

(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. September 2009 (24.09.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/115607 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 230/02 (2006.01) **C09D 143/02** (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) **C08K 5/521** (2006.01)
C08L 43/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/053326

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2009 (20.03.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08153095.8 20. März 2008 (20.03.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TERRENOIRE, Alexandre** [FR/DE]; Dürerstr. 106, 68163 Mannheim (DE). **TITMARSH, Chris** [AU/DE]; Spinoza Str. 10, 68165 Mannheim (DE). **YAMASHITA, Hideki** [JP/JP]; 835 Nao, Asahi-cho, Mie-gun, Mie Pref., 5108101 (JP). **YONG, Chee Seng** [CN/MY]; 1, Jalan 3/16 Taman Sri Kluang, Luang, Johor, 86000 (MY). **CHOWDHRY, Munbarik Mahmood** [GB/SG]; 30 Namly Garden, Singapore S-267358 (SG). **KWAN, Mun Hoe (Stanley)** [SG/SG]; 51 Hillview Ave. #06-05, Singapore S-669565 (SG). **ALLEN, Jonathan** [AU/AU]; 2-4 Sweyn Street, North Balwyn Victoria (AU).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: POLYMER DISPERSIONS CONTAINING PHOSPHOROUS POLYMERS AND EMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: POLYMERDISPERSIONEN ENTHALTEND PHOSPHORHALTIGE POLYMERE UND EMULGATOREN

(57) Abstract: The present invention relates to the use of a polymer dispersion (PD) containing at least one polymer (P) obtained through radical emulsion polymerization of at least one ethylenically unsaturated monomer (M1) and at least one monomer (M2) different therefrom selected from among the esters of phosphonic acid or phosphoric acid, alternatively with alkoxyated hydroxyalkyl (meth)acrylates and at least one emulsifier (E) selected from the phosphoric acid esters, alternatively with alkoxyated C₈-C₃₀ alcohols and salts thereof, in coating agents for improving the abrasion resistance of coatings produced therefrom and/or for improving the polishing resistance of the coatings produced therefrom and/or for improving the stain resistance of the coatings produced therefrom and/or for improving the pigment distribution in the coatings produced therefrom and/or for reducing the emissions of volatile organic compounds from the coatings produced therefrom, polymer dispersions used according to the invention, and coating agents containing the polymer dispersions according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), enthaltend wenigstens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten erhaltliches Polymer (P) und wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Phosphorsäureestern mit gegebenenfalls alkoxylierte C₈-C₃₀-Alkanolen und deren Salzen, in Anstrichmitteln zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Polierbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen und/oder zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche, erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersionen, sowie Anstrichmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen.

WO 2009/115607 A1

Polymerdispersionen enthaltend phosphorhaltige Polymere und Emulgatoren

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerdispersionen enthaltend wenigstens ein Polymer, das durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Esters der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit einem gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylat und einem davon verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich ist, und wenigstens einen Ester der Phosphorsäure
10 mit einem gegebenenfalls alkoxylierten Alkanol in Anstrichmitteln zur Verbesserung der Eigenschaften von Anstrichen, erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersionen sowie die Anstrichmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen.

15 Die Qualität nicht pigmentierter und pigmentierter Anstrichmittel auf Basis wässriger Polymerdispersionen misst sich insbesondere an Glanz, Fleckbeständigkeit, Scheuerbeständigkeit, Polierbeständigkeit oder der Pigmentverteilung der daraus hergestellten Anstriche. Versuche diese Merkmale der Anstriche durch geeignete Zusätze in Anstrichmitteln zu verbessern sind daher zahlreich.

20 EP 0 960 889 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, die durch Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches, enthaltend Alkyl(meth)acrylate Vinylester, Vinylaromaten oder deren Gemische, in Gegenwart eines Schutzkolloids, das ethylenisch ungesättigte, copolymerisierbare Monomere mit wenigstens einer Phosphat- oder Phosphonatgruppe eingebaut enthält, erhältlich sind sowie deren Verwendung als Bin-
25 demittel in Korrosionsschutzbeschichtungsmittel.

EP 1 274 738 beschreibt polymerisierbare grenzflächenaktive Verbindungen der Formel $R^1-C(O)-R^2-X$, worin R^1 ein gegebenenfalls substituierter Vinylrest, R^2 ein zweiwertiger Polyoxyalkylenrest und X eine Phosphatgruppe ist, und deren Salze sowie deren
30 Verwendung zur Herstellung eines Emulsionspolymers.

EP 1 725 595 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, deren Polymer aus einer Monomermischung erhältlich ist, die wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das keine ionische Gruppe enthält, wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer
35 mit mindestens einer Carboxyl- und/oder Carbonsäureanhydridfunktion und wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer mit wenigstens einer Phosphat-, Phosphonat- und/oder Phosphinatgruppe, enthält, wobei die wässrige Polymerdispersionen gegebenenfalls ein anionisches Tensid von Typ alkoxyliertes Alkylphosphat enthält, Beschichtungszusammensetzungen enthaltend solche Polymerdispersionen sowie deren
40 Verwendung als Schutzbeschichtung für Metall- oder Kunststoffsubstrate.

EP 1 762 601 beschreibt die Verwendung anionischer Tenside, die ausgewählt sind unter Halbestern der Schwefel- oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten C₈-C₃₀-Alkanolen oder C₄-C₃₀-Alkylphenolen zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit wässriger Beschichtungszusammensetzungen.

5

EP 1 832 635 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen, die wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wenigstens ein anionisches oder Säuregruppen umfassendes Monomer, wenigstens ein phosphorhaltiges Monomer und Titandioxid enthalten, sowie deren Verwendung zur Herstellung scheuer- und fleckbeständiger Beschichtungen.

10

Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt Anstriche, die gleichzeitig eine gute Fleckbeständigkeit

, eine gute Scheuerbeständigkeit, eine gute Polierbeständigkeit und eine gute Pigmentverteilung aufweisen. Vielmehr sind die Anstriche gemäß Stand der Technik ausschließlich hinsichtlich jeweils einer dieser Eigenschaften optimiert. Zudem weisen die beschriebenen Anstrichmittel vielfach Zusätze auf, die noch eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen, was sich negativ auf den Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) der daraus hergestellten Anstriche auswirkt.

20

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zu Grunde, Polymerdispersionen für die Verwendung in Anstrichmitteln zur Verfügung zu stellen, die geeignet sind die Fleckbeständigkeit und/oder die Scheuerbeständigkeit und/oder die Polierbeständigkeit und/oder die Pigmentverteilung der daraus hergestellten Anstriche zu verbessern, ohne dabei in erheblichem Maße negativ auf eine andere dieser Eigenschaften einzuwirken. Nach Möglichkeit sollten die aus den Anstrichmitteln auf Basis dieser Polymerdispersionen hergestellten Anstriche einen möglichst geringen Anteil flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) aufweisen.

25

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Verwendung von Polymerdispersionen, die wenigstens ein Polymer, das durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines Esters der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit einem gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylat und einem davon verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich ist, und wenigstens einen Ester der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit einem gegebenenfalls alkoxylierten Alkanol enthalten, in Anstrichmitteln, gelöst wird.

35

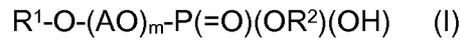
Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), enthaltend:

40

- i) wenigstens ein Polymer (P), erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens

eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, und

- 5 ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I)



worin

- 10 m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,
 AO für Alkylenoxy steht,
 R¹ für C₈-C₃₀-Alkyl steht und
 R² für H oder eine Gruppe -(AO)_m-R^{2a} steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene
 15 Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen,

und den Salzen der Verbindungen der Formel (I);

- in Anstrichmitteln zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten
 20 Anstriche und/oder zur Verbesserung der Polierbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen und/oder zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche.

- 25 Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Polymerdispersionen (PD) in Anstrichmitteln werden Anstriche erhalten, die üblicherweise neben einer guten Fleckbeständigkeit (stain resistance) auch eine gute Polierbeständigkeit, eine gute Scheuerbeständigkeit und/oder eine gute Pigmentverteilung aufweisen. Zudem weisen sowohl die
 30 erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen (PD) als auch die daraus hergestellten Anstrichmittel und Anstriche üblicherweise einen geringen Anteil flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) auf.

- Demzufolge betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert, zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert, zur Verbesserung der Polierbeständigkeit der
 40 daraus hergestellten Anstriche.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert, zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert, zur Verbesserung der Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert, zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche.

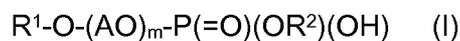
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Anstrichmittel enthaltend eine Polymerdispersion (PD), wobei die Polymerdispersion (PD):

15

- i) wenigstens ein Polymer (P), erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, und

20

- ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I)



25

worin

m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,

AO für Alkylenoxy steht,

R¹ für C₈-C₃₀-Alkyl steht und

30

R² für H oder eine Gruppe -(AO)_m-R^{2a} steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen,

und den Salzen der Verbindungen der Formel (I), enthält; und

35

wobei die Polymerdispersionen (PD) zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Polierbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Pigmentverteilung in aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verringerung der Emission von flüchtigen organi-

40

schen Verbindungen durch aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen eingesetzt wird.

5 Weitere Gegenstände der Erfindung sind die im Folgenden beschriebenen, bevorzugt verwendeten Polymerdispersionen (PD) sowie Anstrichmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine erfindungsgemäß verwendete und erfindungsgemäße Polymerdispersion (PD).

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen, speziell mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, d.h. für "C₁-C₃₀-Alkyl".

Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte C₁-C₇-Alkyl-, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen.
15 Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl,
20 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl etc.

Geeignete längerkettige Alkylgruppen sind beispielsweise geradkettige und verzweigte C₈-C₃₀-Alkylgruppen, bevorzugt C₈-C₂₀-Alkylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei
25 um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen. Dazu zählen beispielsweise n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl und n-Nonadecyl. Der Ausdruck Alkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Alkylreste.

30 Die vorstehenden Ausführungen zu Alkyl gelten sinngemäß auch für die Alkylgruppen in Alkanol, Alkandiol und Aminoalkanol.

Der Ausdruck "Alkylen", wie in Alkylenoxy verwendet, steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen, bevorzugt mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise
35 Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,2-propylen, etc.

Als "Salze der Verbindungen der Formel (I)" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen bezeichnet, die aus dem Phosphat-Anion oder unter der Bedingung, dass R² für H steht gegebenenfalls aus dem Phosphat-Dianion der Verbindungen der Formel (I) und geeigneten Kation-Äquivalenten bestehen. Bevorzugt bestehen

die Salze der Verbindungen der Formel (I) aus dem einfach negativ geladenen Phosphat-Anion und einem Kationen-Äquivalent. Bevorzugt ist das Kationen-Äquivalent ausgewählt unter Kationen von Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium und Kalium, Kationen von Erdalkalimetalle, wie Calcium oder Magnesium, und Ammoniumionen (NH_4^+),
5 besonders bevorzugt unter Natrium- und/oder Kalium-Kationen.

Der Ausdruck "Fleckbeständigkeit" (stain resistance, Schmutzbeständigkeit) wird im Rahmen dieser Erfindung auch Reinigungsfähigkeit oder speziell Abwaschbarkeit verstanden. Sie bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Befähigung eines
10 Anstrichs, nach Kontakt mit einem Anfärbemittel, wie Stempelfarbe, Tinte, Buntstift, Lippenstift oder Senf oder farbstoffhaltigen Getränken, z.B. Rotwein, Kaffee, Tee und Ähnlichen, und Reinigung nur eine geringe Verschmutzung aufzuweisen. Zur Bestimmung der Fleckbeständigkeit kann zunächst ein Testanstrich aus einem Anstrichmittel hergestellt werden, das eine Polymerdispersion enthält, die auf wenigstens einem ethylenisch ungesättigten phosphorhaltigen Monomer (M2) und wenigstens einem phosphorhaltigen Emulgator (E) beruht. Dieser Anstrich wird dann mit einem Anfärbemittel in Kontakt gebracht, wobei es sich um eine für die Bestimmung der Fleckbeständigkeit übliche Verunreinigung handelt. Nach einer Einwirkzeit wird das Anfärbemittel abgewaschen und der Anstrich unter standardisierten Bedingungen feucht geschauert. Die
15 Fleckbeständigkeit kann durch Angabe der delta E-Werte (dE-Werte) charakterisiert werden. Die delta E-Werte dienen der Angabe von Farbdifferenzen von zwei Messflächen, wobei das CIE $L^*a^*b^*$ Farbsystem verwendet werden kann. Der delta E-Wert gibt die Farbdifferenz zwischen einem nicht angefärbten Bereich einer Probe und einem angefärbten Bereich einer Probe als positive Zahl wieder. Je kleiner der delta E-Wert ist, desto geringer ist die Farbdifferenz und desto besser die Fleckbeständigkeit des
20 geprüften Anstrichs. Farbmessungen über delta E-Werte unter Verwendung üblicher Spektrophotometer sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in AATCC Evaluation Procedure 7, "Instrumental Assessment of the Change in Color of a Test Specimen" beschrieben. In der Regel werden mehrere Versuche mit verschiedenen Standardanfärbemitteln durchgeführt. Unter Verbesserung der Fleckbeständigkeit versteht der
30 Fachmann eine Verringerung der Anfärbbarkeit, meßbar z.B. durch einen geringeren delta E-Wert. Anstrichmittel, die eine Polymerdispersion enthalten, die auf wenigstens einem ethylenisch ungesättigten phosphorhaltigen Monomer (M2) und wenigstens einem phosphorhaltigen Emulgator (E) beruht, eignen sich speziell für einen Einsatz in abwaschbaren Farben.
35

