

(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
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/06363 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/14**,
220/18, 220/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08326

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2001 (18.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 35 119.0 19. Juli 2000 (19.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BINDER, Horst**
[DE/DE]; Schwimmbadstrasse 24, 68623 Lampertheim
(DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58,
67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Patentanwälte
Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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.

(54) Title: PARTIALLY BRANCHED POLYMERS

(54) Bezeichnung: TEILVERZWEIGTE POLYMERE

(57) **Abstract:** The invention relates to partially branched polymers having an average numerical molecular weight M_n ranging from 500 - 20000 daltons, made from ethylenically unsaturated monomers, comprising i) 80-99.9 wt % of monoethylenically unsaturated monomers A and ii) 0.1 - 20 wt % monomers B, comprising at least two non-conjugated, ethylenically unsaturated double bonds, wherein the proportional weight of monomers A and B relates to the total amount of ethylenically unsaturated polymer monomers making up said polymer.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft teilverzweigte Polymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 20000 Dalton, aufgebaut aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, umfassend: i) 80 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monomere A und ii) 0,1 bis 20 Gew.-% Monomere B, die wenigstens zwei nichtkonjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, wobei der Gewichtsanteil der Monomere A und B auf die Gesamtmenge der das Polymer konstituierenden ethylenisch ungesättigten Monomere bezogen ist.



WO 02/06363 A2

Teilverzweigte Polymere

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft teilverzweigte Polymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 20000 Dalton.

- 10 Niedermolekulare Polymere, d. h. Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von maximal 20000 Dalton, sind für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse, beispielsweise zur Herstellung von Überzugsmitteln auf dem Lackgebiet, zur Herstellung von Papierbeschichtungsmitteln, Druckfarben, Klebstoffen und Bodenpflegemitteln. Häufig werden sie als Cobindemittel oder Hilfsstoffe in den vorgenannten Anwendungen eingesetzt. Außerdem finden niedermolekulare Polymere Anwendung als industrielle Wachse sowie als Additive für Kraftstoffe und Öle, sei es als Detergenzien oder als Verdicker. Ein wichtiger Vorteil niedermolekularer Polymere gegenüber ihren höhermolekularen Homologen ist die geringere Viskosität dieser Polymere und ihrer Lösungen, was bei der Verarbeitung in der Regel einen geringeren Lösungsmittelaufwand zur Folge hat.
- 25 Eine wichtige Klasse niedermolekularer Polymere sind sogenannte funktionalisierte Polymere, die mehrere reaktive funktionelle Gruppen im Polymer enthalten. Unter reaktiven funktionellen Gruppen versteht man dabei solche funktionellen Gruppen, die bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen mit anderen funktionellen Gruppen zur Bindungsbildung befähigt sind. Sie werden daher als Bausteine bei der Herstellung höhermolekularer Polymere eingesetzt. Beispielsweise verwendet man niedermolekulare Polymere, die mit Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, als Bausteine bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyestern. Außerdem werden
- 35 funktionalisierte Polymere als Reaktiv-Komponente in thermisch härtbaren Beschichtungsmitteln sowie beim Reaktionsspritzguss-Verfahren (RIM) eingesetzt.

Aus der US 5,534,598 sind niedermolekulare Acrylatpolymere bekannt, die von Allylalkoholen und propoxylierten Allylalkoholen abgeleitet sind und somit OH-Gruppen als funktionelle Gruppen aufweisen. Aus der US 4,117,235 und der DE 42 03 277 sind Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Polymere bekannt, die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen können.

45

2

Die aus dem Stand der Technik bekannten niedermolekularen Polymere auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere weisen in der Regel eine lineare Struktur auf, da zu ihrer Herstellung ausschließlich monoethylenisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden. Mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere wurden für die Herstellung derartiger niedermolekularer Polymere bislang nicht eingesetzt, da sie zu einem raschen Molekulargewichtsaufbau und im Extremfall zur Ausbildung eines hochmolekularen dreidimensionalen Netzwerks führen.

