橋に使用することができる。その際、一方ではポリマー「プラスチック/結合剤分子」が生ずると共に、他方では新規に生じたポリマー構造への導入によりグラフトコポリマーは混入除去過程を殆ど示さない均一なポリマーが生ずる。さらに大抵の疎水性プラスチックにおける相応の親水性基の「移植」も可能であり、従ってこれら材料は「生物学的」に分解させることができる。従って本発明の主題は、ポリマーマトリックス中に生物分解しうる基を有するマクロモノマーとしての本発明によるグラフトポリマーおよび-コポリマーの使用でもある。

10

【0049】

反応基および/または官能基を有する分子のカップリングも可能である。従って連続反応を行うこともでき、これはたとえばヘッドポリマーを他の成分につきキャリアとして使用しうることを許容する。その例は有機マトリックスにおけるHALS化合物の安定化とすることができ、ここではグラフトコポリマーの反応基および立体障害アミンの対応する基を介しこれらのカップリングさせると共にグラフトコポリマーを介し有機マトリックスに固定させることができる。従って本発明によるグラフトコポリマーは潜在的キャリアとも見なされ、これは相応の反応基がこの材料に存在すれば反応基を介し他の有機材料とカップリングすることができる。グラフトコポリマーの極性、HLB値および分子量をマトリックス特性に適合させうることにより、このマトリックスに原理的に不適合の材料の固定が結合を介しグラフトコポリマーへのカップリングを可能にする。従って、たとえばUV光吸収性分子をグラフトコポリマーを介しポリマーマトリックスに組込むことができ、これによりこれらを安定化させうるか或いは適する基を介し「生物学的に分解可能」に構築することもできる。静電気防止剤による合成繊維の「永久」装備もこのようにして可能である。現在まで、これには繊維中に或る程度の導電性をもたらしうるが有機マトリックス中で移動すると共に洗浄除去されるという欠点をも有する表面活性剤が使用される。この目的で、しばしばカチオン性化合物(たとえばアルキルアンモニウム-もしくはホスホニウム-またはスルホニウム塩)も使用されるが、これらは繊維に永久的に残留せず、他のマイナス効果を有することもある。従って、たとえばグラファイトのような導電性材料も例外として使用されるが、これは固有色素に基づき必ずしも解決策となりえない。解決策としては、繊維表面に移動することができず、従って有機マトリックスに残留しうる高分子物質としての利点を有するブロックコポリマーを介装する[現存メカニズムに関する概要は、たとえばマルクスM・グロブ等の刊行物、すなわちプラスチック添加剤および配合物、1999年7月、第20頁以降に見られる]。本発明によるグラフトコポリマーの使用は側鎖基を介してのみ非極性マトリックスにおける固定を制御しうるという追加利点を有し、有機マトリックスの導電性かつ親水性の連鎖を固定に必要な疎水性領域により公知のブロックポリマーと同様に阻止せねばならないようにする。本発明の主題は従って、ポリマーマトリックスにおける静電気防止剤としての本発明によるグラフトポリマーおよび-コポリマーの使用でもある。

20

30

40

【0050】

以下、限定はしないが実施例により本発明を説明する。

【0051】

実施例 1

500mlのガラスフラスコに250gのプルリオール(登録商標)P4000(BASF社、約4000の分子量を有するポリプロピレングリコール)と、26.5gのグリコ

50

ルリル・パウダーリンク（登録商標）１１７４（サイテク社）と、３６．５ｇのブルリオール（登録商標）Ａ３５０Ｅ（ＢＡＳＦ社、約３５０の分子量を有する一方の側にてメチル末端のポリエチレングリコール）とを秤量して入れた。これら原料を１０５にて４０ミリバールの減圧下に約３時間にわたり、もはやガスが生じなくなるまで乾燥させる。減圧を窒素で中断させ、次いで２．２ｇの触媒ナキュア（登録商標）５０７６（ウォーリー社、イソプロパノールにおける７０％ドデシルベンゼンスルホン酸）を添加する。減圧を改めて印加した後、攪拌下で１時間以内に１３０まで加熱した。約３時間の反応時間の後、物質は生ずるメタノールがもはや発泡としてしか逸脱しないよう高粘性となった。減圧を窒素で中断し、その後に１．１ｇのトリエタノールアミンと０．２ｇの２，６-ジ-
t-ブチル-４-メチルフェノール（酸化防止剤）とを１０分間かけて攪拌混入した。反
応生成物を窒素下にて室温まで冷却した。生成物は蜂巢状物質となり、これは水および脂
肪族ベンジン（シェルゾル（登録商標）Ｄ６０）に不溶性または難溶性であり、芳香族含
有テストベンジンＫ３０に濁って可溶性であり、キシレン、酢酸ブチル、イソプロパノールおよびブチルジグリコールに低粘度で良好に可溶性である。

10

【００５２】

実施例 2

シグマ・ミキサに２０００ｇのポリブチレングリコール（分子量約２９００；ポリ-ＴＨ
Ｆ２９００、ＢＡＳＦ社）と、２９３ｇのパウダーリンク（登録商標）１１７４（サイテ
ク社）と、２３３ｇのブルリオール（登録商標）Ａ３５０Ｅ（ＢＡＳＦ社）とを秤量して
入れた。これら原料を１０５で４０ミリバールの減圧下に攪拌（３０Ｕｐｍ）しながら
約３時間にわたり全くガスがもはや生じなくなるまで乾燥させた。減圧を窒素により中断
させ、次いで１５．８ｇの触媒ナキュア（登録商標）５９７６（ウォーリー社、イソプロ
パノールにおける７０％ドデシルベンゼンスルホン酸）を添加した。新たに減圧を印加し
た後、反応剤を３０Ｕｐｍにて混練した。約５０分間の反応時間の後、物質は高粘性とな
った。減圧を窒素により中断させ、次いで１０ｇのトリエタノールアミンと１ｇの２，６
-ジ-t-ブチル-４-メチルフェノール（酸化防止剤）とを１０分間かけて練り込んだ
。この生成物はワックス状物質であって、水に不溶性であるがキシレンにゆっくりである
が良好に溶解する。

20

【００５３】

実施例 3

実施例 1 および 2 による生成物の乳化作用：

（a）３０ｇのキシレンをそれぞれ３ｇの実施例 1 または 2 による乳化剤と共にガラス皿
に入れて軽く攪拌した。次いで７０ｇの伝導水を添加し、この水は１滴の色素溶液ジュア
シン-酸性ローダミン（登録商標）Ｂ０１（ヘキスト社）により水中で着色された。混合
物をウルトラ-チュラックス攪拌器にて２４０００Ｕｐｍにて２分間にわたり分散させた
。エマルジョンを１００ｍｌのスタンドシリンダに満たし、分解を観察した。