Der Ausdruck "Scheuerbeständigkeit" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Befähigung eines Anstrichs, bei Beanspruchung durch Scheuern nur wenig Abrieb aufzuweisen. Die Bestimmung kann z.B. durch Bestimmung der Nassabriebbeständigkeit nach DIN EN ISO 11998 (Oktober 2006) erfolgen. Diese Norm legt ein Verfahren zum Bestimmen der Nassabriebbeständigkeit fest. In Abhängigkeit vom
40 Schichtdickenverlust erfolgt eine Einteilung in Klassen (z.B. Klassen 1 bis 5, Klasse 1:

am besten, Klasse 5: am schlechtesten). Die Klasseneinteilung kann nach DIN EN 13300 erfolgen (Klasse 1: weniger als 5 μm bei 200 Scheuerzyklen, Klasse 2: gleich oder mehr als 5 μm und weniger als 20 μm bei 200 Scheuerzyklen, Klasse 3: gleich oder mehr als 20 μm und weniger als 70 μm bei 200 Scheuerzyklen, Klasse 4: weniger
5 als 70 μm bei 40 Scheuerzyklen, Klasse 5: gleich oder mehr als 70 μm bei 40 Scheuerzyklen). Alternativ dazu kann die Bestimmung der Scheuerbeständigkeit (scrub resistance) nach ASTM D 2486 erfolgen. Unter Verbesserung der Scheuerbeständigkeit versteht der Fachmann eine Verringerung des Abriebs, meßbar z.B. durch eine verringerte Schichtdickenabnahme eines Anstrichs, oder einer Erhöhung der Anzahl erforderlicher Scheuerzyklen, um einen Anstrich durchzuscheuern.
10

Der Ausdruck "Polierbeständigkeit" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Befähigung eines Anstrichs, den Glanzgrad bei trockenem Reiben weitgehend konstant zu halten. Eine solche Glanzerhöhung ist speziell bei matten Anstrichen unerwünscht. Zur Bestimmung der Polierbeständigkeit (burnish resistance) kann zunächst
15 eine Probebeschichtung aus einem Anstrichmittel hergestellt werden, das eine Polymerdispersion enthält, die auf einem ethylenisch ungesättigten phosphorhaltigen Monomer (M2) und wenigstens einem phosphorhaltigen Emulgator (E) beruht. Von dieser Beschichtung wird dann der Glanz nach DIN EN ISO 2813 bestimmt. Die Beschichtung
20 wird dann einer Scheuerbelastung in einem Scheuergerät nach DIN EN ISO 11998 (Oktober 2006) unterzogen. Anschließend wird erneut der Glanz bestimmt. Je kleiner die Differenz der Glanzwerte (d.h. der delta Glanz-Wert) ist, desto besser ist die Polierbeständigkeit des geprüften Anstrichs.

25 Anstriche aus Anstrichmitteln, die eine Polymerdispersionen enthalten, die auf einem ethylenisch ungesättigten phosphorhaltigen Monomer (M2) und wenigstens einem phosphorhaltigen Emulgator (E) beruht, zeichnen sich in vorteilhafter Weise durch ausgewogene anwendungstechnische Eigenschaften hinsichtlich der Fleckbeständigkeit, der Scheuerbeständigkeit und der Polierbeständigkeit aus. D.h. in der Regel weisen alle diese Eigenschaften gute Werte auf, wobei insbesondere nicht die Verbesserung hinsichtlich einer Eigenschaft eine deutliche Verschlechterung hinsichtlich einer
30 anderen Eigenschaft bedeutet.

35 Der Ausdruck "Pigmentverteilung" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Homogenität der Anordnung der Pigmente in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen, den Anstrichmitteln sowie in den daraus erhältlichen Anstrichen. Die Pigmentverteilung lässt sich beispielsweise in erster Näherung über die Polierbeständigkeit bestimmen.
40

Der Ausdruck "flüchtige organische Verbindung" (VOC) bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische Verbindungen, die einen Siedepunkt $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei

Normaldruck) aufweisen. Während den Beschichtungsmitteln gemäß Stand der Technik häufig solche flüchtigen organischen Verbindungen beispielsweise in Form von Weichmachern zugesetzt werden, enthalten die Polymerdispersionen sowie die daraus hergestellten Anstrichmittel üblicherweise weniger 150 g/l und häufig weniger 50 g/l flüchtiger organischer Verbindungen.

Die erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersion (PD) enthält wenigstens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2) erhaltliches Polymer (P).

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersion (PD) geeignete α,β -ethylenisch ungesättigte Monomere (M1) sind vorzugsweise ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigte Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Alkandiolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, N-Vinyllactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, N,N-Diallylamine, N,N-Diallyl-N-alkylamine, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, Vinylethern, C_2 - C_8 -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersion (PD) wird bevorzugt wenigstens ein α,β -ethylenisch ungesättigtes Monomer (M1) eingesetzt, das vorzugsweise ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, und Mischungen davon.

Weitere geeignete Monomere (M1) sind beispielsweise Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Alkandiolen, Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen, N-Vinyllactame, offenkettige N-Vinylamidverbindungen, Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono-

und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amide α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, N,N-Diallylamine, N,N-Diallyl-N-alkylamine, vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen und Mischungen davon.

- 5 Geeignete Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat,
- 10 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignoceryl(meth)acrylat, Cerotiny(meth)acrylat,
- 15 Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

- Geeignete Ester von Vinylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren sind z. B. Vinylformiat,
- 20 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versätsäurevinylester und Mischungen davon.

- Geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und Sulfonsäuren oder deren Derivate sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure,
- 25 Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Fumarsäure, die Halbesten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. Maleinsäuremonomethylester, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropyl-
- 30 sulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäuren und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Geeignete Styrolsulfonsäuren und Derivate davon sind Styrol-4-sulfonsäure und Styrol-3-sulfonsäure und die Erdalkali- oder Alkalimetallsalze davon, z. B. Natrium-styrol-3-sulfonat und Natrium-styrol-4-sulfonat. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

- 35 Geeignete primäre Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate sind Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N-(n-Octyl)(meth)acrylamid,
- 40 N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid,

- N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid,
 N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid,
 N-Arachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignoceryl(meth)acrylamid,
 N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid,
 5 N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid,
 N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid,
 N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid,
 Morpholinyl(meth)acrylamid und Mischungen davon.
- 10 Geeignete Vinylaromaten sind Styrol, 2-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 2-(n-Butyl)styrol,
 4-(n-Butyl)styrol, 4-(n-Decyl)styrol, insbesondere Styrol.
- Geeignete ethylenisch ungesättigte Nitrile sind Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischun-
 gen davon.
- 15 Geeignete Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,
 Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.
- Geeignete Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit
 20 C_2 - C_{30} -Alkandiolen sind z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat,
 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat,
 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat,
 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat,
 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat,
 25 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat und Mischungen davon.
- Geeignete Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit
 C_2 - C_{30} -Aminoalkoholen sind z. B. N-(2-Hydroxyethyl)acrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)-
 methacrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)ethacrylamid, N-(2-Hydroxypropyl)acrylamid,
 30 N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, N-(3-Hydroxypropyl)acrylamid, N-(3-Hydroxy-
 propyl)methacrylamid, N-(3-Hydroxybutyl)acrylamid, N-(3-Hydroxybutyl)methacrylamid,
 N-(4-Hydroxybutyl)acrylamid, N-(4-Hydroxybutyl)methacrylamid, N-(6-Hydroxyhexyl)-
 acrylamid, N-(6-Hydroxyhexyl)methacrylamid, N-(3-Hydroxy-2-ethylhexyl)acrylamid,
 N-(3-Hydroxy-2-ethylhexyl)methacrylamid, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid,
 35 N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)ethacrylamid, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid,
 N-Methyl-N-(2-hydroxypropyl)acrylamid, N-Methyl-N-(2-hydroxypropyl)methacrylamid,
 N-Methyl-N-(3-hydroxypropyl)acrylamid, N-Methyl-N-(3-hydroxypropyl)methacrylamid,
 N-Methyl-N-(3-hydroxybutyl)acrylamid, N-Methyl-N-(3-hydroxybutyl)methacrylamid,
 N-Methyl-N-(4-hydroxybutyl)acrylamid, N-Methyl-N-(4-hydroxybutyl)methacrylamid,
 40 N-Methyl-N-(6-hydroxyhexyl)acrylamid, N-Methyl-N-(6-Hydroxyhexyl)methacrylamid,
 N-Methyl-N-(3-hydroxy-2-ethylhexyl)acrylamid, N-Methyl-N-(3-hydroxy-2-ethylhexyl)-
 methacrylamid und Mischungen davon.

Geeignete N-Vinyllactame und deren Derivate sind z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam und Mischungen davon.

Geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid, N-Vinylbutyramid und Mischungen davon.

Geeignete Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

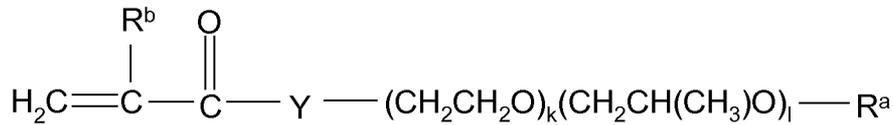
Geeignete Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen sind N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid und Mischungen davon.

Geeignete Monomere (M1) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide.

Geeignete Monomere (M1) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.

Geeignete Monomere (M1) sind weiterhin C₂-C₈-Monoolefine und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen sind z. B. Ethylen, Propylen, Isobutylen, Isopren, Butadien, etc.

Geeignete Polyether(meth)acrylate sind Verbindungen der allgemeinen Formel (A)



(A)

worin

5 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 3 beträgt,

10 R^a für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder (C₆-C₁₄-)Aryl-(C₁-C₄)-alkyl steht,

R^b für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

15 Y für O oder NR^c steht, wobei R^c für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht.

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100, besonders
20 bevorzugt 3 bis 50, insbesondere 4 bis 25.

Die Summe aus k und l beträgt vorzugsweise 3 bis 200, insbesondere 4 bis 100.

Vorzugsweise steht R^a in der Formel (A) für Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl,
25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl sowie Benzyl.

Bevorzugt steht R^b für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-
30 propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Besonders bevorzugt steht R^b für Wasserstoff oder Methyl.

Vorzugsweise steht Y in der Formel (A) für O oder NH, speziell für O.

In einer speziellen Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur
35 Herstellung von PD) wenigstens ein Polyether(meth)acrylat eingesetzt. Dieser wird vorzugsweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird zur Emulsionspolymerisation 0 bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Polyether(meth)acrylats eingesetzt. Geeignete Polyether(meth)acrylate sind z. B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und -anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R^a -OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionspolymerisate verwendet werden. Geeignete Polyether(meth)acrylate sind kommerziell erhältlich, z. B. in Form verschiedener Produkte der Bezeichnung Bisomer® von Laporte Performance Chemicals, UK. Dazu zählt z. B. Bisomer® MPEG 350 MA, ein Methoxypolyethylenglykolmonomethacrylat.

In einer weiteren speziellen Ausführung wird bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PD) wenigstens ein Harnstoffgruppen aufweisendes Monomer eingesetzt. Dieses wird vorzugsweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird zur Emulsionspolymerisation 0 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Harnstoffgruppen aufweisenden Monomers eingesetzt. Geeignete Harnstoffgruppen aufweisende Monomere sind z. B. N-Vinyl- oder N-Allylharnstoff oder Derivate des Imidazolidin-2-ons. Dazu zählen N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= 2-Ureido(meth)acrylat), N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on etc.

Die zuvor genannten Monomere (M1) können einzeln, in Form von Mischungen innerhalb einer Monomerklasse oder in Form von Mischungen aus verschiedenen Monomerklassen eingesetzt werden.

Bevorzugte Polymere (P) sind durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich, bei der der Anteil der Monomere (M1) im Bereich von 95 bis 99,99 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 98 bis 99,9 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 99 bis 99,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, liegt.

Ebenso bevorzugt sind Polymere (P), die durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich sind, bei der der Hauptanteil der Monomere (M1) (im Folgenden als Hauptmonomere (M1.a) bezeichnet), d.h. mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-

gewicht der Monomere (M1), ausgewählt ist unter den zuvor als bevorzugt genannten Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden und Mischungen davon.