10

So beschreibt beispielsweise die DE 36 30 187 Copolymere auf Basis von 70 bis 99,5 Gew.-% Diethylenglykolmonomethacrylat und 0,5 bis 30 Gew.-% Estern und/oder Amiden der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, die 0,1 bis 2 Gew.-% eines vernetzenden bifunktionellen Monomeren einpolymerisiert enthalten. Die durch Polymerisation bei niedrigen Temperaturen, z. B. 60 °C, erhaltenen Polymere sind hochmolekulare Netzwerke, was im Zusammenspiel mit der hydrophilen Monomerbasis eine hohe Quellbarkeit der Polymere durch Wasser zur Folge hat.

20

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, dass man durch gezielte Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die bis zu 20 Gew.-% solcher Monomere mit wenigstens zwei, nichtkonjugierten ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen umfassen, niedermolekulare Polymere hergestellt werden können, die zumindest teilweise in den Polymerketten eine oder mehrere Verzweigungsstellen aufweisen (teilverzweigte Polymere).

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung teilverzweigte Polymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 20000 Dalton, das aus ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut ist, die

i) 80 bis 99,9 Gew.-% und vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monomere A und

ii) 0,1 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Monomere B, die wenigstens zwei nichtkonjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen,

40

umfassen, wobei der Gewichtsanteil der Monomere A und B auf die Gesamtmenge der das Polymer konstituierenden ethylenisch ungesättigten Monomere bezogen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polymere, bei dem man die vorgenannten Monomere A und B in den dort angegebenen Mengen bei Temperaturen

3

oberhalb 150 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere oberhalb 170 °C copolymerisiert.

Die hier und im Folgenden angegebenen Molekulargewichte M_n sind
5 zahlenmittlere Molekulargewichte, wie sie beispielsweise durch Ausnutzung der kolligativen Eigenschaften der Polymere, z. B. durch Dampfdruck- oder Membranosmose, durch Ebullioskopie, Kryoskopie oder durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden können. Die hier angegebenen Werte für M_n wurden mittels Gelper-
10 meationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei Polystyrol als Standard verwendet wurde. Das verwendete Verfahren ist beispielsweise in der DIN 55672-1 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorzugsweise ein zahlen-
15 mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 700 bis 10000 Dalton und insbesondere im Bereich von 1000 bis 6000 Dalton auf.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzten monoethylenisch ungesättigten Monomere A umfassen solche Verbin-
20 dungen, die eine ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Doppelbindung aufweisen. Vorzugsweise weisen wenigstens 60 Gew.-% und insbesondere wenigstens 80 Gew.-% der Monomere A eine polymerisierbare Doppelbindung in Form einer Acryl- oder einer Methacrylgruppe auf.

25 Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polymere sind solche, die eine Reaktivgruppe aufweisen. Unter Reaktivgruppen versteht man funktionelle Gruppen, die sich für Vernetzungsreaktionen, sei es bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Tempera-
30 tur, eignen. Hierzu zählen Carboxyl-, Keton-, Aldehyd-, Isocyanat-, Amino- und insbesondere Hydroxyl- und Epoxygruppen. Monomere mit reaktiven funktionellen Gruppen werden daher im Folgenden als Monomere A1 und solche ohne reaktive funktionelle Gruppen als Monomere A2 bezeichnet. In dieser bevorzugten Ausführungsform
35 der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil der Monomere A1 an der Gesamtmenge der Monomere in der Regel 10 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%.

Bevorzugte Monomere A1 sind Ester der Acrylsäure und der
40 Methacrylsäure, die OH-Gruppen oder Oxiran-Gruppen aufweisen. Beispiele für OH-Gruppen tragende Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure sind die C_1 - C_8 -Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat sowie
45 die entsprechenden Methacrylate. Beispiele für Oxiran-Gruppen tragende Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, 2,3-Epoxycyclohexyl- oder

4

3,4-Epoxycyclohexylacrylat oder -methacrylat. Beispiele für Monomere mit Carboxylgruppe sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie weiterhin Fumarsäure, Maleinsäure und die Halbester dieser Säuren mit C₁-C₈-Alkanolen. Beispiele für Aminogruppen aufweisende Monomere A1 sind 2-Aminoethylacrylamid, 2-Aminoethylmethacrylamid, 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat sowie die entsprechenden Mono- und Di-C₁-C₄-alkylaminoverbindungen.

