

(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  
29. März 2012 (29.03.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/038197 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08F 2/22* (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)  
*C08F 220/62* (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/064785

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. August 2011 (29.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 041 272.4  
23. September 2010 (23.09.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMITT, Gerold** [DE/DE]; Rotäckerstr. 82, 63743 Aschaffenburg (DE). **BREINER, Christine Maria** [DE/DE]; Rieslingstraße 53, 69514 Laudendach (DE). **SCHÜTZ, Thorben** [DE/DE]; Karlstraße 12, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **KLESSE, Wolfgang** [DE/DE]; Tucholskyweg 26, 55127 Mainz (DE). **URBANEK, Matthias** [DE/DE]; Am Teich 2a, 61191 Rosbach (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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: COATING AGENT HAVING (METH)ACRYLIC POLYMERS AND COALESCENCE ADDITIVES

(54) Bezeichnung : BESCHICHTUNGSMITTEL MIT (METH)ACRYL-POLYMEREN UND KOALESZENZHILFSMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous coating agent comprising at least one dispersion of a (meth)acrylic polymer and at least one coalescence additive, wherein the (meth)acrylic polymer comprises units derived from (meth)acrylic monomers, comprising at least one double bond in the alkyl radical and 8 to 40 carbon atoms, and the coalescence additive comprises at least one ethylenically unsaturated double bond and a molecular weight of less than 1000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Beschichtungsmittel umfassend mindestens eine Dispersion eines (Meth)acryl-Polymeren und mindestens ein Koaleszenzhilfsmittel, wobei das (Meth)acryl-Polymer Einheiten umfasst, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, und das Koaleszenzhilfsmittel mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und ein Molekulargewicht kleiner als 1000 g/mol aufweist



WO 2012/038197 A1

## Beschichtungsmittel mit (Meth)acryl-Polymeren und Koaleszenzhilfsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Beschichtungsmittel umfassend  
5 eine Dispersion eines (Meth)acryl-Polymeren und ein Koaleszenzhilfsmittel.

Beschichtungsmittel, insbesondere Lacke werden seit langer Zeit synthetisch hergestellt. Eine wichtige Gruppe dieser Mittel basiert auf wässrigen Dispersionen, die vielfach (Meth)acrylat-Polymere umfassen. Beispielsweise  
10 beschreibt die Druckschrift DE-A-41 05 134 wässrige Dispersionen, die als Bindemittel Alkylmethacrylate enthalten. Weiterhin sind derartige Lacke aus US 5,750,751, EP-A-1 044 993, WO 2006/013061 und WO 2008/094503 bekannt.

15 Die zuvor dargelegten Beschichtungsmittel zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsspektrum. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis dieses Eigenschaftsspektrum zu verbessern.

Nachteilig ist insbesondere, dass die zuvor dargelegten Beschichtungsmittel  
20 teilweise eine für gehobene Ansprüche unzureichende Verarbeitbarkeit zeigen. Dementsprechend müssen den in US 5,750,751 beschriebenen Beschichtungsmitteln organische Lösungsmittel beigefügt werden. Diese Lösungsmittel sind aus Gründen des Umweltschutzes zu vermeiden.

25 Eine Verbesserung in dieser Hinsicht wird durch die Lehre der Druckschrift EP-A-1 044 993 erzielt. Dieses Dokument beschreibt wässrige Dispersionen auf Basis von (Meth)acrylaten. Die zu polymerisierenden Mischungen umfassen (Meth)acrylate, die durch ungesättigte Fettsäuren modifiziert wurden. Ein wesentlicher Aspekt dieser Lösung besteht in der Verwendung von Polymeren,  
30 die eine besonders breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen, wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 300 bis 3000 g/mol liegt.

Nachteilig an diesem System ist jedoch, dass die erhaltenen Filme für viele Anwendungen zu weich sind.

Weiterhin beschreibt das Dokument WO 2006/013061 Dispersionen, die  
5 Partikel auf Basis von (Meth)acrylaten umfassen. Die zur Herstellung der  
Partikel verwendeten Monomermischungen umfassen (Meth)acrylate, die durch  
ungesättigte Fettsäuren modifiziert wurden. Nachteilig an den in WO  
2006/013061 beschriebenen Dispersionen sind insbesondere deren komplexe  
Herstellung sowie der hohe Anteil an Restmonomeren.

10

Neben wässrigen Dispersionen bilden Reaktivlacke eine weitere Gruppe  
bekannter Beschichtungsmittel. Derartige Lacke sind beispielsweise aus  
EP-0 693 507 bekannt. Darüber hinaus sind Zusammensetzungen bekannt, die  
so genannte Reaktivverdünner umfassen. Beispielsweise beschreibt die  
15 Druckschrift EP-A-546 417 Beschichtungszusammensetzungen, die  
insbesondere Octadienylether umfassen. Beschichtungsmittel mit reaktiven  
Lösungsmitteln sind unter anderem in US 2009/151601A1 dargelegt, wobei in  
den genannten Druckschriften keine Polymere mit (Meth)acrylaten, die durch  
ungesättigte Fettsäuren modifiziert wurden, dargelegt sind.