5

Besonders bevorzugt ist das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich, bei der mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% der Monomere (M1), bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (M1), ausgewählt sind unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen.

10

Besonders bevorzugt sind die Hauptmonomere (M1.a) dann ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, speziell unter Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

15

Eine besonders geeignete Mischung von Hauptmonomeren (M1.a) für das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielsweise n-Butylacrylat mit Methylmethacrylat.

20

Der Nebenanteil der Monomere (M1) (im Folgenden als Nebenmonomere (M1.b) bezeichnet), d.h. weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 40 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (M1), ist bevorzugt ausgewählt unter ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, (Meth)acrylamiden, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind die Nebenmonomere (M1.b) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, und Mischungen davon.

25

30

Üblicherweise werden die Nebenmonomere (M1.b), sofern vorhanden, in einer Menge von wenigstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (M1), zur Emulsionspolymerisation eingesetzt.

35

Die zuvor genannte besonders geeigneten Mischung von Hauptmonomeren (M1.a) kann bevorzugten mit Nebenmonomeren (M1.b) kombiniert werden, die insbesondere ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und Mischungen davon.

40

In einer speziellen Ausführungsform umfassen die Monomere (M1) ausschließlich Monomere, die ausgewählt sind unter den zuvor als bevorzugt genannten Hauptmonomeren (M1.a) und den zuvor als bevorzugt genannten Nebenmonomeren (M1.b).

- 5 Erfindungsgemäß ist das Polymer (P) durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines der zuvor beschriebenen Monomere (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2) erhältlich.

- 10 Üblicherweise wird man zur Bereitstellung des Polymers (P) durch Emulsionspolymerisation bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, wenigstens eines Monomers (M2), bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, einsetzen. Weiterhin wird man zur Bereitstellung des Polymers (P) durch Emulsionspolymerisation wenigstens 0,01 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 0,2 Gew.-%, des wenigstens einen
15 Monomers (M2), bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, einsetzen.

- Geeignete Monomere (M2) sind die Ester, d.h. Mono- und Diester, der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, speziell die Monoester. Häufig werden die Mono- und Diester der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure nebeneinander vorliegen. In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Monomere (M2) ein Gemisch von Mono- und Diestern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure sein.
20

- 25 Geeignete Monomere (M2) sind auch die Diester der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure, die einfach mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und zusätzlich einfach mit einem davon verschiedenen Alkohol, z. B. mit einem C₁-C₃₀-Alkanol, verestert sind.

- Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylat-Bestandteile der Monomere (M2) sind die im Folgenden als separate Monomere genannten, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, etc. Entsprechende Dihydrogenphosphatestermonomere umfassen Phosphoalkyl(meth)acrylate, wie 2-Phosphoethyl(meth)acrylat,
30 2-Phosphopropyl(meth)acrylat, 3-Phosphopropyl(meth)acrylat, Phosphobutyl(meth)acrylat und 3-Phospho-2-hydroxypropyl(meth)acrylat.
35

- Geeignete Monomere (M2) sind auch die Ester der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, z. B. die Ester der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit Ethylenoxidkondensaten von (Meth)acrylaten, wie
40 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$,

$H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ und
 $H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, worin n für eine Zahl von 1 bis 20 steht.

5 Bevorzugte Monomere (M2) sind Ester der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Mischungen davon. Besonders bevorzugte Monomere (M2) sind die Monoestern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

10 Besonders bevorzugt enthalten die Polymere (P) eine Kombination aus Acrylsäure und wenigstens einem Ester der Phosphorsäure mit einem Ethylenoxidkondensat der Methacrylsäure der Formel $H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, worin n für eine Zahl von 1 bis 20 steht, einpolymerisiert. Ein bevorzugt geeigneter Methacrylsäureester eines Phosphorsäureendmodifizierten Polyethylenglycols der Formel
 15 $(CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_7-P(=O)(OH)_2$ ist unter der Bezeichnung Sipomer PAM 100 von der Fa. Rhodia erhältlich.

Die Polymere (P) weisen vorzugsweise einen Faktor F im Bereich von mehr als 0,4 bis 0,6, besonders bevorzugt von 0,405 bis 0,55 auf, wobei F das Monomergewichtmengenverhältnis $M2/(MS + M2)$ bezeichnet und MS für die Gewichtsteile der ethylenisch ungesättigten Monomere, die wenigstens eine der folgenden Gruppen aufweisen: Carboxylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen oder Sulfonsäuregruppen, steht. M2 bezeichnet die Monomere, die ausgewählt sind unter Estern der Phosphorsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

25 Berechnung des Faktors F:

$$F = \frac{M2}{MS + M2}$$

(mit F = mehr als 0,4 bis 0,6, besonders bevorzugt F = 0,405 bis 0,55)

30 In einer speziellen Ausführungsform:

$$F = \frac{M2}{Acrylsäure + M2}$$

35 mit $M2 = H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$ und n = 1 bis 20 und F = mehr als 0,4 bis 0,6, besonders bevorzugt F = 0,405 bis 0,55.

Die Polymere (P) bestehen bevorzugt zu wenigstens 95,01 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 98,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 99,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymere (P), aus den Monomeren (M1) und (M2) in einpolymerisierter Form und insbesondere aus den zuvor als be-

vorzugt genannten Monomeren (M1) und (M2) in einpolymerisierter Form. Die Polymere (P) bestehen in einer speziellen Ausführung nur aus den Monomeren (M1) und (M2) in einpolymerisierter Form.

- 5 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymere (P) kann zusätzlich zu den zuvor genannten Monomeren (M1) und (M2) wenigstens ein Vernetzer eingesetzt werden.

10 Monomere, die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül.

15 Eine Vernetzung kann auch z. B. durch photochemische Aktivierung erfolgen. Dazu kann zur Herstellung der Polymere (P) zusätzlich wenigstens ein Monomeren mit photoaktivierbaren Gruppen eingesetzt werden. Photoinitiatoren können auch separat zugesetzt werden.

20 Eine Vernetzung kann auch z. B. durch funktionelle Gruppen erfolgen, welche mit dazu komplementären funktionellen Gruppen eine chemische Vernetzungsreaktion eingehen können. Dabei können die komplementären Gruppen beide an das Emulsionspolymerisat gebunden sein. Zur Vernetzung kann ein Vernetzer eingesetzt werden, der befähigt ist, mit funktionellen Gruppen des Emulsionspolymerisats eine chemische Vernetzungsreaktion einzugehen.

25 Geeignete Vernetzer sind z. B. Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

30 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol,
35 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thiapentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid-

- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Cyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen
- 5 Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.
- 10 Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylnalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol,
- 15 Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.
- 20 Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.
- Geeignet als Vernetzer sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyc-
- 25 lische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20 000.
- 30 Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind z. B. 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls ge-
- 35 eignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.
- Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylam-
- 40 moniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

5

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer eingesetzt.

- 10 Weiterhin zählen zu den vernetzenden Monomeren auch solche, die neben einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung eine reaktive funktionelle Gruppe, z. B. eine Aldehydgruppe, eine Ketogruppe oder eine Oxirangruppe aufweisen, die mit einem zugesetzten Vernetzer reagieren können. Vorzugsweise handelt es sich bei den funktionellen Gruppen um Keto- oder Aldehydgruppen. Die Keto- oder Aldehydgruppen sind
- 15 vorzugsweise durch Copolymerisation von copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Keto- oder Aldehydgruppen an das Polymer gebunden. Geeignete derartige Verbindungen sind Acrolein, Methacrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth-)acrylsäurealkylester mit ein oder zwei Keto- oder Aldehyd-, bzw. einer Aldehyd- und einer
- 20 Ketogruppe im Alkylrest, wobei der Alkylrest vorzugsweise insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst, z. B. (Meth)acryloxyalkylpropanale, wie sie in der DE-A-2722097 beschrieben sind. Des Weiteren eignen sich auch N-Oxoalkyl(meth)acrylamide wie sie z. B. aus der US-A-4226007, der DE-A-2061213 oder DE-A-2207209 bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat
- 25 und insbesondere Diacetonacrylamid. Bei den Vernetzern handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, insbesondere zwei bis fünf funktionellen Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen des Polymerisats, speziell den Keto- oder Aldehydgruppen, eine Vernetzungsreaktion eingehen können. Dazu zählen z. B. Hydrazid-, Hydroxylamin- oder Oximether- oder Aminogruppen als
- 30 funktionelle Gruppen für die Vernetzung der Keto- oder Aldehydgruppen. Geeignete Verbindungen mit Hydrazidgruppen sind z. B. Polycarbonsäurehydrazide mit einem Molgewicht von bis zu 500 g/mol. Besonders bevorzugte Hydrazidverbindungen sind Dicarbonsäuredihydrazide mit bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen. Dazu zählen z. B. Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Glutarsäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid, Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid, Itaconsäuredihydrazid und/oder Isophthalsäuredihydrazid. Von besonderem Interesse sind: Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid. Geeignete Verbindungen mit Hydroxylamin- oder Oximethergruppen sind z. B. in WO 93/25588 genannt.

40

Auch durch eine entsprechende Additivierung der wässrigen Polymerdispersion (PD) kann zusätzlich eine Oberflächenvernetzung erzeugt werden. Dazu zählt z. B. Zugabe

eines Photoinitiators oder Sikkativierung. Als Photoinitiatoren kommen solche in Frage, die durch Sonnenlicht angeregt werden, beispielsweise Benzophenon oder Benzophenonderivate. Zur Sikkativierung eignen sich die für wässrige Alkydharze empfohlenen Metallverbindungen, beispielsweise auf Basis von Co oder Mn (Überblick in U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, S 183 f).

Die vernetzende Komponente wird vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 4,99 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere (einschließlich des Vernetzers), eingesetzt.

Eine spezielle Ausführungsform sind Polymerdispersionen (PD), die keinen Vernetzer einpolymerisiert enthalten.

Die radikalische Polymerisation der Monomere (M1) und (M2) kann in Gegenwart mindestens eines Reglers erfolgen. Regler werden vorzugsweise in einer Einsatzmenge von 0,0005 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Als Regler (Polymerisationsregler) werden allgemein Verbindungen mit hohen Übertragungskonstanten bezeichnet. Regler beschleunigen Kettenübertragungsreaktionen und bewirken damit eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades der resultierenden Polymeren, ohne die Bruttoreaktions-Geschwindigkeit zu beeinflussen. Bei den Reglern kann man zwischen mono-, bi- oder polyfunktionalen Reglern unterscheiden, je nach Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül, die zu einer oder mehreren Kettenübertragungsreaktionen führen können. Geeignete Regler werden beispielsweise ausführlich beschrieben von K. C. Berger und G. Brandrup in J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1989, S. II/81 - II/141.

Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd.

Ferner können als Regler eingesetzt werden: Ameisensäure, ihre Salze oder Ester, wie Ammoniumformiat, 2,5-Diphenyl-1-hexen, Hydroxylammoniumsulfat, und Hydroxylammoniumphosphat.

Weitere geeignete Regler sind Halogenverbindungen, z. B. Alkylhalogenide wie Tetrachlormethan, Chloroform, Bromtrichlormethan, Bromoform, Allylbromid und Benzylverbindungen wie Benzylchlorid oder Benzylbromid.

Weitere geeignete Regler sind Allylverbindungen, wie z. B. Allylalkohol, funktionalisierte Allylether, wie Allylethoxylate, Alkylallylether oder Glycerinmonoallylether.

5 Bevorzugt werden als Regler Verbindungen eingesetzt, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

10 Verbindungen dieser Art sind beispielsweise anorganische Hydrogensulfite, Disulfite und Dithionite oder organische Sulfide, Disulfide, Polysulfide, Sulfoxide und Sulfone. Dazu zählen Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid, Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid, Dimethylsulfoxid, Dialkylsulfid, Dialkyldisulfid und/oder Diarylsulfid.

15 Geeignet als Polymerisationsregler sind weiterhin Thiole (Verbindungen, die Schwefel in Form von SH-Gruppen enthalten, auch als Mercaptane bezeichnet). Bevorzugt sind als Regler mono-, bi- und polyfunktionale Mercaptane, Mercaptoalkohole und/oder Mercapto-carbonsäuren. Beispiele für diese Verbindungen sind Allylthioglykolate, Ethylthioglykolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, 20 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan.

25 Beispiele für bifunktionale Regler, die zwei Schwefelatome in gebundener Form enthalten sind bifunktionale Thiole wie z. B. Dimercaptopropansulfonsäure (Natriumsalz), Dimercaptobernsteinsäure, Dimercapto-1-propanol, Dimercaptoethan, Dimercaptopropan, Dimercaptobutan, Dimercaptopentan, Dimercaptohexan, Ethylenglykol-bis-thioglykolate und Butandiol-bis-thioglykolat. Beispiele für polyfunktionale Regler sind Verbindungen, die mehr als zwei Schwefelatome in gebundener Form enthalten. Bei- 30 spiele hierfür sind trifunktionale und/oder tetrafunktionale Mercaptane.