Beispiele für die bevorzugten Monomere A2 sind die C₁-C₂₀-Alkylacrylate und -methacrylate, die C₅-C₁₀-Cycloalkylacrylate und -methacrylate, wobei die vorgenannten Verbindungen im Alkylteil bzw. im Cycloalkylteil halogeniert sein können oder anstelle einer CH₂-Gruppe ein oder zwei nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Iminogruppen aufweisen können.

Hierzu zählen beispielsweise: Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Amylacrylat, Isoamylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylbutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylheptylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 2-Methoxybutylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Tetrahydrofurylacrylat und die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Geeignete Monomere A2 mit Acryl- oder Methacrylgruppe sind weiterhin Phenylacrylat, Benzylacrylat, Phenethylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Phenylacrylamid, Oxazolidinylethylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methyl-2-cyanoacrylat, 2-Nitro-2-methylpropylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate und Methacrylamide.

Weiterhin kommen als Monomere A2 vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluole und Chlorstyrole in Betracht. Weitere Monomere A2 sind außerdem die Vinyl- und Allylester aliphatischer Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylvalerat, Vinylversatate (Vinylester der Versatic® Säuren), Vinyllaurat und Vinylstearat, weiterhin Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylether aliphatischer C₁-C₂₀-Alkohole wie Vinylisobutylether, Vinyldodecylether und Vinyloctadecylether, weiterhin heterocyclische Vinylverbindungen wie Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylimidazol, Vinylpyridine und vergleichbare.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der Monomere A2 an der Gesamtmenge der das Polymer konstituierenden Monomere wenigstens 20 Gew.-% und insbesondere wenigstens 30 Gew.-%. In der Regel wird er 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% nicht überschreiten.

5

Bei Vorliegen von Monomeren A1 wird er insbesondere 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 80 Gew.-% nicht überschreiten.

Unter den Monomeren B, die wenigstens zwei nichtkonjugierte Doppelbindungen aufweisen, sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei und insbesondere alle der Doppelbindungen als Acryl- und/oder Methacrylgruppe vorliegen. Insbesondere sind wenigstens 80 Gew.-% der Monomere B und vorzugsweise alle Monomere B unter solchen Monomeren B ausgewählt, in denen die polymerisierbaren Doppelbindungen als Acrylat- bzw. Methacrylatgruppe vorliegen. Beispiele für derartige Monomere B leiten sich von Di- oder Polyolen ab, die wenigstens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert sind. Hierzu zählen 1,2-Ethandioldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropandi- und -triacrylat, Pentaerythrit-Tri- und -tetraacrylat sowie die entsprechenden Methacrylat-Verbindungen.

Weiterhin kommen als Monomere B die Vinyl-, Allyl- und Methallylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure und der Methacrylsäure in Betracht, wie Allyl(meth)acrylat, Methallyl(meth)acrylat, Cyclohexenylacrylat und -methacrylat sowie Dihydrodicyclopentadienylacrylat und -methacrylat, weiterhin die Vinyl-, Allyl- und Methallylether von Polyolen wie Butandioldivinylether, Butandioldiallylether und Trimethylolpropantriallylether. Als weitere Monomere B seien beispielhaft genannt Diallylphthalat, N,N-Divinyl- und N,N-Diallylimidazolinon, N,N-Divinyl- und N,N-Diallylharnstoff sowie Divinylbenzol.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch radikalische Copolymerisation der Monomere A und B in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators. Erfindungsgemäß kann die Polymerisation in Substanz oder in Lösungen durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel wenigstens 170 °C. In der Regel wird die Polymerisationstemperatur 300 °C, vorzugsweise 250 °C und insbesondere 220 °C nicht überschreiten.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die eine radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere auslösen können. Vorzugsweise sind die Polymerisationsinitiatoren ausgewählt unter organischen Hy-

6

droperoxiden, Azoestern und organischen Peroxiden, wobei letztere besonders bevorzugt sind.