30

【００５４】

【表 1】

結果：

乳化剤	１時間後	２４時間後
ゼロプロープ	全て分解	全て分解
実施例 1	安定	安定、２ｍｌの水、１ｍｌのキシレンで分離
実施例 2	安定	安定、３ｍｌの水、キシレンなしで分離
イゲパール （登録商標） ＲＣ５２０*	安定	安定、２ｍｌの水、２ｍｌのキシレンで分離

40

* = ドデシルフェノールエトキシレート、ロージア社、比較（b）試験は（a）に対応するが、ただし３０ｍｌの水および７０ｍｌのキシレンを用いる。

50

【 0 0 5 5 】

【 表 2 】

結果：

乳化剤	1 時間後	2 4 時間後
ゼロプローブ	全混合除去	全て分解
実施例 1	安定	安定、1 m l のキシレンで分離
実施例 2	安定	安定、2 m l のキシレンで分離
イゲパール (登録商標) R C 5 2 0 *	充分な分解	充分な分解、3 m l の水、3 6 m l の乳液

10

【 0 0 5 6 】

実施例 4

2 リットルの反応容器にて 1 5 0 g のポリテトラヒドロフラン（分子量約 2 9 0 0 ）（B A S F 社）と、2 6 g のパウダーリンク（登録商標）1 1 7 4 （サイテク社）と、1 7 3 g のポリ - （エチレン / ブチレン） - ジオール（クラトン（登録商標）リキッド・シェル社）とをトルエンに溶解すると共に窒素下に 1 1 0 まで加熱した。1 . 5 0 g のナキュア（登録商標）（ウォーリー社、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロパノール中 7 0 % ）を添加した後、減圧下（水銀柱 4 5 0 m m ）にトルエンを反応混合物から除去した。2 時間の反応時間の後、0 . 9 5 g のトリエタノールアミンを添加し、生成物を 1 晩にわたり乾燥させた。粘着性物質が生じ、これは水に不溶性であるがトルエンには良好に溶解する。

20

【 0 0 5 7 】

実施例 5

1 リットルの反応容器にて 6 0 g のポリテトラヒドロフラン（B A S F 社）と、8 g のパウダーリンク（登録商標）1 1 7 4 （サイテク社）と、2 1 g のプルリオール（登録商標）A 1 3 5 0 P （B A S F 社）とをトルエンに溶解させると共に窒素下で 1 時間にわたり 1 1 0 まで加熱した。1 . 5 0 g のナキュア（登録商標）（ウォーリー社、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロパノール中 7 0 % ）を添加した後、減圧下（水銀柱 4 5 0 m m ）に反応混合物からトルエンを除去した。2 時間の反応時間の後、0 . 9 5 g のトリエタノールアミンを添加し、生成物を 1 晩乾燥させた。白色物質が生じ、これは水に不溶性であるがトルエンには良好に溶解する。

30

【 0 0 5 8 】

実施例 6

1 リットルの反応容器にて 6 0 g のポリテトラヒドロフラン（B A S F 社）と、8 g のパウダーリンク（登録商標）1 1 7 4 （サイテク社）と、1 2 4 g のポリエチレングリコール M 5 0 0 0 （クラリアント社）とをトルエンに溶解させると共に窒素下で 1 時間にわたり 1 1 0 まで加熱した。0 . 8 5 g のナキュア（登録商標）（ウォーリー社、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロパノール中 7 0 % ）を添加した後、減圧下（水銀柱 4 5 0 m m ）下にトルエンを反応混合物から除去した。3 . 5 時間の反応時間の後、0 . 4 7 g のトリエタノールアミンを添加し、1 0 分間攪拌し、生成物を 1 晩乾燥させた。白色物質が生じ、これは水に不溶性であるがトルエンには良好に溶解する。

40

【 0 0 5 9 】

実施例 7

1 リットルの反応容器にて 6 0 g のポリテトラヒドロフラン（B A S F 社）と、8 g のパウダーリンク（登録商標）1 1 7 4 （サイテク社）と、4 9 . 7 g のポリエチレングリコール M 2 0 0 0 （クラリアント社）とをトルエンに溶解させ、窒素下に 1 時間にわたり 1 1 0 まで加熱した。0 . 5 1 g のナキュア（登録商標）（ウォーリー社、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロパノール中 7 0 % ）を添加した後、減圧下（水銀柱 4 5 0 m m

50

）にトルエンを反応混合物から除去した。３．５時間の反応時間の後、０．３２ｇのトリエタノールアミンを添加し、１０分間攪拌し、次いで生成物を１晩乾燥させた。白色物質が生じ、これは水に不溶性であるがトルエンには良好に溶解する。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/12363 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 12/42

NM 87111 (US); KRÄMER, Inge [DE/DE]; Gestüttring
18, 85435 Erding (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08940

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2001 (02.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

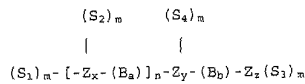
(30) Angaben zur Priorität:
100 38 147.2 4. August 2000 (04.08.2000) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINMETZ, Alan,
Lawrence [US/US]; 1833 Woodfill Way, Louisville, KY
40205 (US); SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am alten
Brunnen 12f, 85659 Forstern (DE); DZIWOK, Klaus
[DE/DE]; Weberbauergasse 2, 83395 Freilassing (DE);
COUTELLE, Helmut [DE/DE]; Ismaningerstrasse 66,
85356 Freising (DE); SIMON, Wolfgang [DE/DE];
Ährenweg 11c, 85375 Neufahrn (DE); DICK, Stefan
[DE/US]; Ap. 2512, 6101 Imperata N.E., Albuquerque,(74) Anwalt: SPLANEMANN REITZNER BARONET-
ZKY WESTENDORP, Rumfordstrasse 7, 80469
München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).Veröffentlicht:
— mit internationalem RecherchenberichtZur 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.

(54) Title: GRAFT POLYMERS OR GRAFT COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERE ODER -COPOLYMERE

mean identical or different polar or non-polar side chains; m = 1 - 10 and n means a whole number from 0 to 5000 and the structure is saturated with any end groups, characterised in that the central unit Z_a to Z_n represents an aminoplast central unit based on a melamine formaldehyde or urea formaldehyde resin.(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Pfropfpolymere oder -copolymere des Strukturtyps, worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur, Z_a bis Z_n gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur, (S_1) bis (S_n) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; m = 1 - 10 und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zentraleinheit Z_a bis Z_n eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

WO 02/12363 A1

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

Pfropfpolymeren oder -copolymerenBeschreibung

Die Erfindung betrifft Pfropfpolymeren oder -copolymeren, welche eine Aminoplast-Zentraleinheit enthalten.