Alle genannten Regler können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Eine spezielle Ausführungsform betrifft die erfindungsgemäße Verwendung von Polymeren (P), die durch radikalische Emulsionspolymerisation ohne Zusatz eines 35 Reglers hergestellt werden.

Zur Herstellung der Polymere (P) können die Monomere mit Hilfe von radikalbildenden Initiatoren polymerisiert werden.

40 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid,

Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat,
5 Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Gemische dieser Initiatoren.

10 Als Initiatoren können auch Reduktions-/Oxidations-(= Red-Ox)-Initiator Systeme eingesetzt werden. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem, meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskomponente handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B.
15 Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen
20 auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natrium-peroxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

25 Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymere (P), erfolgt üblicherweise in Gegenwart wenigstens einer grenzflächenaktiven Verbindung. Hierfür kommen neben den zuvor genannten Emulgatoren (E) insbesondere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420, beschrieben
35 werden und Emulgatoren, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208, beschrieben werden, in Betracht.

40 Neben den erfindungsgemäß verwendeten Emulgatoren (E) sind als Emulgatoren sowohl anionische als auch kationische als auch nicht-ionische Emulgatoren geeignet. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt,

deren relative Molekulargewichte üblicherweise unterhalb derer von Schutzkolloiden liegen.

5 Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nicht-
ionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole
(Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₀), Ethoxylate langkettiger Alkohole
(Ethoxylierungsgrad: 3 bis 100, Alkylrest: C₈-C₃₆) sowie Polyethylenoxid/Polypropylen-
oxid-Homo- und Copolymere. Diese können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt
10 oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Gut geeignet sind z. B. Ethylen-
oxid/Propylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkano-
le (Alkylrest C₁-C₃₀, mittlerer Ethoxylierungsgrad 5 bis 100) und darunter besonders
bevorzugt solche mit einem linearen C₁₂-C₂₀-Alkylrest und einem mittleren Ethoxylie-
rungsgrad von 10 bis 50 sowie ethoxylierte Monoalkylphenole, eingesetzt.

15 Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze
von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₂₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alka-
nole (Ethoxylierungsgrad: 2 bis 50, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole
(Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest:
C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈). Weitere geeignete Emulga-
20 toren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1,
Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208). Als anio-
nische Emulgatoren sind ebenfalls Bis(phenylsulfonsäure)ether bzw. deren Alkali- oder
Ammoniumsalze, die an einem oder beiden aromatischen Ringen eine C₄-C₂₄-Alkyl-
gruppe tragen, geeignet. Diese Verbindungen sind allgemein bekannt, z. B. aus
25 US 4,269,749, und im Handel erhältlich, beispielsweise als Dowfax® 2A1 (Dow Chemi-
cal Company).

Geeignete kationische Emulgatoren sind vorzugsweise quartäre Ammoniumhalogeni-
de, z. B. Trimethylcetylammoniumchlorid, Methyltrioctylammoniumchlorid, Benzyl-
30 triethylammoniumchlorid oder quartäre Verbindungen von N-C₆-C₂₀-Alkylpyridinen,
-morpholinen oder -imidazolen, z. B. N-Laurylpyridiniumchlorid.

Erfolgt die Herstellung der Polymere (P) in Gegenwart wenigstens einer grenzflächen-
aktiven Verbindung, wird diese im Allgemeinen in einer Menge von etwa 0,01 bis 10
35 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden
Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen in einem Bereich von 0
bis 150 °C, bevorzugt 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt 30 bis 95 °C. Die Polymeri-
40 sation erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck, möglich ist jedoch auch eine Polymerisa-
tion unter erhöhtem Druck, beispielsweise dem Eigendruck der zur Polymerisation ein-

gesetzten Komponenten. In einer geeigneten Ausführung erfolgt die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Inertgases, wie z. B. Stickstoff oder Argon.

Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrtweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes oder auch eine Polymersaat vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

In einer speziellen Ausführung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersion (PD) unter Einsatz eines Saatpolymers. Unter dem Begriff Saatpolymer versteht der Fachmann ein feinteiliges Polymer in Form einer wässrigen Polymerdispersion. Die gewichtsmittlere Teilchengröße von Saatpolymeren (Gewichtsmittel, d_{50} -Wert) liegt typischerweise unterhalb von 200 nm, häufig im Bereich von 10 bis 150 nm. Die Monomierzusammensetzungen der Saatpolymere ist in der Regel von untergeordneter Bedeutung. Geeignet sind sowohl Saatpolymere, die überwiegend aus vinylaromatischen Monomeren und insbesondere aus Styrol aufgebaut sind (sogenannte Styrol-Saat), als auch Saatpolymere, die überwiegend aus C_1 - C_{10} -Alkylacrylaten und/oder C_1 - C_{10} -Alkylmethacrylaten, z. B. aus einer Mischung aus Butylacrylat und Methylmethacrylat aufgebaut sind. Neben diesen Hauptmonomeren, die typischerweise wenigstens 80 Gew.-% und insbesondere wenigstens 90 Gew.-% des Saatpolymeren ausmachen, können die Saatpolymere auch davon verschiedene Monomere, insbesondere solche mit einer erhöhten Wasserlöslichkeit, z. B. Monomere mit wenigstens einer Säurefunktion und/oder neutrale Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit einpolymerisiert enthalten. Der Anteil derartiger Monomere wird in der Regel 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% nicht überschreiten und liegt, sofern vorhanden, typischerweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das Saatpolymer konstituierenden Monomere.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im Einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisations-

temperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

5 Die bei der Polymerisation entstandenen Dispersionen können im Anschluss an den Polymerisationsprozess einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die bekannten Verfahren zur Restmonomerenreduzierung, wie z. B. die Nachbehandlung durch Zusatz von Polymerisationsinitiatoren oder Mischungen mehrerer Polymerisationsinitiatoren bei geeigneten Temperaturen, eine Nachbehandlung der Polymerlösung mittels Wasserdampf
10 oder Ammoniakdampf, oder Strippen mit Inertgas oder Behandeln der Reaktionsmischung mit oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorptionsverfahren wie die Adsorption von Verunreinigung an ausgewählten Medien wie z. B. Aktivkohle oder eine Ultrafiltration.

15 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß verwendeten Polymere (P) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von etwa 1 000 bis 2 000 000, bevorzugt 1 500 bis 1 000 000 und insbesondere 2 000 bis 500 000, auf. Die Molmassenbestimmung kann dabei durch Gelpermeationschromatographie mit einem Standard, wie Polymethylmethacrylat, erfolgen.

20

Die Glasübergangstemperatur T_g der erfindungsgemäß verwendeten Polymere (P) ist vorzugsweise kleiner als 50 °C, besonders bevorzugt kleiner als 40 °C, insbesondere kleiner als 30 °C.

25 Erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersionen (PD) enthalten neben dem zuvor beschriebenen Polymer (P) wenigstens einen Emulgator (E). Üblicherweise erfolgt die radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart dieses Emulgators (E). Der Emulgator (E) kann jedoch auch erst nach erfolgter Emulsionspolymerisation zugesetzt werden.

30

Geeignete Emulgatoren (E) sind die Ester, d.h. die Mono- und Diester, der Phosphorsäure mit gegebenenfalls bis zu 20-fach alkoxylierten C_8 - C_{30} -Alkanolen, speziell die Monoester. Häufig werden die Mono- und die Diester als Gemisch nebeneinander bereitgestellt werden. Daher ist in einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden
35 Erfindung der liegt der Emulgator (E) in den Polymerdispersionen (PD) als Gemisch der Mono- und die Diester enthalten.

Geeignete Emulgatoren (E) sind auch die Diester der Phosphorsäure, die einfach mit einem gegebenenfalls bis zu 20-fach alkoxylierten C_8 - C_{30} -Alkanol und zusätzlich ein-
40 fach mit einem davon verschiedenen C_1 - C_{30} -Alkanol, bevorzugt mit einem C_1 - C_7 -Alkanol, verestert sind.

Bevorzugt sind die gegebenenfalls alkoxylierten C₈-C₃₀-Alkanol ethoxyliert und/oder propoxyliert, besonders bevorzugt ethoxyliert, d.h. -(AO)_m- steht in den Verbindungen der Formel (I) besonders bevorzugt für eine Polyethergruppe -(CH₂CH₂-O)_m-.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht m in den Verbindungen der Formel (I) wenigstens für 1 und besonders bevorzugt wenigstens für 2. Der Wert m wird üblicherweise 20 und häufig 15 nicht übersteigen.

- Bevorzugt als Emulgatoren (E) sind Verbindungen der allgemeinen Formel
 10 C_sH_{2s+1}O(CH₂CH₂O)_t-P(=O)(OH)₂, worin s für 6 bis 30 steht und t für 0 bis 20 steht.

Bevorzugt als Emulgatoren (E) sind z.B.
 Maphos 24 T (C₁₀H₂₁O(CH₂CH₂O)₄-P(=O)(OH)₂) und
 Maphos 10 T ((2-Ethylhexyl)phosphat), beide von BASF BTC.

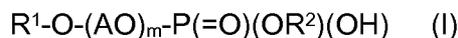
- 15 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) enthaltend im Allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators (E), bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere. Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen
 20 (PD) enthaltend im Allgemeinen wenigstens 0,05 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 0,1 Gew.-% wenigstens eines Emulgators (E), bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere.

- Den Polymerdispersionen (PD) können weiterhin übliche Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise den pH-Wert einstellende Substanzen, Reduktions- und Bleichmittel, wie z. B. die Alkalimetallsalze der Hydroxymethansulfinsäure (z. B. Rongalit® C der BASF Aktiengesellschaft), Komplexbildner, Desodoranten, Geschmacksstoffe, Geruchsstoffe und Viskositätsmodifizierer, wie Alkohole, z. B. Glycerin, Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Glykol etc. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können
 30 den Polymerdispersionen in der Vorlage, einem der Zuläufe oder nach Abschluss der Polymerisation zugesetzt werden.

- Die wässrige Polymerdispersion (PD) weist üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%. Der Feststoffgehalt beträgt in einer
 35 speziellen Ausführung mindestens 50 Gew.-%, spezieller mindestens 55 Gew.-%, noch spezieller mindestens 58 Gew.-%. Möglich sind Feststoffgehalte von mindestens 60 Gew.-% oder auch mindestens 65 Gew.-%.

- In besonderem Maße geeignet für die erfindungsgemäße Verwendung sind Polymerdispersionen (PD) enthaltend:
 40

- i) wenigstens ein Polymer (P) erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung enthaltend:
- 95 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1), das ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten und Mischungen davon; und
 - 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten; und
- ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I) und den Salzen der Verbindungen der Formel (I),



worin

- m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,
 AO für Alkylenoxy steht,
 R¹ für C₈-C₃₀-Alkyl steht und
 R² für H oder eine Gruppe -(AO)_m-R^{2a} steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen.

Diese besonders geeigneten und erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen (PD) sind neu und sind geeignet durch ihre Verwendung in Anstrichmitteln die Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder die Polierbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder die Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder die Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen und/oder die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche zu verbessern. Demzufolge sind diese besonders geeigneten und erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen ebenso wie deren Verwendung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) wird in vollem Umfang auf die zuvor im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung gemachten Ausführungen Bezug genommen.

- 5 Die zur Bereitstellung der Polymere (P) durch radikalische Emulsionspolymerisation verwendeten Monomerzusammensetzung können erfindungsgemäß neben den Monomeren (M1) und (M2) bis zu 4,99 Gew.-% weiterer Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, umfassen. Als
10 weitere Monomere kommen insbesondere die zuvor im Rahmen der Verwendung als weitere geeignete Monomere (M1) sowie die zuvor als Vernetzer genannten Monomere in Betracht. Üblicherweise wird jedoch der Anteil der zur radikalische Emulsionspolymerisation verwendeten Monomerzusammensetzung 3 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 Gew.-% an weiteren Monomeren nicht überschreiten.
- 15 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung addieren sich die Anteile an Monomeren (M1) und (M2) in den zur radikalischen Emulsionspolymerisation verwendeten Monomerzusammensetzung zu 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, d.h. die Polymere (P) enthalten neben den Monomeren (M1) und (M2) keine weiteren Monomere in ein-
20 polymerisierter Form.

Bevorzugt ist das in den erfindungsgemäßen Polymerdispersion (PD) enthaltene Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich, bei der wenigstens ein Teil der Monomere (M1) ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen. Bezüglich weiterer bevorzugten Bedeutungen und Mengen der Monomere (M1) in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) wird in vollem Umfang auf die zuvor gemachten Ausführungen verwiesen.

25

Ebenso bevorzugt ist das in den erfindungsgemäßen Polymerdispersion (PD) enthaltene Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomer (M2) ausgewählt ist unter Estern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, insbesondere Monoestern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, und Mischungen davon. Bezüglich weiterer bevorzugten Bedeutungen und Mengen der Monomere (M2) in den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) wird in vollem Umfang auf die zuvor gemachten Ausführungen verwiesen.