Beispiele für organische Hydroperoxide sind Cumolhydroperoxid, 5 tert.-Amylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Diisopropylbenzylmonohydroperoxid. Ein Beispiel für Azoester ist 2,2'-Azo-di(2-acetoxy)propan. Bevorzugte organische Peroxide sind solche, in denen die Peroxygruppe an tertiäre C-Atome gebunden ist, wie Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Di-tert.-Butyl- 10 peroxid, Di-tert.-Amylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man den Initiator vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-% und insbesondere von 15 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ein. Man kann auch größere Mengen an Polymerisationsinitiator, beispielsweise bis 8 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einsetzen. In der Regel wird man dann bei etwas niedrigeren Temperaturen polymerisieren, die vorzugsweise jedoch eine 20 Temperatur von 150 °C nicht unterschreiten.

Selbstverständlich kann man die Polymerisation auch in Gegenwart von Polymerisationsreglern (Kettenübertragungsmitteln) durchführen. Hierzu zählen Verbindungen mit SH-Gruppen und halogenierte 25 Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Bromoform oder Tetrachlorkohlenstoff. Auch können Alkohole, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Lösungsmittel eingesetzt werden können, in geringem Umfang als Kettenregler wirken. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren in Abwesenheit von Ketten- 30 reglern, abgesehen von den vorgenannten Alkoholen, durch.

Lösungsmittel werden, sofern vorgesehen, in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren eingesetzt. Beispiele für geeignete Lösungs- 35 mittel sind Alkohole, z. B. n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Etheralkohole wie Ethylglykolether, Ethyldiglykolether, Ether wie Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, Ester wie Butylacetat, Ketone wie Methylamylketon, aromatische Alkohole wie Benzyl- 40 lalkohol, Methylbenzylalkohol, Cumolalkohole sowie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Diisopropylbenzol, Diphenylmethan, Tetralin oder Dekalin.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei erhöhtem Druck durchgeführt, da die Einsatzstoffe bei den Reaktionstemperaturen flüchtig sind. Praktischerweise arbeitet man unter dem

Eigendampfdruck der Polymerisationsmischung bei Reaktionstemperatur.

Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in
5 den dafür geeigneten Reaktionsgefäßen durchgeführt werden. Geeignete Polymerisationsgefäße für die diskontinuierliche Durchführung der Polymerisation sind übliche Rührkesselreaktoren, die vorzugsweise für das Arbeiten unter Druck ausgelegt sind.

- 10 Die diskontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sowohl als Batch-, als Semi-Batch- oder als Zulaufverfahren ausgestaltet sein. Beim Batch-Verfahren gibt man die zu polymerisierenden Monomere, den Polymerisationsinitiator und gegebenenfalls vorgesehenes Lösungsmittel in den Polymerisations-
15 reaktor und erwärmt diesen auf Polymerisationstemperatur und behält die Polymerisationstemperatur bei bis der gewünschte Umsatz erreicht ist. Beim Semi-Batch-Verfahren legt man in die zu polymerisierenden Monomere einen Teil des Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls gewünschtes Lösungsmittel im Polymerisations-
20 reaktor vor, erwärmt diesen auf Polymerisationstemperatur und fügt dann im Verlauf der Polymerisation die Restmenge an Initiator zu.