Pfropfpolymeren (Graft Polymers) bestehen im allgemeinen aus einer Hauptkette und "aufgepfropften" Nebenketten. Pfropfcopolymeren enthalten in der Hauptkette zwei oder mehrere Basis- oder Grundpolymer-Einheiten, auf die davon strukturell verschiedene Seitenketten aufgepfropft sind. Art, Anzahl und Länge der aufgepfropften Seitenketten bestimmen im wesentlichen die Merkmale dieser Stoffgruppe. Die Seitenketten können an die funktionellen Gruppen der Hauptkette gekoppelt sein, wobei eine oder mehrere Verzweigungen entstehen können.

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

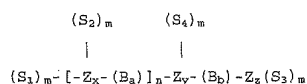
- 2 -

Die Pfropfpolymeren oder -copolymeren können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem auf einer bereits makromolekular vorliegenden Verbindung die Polymerisation unter Einsatz eines anders gearteten Polymers fortgesetzt wird, wobei dessen Moleküle auf die Kette des Makromoleküls als Seitenkette aufgepfropft werden. Man kann beispielsweise in die Hauptkette eine funktionelle Gruppe einführen, so dass auf etwa 25 bis 100 Monomere eine solche Gruppe entfällt. Die funktionelle Gruppe kann gegebenenfalls weiter umgewandelt werden, so dass an ihr eine Polymerisation von Monomeren, die die endgültige Seitenkette bilden, erfolgen kann.

Pfropfpolymeren und -copolymeren werden auf den verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt, z.B. in Bindemittelsystemen für Farben und Lacke als Netzmittel und Haftvermittler. Ein wesentliches Merkmal ist die "lineare" Hauptkette, die mit funktionellen Gruppen ausgerüstet ist, an die die Seitenketten angehängt werden können.

Ein Überblick über diese Substanzklasse ist zu finden in IUPAC - Inf. Bull. Nr. 30 (1967, S. 27).

Im allgemeinen sind die erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren vom Strukturtyp



worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_X bis Z_Z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetz-

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 3 -

ten Struktur; $\langle S_1 \rangle$ bis $\langle S_4 \rangle$ gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1$ bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist.

Die Anwendung dieser Stoffgruppe ist sehr vielseitig, wobei die Möglichkeit zur Modifizierung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nicht auf den Einsatz in Hochpolymeren beschränkt ist, sondern die entstehenden Produkte auch durchaus noch in Wasser oder in Lösungsmitteln lösliche Polymere sein können. Die Hauptkette des Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist im wesentlichen ein lineares Molekül. Dieses wird dadurch erzeugt, dass mindestens ein bifunktionelles Molekül polymerisiert oder polykondensiert wird, z.B. ein Diisocyanat, ein Diester, eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäure-Anhydrid, ein Diol, ein Lacton, ein Lactam, oder eine andere bifunktionelle Verbindung aus der Gruppe der Silane oder Siloxane.

Im einfachsten Fall sind die "Seitenketten" die unterschiedlichen endständigen Gruppen (terminierende Endgruppen). Bei Pfropfpolymeren oder -copolymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht reicht aber die Modifizierung über die Endgruppen nicht aus, um die molekularen Eigenschaften dieser Produkte wesentlich zu ändern. Dies ist nur bei relativ geringen Molekulargewichten zu erwarten, z.B. von 10.000 bis 100.000 Dalton. Bei höhermolekularen Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist die Einfügung von funktionellen Gruppen notwendig.

Die Herstellung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren kann auf herkömmliche Art und Weise erfolgen, z.B. in Lösemitteln, in Wasser oder durch eine direkte Umsetzung der "Bausteine" mit oder ohne Hilfe eines Katalysators.

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 4 -

Alle diese Umsetzungen sind relativ aufwendig und weisen folgende Nachteile auf:

Die Einführung von Seitenketten mit funktionellen Gruppen ist im allgemeinen nicht einfach, da bei Zugabe der Seitenkettenmoleküle am Anfang entweder eine Quervernetzung stattfindet und damit kein Pfropfpolymer entsteht oder bei Zugabe nach der Ausbildung des linearen Grundgerüsts die notwendige Reaktionsfähigkeit mit der Seitenkette fehlt. Meist wird daher auf ein aufwendiges zwei- oder mehrstufiges Verfahren ausgewichen, bei dem erst z.B. durch "Anoxidation" einer PE-Basispolymerkette die notwendigen Reaktionszentren geschaffen werden müssen, an die dann eine Seitenkette angehängt werden kann.

Weiterhin hat die Herstellung der Pfropfpolymeren nach herkömmlichen Verfahren den Nachteil, dass die Seitenketten bei radikalischer oder strahlungsinduzierter Polymerisation nur eine statistische Verteilung aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man einen Teil dieser Nachteile umgehen kann, wenn die überwiegend linearen Pfropfpolymeren oder -copolymeren Aminoplast-Zentraleinheiten enthalten. Dies ist umso überraschender, als diese Substanzen normalerweise unter Säurekatalyse mit anderen funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wie Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren, Säureamiden, Carbamaten usw. reagieren und Oligomere und/oder Polymere dreidimensional vernetzen. Aus diesem Grund werden diese Materialien in einer Vielzahl von Anwendungen als "Vernetzungskomponenten" oder "Härter" z.B. in Beschichtungsmassen, eingesetzt. Überraschenderweise wurde aber gefunden, dass sich diese Aminoplast-Zentraleinheiten trotzdem zur Herstellung überwiegend linearer Propfpolymeren oder

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 5 -

-copolymerer einsetzen lassen (Die Angabe "überwiegend linear" bezieht sich dabei definitionsgemäß auf das Grundpolymer).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Pffropfpolymerer oder -copolymerer bereitzustellen, die im wesentlichen linear sind und nur unter bestimmten Umständen vernetzt werden können. Weiterhin sollen überwiegend lineare Grundpolymere bereitgestellt werden, die durch Einbau von variablen Seitenketten einfach und gezielt modifiziert werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von Pffropfpolymeren oder -copolymeren des eingangs definierten Typs gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Zentraleinheit (Zx) bis (Zz) eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

Aus den EP-A-830 409, EP-A-835 251, EP-A-859 755 sowie in den US-A-5,627,232, 5,629,373 und 5,627,232 sind Beispiele für überwiegend lineare Pffropfcopolymerer bekannt.