30
35

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersion (PD) enthaltend bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators (E), bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere. Bezüglich der bevorzugten Bedeutungen des Emulgators (E) in

40

den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) wird in vollem Umfang auf die zuvor gemachten Ausführungen verwiesen.

Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) können als
5 solche oder gemischt mit weiteren, in der Regel filmbildenden Polymeren als Bindemittelzusammensetzung in wässrigen Anstrichmitteln, wie Farb- oder Lackmischungen, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) kommen vorzugsweise in wässrigen
10 Anstrichmitteln zum Einsatz. Diese Anstrichmittel liegen beispielsweise in Form eines unpigmentierten Systems (Klarlacks) oder eines pigmentierten Systems vor. Der Anteil der Pigmente kann durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) beschrieben werden. Die PVK beschreibt das Verhältnis des Volumens an Pigmenten (V_P) und Füllstoffen (V_F) zum Gesamtvolumen, bestehend aus den Volumina an Bindemittel (V_B),
15 Pigmenten und Füllstoffen eines getrockneten Beschichtungsfilms in Prozent: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Anstrichmittel lassen sich anhand der PVK beispielsweise wie folgt einteilen:

	hochgefüllte Innenfarbe, waschbeständig, weiß/matt	ca. 85
20	Innenfarbe, scheuerbeständig, weiß/matt	ca. 80
	Halbglanzfarbe, seidenmatt	ca. 35
	Halbglanzfarbe, seidenglänzend	ca. 25
	Hochglanzfarbe	ca. 15-25
	Außenfassadenfarbe, weiß	ca. 45-55
25	Klarlack	0

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Anstrichmittel in Form eines Klarlacks. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Anstrichmittel
30 in Form einer Dispersionsfarbe. Die erfindungsgemäßen pigmentierten Anstrichmittel liegen vorzugsweise in Form einer wässrigen Seidenglanz- oder einer Hochglanzfarbe vor.

Ein Gegenstand der Erfindung betrifft ein Anstrichmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend:

- 35
- wenigstens eine Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert,
 - wenigstens einen anorganischen Füllstoff und/oder wenigstens ein anorganisches Pigment,
 - wenigstens ein übliches Hilfsmittel, und
 - 40 - Wasser.

Bevorzugt ist ein Anstrichmittel, enthaltend:

- 10 bis 60 Gew.-% wenigstens einer Polymerdispersion (PD), wie zuvor definiert,
- 10 bis 70 Gew.-% anorganische Füllstoffe und/oder anorganische Pigmente,
- 0,1 bis 20 Gew.-% übliche Hilfsmittel, und
- 5 - Wasser ad 100 Gew.-%.

Im Folgenden wird die Zusammensetzung einer üblichen Dispersionsfarbe erläutert. Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber das Gesamtgewicht an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Siedepunkt oberhalb 220 °C), z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa

- a) 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, auf die erfindungsgemäße Polymerdispersion (PD),
- 15 b) 0 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, auf wenigstens ein anorganisches Pigment,
- c) 0 bis 85 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- d) 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

20

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen (PD) zur Herstellung von Fassadenfarben mit einer PVK im Bereich von 30 bis 65 oder Innenfarben mit einer PVK im Bereich von 65 bis 80. Unter der Pigmentvolumenkonzentration PVK versteht man hier den mit 100 multiplizierten Quotienten aus dem Gesamtvolumen von Pigmenten plus Füllstoffen geteilt durch das Gesamtvolumen aus Pigmenten, Füllstoffen und Bindemittelpolymeren; vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, S. 667.

Als Pigment werden im Rahmen dieser Erfindung zusammenfassend alle Pigmente und Füllstoffe, z. B. Farbpigmente, Weißpigmente und anorganische Füllstoffe bezeichnet. Dazu zählen anorganische Weißpigmente wie Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) oder farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimon-schwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansa-gelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

40 Geeignet sind auch synthetische Weißpigmente mit Lufteinschlüssen zur Erhöhung der Lichtstreuung, wie die Rhopaque®-Dispersionen.

- Geeignete Füllstoffe sind z. B. Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. In Anstrichmitteln werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe
- 5 bevorzugt. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Glänzende Anstrichmittel weisen in der Regel nur geringe Mengen sehr feinteiliger Füllstoffe auf oder enthalten keine Füllstoffe.
- 10 Feinteilige Füllstoffe können auch zur Erhöhung der Deckkraft und/oder zur Einsparung von Weißpigmenten eingesetzt werden. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.
- 15 Der Anteil der Pigmente kann, wie zuvor beschrieben, durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVK), beschrieben werden. Erfindungsgemäße Anstrichmittel in Form von Hochglanzlacken haben z. B. eine PVK im Bereich von 12 bis 35 %, vorzugsweise 15 bis 30 %.
- 20 Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel (wässrige Anstrichmittel) kann neben der Polymerdispersion (PD), gegebenenfalls zusätzlichen filmbildenden Polymeren und Pigment weitere Hilfsmittel enthalten.
- Zu den üblichen Hilfsmitteln zählen neben den bei der Polymerisation eingesetzten
- 25 Emulgatoren, Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze.
- 30 Weitere geeignete Hilfsmittel sind Verlaufsmittel, Entschäumer, Biozide und Verdicker. Geeignete Verdicker sind z. B. Assoziativverdicker, wie Polyurethanverdicker. Die Menge des Verdickers beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,6 Gew.-% Verdicker, bezogen auf Feststoffgehalt des Anstrichmittels.
- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichmittel erfolgt in bekannter Weise durch Abmischen der Komponenten in hierfür üblichen Mischvorrichtungen. Es hat sich bewährt, aus den Pigmenten, Wasser und gegebenenfalls den Hilfsmitteln eine wässrige Paste oder Dispersion zu bereiten, und anschließend erst das polymere Bindemittel,
- 40 d. h. in der Regel die wässrige Dispersion des Polymeren mit der Pigmentpaste bzw. Pigmentdispersion zu vermischen.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Pigment und Hilfsmittel, bezogen auf den Feststoffgehalt des Anstrichmittels. Bei den flüchtigen Bestandteilen handelt es sich vorwiegend um Wasser.

Das erfindungsgemäße Anstrichmittel kann in üblicher Weise auf Substrate aufgebracht werden, z. B. durch Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Rakeln etc.

Es wird vorzugsweise als Bautenanstrichmittel, d. h. zum Beschichten von Gebäuden oder Gebäudeteilen verwendet. Es kann sich dabei um mineralische Untergründe wie Putze, Gips- oder Gipskartonplatten, Mauerwerk oder Beton, um Holz, Holzwerkstoffe, Metall oder Papier, z. B. Tapeten oder Kunststoff, z. B. PVC, handeln.

Vorzugsweise findet das Anstrichmittel für Gebäudeinnenteile, z. B. Innenwände, Innentüren, Vertäfelungen, Treppengeländer, Möbel etc. Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel zeichnen sich durch einfache Handhabung, gute Verarbeitungseigenschaften und hohes Deckvermögen aus. Die Anstrichmittel sind schadstoffarm. Sie haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, z. B. eine gute Wasserfestigkeit, gute Nasshaftung, gute Blockfestigkeit, eine gute Überstreichbarkeit und sie zeigen beim Auftragen einen guten Verlauf. Das verwendete Arbeitsgerät lässt sich leicht mit Wasser reinigen.

Die aus den erfindungsgemäßen Anstrichmitteln hergestellten Anstriche zeichnen sich durch gute Fleckbeständigkeit bei gleichzeitiger guter Scheuer- und Polierbeständigkeit aus. Zudem weisen die aus den erfindungsgemäßen Anstrichmitteln hergestellten Anstriche im Allgemeinen einen geringen Anteil flüchtiger organischer Verbindungen auf.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkend auszulegenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

I. Herstellung der Polymerdispersionen 1 bis 7 (PD 1 bis PD 7)

Beispiel 1: Herstellung der Polymerdispersion 1

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

- 201,24 g vollentsalztes Wasser
 0,13 g Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
 5 3,25 g Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung, Natrium (n-(C₁₀-C₁₃)-Alkylphenyl)sulfonat)

10 Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 36,33 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minuten unter Rühren 10,92 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

- 15 371,88 g vollentsalztes Wasser
 6,50 g Maphos 24 T (C₁₀H₂₁O(CH₂CH₂O)₄-P(=O)(OH)₂, BASF BTC)
 2,60 g Sipomer PAM 100 (CH₂=C(CH₃)C(=O)O(CH₂CH₂O)₇-P(=O)(OH)₂, Rhodia)
 5,78 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
 20 8,45 g Acrylsäure
 19,50 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
 362,70 g n-Butylacrylat
 266,50 g Methylmethacrylat

25 Zulauf 2:

- 31.20 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

30 Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 7,22 g Wasser nachgespült. das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden nacheinander 2.60 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit 3,90 g vollentsalztes Wasser über 15 Minuten, 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) mit 5,92 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 4,96 g Acetonbisulfid (13,1%ige wässrige Lösung) mit 9,30 g vollentsalztem Wasser über eine Stunde zugegeben. Das
 35 Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 37,90 g vollentsalztes Wasser, 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 11,05 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) in 11,57 g vollentsalztem Wasser zugegeben und das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

40

Beispiel 2: Herstellung der Polymerdispersion 2

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

5

Vorlage:

	216,72 g	vollentsalztes Wasser
	0,14 g	Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
10	3,50 g	Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung, Natrium (n-(C ₁₀ -C ₁₃)-Alkylphenyl)sulfonat)

Danach wurde unter Rühren (200 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 39,02 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minuten unter Rühren 11,76 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zugegeben.

15

Zulauf 1:

20

	398,97 g	vollentsalztes Wasser
	5,60 g	Maphos 10 T ((2-ethylhexyl)phosphat, BASF BTC)
	4,20 g	Sipomer PAM 300 (CH ₂ =CH-C(=O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₇₋₁₀ -P(=O)(OH) ₂ , Rhodia)
	6,22 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
25	9,10 g	Acrylsäure
	21,00 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
	389,90 g	n-Butylacrylat
	286,30 g	Methylmethacrylat

30

Zulauf 2:

33.60 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 7,77 g vollentsalztem Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden nacheinander 2.80 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit 4,20 g vollentsalztem Wasser über 15 Minuten, 4,20 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) mit 6,37 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 5,34 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 10,01 g vollentsalztem Wasser über eine Stunde zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 40,81 g vollentsalztes Wasser, 4,68 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 11,90 g Na-

35

40

tonlauge (10%ige wässrige Lösung) mit 12,46 g vollentsalztem Wasser zugegeben und das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

5 Beispiel 3: Herstellung der Polymerdispersion 3 (nicht erfindungsgemäß)

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

10 Vorlage:

216,72 g	vollentsalztes Wasser
0,14 g	Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
3,50 g	Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung Natrium (n-(C ₁₀ -C ₁₃)-Alkylphenyl)sulfonat)

20 Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 35,32 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minuten unter Rühren 11,76 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zugegeben.

25 Zulauf 1:

267,17 g	vollentsalztes Wasser
9,33 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
28,00 g	Lutensol TO 89 (20%ige wässrige Lösung ethoxylierter C ₁₃ -Oxoalkohol, BASF)
9,10 g	Acrylsäure
21,00 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
392,00 g	n-Butylacrylat
288,40 g	Methylmethacrylat

35 Zulauf 2:

33,60 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

40 Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 7,77 g vollentsalztem Wasser nachgespült. das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden nacheinander 2,80 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit 4,20 g vollentsalztem Wasser über 15 Minuten, 4,20 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige

wässrige Lösung) mit 6,37 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 5,34 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 10,01 g vollentsalztem Wasser über eine Stunde zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 40,81 g
 5 vollentsalztes Wasser, 4,68 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 11,90 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) mit 12,46 g vollentsalztem Wasser zugegeben und das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

10 Beispiel 4: Herstellung der Polymerdispersion 4 (nicht erfindungsgemäß)

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

15 Vorlage:

185,76 g vollentsalztes Wasser
 0,12 g Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
 3,00 g Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung Natrium (n-(C₁₀-C₁₃)-Alkylphenyl)sulfonat)
 20

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 29,95 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minuten unter Rühren 10,08 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zugegeben.
 25

Zulauf 1:

30 243,74 g vollentsalztes Wasser
 4,80 g Sipomer PAM 100 (CH₂=C(CH₃)C(=O)O(CH₂CH₂O)₇-P(=O)(OH)₂, Rhodia)
 8,00 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
 7,80 g Acrylsäure
 18,00 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
 35 333,6 g n-Butylacrylat
 244,80 g Methylmethacrylat

Zulauf 2:

40 28,80 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 6,66 g vollentsalztem Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden nacheinander 2,40 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit 3,60 g Wasser über 15 Minuten, 3,60 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) mit 5,46 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 4,58 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 8,58 g vollentsalztem Wasser über eine Stunde zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 34,98 g vollentsalztes Wasser, 4,01 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 10,20 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) mit 10,68 g vollentsalztem Wasser zugegeben und das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 5: Herstellung der Polymerdispersion 5 (nicht erfindungsgemäß)

15

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

20

185,76 g vollentsalztes Wasser
0,12 g Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
3,00 g Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung Natrium (n-(C₁₀-C₁₃)-Alkylphenyl)sulfonat)

25

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 29,95 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minuten unter Rühren 10,08 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zugegeben.