- Beim Zulaufverfahren legt man Lösungsmittel und gegebenenfalls
25 einen Teil der zu polymerisierenden Monomere und gegebenenfalls einen Teil des Polymerisationsinitiators im Polymerisationsgefäß vor, vorzugsweise jedoch nicht mehr als 20 % der zu polymerisierenden Monomere und des erforderlichen Initiators, erwärmt die Mischung auf Polymerisationstemperatur und fügt dann unter Poly-
30 merisationsbedingungen die verbleibenden Mengen an Polymerisationsinitiator und der zu polymerisierenden Monomere unter den Polymerisationsbedingungen zu. Die Zugabegeschwindigkeit der zu polymerisierenden Monomere und des Initiators richtet sich naturgemäß nach der Polymerisationsgeschwindigkeit, der freiwerdenden
35 Polymerisationswärme und der Wärmeabfuhr aus dem Polymerisationsgefäß. Die Zulaufdauer liegt in der Regel im Bereich von 10 Minuten bis 4 Stunden und vorzugsweise im Bereich von 30 Minuten bis 2 Stunden. In der Regel schließt sich hieran noch eine Nachpolymerisationsphase zur Vervollständigung des Umsatzes an. Diese
40 kann wenige Minuten, z. B. 10 bis 20 Minuten, bis hin zu 5 h betragen und wird vorzugsweise 2 h nicht überschreiten.

- Geeignete Polymerisationsgefäße für die kontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind neben Rührkessel-Reak-
45 toren auch Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren, Ringspalt-Reaktoren, vorzugsweise solche mit einem Ringspalt von 0,5 bis 10 mm Spaltbreite, wie sie beispielsweise in der DE 42 03 277 und der

DE 42 03 278 beschrieben werden. Auf diese Druckschriften wird hiermit Bezug genommen. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Ringspalt-Reaktoren bevorzugt. Beispiele für geeignete Ringspalt-Reaktoren sind auch solche, in denen die

5 Randbedingungen für eine Taylor-Wirbelströmung erfüllt sind. Derartige Reaktoren sind beispielsweise in der DE-A 198 28 742 beschrieben, auf die hiermit ebenfalls in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 10 Zur Durchführung der kontinuierlichen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird man in der Regel die Einsatzstoffe über getrennte Zuläufe oder vorzugsweise als Mischung aus Initiator, Monomeren und gegebenenfalls Lösungsmittel dem Polymerisationsreaktor zuführen und das entstandene Polymer kontinuierlich
- 15 entnehmen. Je nach Reaktivität der zu polymerisierenden Monomere, dem gewünschten Polymerisationsumsatz und der Reaktorgeometrie beträgt die mittlere Verweilzeit der zu polymerisierenden Reaktionsmischung im Reaktor eine Minute bis hin zu 2 Stunden und liegt insbesondere im Bereich von 2 Minuten bis 0,5 Stunden.

- 20 Hierbei hat es sich bewährt, einen Teil des aus dem Reaktor entnommenen Produktstroms zusammen mit "frischen" Monomeren und Initiator in den Polymerisationsreaktor zurückzuführen. Das Verhältnis von rückgeführtem Produktstrom zu der Menge der frisch
- 25 zugeführten Monomere + Initiator wird auch als Rückführverhältnis bezeichnet und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 30.

- Im Anschluss an die Polymerisation ist üblicherweise die Entfernung der nicht umgesetzten Monomere, gegebenenfalls flüchtiger
- 30 Nebenprodukte, eventuell vorhandener Initiatorzerfallsprodukte und der gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel vorgesehen. Geeigneterweise kann man zu diesem Zweck einen oder mehrere, kontinuierlich betriebene, vorzugsweise in Reihe geschaltete Dünnschichtverdampfer einsetzen. Die abgetrennten Monomere und gegebenenfalls
- 35 Lösungsmittel können dem Prozess selbstverständlich wieder zugeführt werden. Gegebenenfalls können Nebenprodukte wie Initiatorzerfallsprodukte und unerwünschte Oligomere in einem separaten Verfahrensschritt vorher abgetrennt werden.

- 40 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere sind im Unterschied zu vernetzten Polymeren in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich, was auf ihr geringes Molekulargewicht hinweist. Geeignete Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymere sind beispielsweise Ketone wie Aceton, Methylethylketon,
- 45 Cyclohexanon, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol und Toluol oder Mischungen davon, Alkohole wie Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol, Etheralkohole, z. B. Ethy-

lenglykolmonomethylether, oder höhersiedende Erdölfraktionen mit Siedepunkten $> 140^{\circ}\text{C}$ sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel.