In diesen Patentschriften ist die Umsetzung einer Aminoplast-Zentraleinheit mit einem Alkylenoxid-Polymer (z.B. einem Polyethylenglykol) beschrieben, wobei ein Copolymer erhalten wird. Ein solches Copolymer enthält, an die Aminoplast-Zentraleinheit gebunden, eine nicht-funktionelle Seitenkette der Formel $(RO)_p$, wobei R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p eine positive Zahl darstellt, die gleich der freien Valenz der Aminoplast-Zentraleinheit minus 2 ist. Die erhaltenen Pffropfpolymerer sind im allgemeinen wasserlöslich. Es besteht jedoch die Gefahr, dass bei einer Einführung von funktionellen Gruppen eine dreidimensionale Vernetzung

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 6 -

auftritt, wodurch das entstehende Polymer wasserunlöslich wird.

Die US-A-5,627,232, 5,629,373 und 5,914,373 beschreiben lineare

$$(RO_p)$$

Aminoplast-Ether-Copolymere der Formel $[-\text{Amp}-R_{01}]_a$, worin der zweiwertige Rest R_{01} eine zweiwertige Alkylenoxy-haltige Gruppe, Amp den Skelettrest eines Aminoplastharzes, R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p eine positive Zahl, die der freien Valenz von Amp -2 entspricht, RO an Alkyleneinheiten von Amp gebunden ist und a eine Zahl größer als 1 darstellt.

Die linearen Aminoplast-Ether-Copolymere können in wasserhaltigen Zusammensetzungen oder in Überzugsmassen verwendet werden. Die linearen Aminoplast-Ether-Copolymere sind wasserlöslich und können gegebenenfalls auch hydrophobe Seitengruppen enthalten. Beschrieben wird der Spezialfall eines Pfropfcopolymers für den Einsatz in wässrigen Systemen und hierfür speziell für die Anwendung als Verdickungsmittel.

Die EP-A-565 924 beschreibt pulverförmige Überzugsmassen mit einem Aminoharz auf der Basis von Glycoluril. Die Aminoharz-Verbindung wird in einem Pulverlack als Härter verwendet. Eine Pfropfung ist nicht beschrieben. Die Zentraleinheit wird als "cross-linker" bezeichnet, was bedeutet, dass dieses Material im Prinzip dafür bekannt ist, andere Monomere kreuz und quer zu vernetzen und somit dreidimensionale Netzwerke aufzubauen. Die Herstellung von definierten Pfropfpolymerstrukturen, die erst isoliert und dann als eigenständige Additive eingesetzt werden können, ist nicht beschrieben.

Die EP-A-320 689 beschreibt nicht-wässrige Dispersionen von Mikropartikeln eines Homopolymers aus Aminoplast und Polyol. Be-

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 7 -

zweckt wird die Herstellung einer Dispersion mit Teilchen einer möglichst gleichmäßigen Molekulargewichtsverteilung. Die Aminoplast-Polyol-Kondensationsprodukte werden als schwer herstellbar - in der gewünschten Form - beschrieben. Die genaue Struktur des resultierenden Polymers ist nicht beschrieben, auch sind keine vom Hauptpolymer verschiedene Pfropfungen beschrieben.

Einen ähnlichen Gegenstand betrifft die EP-B-318 939, welche die Basis zur EP-A-220 689 in einer weniger detaillierten Offenbarung darstellt. Wiederum ist keine Pfropfung erwähnt.

Die US-A-4,271,277 beschreibt die Verwendung von Glycoluril als Härter für Pulverlacke. Der resultierende gehärtete Pulverlack ist ein strukturell nicht beschriebenes Homopolymer ohne Pfropfung. Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der Pulverlacke, die durch Vernetzung mit Aminoplasten entstehen, durch Zugabe von speziellen Katalysatoren.

Die US-A-4,229,400 beschreibt Aminoplast/Polyethylenoxid-Homopolymere, bei denen es sich nicht um Pfropfpolymere handelt. Ziel ist die Herstellung von verbesserten Druckplatten.

Erfindungsgemäß ist es möglich, die Basis- oder Grundpolymerketten über die Aminoplast-Zentraleinheiten überwiegend linear miteinander zu verknüpfen und die Eigenschaften des Polymeren durch die Aufpfropfung entsprechender andersartiger Seitenketten zu modifizieren. Ebenso wie bei den bekannten wasserlöslichen Pfropfcopolymeren kann durch eine entsprechende Auswahl der Seitenketten die resultierende HLB (hydrophile - lipophile Bilanz) gezielt eingestellt werden. Ist das Medium, für das das neuartige Pfropfcopolymer hergestellt wird, überwiegend hydrophil, so wird das Grundpolymer ebenfalls aus der Klasse der überwiegend hydrophilen Polymeren ausgewählt (z.B. Polyethylenglykol (PEG) im Beispiel B der US-A-5,267,232).

WO 02/12363

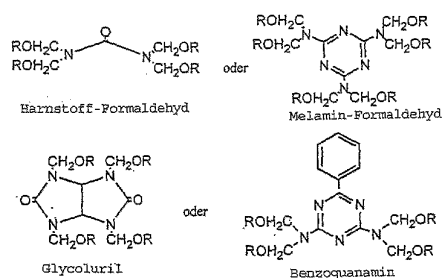
PCT/EP01/08940

- 8 -

Ist das Einsatzgebiet aber ein vollkommen unpolares Medium, wie zum Beispiel ein Polyethylen oder Polypropylen, so wird ein überwiegend unpolares Basispolymer verwendet, z.B. ein langkettiges und endständiges Diol oder ein Polyethylenwachs mit endständigen OH-Gruppen.

Für teilweise hydrophile und hydrophobe Systeme lässt sich auch ein entsprechend angepasstes Grund- oder Basispolymer auf der Basis von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly-Tetrahydrofuran oder Kombinationen bzw. Blockpolymeren hiervon einsetzen, das die entsprechenden Polaritäten über das Grund- oder Basispolymer einbringt.