30

Zulauf 1:

243,74 g vollentsalztes Wasser
35 4,80 g Sipomer PAM 300 (CH₂=CH-C(=O)O(CH₂CH₂O)₇₋₁₀-P(=O)(OH)₂, Rhodia)
8,00 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
7,80 g Acrylsäure
18,00 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
333,60 g n-Butylacrylat
40 244,80 g Methylmethacrylat

Zulauf 2:

28,80 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

- 5 Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 6,66 g vollentsalztem Wasser nach-
 gespült. das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. An-
 schließend wurden nacheinander 2.40 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit
 3,60 g vollentsalztem Wasser über 15 Minuten, 3,60 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige
 wässrige Lösung) mit 5,46 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 4,58 g Aceton-
 10 bisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 8,58 g vollentsalztem Wasser über eine Stunde
 zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und über
 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 34,98 g vollent-
 salztes Wasser, 4,01 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 10,20 g Natronlauge
 (10%ige wässrige Lösung) mit 10,68 g vollentsalztem Wasser zugegeben und das Po-
 15 lymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 6: Herstellung der Polymerdispersion 6 (nicht erfindungsgemäß)

- 20 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisati-
 onsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

- 25 216,72 g vollentsalztes Wasser
 0,14 g Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
 3,50 g Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung Natrium (n-(C₁₀-C₁₃)-Alkyl-
 phenyl)sulfonat)

- 30 Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter
 Aufrechterhaltung dieser Temperatur 35,32 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minu-
 ten unter Rühren 11,76 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Da-
 nach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zu-
 gegeben.

35

Zulauf 1:

- 289,57 g vollentsalztes Wasser
 5,60 g Maphos 10 T ((2-ethylhexyl)phosphat, BASF BTC)
 40 9,33 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
 9,10 g Acrylsäure
 21,00 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)

392,00 g n-Butylacrylat
288,40 g Methylmethacrylat

Zulauf 2:

5

33,60 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 7,77 g vollentsalztem Wasser nach-
gespült. das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. An-
10 schließlich wurden nacheinander 2,80 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit
4,20 g vollentsalztem Wasser über 15 Minuten, 4,20 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige
wässrige Lösung) mit 6,37 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 5,34 g Aceton-
bisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 10,01 g vollentsalztem Wasser über eine Stun-
15 de zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und
über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 40,81 g
vollentsalztes Wasser, 4,68 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 11,90 g Nat-
ronlauge (10%ige wässrige Lösung) mit 12,46 g vollentsalztem Wasser zugegeben und
das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Beispiel 7: Herstellung der Polymerdispersion 7 (nicht erfindungsgemäß)

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisati-
onsgefäß wurden vorgelegt:

25

Vorlage:

216,72 g vollentsalztes Wasser
0,14 g Kupfer(II)sulfat (0,1%ige wässrige Lösung)
30 3,50 g Maranil A 20 (20%ige wässrige Lösung Natrium (n-(C₁₀-C₁₃)-Alkyl-
phenyl)sulfonat)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter
Aufrechterhaltung dieser Temperatur 35,32 g von Zulauf 1 und nach weiteren 10 Minu-
35 ten unter Rühren 11,76 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Da-
nach wurden die Restmengen von Zulauf 1 und Zulauf 2 parallel über 2,5 Stunden zu-
gegeben.

Zulauf 1:

40

289,57 g vollentsalztes Wasser

	5,60 g	Maphos 43 T (Monophosphat von ethoxylierten C ₁₃ -C ₁₅ -Oxoalkohol mit 3 EO, BASF BTC)
	9,33 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
	9,10 g	Acrylsäure
5	21,00 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
	392,00 g	n-Butylacrylat
	288,40 g	Methylmethacrylat

Zulauf 2:

10

33,60 g Natriumperoxodisulfat (2,5%ige wässrige Lösung)

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 7,77 g vollentsalztem Wasser nach-
 gespült. das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90 °C gerührt. An-
 15 schließlich wurden nacheinander 2,80 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) mit
 4,20 g vollentsalztem Wasser über 15 Minuten, 4,20 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige
 wässrige Lösung) mit 6,37 g vollentsalztem Wasser über 1 Stunde und 5,34 g Aceton-
 bisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) mit 10,01 g vollentsalztem Wasser über eine Stun-
 20 de zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten gerührt und
 über 90 Minuten auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 30,81 g
 vollentsalztes Wasser, 4,68 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung) und 11,90 g Nat-
 ronlauge (10%ige wässrige Lösung) mit 12,46 g vollentsalztem Wasser zugegeben und
 das Polymerisationsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

25

II. Herstellung der Anstrichmittel 1 bis 7 (AM 1 bis AM 7)

Die einzelnen Komponenten wurden in der Menge (Gewichtsteile) und Reihenfolge,
 wie in Tabelle A angegeben, unter Rühren mit einem Zahnscheibenrührer zudosiert.
 30 Nach Zugabe des Entschäumer 1 wurde das Gemisch 10 Minuten bei geringer Dreh-
 zahl homogenisiert. Anschließend wurde mit der Zugabe der Komponenten fortgefah-
 ren. Nach Zugabe des Mattierungsmittels wurde die Drehzahl auf 2000 U/min erhöht
 und 20 Minuten dispergiert, bis die Pigmentteilchen einen Durchmesser < 50 µm auf-
 wiesen. Der Entschäumer 2 wurde zugegeben und das Gemisch wurde weitere 5 Mi-
 35 nuten bei reduzierter Drehzahl homogenisiert. Dann gab man unter Rühren die restli-
 chen Komponenten zu und ließ falls erforderlich auf Raumtemperatur abkühlen.

Tabelle A: Formulierung der Anstrichmittel

Komponente	Name (Hersteller)	Menge [Gewichtsteile]
Wasser	-	100
Dispergiermittel	Pigment Disperser [®] MD 20 (BASF)	12

Komponente	Name (Hersteller)	Menge [Gewichtsteile]
Dispergiermittel	tri-Kalium Polyphosphat (25%ige Lösung)(Sinoreagent)	8
Konservierungsmittel	Acticide SPX (Thor Chemicals)	1
Entschäumer 1	DS 065 (Dow Corning)	2
Verdicker 1	Aquaflow NHS 300 (Aqualon)	9
Titandioxidpigment	Tronox CR 828 (Kerr McGee)	200
Füllstoff 1	Tonerde DB-1 (China Clay Co, Ltd.)	52
Füllstoff 2	CaCO ₃ 700 (Fine Chemicals Industry Co, Ltd.)	52
Mattierungsmittel	Celite 499 (Imerys)	52
Entschäumer 2	Dispelair CF 246 (Blackburn Chemicals)	2
Polymerdispersion (Feststoffanteil 50 Gew.-%)	aus Beispielen 2 bis 7	350
Polymer (opak)	Opaque Ultra (Rohm & Haas)	60
pH-Regler	Natronlauge, 10 gew.-%ig	0,5
Verdicker 2	BA905, 50 gew.-%ig in Wasser	2,0
Wasser	-	97,5
Gesamt	-	1000

III. Anwendungstechnische Beispiele

5 1. Fleckbeständigkeit (stain resistance)

Die Fleckenbeständigkeit der Anstriche wurde gemäß der modifizierten Methode "BALTM048" der BASF Australia Ltd. ermittelt. Die zu untersuchenden erfindungsgemäßen Anstrichmittel wurden auf schwarze PVC-Platten in einer Nassfilmdicke von 125 µm aufgetragen. Die Proben wurden bei 23°C für 24h ausgehärtet. Anschließend wurde eine weitere Schicht des Anstrichmittels in einer Nassfilmdicke von 125 µm auf der ersten Schicht aufgetragen, wodurch eine zweischichtige Probe erhalten wurde. Diese wurde weitere 7 Tage bei 23°C ausgehärtet.

15 Die Fleckbeständigkeit gegenüber roter Stempelfarbe (Artline red stamp ink), blauer Tinte (Parker Quink blue pen ink), einer 10 Gew.-% Pulverkaffee-Lösung, schwarzem Tee, Buntstift und Lippenstift wurde getestet. Flüssige Anfärbemittel wurden auf der Anstrichschicht auf einem 1 bis 2 cm breiten Streifen in einer Menge von etwa 1 ml pro Fleck aufgetragen. Buntstift und Lippenstift wurden auf einem Streifen von 1 bis 2 cm
20 aufgetragen. Die Anfärbemittel wurden 5 Minuten auf den Anstrichschichten belassen

und anschließend abgespült um überschüssiges Anfärbemittel zu entfernen. Von jedem Anstrichmittel wurden zwei Probenplatten erstellt.

Die Probenplatten wurden auf einem Scheuerbeständigkeits-Prüfgerät (Sheen wet abrasion scrub tester 903) befestigt. Ein zurechtgeschnittener Schwamm (Oates Clean) wurde mit 50 ml einer 1%igen Teric® N9 Lösung gesättigt. Die Probe wurde mit diesem 200-mal abgewaschen. Um sicherzustellen, dass der Schwamm während des gesamten Waschvorgangs feucht war, wurden mit einem Tropftrichter 4 Tropfen Teric® N9 pro Minute auf ein Ende der Probenplatte getropft. Nach dem Waschen wurden die Probenplatten abgespült und 24 Stunden bei 23 °C getrocknet. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 1 in Form der ermittelten "dE"-Werte wiedergegeben. Der "dE-Wert" entspricht der Farbdifferenz zwischen einem nicht-angefärbten und gewaschenen Bereich und dem angefärbten und gewaschenen Bereich einer Probe, gemessen mit einem DataColor Spectrophotometer. Für jede Probe werden drei Punkte jedes angefärbten Bereichs gemessen. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind der Mittelwert aus den jeweils drei Messergebnissen der beiden untersuchten Proben.

Tabelle 1: dE-Werte.

	AM 1	AM 2	AM 3*)	AM 4*)	AM 5*)	AM 6*)	AM 7*)
Stempelfarbe	4,45	0,88	5,75	5,46	5,59	3,82	3,80
Tinte	0,22	0,16	0,10	0,13	0,24	0,38	0,49
Kaffee	0,81	1,08	1,85	1,51	1,57	2,16	0,83
Tee	0,96	0,75	4,04	2,72	1,88	1,28	1,48
Buntstift	0,80	1,88	0,48	0,25	0,65	0,53	0,68
Lippenstift	0,18	0,51	0,08	0,24	0,38	1,33	0,55
Σ	7,42	5,26	12,30	10,31	10,31	9,50	7,83

*) Vergleichsbeispiel

20

2. Glanz (gloss) bzw. Polierbeständigkeit (burnish resistance)

Die Polierbeständigkeit der Anstriche wird anhand der Veränderung des Glanzes bestimmt.

25

Hierzu wird das Anstrichmittel mit 125 µm Spaltweite auf eine Glasplatte aufgetragen und 7 Tage lang bei Raumtemperatur getrocknet.

30

Die Bestimmung des Glanzes des Anstrichs erfolgt nach DIN EN ISO 2813. Der Prüfkörper wird hierzu in ein kalibriertes Reflektometer (Byk-Gardner, Tri Head) eingesetzt und der Reflektometerwert bei 20°, 60° und 85° Einstrahlwinkel bestimmt. Der ermittelte Reflektometerwert ist ein Maß für den Glanz (je höher der Wert ist, desto höher ist der Glanz).

- 5 Anschließend wird der Prüfkörper auf einem Scheuerbeständigkeits-Prüfgerät (Sheen wet abrasion scrub tester 903) befestigt. Der Kork-Block (85 mm x 40 mm x 30 mm) des Prüfgeräts wird zweifach mit einem trockenen Tuch (chux superwipe, 300 mm x 200 mm) umwickelt. Es werden 200 Scheuer-Zyklen durchgeführt. Anschließend wird der Prüfkörper vorsichtig von Abrieb befreit, 5 Minuten bei Raumtemperatur ruhen gelassen und erneut der Glanz bestimmt.