- 5 Die erfindungsgemäßen verzweigten Polymere unterscheiden sich von den bislang bekannten Polymeren mit vergleichbarem Molekulargewicht durch das Vorliegen von definierten Verzweigungsstellen. Der Anteil der Verzweigungsstellen hängt dabei von der Menge der eingesetzten Monomere B ab und liegt in der Regel im Bereich von
10 0,01 Mol bis 1 Mol und vorzugsweise im Bereich von 0,05 Mol bis 0,5 mol/kg.

- Die nach dem Verfahren hergestellten teilverzweigten Polymere zeigen bei gleichem Molekulargewicht eine verbesserte Witterungs-
15 stabilität gegenüber den linearen Polymeren ähnlicher Monomerzusammensetzung.

- Dadurch, dass die Verzweigung der Ketten bereits in der niedermolekularen Struktur vorgeformt wurde, können daraus mit den ge-
20 eigneten Kovernetzern Makropolymere mit sehr hoher Flexibilität aufgebaut werden. Diese hohe Flexibilität ist beispielsweise bei der Beschichtung von Glasfaserkabeln (Primär-, Sekundärcoating) mittels UV-empfindlicher Lacke oder bei der Herstellung von Polyurethanschäumen wichtig.

- 25 Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich, abhängig von der Art der einpolymerisierten Monomere A, beispielsweise als Bindemittel für Überzüge wie Lacke, Schutzanstriche, Druckfarben, Klebstoffen oder Papierbeschichtungsmittel sowie als Bausteine in thermisch
30 härtbaren Beschichtungsmittelsystemen und in Polyestern und Polyurethanen. Die mit Hydroxygruppen funktionalisierten, erfindungsgemäßen Polymere finden insbesondere bei der Herstellung von Polyurethanen und besonders bevorzugt bei der Herstellung von Polyurethanschäumen auf Basis aliphatischer Isocyanate Verwendung.

- 35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Analytik

- 40 Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard nach DIN 55672-1. Die Polydispersität (Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w zu zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n) wurde hieraus errech-
45 net.

10

Der Viskositätswert wurde von unverdünnten Proben der Polymere bei den angegebenen Temperaturen mit einem MC 100-Viskosimeter der Fa. Physica bestimmt.

- 5 Die OH-Zahl (mg KOH pro g Polymer) wurde durch Titration einer acetalisierten Probe mit einer 0,5 N ethanolischen KOH-Lösung bestimmt. Zuvor wurde die Säurezahl der nicht-acetalisierten Probe durch Titration ebenfalls mit 0,5 N ethanolischer KOH-Lösung ermittelt und bei der Berechnung der OH-Zahl berücksichtigt.

10

Der Epoxidwert [mol/kg Polymer] wurde nach Zugabe von Essigsäure durch Titration mit N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid bestimmt.

- 15 Die Untersuchungen zur Löslichkeit erfolgten durch Auflösung von 2 g Polymer in 1 ml des jeweiligen Lösungsmittels. Ein Polymer galt hiernach als löslich, wenn es sich innerhalb von 30 Minuten nahezu vollständig gelöst hatte.

20 II. Diskontinuierliche Herstellung im Druckkessel

Beispiel 1

- In einem ölbeheizten 6 l-Druckkessel, der mit Thermometer und
25 Druckfühler sowie zwei getrennten Zulaufdosierungen ausgerüstet war, legte man 600 ml Lösungsmittel vor und erwärmte auf 190 °C. Hierzu gab man innerhalb einer Stunde über den Zulauf 1 die Monomermischung und über den Zulauf 2 die Initiatorlösung. Nach Beendigung der Zugabe behielt man die Temperatur eine Stunde bei,
30 kühlte dann auf 60 °C ab und verdünnte das Reaktionsgemisch mit Lösungsmittel auf einen Feststoffgehalt von etwa 50 bis 60 Gew.-%. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus der so erhaltenen Polymerlösung erfolgte in einem Dünnschichtverdampfer bei 180 °C und einem Druck von < 20 mbar.

35

Der Monomerzulauf enthielt 1500 g Hydroxyethylacrylat, 1350 g Ethylhexylacrylat und 150 g Hexandiolldiacrylat. Als Initiatorzulauf verwendete man eine Lösung von 60 g Di-tert.-Amylperoxid in 150 g Isobutanol.