Vorzugsweise ist die Aminoplast-Zentraleinheit aus Monomeren der Formeln



aufgebaut, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

Die Basis- oder Grundpolymerkette (B₁) bis (B_c) stellt vorzugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Po-

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

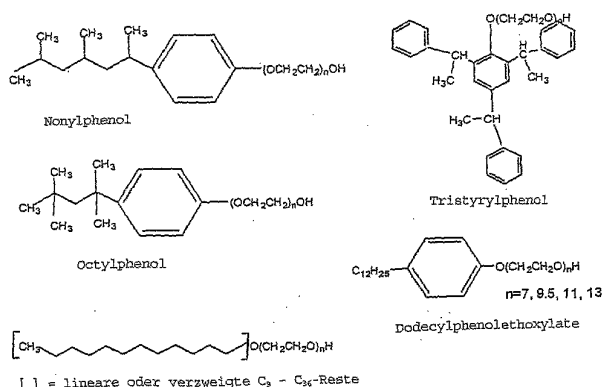
- 9 -

lypropylen-; eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylenbutylen)-; eine Polyurethan-, eine Polyoxycacrylat- oder -methacrylat, eine Polycarbonat- und/oder eine Polysiloxan-Gruppierung dar.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform hat mindestens eine Seitenkette (S_1) bis (S_3) eine Tensidstruktur mit einem polaren und einem unpolaren Ende und ist über eine OH-Gruppe mit der Zentraleinheit Z_x bis Z_n reaktionsfähig.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Seitengruppen (S_1) bis (S_3) aus hydrophoben und/oder hydrophilen Seitengruppen ausgewählt aus einseitig alkylterminierten Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten C_9 - C_{36} -Alkylethoxylaten,

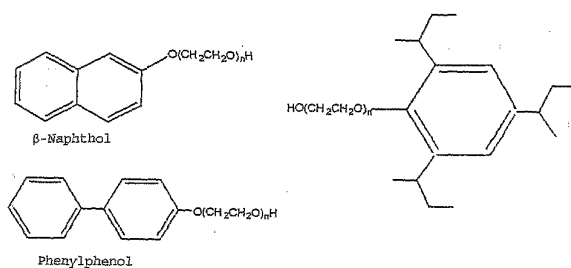
$CH_3-O-[CH_2-CH_2-O]_pH$, $Alk-O-[CH(CH_3)CH_2O]_pH$; $CH_3-(CH_2)_nCH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$ ($n, m, p = 1$ bis 500)



WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 10 -



abgeleitet sein.

Vorzugsweise stellt in den Pfropfpolymeren oder -copolymeren eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 100, z.B. von 1 bis 10, dar.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Basis- oder Grundpolymerketten (B_a) bis (B_p) im wesentlichen polar und die Seitenketten (S_1) bis (S_4) im wesentlichen unpolar sein, oder umgekehrt. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren in fester oder flüssiger Form vorliegen und ihr Molekulargewicht liegt zwischen etwa 1000 und 10.000.000, vorzugsweise zwischen etwa 1000 und 1.000.000.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Pfropfpolymeren und -copolymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Monomere oder Präpolymere in üblicher Weise, entweder in Lösung in Wasser oder in einem organischen Lösemittel, in Emulsion oder Suspension oder durch direkte Umsetzung der Komponenten in der Masse oder in Pulverform in der Schmelze, durch Polymerisation, Polyaddition, Polycondensation mit oder ohne Ka-

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 11 -

talysator, vorzugsweise in einem Einstufenverfahren, miteinander umgesetzt.

Durch die Möglichkeit, den HLB-Wert oder die Oberflächenspannung des entstehenden Pfropfpolymeren oder -copolymeren durch entsprechende Auswahl des Basispolymers und der Seitenkette gezielt einzustellen und zu variieren, ergeben sich viele verschiedene Anwendungen.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch allgemein die Verwendung der vorstehend angegebenen Pfropfpolymeren oder -copolymeren, entweder gelöst in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, oder aber in reiner flüssiger, oder in Pulverform.

Durch die abstufbare Einstellung der HLB-Bilanz ist ein Einsatz dieser Materialien z.B. bei der Emulsionspolymerisation möglich, um die Tröpfchengröße zu kontrollieren und zu stabilisieren und damit das Molekulargewicht zu beeinflussen. Gegenstand der Erfindung ist also auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation.

Weiterhin können durch Verwendung von Seitenketten mit funktionellen Gruppen gezielt die gewünschten Eigenschaften verbessert oder verändert werden. So kann an das Basispolymer anstelle von rein hydrophoben (oder hydrophilen) Seitenketten auch eine hydrophobe (oder hydrophile) Seitenkette mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe, wie z.B. einer Amino- oder Amido-, einer Nitril-, einer Carboxyl-Gruppe oder eine Alkylverbindung usw. aufgepfropft werden. Aminogruppen sind u.a. dafür bekannt, dass sie gut auf Pigment- oder Füllstoffoberflächen aufziehen können und so eine zusätzliche Dispergier- und/oder Netzwirkung aufweisen. Gegenstand der Erfindung

dung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymeren oder -copolymeren als Haftvermittler zwischen anorganischen oder organischen Pigment- und/oder Füllstoffoberflächen und organischen Polymermatrices..

Dafür stehen zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Verfügung: Entweder wird die anorganische Oberfläche über Kupplungsreaktionen so vorbehandelt, dass entsprechende reaktive Gruppen für eine Verbindung zum Pffropfcopolymer bereitstehen, oder es wird z.B. die Basiskette des Pffropfcopolymers so ausgewählt, dass diese z.B. mit der Oberfläche des Minerals wechselwirken kann und diese Oberfläche entsprechend "belegt". Die Belegung der anorganischen Oberfläche ist auch über geeignete Seitenketten möglich. Der jeweils nicht zur Belegung der anorganischen Oberfläche verwendete Teil des Pffropfcopolymers ist dann so auszuwählen, dass dieser Teil in Polarität und Molekülbau eine ausreichende Affinität zur umgebenden Matrix aufweist.

Beispiele für an die Basiskette angehängte hydrophobe Gruppen sind in Anspruch 4 angegeben.