Tabelle 2. Glanz bestimmt bei einem Winkel von 20°

	vorher	nachher	Δ (Glanz)
AM 1	1,4	1,4	0,0
AM 2	1,4	1,5	0,1
AM 3*)	1,4	1,7	0,3
AM 4*)	1,4	1,4	0,0
AM 5*)	1,4	1,5	0,1
AM 6*)	1,4	1,4	0,0
AM 7*)	1,5	1,6	0,1

- 10 *) Vergleichsbeispiel

Tabelle 3. Glanz bestimmt bei einem Winkel von 60°

	vorher	nachher	Δ (Glanz)
AM 1	4,3	5,0	0,7
AM 2	4,1	5,1	1,0
AM 3*)	4,1	7,7	3,6
AM 4*)	3,7	4,0	0,3
AM 5*)	3,8	5,2	1,4
AM 6*)	3,7	5,2	1,5
AM 7*)	4,0	7,1	3,1

- *) Vergleichsbeispiel

- 15 Tabelle 4. Glanz bestimmt bei einem Winkel von 85°

	vorher	nachher	Δ (Glanz)
AM 1	8,5	13,7	5,2
AM 2	8,8	15,9	7,1
AM 3*)	7,5	21,0	13,5
AM 4*)	6,4	13,3	6,9
AM 5*)	6,7	15,7	9,0
AM 6*)	6,7	15,6	8,9
AM 7*)	6,8	17,8	9,0

- *) Vergleichsbeispiel

Aus der ermittelten Differenz des Glanzes (Δ) vor und nach dem Poliervorgang kann auf die Polierbeständigkeit der Anstriche geschlossen werden. Je geringer der Wert von Δ (Glanz), desto höher ist die Polierbeständigkeit.

5

2. Scheuerbeständigkeit (scrub resistance nach ASTM D 2486)

Die Scheuerbeständigkeit (Abriebfestigkeit) wurde nach ASTM D 2486 mittels einer "Gardner"-Scheuermaschine und einem standardisierten Scheuermedium (abrasiver Typ SC-2) bestimmt.

Die Anstrichmittel wurden mit einem Kastenraker (Spaltweite 175 μm) auf Leneta-Folien aufgebracht. Anschließend wurden die Folien bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke der erhaltenen Anstriche beträgt etwa 50 μm .

Die erhaltenen Folien werden mittig mit einem 250 μm dicken Blechstreifen unterlegt. Anschließend wird das standardisierte Scheuermedium aufgebracht und mit einer Nylonbürste solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle, an der das Blech untergelegt ist, durchgescheuert ist.

In Tabelle 5 ist die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig durchzuscheuern, gemittelt über jeweils 3 Folien, wiedergegeben.

25

Tabelle 5: Scheuerbeständigkeit.

	AM 1	AM 2	AM 3 ^{*)}	AM 4 ^{*)}	AM 5 ^{*)}	AM 6 ^{*)}	AM 7 ^{*)}
Doppelhübe	470	449	478	370	480	190	390

^{*)} Vergleichsbeispiel

III. Herstellung der Polymerdispersionen 8 bis 14 (PD 8 bis PD 14)

30

Beispiel 8: Herstellung der Polymerdispersion 8

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

35

Vorlage:

197,61 g vollentsalztes Wasser

17,73 g Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

40

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

	371,42 g	vollentsalztes Wasser
10	5,77 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
	6,46 g	Maphos 24 T (C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ -P(=O)(OH) ₂ , BASF BTC)
	5,20 g	Sipomer PAM 100 (CH ₂ =C(CH ₃)C(=O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ -P(=O)(OH) ₂ , Rhodia)
	7,15 g	Acrylsäure
	19,50 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
15	362,70 g	n-Butylacrylat
	265,20 g	Methylmethacrylat

Zulauf 2:

20	11,26 g	Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
----	---------	---

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90 °C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (Biozid der Firma Thor Chemie, 5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (Biozid der Firma Thor Chemie, 1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

Beispiel 9: Herstellung der Polymerdispersion 9

35 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

40	197,61 g	vollentsalztes Wasser
	17,73 g	Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 5 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

	371,42 g	vollentsalztes Wasser
10	5,77 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
	6,46 g	Maphos 24 T (C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ -P(=O)(OH) ₂ , BASF BTC)
	5,85 g	Sipomer PAM 100 (CH ₂ =C(CH ₃)C(=O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ -P(=O)(OH) ₂ , Rhodia)
	8,45 g	Acrylsäure
	19,50 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
15	362,70 g	n-Butylacrylat
	263,25 g	Methylmethacrylat

Zulauf 2:

20	11,26 g	Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
----	---------	---

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

Beispiel 10: Herstellung der Polymerdispersion 10

35 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

40	197,61 g	vollentsalztes Wasser
	17,73 g	Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

	368,81 g	vollentsalztes Wasser
10	5,77 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
	3,90 g	Maphos 24 T (C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ -P(=O)(OH) ₂ , BASF BTC)
	5,85 g	Sipomer PAM 100 (CH ₂ =C(CH ₃)C(=O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ -P(=O)(OH) ₂ , Rhodia)
	7,15 g	Acrylsäure
	19,50 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
15	362,70 g	n-Butylacrylat
	264,55 g	Methylmethacrylat

Zulauf 2:

20	11,26 g	Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
----	---------	---

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

Beispiel 11: Herstellung der Polymerdispersion 11

35 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

40	197,61 g	vollentsalztes Wasser
	17,73 g	Polystyrol-Saatlatex (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

	368,81 g	vollentsalztes Wasser
10	5,77 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
	3,90 g	Maphos 24 T (C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ -P(=O)(OH) ₂ , BASF BTC)
	4,88 g	Sipomer PAM 100 (CH ₂ =C(CH ₃)C(=O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ -P(=O)(OH) ₂ , Rhodia)
	7,15 g	Acrylsäure
	19,50 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
15	362,70 g	n-Butylacrylat
	265,52 g	Methylmethacrylat

Zulauf 2:

20	11,26 g	Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
----	---------	---

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

Beispiel 12: Herstellung der Polymerdispersion 12 (nicht erfindungsgemäß)

35 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

40	197,61 g	vollentsalztes Wasser
	17,73 g	Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 5 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

Zulauf 1:

371,42 g vollentsalztes Wasser
10 5,77 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
6,46 g Maphos 24 T (C₁₀H₂₁O(CH₂CH₂O)₄-P(=O)(OH)₂, BASF BTC)
7,15 g Acrylsäure
19,50 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
365,70 g n-Butylacrylat
15 267,40 g Methylmethacrylat

Zulauf 2:

11,26 g Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
20

Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g 25 tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes 30 Wasser zugegeben.

Beispiel 13: Herstellung der Polymerdispersion 13 (nicht erfindungsgemäß)

35 In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage:

197,61 g vollentsalztes Wasser
40 17,73 g Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

5

Zulauf 1:

- 364,83 g vollentsalztes Wasser
- 5,77 g Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
- 10 5,85 g Sipomer PAM 100 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{-P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, Rhodia)
- 7,15 g Acrylsäure
- 19,50 g Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
- 362,70 g n-Butylacrylat
- 264,55 g Methylmethacrylat

15

Zulauf 2:

- 11,26 g Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)
- 20 Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige
- 25 wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

30

Beispiel 14: Herstellung der Polymerdispersion 14 (nicht erfindungsgemäß)

In einem mit Dosiervorrichtung und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

35

Vorlage:

- 197,61 g vollentsalztes Wasser
 - 17,73 g Polystyrol-Saatlatex, (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser ungefähr 30 nm)
- 40

Danach wurde unter Rühren (150 Upm) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren 1,13 g von Zulauf 2 zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 parallel über 2,75 Stunden zugegeben.

5

Zulauf 1:

	364,83 g	vollentsalztes Wasser
	5,77 g	Dowfax 2A1 (45%ige wässrige Lösung, Alkyldiphenyloxiddisulfonat)
10	7,15 g	Acrylsäure
	19,50 g	Acrylamid (50%ige wässrige Lösung)
	365,69 g	n-Butylacrylat
	267,41 g	Methylmethacrylat

15 Zulauf 2:

11,26 g Natriumperoxodisulfat (7%ige wässrige Lösung)

20 Nach Beendigung der Zugabe wurde Zulauf 1 mit 14,15 g Wasser nachgespült. Das Polymerisationsgemisch wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Das Polymerisationsgemisch wurde auf 90°C abgekühlt und dabei wurden 2,59 g Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) über 15 Minuten zugegeben. Danach wurden über 1 Stunde 3,90 g tert.-Butylhydroperoxid (10%ige wässrige Lösung) und 4,70 g Acetonbisulfit (13,1%ige wässrige Lösung) zugegeben. Das Polymerisationsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Währenddessen wurden 18,11 g Natronlauge (10%ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurden nacheinander 4,35 g Actacid MBS (5%ige wässrige Lösung), 1,38 g Actacid MV (1,5%ige wässrige Lösung) und 28,14 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

30 IV. Herstellung der Anstrichmittel 8 bis 14 (AM 8 bis AM 14)

Die einzelnen Komponenten wurden in der Menge (Gewichtsteile) und in der in Tabelle B angegebenen Reihenfolge unter Rühren mit einem Zahnscheibenrührer zudosiert. Nach Zugabe des Entschäumer 1 wurde das Gemisch 10 Minuten bei geringer Drehzahl homogenisiert. Anschließend wurde mit der Zugabe der Komponenten fortgefahren. Nach Zugabe des Mattierungsmittels wurde die Drehzahl auf 2000 U/min erhöht und 20 Minuten dispergiert, bis die Pigmentteilchen einen Durchmesser < 50 µm aufwiesen. Der Verdicker 3 wurde zugegeben und das Gemisch wurde weitere 5 Minuten bei reduzierter Drehzahl homogenisiert. Dann gab man unter Rühren die restlichen

40 Komponenten zu und ließ, falls erforderlich, auf Raumtemperatur abkühlen.

Tabelle B: Formulierung der Anstrichmittel AM 8 bis AM 14

Komponente	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12*)	AM 13*)	AM 14*)
Wasser	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Dispergiermittel 1	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Konservierungsmittel 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Verdicker 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Verdicker 2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Entschäumer 1	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Titandioxidpigment	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
Diatomeenerde	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Mattierungsmittel	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Glas Bubbles S22	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllstoff 1	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Füllstoff 2	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
ZnO Zinkweiß	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
Verdicker 3	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
PM 8 (FA 48,6 Gew.-%)	352,8	-	-	-	-	-	-
PM 9 (FA 48,2 Gew.-%)	-	355,7	-	-	-	-	-
PM 10 (FA 48,4 Gew.-%)	-	-	354,3	-	-	-	-
PM 11 (FA 49,1 Gew.-%)	-	-	-	349,2	-	-	-
PM 12 (FA 49,1 Gew.-%)	-	-	-	-	349,2	-	-
PM 13 (FA 49,1 Gew.-%)	-	-	-	-	-	349,2	-
PM 14 (FA 49,4 Gew.-%)	-	-	-	-	-	-	347,1
Filmbildehilfsmittel 1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	50,2	47,3	48,7	53,8	53,8	53,8	55,9
Gesamt	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0

*)

Vergleichsbeispiel

- 5 FA: Feststoffanteil
 Dispergiermittel 1 Pigmentverteiler MD 20, 25 %ig der Fa. BASF
 Konservierungsmittel 1 Actacid SPX der Fa. Thor Chemie
 Verdicker 1 Collacral® LR 8989, 20%ig der Fa. BASF
 Verdicker 2 Optigel® CK, Rockwood Additives
- 10 Entschäumer 1 Byk® 037, Byk
 Titandioxidpigment Tronox® CR 828 der Fa. Tronox
 Diatomeenerde Celite® 281 der Fa. World Minerals

	Mattierungsmittel	Optimatt® 2550 der Fa. World Minerals
	Glas Bubbles S22	Fa. 3M Deutschland
	Füllstoff 1	Minex® 10 der Fa. Unimin Speciality Chemicals
	Füllstoff 2	Minex® 4 der Fa. Unimin Speciality Chemicals
5	Verdicker 3	Collacral® LR 8990, 40 %ig, der Fa. BASF
	Filmbildehilfsmittel 1	Optifilm Enhancer 300 der Fa. Eastman Chemicals

10 V. Anwendungstechnische Beispiele der Anstrichmittel AM 8 bis AM 14 (AM 8 bis AM 14)

V.1 Burnish resistance (Polierbeständigkeit)

15 Die Anstrichmittel AM 8, AM 9, AM 10, AM 11, AM 12, AM 13 und AM 14 wurden mit 200 µm Spaltweite auf Leneta-Folie (PVC) aufgezogen und 7 Tage bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet. Danach wurde der Glanz der Filme unter 20, 60 und 85° Einstrahlwinkel mit einem kalibrierten Reflektometer entsprechend DIN EN ISO 2813 gemessen. Die Filme wurden dann in ein Scheuergerät nach DIN EN I-
20 SO11998 eingespannt. Anstelle des Scheuervlieses wurde ein mit einem Baumwolltuch umwickelter Schwamm verwendet und der Film wurde trocken mit 500 Doppelhüben geschauert. Anschließend wurde abgewischt und erneut der Glanz bei 20, 60 und 85° bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Burnish resistance

25

	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12*)	AM 13*)	AM 14*)
Glanz davor 20°	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Glanz danach 20°	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Δ Glanz	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Glanz davor 60°	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,6	2,7
Glanz danach 60°	2,6	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Δ Glanz	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
Glanz davor 85°	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3
Glanz danach 85°	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8
Δ Glanz	0,4	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5

Aus der ermittelten Differenz des Glanzes (Δ) vor und nach dem Poliervorgang kann auf die Polierbeständigkeit der Anstriche geschlossen werden. Je geringer der Wert von Δ (Glanz), desto höher ist die Polierbeständigkeit.