40

Der Feststoffgehalt des Polymeren lag bei 99,6 % und wurde durch 15-minütiges Ausheizen der Probe bei 220 °C ermittelt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n betrug 2362 g/mol. Die OH-Zahl des Polymeren betrug 219 mg KOH/g. Der Viskositätswert bei 30 °C war

- 45 480 Pa·s und bei 100 °C 1,9 Pa·s.

11

Das Polymer war in Aceton, Ethanol und Isopropanol löslich.

Beispiel 2

5 Nach der Vorschrift des Beispiels 1 polymerisierte man 3 kg einer homogenen Mischung aus 50 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat, 47 Gew.-Teilen Ethylhexylacrylat und 3 Gew.-Teilen Hexandiolacrylat bei 190 °C. Die Initiatorlösung enthielt 120 g Di-tert.-Amylperoxid, gelöst in 150 g Isobutanol. Der ermittelte Polymerisationsumsatz lag bei 99,4 %.

Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren M_n lag bei 1290 g/mol. Die OH-Zahl des Polymeren betrug 213 mg KOH/g. Der Viskositätswert des Polymeren bei 30 °C betrug 36 Pa·s und bei 100 °C
15 1,67 Pa·s.

Das Polymer war in Aceton, Ethanol und Isopropanol löslich.

20 III. Allgemeine Vorschrift für die kontinuierliche Polymerisation im Ringspalt-Reaktor

Als Polymerisationsgefäß diente ein Ringspalt-Reaktor mit einer Spaltbreite von 4 mm, einem Volumen (im Reaktionsraum) von 1,5 l, welcher mit einem Rotor (Durchmesser 96 mm) ausgerüstet war, auf
25 dem Stege zur Förderung der Durchmischung angebracht waren. Der Reaktor wies außerdem Vorrichtungen zur Zudosierung der Monomere, zur Produktrückführung und eine Vorrichtung für die Produktentnahme auf. Die Vorrichtung zur Produktrückführung und zur Monomerzufuhr sind als Doppelrohr ausgestaltet, wobei die Monomerzufuhr über das innere Rohr und die Produktrückführung über das äußere Rohr erfolgt.

Die Polymerisation erfolgte bei einer Innentemperatur von 190 °C und einer Rotordrehzahl von 200 U/min. Der Monomerdurchsatz D betrug 13 kg/h bei einem rückgeführten Produktstrom R von 260 kg/h,
35 entsprechend einem Rückführungsverhältnis R/D von 20. Im Anschluss an die Polymerisation wurde die Schmelze bei 180 °C in einem Dünnschichtverdampfer entgast.

40 Beispiel 3

Eine Monomermischung aus 23 Gew.-Teilen Glycidylmethacrylat, 55 Gew.-Teilen Methylethylmethacrylat, 11 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 8 Gew.-Teilen Methylacrylat und 3 Gew.-Teilen Hexandiolacrylat
45 wurden in einem Vorratsbehälter homogen vermischt. Unmittelbar von Einleiten dieser Mischung in den Ringspalt-Reaktor gab man 2 Gew.-Teile Di-tert.-Amylperoxid (als 50 gew.-%ige Lösung in Xy-

12

lol) und vermischte das Ganze in einem nachgeschalteten Sulzer-Mischer. Nach Polymerisation und anschließender Entgasung wurde ein Polymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

- 5 Molekulargewicht $M_n = 1622$ g/mol
Polydispersität (M_w/M_n) = 2,45
Epoxidwert = 0,1455

Das Polymer war in Xylol und Toluol löslich.

10

Beispiel 4

- Nach der für Beispiel 3 beschriebenen Vorgehensweise wurden
23 Gew.-Teile Glycidylmethacrylat, 55 Gew.-Teile Methylmethacry-
15 lat, 11 Gew.-Teile Butylacrylat, 5 Gew.-Teile Methylacrylat und
6 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat polymerisiert. Nach der anschließenden Entgasung wurde ein Polymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

- 20 Molekulargewicht $M_n = 1751$ g/mol
Polydispersität (M_w/M_n) = 3,98
Epoxidwert = 0,1420

Das Produkt war in Xylol und Toluol löslich.