Die Ankopplung an hydrophile und hydrophobe Seitenketten ist ebenfalls möglich. Damit kann ein amphiphiles Produkt hergestellt werden, das sich den jeweiligen Eigenschaften des umgebenden Materials "anpasst". Ist das System z.B. zunächst ein in Wasser dispergiertes oder emulgiertes organisches System, bei dem die Wasserphase überwiegt, so bewirken die länger-kettigen hydrophilen Seitengruppen eine gute Verträglichkeit mit der Wasserphase und/oder eine Interaktion mit anderen hydrophilen Bestandteilen der Formulierung. Wird bei einem Trockenvorgang dem System das Wasser entzogen und die Formulierung überwiegend hydrophob, dann zeigen die hydrophilen Seitengruppen intramolekulare Wechselwirkungen, und die

hydrophoben Seitenketten werden jetzt nach außen "gestülpt". Damit ist das Pffropfpolymer oder -copolymer auch mit dem jetzt organischen und damit hydrophoben System "verträglich". Dieses sich dem HLB-Wert des Systems anpassende Verhalten ist vor allem in flüssigen Formulierungen, wie Beschichtungs Massen, Farben, Lacken, Kosmetika, Bohrspülungen, bzw. im allgemeinen in allen flüssigen Systemen von Nutzen, die bei bestimmungsgemäßer Anwendung eine Veränderung des HLB-Wertes erfahren.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymeren oder -copolymeren als Bindemittel für Farben, Lacke, Klebstoffe, Lasuren, Papierbeschichtungen und/oder Bohrspülungen.

Doppelbindungen können in den Polymersystem in die Reaktion einbezogen werden, wie dies zum Beispiel bei UV-härtenden Systemen der Fall ist. In wässrigen UV-härtenden Lacken kann das Pffropfcopolymer zunächst als rheologisches Additiv eingesetzt werden, das aber bei UV-Bestrahlung mit in das Polymergefüge eingebunden werden kann und einen Bestandteil des Films bildet. Damit lassen sich eine ganze Reihe von Nachteilen vermeiden, die durch "Fremdbestandteile" in einem ansonsten homogenen Beschichtungsfilm auftreten können, wie z.B. Entmischungen, Aufschwimmen des Pffropfcopolymers an die Oberfläche usw.

Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymeren oder -copolymeren können auch z.B. in thermisch geformten Kunststoffen und/oder Beschichtungen (z.B. Einbrennlacken/Pulverlacken oder dergl.) oder in säurehärtenden Systemen eingesetzt werden, wobei verbleibende "reaktive" Gruppen der Zentraleinheit zu einer weiteren Quervernetzung verwendet werden. Dabei entsteht aus Polymeren (Kunststoff/Bindemittelmolekülen) einerseits und

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 14 -

Pfropfcopolymer andererseits durch Einbindung in das neu entstehende Polymergerüst ein einheitliches Polymer, das keine Entmischungsvorgänge mehr zeigt. Auch die "Implantation" von entsprechenden hydrophilen Gruppen in einen ansonsten hydrophoben Kunststoff ist möglich, der diese Materialien damit "biologisch" abbaubar machen kann. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymeren und -copolymeren als Makromonomere mit biologisch abbaubaren Gruppen in einer Polymermatrix.

Die Ankopplung von Molekülen mit reaktiven und/oder funktionellen Gruppen ist ebenfalls möglich. Damit sind dann Folgereaktionen durchführbar, die es z.B. erlauben, dass das Copolymer als Träger für andere Bestandteile verwendet werden kann. Ein Beispiel dafür kann die Stabilisierung von HALS-Verbindungen in einer organischen Matrix sein, in dem über eine reaktive Gruppe des Pfropfcopolymers und eine korrespondierende Gruppe des sterisch gehinderten Amins dieses angekopfelt und damit über das Pfropfcopolymer in der organischen Matrix verankert werden kann. Das erfindungsgemäße Pfropfcopolymer ist daher auch als potentieller Träger anzusehen, der über reaktive Gruppen mit anderen organischen Materialien verknüpft werden kann, falls entsprechende reaktive Gruppen in diesem Material vorhanden sind. Dadurch, dass die Polarität, der HLB-Wert, das Molekulargewicht des Pfropfcopolymers den Matriceigenschaften angepasst werden kann, ist eine Verankerung von in dieser Matrix prinzipiell unverträglicher Materialien über die Verbindung der Ankoppelung zu dem Pfropfcopolymer möglich. Damit können z.B. UV-Licht absorbierende Moleküle über das Pfropfcopolymer in eine Polymermatrix eingebaut werden, wodurch diese entweder stabilisiert oder aber über geeignete Gruppen "biologisch abbaubar" ausgerüstet werden können. Die "Permanent"-Ausrüstung von Kunstfasern mit Antistatika ist auf diese Weise ebenfalls möglich. Bis heute

werden hierfür entweder Tenside verwendet, die in die Fasern eine gewisse Leitfähigkeit einbringen können, die aber auch den Nachteil haben, dass sie in der organischen Matrix wandern und ausgewaschen werden können. Für diese Zwecke wird häufig auch eine kationische Verbindung (z.B. aus der Gruppe der Alkylammonium- oder Phosphonium- bzw. Sulfoniumsalze) eingesetzt, die aber ebenfalls nicht permanent auf (in) der Faser verbleibt und dann zudem noch andere negative Effekte aufweisen kann. Als Ausweg wurden daher auch schon leitfähige Materialien, wie Graphit, eingesetzt, was aber aufgrund der Eigenfarbe nicht immer eine Lösung sein kann. Als Lösung werden inzwischen auch Blockcopolymere angeboten, die den Vorteil haben, als hochmolekulare Stoffe nicht an die Faseroberfläche auswandern zu können und somit in der organischen Matrix verbleiben. (Eine Übersicht über die zugrunde liegenden Mechanismen ist z.B. in der Veröffentlichung von Markus M. Grob et al. in Plastic Additives & Compounding, Juli 1999, Seiten 20 ff., zu finden). Die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfcopolymere hat nun aber den zusätzlichen Vorteil, dass die Verankerung in der unpolaren Matrix "nur" über die Seitenketten gesteuert werden kann, so dass die leitfähige hydrophile Kette des organischen Materials nicht durch zur Verankerung notwendige hydrophobe Bereiche, wie in den bekannten Blockpolymeren, unterbrochen werden muss. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfcopolymeren und -copolymeren als Antistatika in einer Polymermatrix.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele in nicht einschränkender Weise erläutert.

Beispiel 1

In einem 500ml-Glaskolben werden 250g Pluriol® P 4000 (BASF, Polypropylenglykol mit Molekulargewicht von etwa 4000), 26,5 g Glykoluril Powderlink® 1174 (Fa. Cytec) und 36,5 g Pluriol® A350E (BASF, einseitig Methyl-terminiertes Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von etwa 350) eingewogen. Die Rohstoffe werden bei 105°C im 40 mbar-Vakuum etwa 3h getrocknet, bis kein Gasen mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 2,2g Katalysator Nacure® 5076 (Worlee, 70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol) zugesetzt werden. Nach dem erneuten Anlegen des Vakuums wird unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 130°C aufgeheizt. Nach etwa 3h Reaktionszeit wird die Masse so hochviskos, dass das entstehende Methanol nur noch als Schaum entweicht. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 1,1g Triethanolamin und 0,2g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidantien) 10 min. eingerührt werden. Das Reaktionsprodukt wird unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt ist eine honigartig zähe Masse, die nicht oder nur schlecht löslich in Wasser und Aliphatenbenzin (Shellsol® D60), trüb löslich in aromatenhaltigen Testbenzin K30, gut niedrigviskos löslich in Xylol, Butylacetat, Isopropanol und Butyldiglykol ist.