5 V.2 Nassabrieb (Scheuerbeständigkeit)

Die Anstrichmittel AM 8, AM 9, AM 10 und AM 11 wurden mit 400 μm Spaltweite auf Leneta-Folie (PVC) aufgebracht. Die Beschichtung wurde 7 Tage bei 23° C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit getrocknet. Die Bestimmung der Nassabriebfestigkeit für die Anstrichmittel AM 8, AM 9, AM 10 und AM 11 erfolgte gemäß DIN EN ISO 11998. Zur Bewertung legte man eine Einteilung in 5 Klassen zugrunde.

- Klasse 1 < 5 μm bei 200 Scheuerzyklen
- Klasse 2 \geq 5 μm und < 20 μm bei 200 Scheuerzyklen
- 15 Klasse 3 \geq 20 μm und < 70 μm bei 200 Scheuerzyklen
- Klasse 4 < 70 μm bei 40 Scheuerzyklen
- Klasse 5 \geq 70 μm bei 40 Scheuerzyklen

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

20 Tabelle 7: Scheuerbeständigkeit

Anstrichmittel	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11
Mittelwert in μm	5	8	7	7
Klasse	2	2	2	2

V.3 Fleckbeständigkeit (Stain resistance)

25

Die Anstrichmittel wurden in 2 Schichten mit jeweils 120 μm Spaltweite auf Leneta-Folie aufgezogen und 7 Tage bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit getrocknet. Dann wurden folgende Prüflüssigkeiten in einer Menge von ca. 1 ml auf die Oberfläche aufgebracht: Schwarzer Tee, Kaffeelösung (Pulverkaffee, 4 %ig), Rotwein, rote Beete, Lippenstift 1 (Creamy and Care, Manhattan), Lippenstift 2 (X-treme Last and Shine, Manhattan), Senf (Tomy mittelscharf) und Ketchup (Knorr). Nach 5 min Einwirkzeit wurden die Prüfsubstanzen abgewaschen und der Film wurde in ein Scheuergerät eingespannt. Scheuervlies und Scheuerspur wurden mit 4 ml 0,25 %iger Lösung von Marlon A 350 (Tensid auf Basis von Alkylbenzolsulfonat von Sasol Olefins & Surfactants, Hamburg, Deutschland) angefeuchtet und 100 Doppelhübe gescheuert. Nach Abspülen und Trocknen wurden Lab-Werte an den angeschmutzten und nicht angeschmutzten Stellen gemessen und daraus die Farbdifferenz "deltaE" berechnet. Für jeden Fleck wurden 2 Messwerte, für die weiße Vergleichsfläche 3 Messwerte genommen

30

35

und gemittelt. Insgesamt wurden 3 Filme pro Farbe in dieser Weise geprüft und die resultierenden "deltaE"-Werte wiederum gemittelt. Je kleiner der "deltaE"-Wert ist, um so besser ist die Fleckbeständigkeit und desto geringer ist die bleibende Verfärbung des Films. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

5

Tabelle 8: Fleckbeständigkeit

deltaE	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12*)	AM 13*)	AM 14*)
deltaE schwarzer Tee	0,48	0,44	0,46	0,32	0,78	1,01	1,22
deltaE Kaffee	0,73	0,78	0,72	0,59	0,97	1,21	2,06
deltaE Rotwein	0,11	0,11	0,16	0,15	0,26	0,17	0,23
deltaE rote Bete	1,01	1,19	1,13	1,03	1,54	1,8	2,55
deltaE Lippenstift 1	0,18	0,3	0,22	0,25	0,38	0,36	0,26
deltaE Lippenstift 2	0,59	0,4	0,4	0,36	0,62	0,3	0,43
deltaE Senf	0,25	0,25	0,27	0,23	0,21	0,13	0,18
deltaE Ketchup	0,07	0,19	0,19	0,18	0,37	0,14	0,14
Σ	3,42	3,66	3,55	3,11	5,13	5,12	7,07
Mittelwerte von 8 deltaE	0,43	0,46	0,44	0,39	0,64	0,64	0,88

*) Vergleichsbeispiel

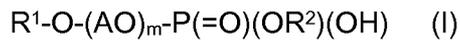
10

Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Anstrichmittel eine bessere Fleckbeständigkeit (stain resistance) aufweisen als die Vergleichsanstrichmittel.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), enthaltend:

- 5 i) wenigstens ein Polymer (P), erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, und
- 10 ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I)



15 worin

- m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,
 AO für Alkylenoxy steht,
 R¹ für C₈-C₃₀-Alkyl steht und
 20 R² für H oder eine Gruppe -(AO)_m-R^{2a} steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen,

und den Salzen der Verbindungen der Formel (I);

25 in Anstrichmitteln zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Polierbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche und/oder zur Verbesserung der Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen und/oder zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche.

30

- 35 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der die Monomere (M1) ausgewählt sind unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, Estern α,β -
- 40

- ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Alkandiolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, N-Vinyllactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, N,N-Diallylaminen, N,N-Diallyl-N-alkylaminen, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, Vinylethern, C₂-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, Polyether(meth)acrylaten, Harnstoffgruppen aufweisenden Monomeren und Mischungen davon.
- 5
- 10
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der die Monomere (M1) ausgewählt sind unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten und Mischungen davon.
- 15
- 20 4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomere (M1) ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen.
- 25 5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der der Anteil der Monomere (M1) im Bereich von 95 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, liegt.
- 30 6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% der Monomere (M1), bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (M1), ausgewählt sind unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden und Mischungen davon (= Monomere M1.a).
- 35
- 40 7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% der Monomere (M1), bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (M1), aus-

gewählt sind unter ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, den Anhydriden und Halbestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, (Meth)acrylamiden, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden und Mischungen davon (= Monomere M1.b).

5

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomere (M2) ausgewählt ist unter Estern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Mischungen davon.

10

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Polymere (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomere (M2) ausgewählt ist unter Monoestern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

15

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der der Anteil an Monomeren (M2) im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, liegt.

20

11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerdispersion (PD) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Emulgators (E) enthält.

25

12. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche.

30

13. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Verbesserung der Polierbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche.

35

14. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit der daraus hergestellten Anstriche.

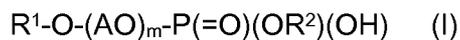
40

15. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Verbesserung der Pigmentverteilung in den daraus hergestellten Anstrichen

16. Verwendung einer Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch die daraus hergestellten Anstriche.
- 5 17. Anstrichmittel enthaltend eine Polymerdispersion (PD), wobei die Polymerdispersion (PD):
- 10 i) wenigstens ein Polymer (P), erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1) und wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, und
- 15 ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I)
- $$\text{R}^1\text{-O-(AO)}_m\text{-P(=O)(OR}^2\text{)(OH)} \quad (\text{I})$$
- worin
- 20 m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,
 AO für Alkylenoxy steht,
 R¹ für C₈-C₃₀-Alkyl steht und
 R² für H oder eine Gruppe -(AO)_m-R^{2a} steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen,
- 25 und den Salzen der Verbindungen der Formel (I), enthält; und
- wobei die Polymerdispersionen (PD) zur Verbesserung der Scheuerbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Polierbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Fleckbeständigkeit von aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verbesserung der Pigmentverteilung in aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen und/oder zur Verringerung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen durch aus den Anstrichmitteln hergestellten Anstrichen eingesetzt wird.
- 30
- 35
18. Polymerdispersion (PD) enthaltend:
- 40 i) wenigstens ein Polymer (P) erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation einer Monomerzusammensetzung enthaltend:

- 5
- 10
- 15
- 95 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, eines ethylenisch ungesättigten Monomers (M1), das ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, Estern von Vinyl- oder Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten und Mischungen davon; und
 - 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines davon verschiedenen Monomers (M2), das ausgewählt ist unter Estern der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten; und

- 20
- ii) wenigstens einen Emulgator (E), ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I) und den Salzen der Verbindungen der Formel (I),



worin

- 25
- m für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht,
 - AO für Alkylenoxy steht,
 - R¹ für C_8 - C_{30} -Alkyl steht und
 - R² für H oder eine Gruppe $-(AO)_m-R^{2a}$ steht, worin R^{2a} die für R¹ gegebene Bedeutung aufweist und AO und m eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen.

- 30
19. Polymerdispersion (PD) nach Anspruch 18, worin das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomere (M1) ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen.
- 35
20. Polymerdispersion (PD) nach einem der Ansprüche 18 oder 19, worin das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil der Monomer (M2) ausgewählt ist unter Estern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Mischungen davon.
- 40
21. Polymerdispersion (PD) nach einem der Ansprüche 18 bis 20, worin das Polymer (P) durch eine Emulsionspolymerisation erhältlich ist, bei der wenigstens ein Teil

der Monomer (M2) ausgewählt ist unter Monoestern der Phosphorsäure mit gegebenenfalls alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

- 5 22. Polymerdispersion (PD) nach einem der Ansprüche 18 bis 21, enthaltend bis zu 20 Gew.-% wenigstens eines Emulgators (E), bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere.
- 10 23. Anstrichmittel in Form einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 18 bis 22 definiert.
24. Anstrichmittel nach Anspruch 23, enthaltend:
- 15 - wenigstens eine Polymerdispersion (PD), wie in einem der Ansprüche 18 bis 22 definiert,
- wenigstens einen anorganischen Füllstoff und/oder wenigstens ein anorganisches Pigment,
- wenigstens ein übliches Hilfsmittel, und
- Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/053326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F230/02 C08F220/18 C08L43/02 C09D143/02 C08K5/521

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)

C09D C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 997 839 A (RHODIA OPERATIONS [FR]) 3 December 2008 (2008-12-03) paragraphs [0076] - [0080]; claims; table I	1-24
X	WO 2005/030495 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 7 April 2005 (2005-04-07) claims; example 5	1-24
X	WO 2005/097853 A (CRAY VALLEYS A [FR]) 20 October 2005 (2005-10-20) cited in the application page 8, line 5 - line 28 page 13, line 24 - page 14, line 10; examples	1
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

29/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Enrique de Los Arcos

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/053326

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 832 635 A (ROHM & HAAS [US]) 12 September 2007 (2007-09-12) cited in the application claims; examples -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/053326

Patent document cited in search report	A	Publication date	WO	Patent family member(s)	Publication date
EP 1997839	A	03-12-2008	WO	2008135403 A1	13-11-2008
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2005030495	A	07-04-2005	CN	1860274 A	08-11-2006
			EP	1664458 A2	07-06-2006
			JP	2007506584 T	22-03-2007
			US	2005069698 A1	31-03-2005
			US	2008095989 A1	24-04-2008
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2005097853	A	20-10-2005	AT	366758 T	15-08-2007
			CA	2558818 A1	20-10-2005
			CN	1950408 A	18-04-2007
			DE	602005001617 T2	10-04-2008
			DK	1725595 T3	29-10-2007
			EP	1725595 A1	29-11-2006
			ES	2290907 T3	16-02-2008
			FR	2867478 A1	16-09-2005
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
EP 1832635	A	12-09-2007	AU	2007200838 A1	20-09-2007
			NZ	553410 A	30-06-2008
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/053326

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F230/02 C08F220/18 C08L43/02 C09D143/02 C08K5/521

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D C08L C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 997 839 A (RHODIA OPERATIONS [FR]) 3. Dezember 2008 (2008-12-03) Absätze [0076] - [0080]; Ansprüche; Tabelle I	1-24
X	WO 2005/030495 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 7. April 2005 (2005-04-07) Ansprüche; Beispiel 5	1-24
X	WO 2005/097853 A (CRAY VALLEYS A [FR]) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 13, Zeile 24 - Seite 14, Zeile 10; Beispiele	1
	----- -/--	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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

22. Juni 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Enrique de Los Arcos

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 832 635 A (ROHM & HAAS [US]) 12. September 2007 (2007-09-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/053326

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1997839	A	03-12-2008	WO 2008135403 A1	13-11-2008
WO 2005030495	A	07-04-2005	CN 1860274 A	08-11-2006
			EP 1664458 A2	07-06-2006
			JP 2007506584 T	22-03-2007
			US 2005069698 A1	31-03-2005
			US 2008095989 A1	24-04-2008
WO 2005097853	A	20-10-2005	AT 366758 T	15-08-2007
			CA 2558818 A1	20-10-2005
			CN 1950408 A	18-04-2007
			DE 602005001617 T2	10-04-2008
			DK 1725595 T3	29-10-2007
			EP 1725595 A1	29-11-2006
			ES 2290907 T3	16-02-2008
			FR 2867478 A1	16-09-2005
EP 1832635	A	12-09-2007	AU 2007200838 A1	20-09-2007
			NZ 553410 A	30-06-2008