25

Beispiel 5

- In einem für eine kontinuierliche Polymerisation ausgestalteten
5 l-Druckkessel mit Rührer wurde bei 190 °C und 10 bar Innendruck
30 eine Mischung aus 50 Gew.-Teilen 2-Hydroxyethylacrylat, 47 Gew.-
Teilen n-Butylacrylat und 3 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat in Gegenwart von 4 Gew.-Teilen Di-tert.-Amylperoxid kontinuierlich polymerisiert. Der Durchsatz (Monomermischung + Initiator) lag bei 10 kg/h. Im Anschluss an die Polymerisation wurde das entnommene
35 Produkt bei 190 °C und einem Druck < 30 mbar in einem Dünnschichtverdampfer von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Das Polymer wies die folgenden Eigenschaften auf:

- 40 Molekulargewicht $M_n = 1480$ g/mol
Polydispersität (M_w/M_n) = 4,46
OH-Zahl = 215 mg KOH/g

- Die Viskosität einer unverdünnten Polymerprobe war 67 Pa·s bei
45 30 °C und 1,75 Pa·s bei 100 °C.

13

Vergleichsbeispiel 1:

Beispiel 1 wurde wiederholt mit folgenden Abweichungen: Die Polymerisationstemperatur betrug 60 °C. Als Initiator wurde anstelle
5 des Di-tert.-Amylperoxids 3 Gew.-Teile Azobisisobutyronitril
(bezogen auf Monomere) eingesetzt. Zwei Stunden nach Polymerisationsbeginn vernetzte die Reaktionsmischung, und es trat eine
Phasentrennung in Polymer- und Lösungsmittelphase auf. Das erhaltene Polymer war in Ethanol, Isopropanol, Aceton und Xylol unlös-
10 lich.

Vergleichsbeispiel 2:

Vergleichsbeispiel 1 wurde mit folgenden Abweichungen wiederholt:
15 Anstelle 3 Gew.-Teilen Azobisisobutyronitril wurde 0,2 Gew.-Teile
des Initiators eingesetzt. Bereits nach einer Stunde erhielt man
ein Produkt, das in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich
war.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Teilverzweigte Polymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 20000 Dalton, aufgebaut aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, umfassend:
- i) 80 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monomere A und
- ii) 0,1 bis 20 Gew.-% Monomere B, die wenigstens zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen,
- wobei der Gewichtsanteil der Monomere A und B auf die Gesamtmenge der das Polymer konstituierenden ethylenisch ungesättigten Monomere bezogen ist.
2. Polymere nach Anspruch 1, worin die Monomere A wenigstens ein Monomer A1 mit wenigstens einer Reaktiv-Gruppe und wenigstens eine Monomer A2 ohne Reaktiv-Gruppe umfassen.
3. Polymere nach Anspruch 2, worin die Monomere A1 ausgewählt sind unter OH-Gruppen oder Oxiran-Gruppen tragenden Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure.
4. Polymere nach Anspruch 2 oder 3, worin der Anteil der Monomere A1 an der Gesamtmenge der das Polymer konstituierenden Monomere 10 bis 80 Gew.-% beträgt.
5. Polymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Monomere B ausgewählt sind unter den wenigstens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Di- oder Polyolen.
6. Polymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch radikalische Copolymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomere A und B in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen oberhalb 150 °C.
7. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch radikalische Copolymerisation der Monomere A und B in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen oberhalb 150 °C.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man den Polymerisationsinitiator in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A und B einsetzt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei man die Polymerisation in Abwesenheit eines Polymerisationsreglers durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerisationsinitiator ausgewählt ist unter Peroxiden und Hydroperoxiden.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei man die zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich der Polymerisationszone zuführt und das gebildete Polymer kontinuierlich aus
- 15 der Polymerisationszone abführt.

20

25

30

35

40

45