Beispiel 2

In einem Sigma-Mischer werden 2000g Polybutylenglykol (MG etwa 2900; Poly-THF 2900, BASF), 293g Powderlink® 1174 (Fa. Cytec) and 233g Pluriol® A350E (BASF) eingewogen. Die Rohstoffe werden bei 105°C in 40-mbar Vakuum unter Rühren (30Upm) etwa 3 h getrocknet, bis kein Gasen mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 15,8 g Katalysator Nacure® 5976 (Worlee, 70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol) zugesetzt werden. Nach dem erneuten Anlegen des Vakuums wird

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 17 -

das Reaktionsmittel mit 30Upm geknetet. Nach etwa 50 min Reaktionszeit wird die Masse hochviskos. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 10 g Triethanolamin und 1g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidantien) 10 min eingeknetet werden. Das Produkt ist eine wachsartige Masse, die in Wasser nicht löslich, aber in Xylol langsam, aber gut löslich ist.

Beispiel 3

Emulgierende Wirkung der Produkte nach Beispiel 1 und 2:

a) 30 g Xylol werden in einem Becherglas mit je 3 g der Emulgatoren nach Beispiel 1 bzw. 2 versetzt und leicht gerührt. Anschließend werden 70 g Leitungswasser zugesetzt, die mit 1 Tropfen Farbstofflösung Duasyn-Säurerhodamin® B 01, (Fa. Hoechst) in Wasser angefärbt werden. Das Gemisch wird im Ultra-Turrax-Rührer 2 min bei 24.000 Upm dispergiert. Die Emulsion wird in einen 100 ml-Standzylinder gefüllt und die Entmischung beobachtet.

Ergebnis:

Emulgator	nach 1 h	nach 24 h
Nullprobe	total entmischt	total entmischt
Beispiel 1	stabil	stabil, 2 ml Wasser, 1 ml Xylol separiert
Beispiel 2	stabil	stabil, 3 ml Wasser, kein Xylol separiert
Igepal® RC 520*	stabil	stabil, 2 ml Wasser, 2 ml Xylol separiert

* = Dodecylphenolethoxylat, Fa. Rhodia, als Vergleich

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 18 -

b) Versuch entsprechend a), aber mit 30 ml Wasser und 70 ml Xylol

Ergebnis:

Emulgator	nach 1 h	nach 24 h
Nullprobe	total entmischt	total entmischt
Beispiel 1	stabil	stabil, 1 ml Xylol separiert
Beispiel 2	stabil	stabil, 2 ml Xylol separiert
Igepal® RC 520*	weitgehend entmischt	weitgehend entmischt, 3 ml Wasser, 36 ml Emulsion

Beispiel 4

In einem 2-Liter-Reaktionsgefäß werden 150 g Polytetrahydrofuran (MG etwa 2900) (BASF AG), 26 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 173 g Poly-(Ethylen/Butylen)-Diol (Kraton® liquid Shell AG) in Toluol gelöst und unter Stickstoff auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,50 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70% in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 2h Reaktionszeit werden 0,95 g Triethanolamin zugegeben und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine klebrige Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 19 -

Beispiel 5

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 21 g Pluriol® A1350P (BASF AG) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,50 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum 450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 0,95 g Triethanolamin zugegeben und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weißliche Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

Beispiel 6

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 124 g Polyethylenglykol M5000 (Clariant GmbH) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,85 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 3,5 h Reaktionszeit werden 0,47 g Triethanolamin zugegeben, 10 min gerührt und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weiße Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

Beispiel 7

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 49,7 g Polyethylenglykol M2000 (Clariant GmbH) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,51 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reak-

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 20 -

tionsgemisch entfernt. Nach 3,5 h Reaktionszeit werden 0,32 g Triethanolamin zugegeben, 10 min gerührt und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weiße Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

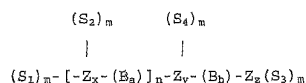
WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 21 -

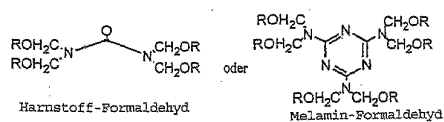
Patentansprüche

1. Pffropfpolymer oder -copolymer des Strukturtyps,



worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1 - 10$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zentraleinheit Z_x bis Z_z eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

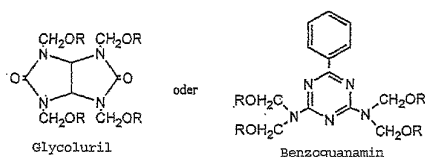
2. Pffropfpolymer oder -copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Zentraleinheit Z_x bis Z_z aus Monomeren der Formeln



WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 22 -



aufgebaut ist, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

3. Pflropfpolymeren oder -copolymeren, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis- oder Grundpolymerkette (B_a) bis (B_c) vorzugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Polypropylen-, eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylen-butylen)-, eine Polyurethan-, eine Polyoxyacrylat- oder -methacrylat-, eine Polycarbonat- und/oder eine Polysiloxan-Gruppierung darstellt.

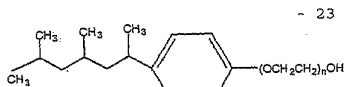
4. Pflropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dass mindestens eine Seitenkette (S₁) bis (S₄) eine Tensidstruktur mit einem polaren und einem unpolaren Ende hat und über eine OH-Gruppe mit der Zentraleinheit Z_x bis Z_z reaktionsfähig ist.

5. Pflropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitengruppen (S₁) bis (S₄) aus hydrophoben und/oder hydrophilen Seitengruppen, ausgewählt aus einseitig alkylterminierten Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten C₂ - C₃₆ -Alkylethoxylaten, CH₃-O-[CH₂-CH₂-O]_pH, Alk-O-[CH(CH₃)CH₂O]_pH; CH₃-(CH₂)_nCH=CH-(CH₂)_m-CH₂OH (n, m, p = 1 bis 5)

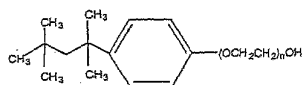
WO 02/12363

PCT/EP01/08940

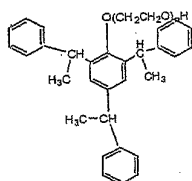
- 23 -



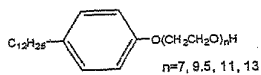
Nonylphenol



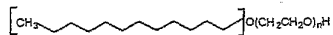
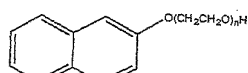
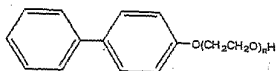
Octylphenol



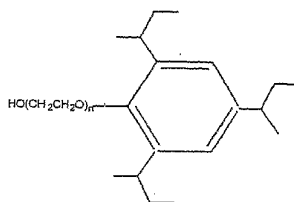
Tristyrylphenol



Dodecylphenylethoxylate

[] = lineare oder verzweigte C₉ - C₁₈-Reste β -Naphthol

Phenylphenol



abgeleitet sind.

6. Pfiropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl von 1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 100, darstellt.

7. Pfiropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis- oder Grundpolymerketten (B_a) bis (B_b) im wesentlichen polar und die Seitenketten (S₁) bis (S₃) im wesentlichen unpolar sind, oder umgekehrt.

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 24 -

8. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie in fester oder in flüssiger Form vorliegen und ihr Molekulargewicht zwischen etwa 1000 und 10.000.000, vorzugsweise zwischen etwa 1000 und 1.000.000 liegt.

9. Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomere oder Präpolymere in üblicher Weise, entweder in Lösung in Wasser oder in einem organischen Lösemittel, in Emulsion oder Suspension oder durch direkte Umsetzung der Komponenten in der Masse oder in Pulverform in der Schmelze, durch Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation mit oder ohne Katalysator, vorzugsweise in einem Einstufenverfahren, miteinander umsetzt.

10. Verwendung der Pfropfpolymeren und -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, entweder gelöst in Wasser oder in organischem Lösungsmittel, oder aber in reiner flüssiger oder in Pulverform.

11. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Bindemittel für Farben und/oder Lacke, Klebstoffe, Lasuren, Papierbeschichtungen und/oder Bohrspülungen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pfropfpolymer oder -copolymer in üblichen Bindemitteln als Co-binder einsetzt, um die Stabilität des flüssigen Systems bzw. die Filmbildungseigenschaften zu verbessern.

13. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9,

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 25 -

als Haftvermittler zwischen anorganischen oder organischen Pigment- und/oder Füllstoffoberflächen und organischen Polymermatrices.

14. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Emulgatoren oder Netzmittel in flüssigen oder pastösen gelartigen Systemen, wie Kosmetika, Personal Care-Produkten, Haushaltsreinigern, Farben, Lacken und/oder flüssigen Kunststoffen.

15. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Vermittlerbrücke in gefüllten Kunststoffen oder Kunststoffgegenständen, die aus unverträglichen Kunststoffen oder Polymeren bestehen.

16. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Emulgator bei der Emulsionspolymerisation.

17. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Makrotensid zur Stabilisierung von Emulsionen.

18. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, zum Einbau als Makromonomer mit biologisch abbaubaren Gruppen in eine Polymermatrix.

19. Verwendung der Pffropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, zum Einbau als Antistatika in eine Polymermatrix.

WO 02/12363

PCT/EP01/08940

- 26 -

20. Die bei den Verwendungen nach einem der Ansprüche 10 bis 19 erhaltenen Folgeprodukte.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Appl. No. PCT/JP 01/08940
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G12/42		
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 C08G		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 914 373 A (GLANCY CHARLES W ET AL) 22 June 1999 (1999-06-22) cited in the application column 1 -column 25; claims 1-5,16-18,102,112	1-20
P,X	WO 01 12712 A (SUD CHEMIE INC) 22 February 2001 (2001-02-22) page 1 -page 17	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 6 November 2001		Date of mailing of the international search report 15/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3318		Authorized officer Hoffmann, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInt. Application No.
PCT/JP 01/08940

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5914373	A	22-06-1999	AU 721667 B2 13-07-2000
		AU 6103096 A 30-12-1996	
		CA 2221705 A1 19-12-1996	
		EP 0830409 A1 25-03-1998	
		JP 2001515525 T 18-09-2001	
		WO 9640815 A1 19-12-1996	
WO 0112712	A	22-02-2001	AU 6639700 A 13-03-2001
		WO 0112712 A1 22-02-2001	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen
P... _P 01/08940

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS/GEGENSTANDES IPK 7 C08G12/42		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruchs Nr.
X	US 5 914 373 A (GLANCY CHARLES W ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1 -Spalte 25; Ansprüche 1-5, 16-18, 102, 112	1-20
P, X	WO 01 12712 A (SUD CHEMIE INC) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Seite 1 -Seite 17	1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 6. November 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 15/11/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Inkl. des Abdruckzeichens	
Angaben zu Veröffentlichung		die zur selben Patentfamilie gehören		Forschungspatent 01/08940	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 5914373	A	22-06-1999	AU 721667 B2	13-07-2000	
			AU 6103096 A	30-12-1996	
			CA 2221705 A1	19-12-1996	
			EP 0830409 A1	25-03-1998	
			JP 2001515525 T	18-09-2001	
			WO 9640815 A1	19-12-1996	
WO 0112712	A	22-02-2001	AU 6639700 A	13-03-2001	
			WO 0112712 A1	22-02-2001	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ドツイウォック, クラウス
ドイツ連邦共和国、 8 3 3 9 5 フライラッシング、ヴェバーバウアーンガッセ 2

(72)発明者 クーテレ, ヘルムート
ドイツ連邦共和国、 8 5 3 5 6 フライジング、イスマニンガーシュトラッセ 6 6

(72)発明者 ジーモン, ヴォルフガンク
ドイツ連邦共和国、 8 5 3 7 5 ノイファールン、エーレンベーク 1 1 セー

(72)発明者 ディック, シュテファン
ドイツ連邦共和国、 8 6 7 0 6 ヴァイヒェリング、ヴァイアーシュトラッセ 1 5

(72)発明者 クレマー, インゲ
ドイツ連邦共和国、 8 5 3 5 4 フライジング、ヴェッターシュタインリング 3 2

Fターム(参考) 4H003 EB38 FA21 FA37
4J011 KA15
4J031 CA06 CA15 CA16
4J038 CP091
4J040 DL151

【要約の続き】

しくは尿素 - ホルムアルデヒド - 樹脂に基づくアミノプラスト - 中心単位であることを特徴とする。