20

Die zuvor dargelegten Beschichtungsmittel zeigen bereits ein gutes  
Eigenschaftsspektrum. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis dieses  
Eigenschaftsspektrum zu verbessern. So zeigen Beschichtungen, die aus  
einigen der zuvor dargelegten Beschichtungsmittel erhältlich sind, eine für  
25 gehobene Ansprüche unzureichende mechanische Beständigkeit, insbesondere  
Kratzfestigkeit. Andere Beschichtungsmittel zeigen sehr hohe  
Mindestfilmbildungstemperaturen, so dass zu deren Verarbeitung Lösungsmittel  
zugesetzt werden müssen.

30 In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden  
Erfindung, Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die ein  
hervorragendes Eigenschaftsprofil aufweisen. Zu diesen Eigenschaften

gehören insbesondere Merkmale, die durch Beschichtungsmittel und Beschichtungen, die aus den Beschichtungsmitteln erhältlich sind, offenbar werden.

- 5 Insbesondere sollte das Beschichtungsmittel sehr umweltfreundlich sein. Hierzu gehört, dass dasselbe einen sehr geringen Restmonomergehalt aufweisen und nur geringe Anteile an organischen Verbindungen in die Umwelt bei einer Verarbeitung freisetzen sollte.
- 10 Weiterhin war es mithin eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Beschichtungsmittel bereitzustellen, das eine besonders lange Lagerfähigkeit und Haltbarkeit aufweist. Des Weiteren sollte die Härte der Beschichtungen, die aus den Beschichtungsmitteln erhältlich sind, über einen weiten Bereich variiert werden können. Insbesondere sollten besonders harte, kratzfeste
- 15 Beschichtungen erhalten werden können.

Die aus den wässrigen Dispersionen erhältlichen Beschichtungen sollten eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit aufweisen. Darüber hinaus sollten die aus den wässrigen Dispersionen

20 erhältlichen Filme nach kurzer Zeit eine geringe Klebrigkeit aufweisen.

Weiterhin sollten die aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen eine hohe Chemikalienresistenz zeigen. Hierbei sollte eine hohe Stabilität gegenüber vielen unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie gegenüber Basen

25 und Säuren erzielt werden. Insbesondere sollte eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) gegeben sein.

Die Beschichtungsmittel sollten weiterhin eine gute Verarbeitbarkeit zeigen, die insbesondere durch eine geringe Mindestfilmbildungstemperatur deutlich wird,

30 ohne dass hierdurch die mechanischen Eigenschaften oder die Chemikalienresistenz der aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen nachteilig beeinflusst wird.

Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, Beschichtungsmittel anzugeben, die sehr kostengünstig und großtechnisch erhalten werden können.

- Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch
- 5 aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch eine wässrige Dispersion mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der Dispersion werden in Unteransprüchen unter Schutz gestellt.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein wässriges Beschichtungsmittel umfassend mindestens eine Dispersion eines (Meth)acryl-Polymeren und mindestens ein Koaleszenzhilfsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das (Meth)acryl-Polymer Einheiten umfasst, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine
- 15 Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, und das Koaleszenzhilfsmittel mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und ein Molekulargewicht kleiner als 1000 g/mol aufweist.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen ein hervorragendes
- 20 Eigenschaftsprofil auf. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sehr umweltfreundlich, wobei dieselben einen sehr geringen Gehalt an Restmonomeren aufweisen und nur geringe Anteile an organischen Verbindungen in die Umwelt bei einer Verarbeitung freisetzen.

- 25 Die Härte der Beschichtungen, die aus erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlich sind, die wiederum auf den Polymeren bzw. Zusammensetzungen basieren, kann über einen weiten Bereich variiert werden. Überraschend können insbesondere mechanisch stabile Beschichtungen erhalten werden, die sich durch eine hohe Bruchdehnung und/oder eine hohe
- 30 Zugfestigkeit auszeichnen.

Weiterhin zeigen Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erhältlich sind, bezogen auf die Härte und die Chemikalienresistenz, eine relativ geringe Sprödigkeit.

- 5 Gemäß einer bevorzugten Abwandlung können erfindungsgemäß insbesondere besonders harte, kratzfeste Beschichtungen erhalten werden. Die aus den Dispersionen der vorliegenden Erfindung erhältlichen Beschichtungen zeigen eine überraschend hohe Lösungsmittelbeständigkeit, die sich insbesondere in Versuchen mit Methylisobutylketon (MIBK), Ammoniaklösungen oder Ethanol
- 10 zeigt. So zeigen die erhaltenen Beschichtungen insbesondere bei Versuchen gemäß dem Möbeltest DIN 68861-1 eine hervorragende Einstufung.

Die Beschichtungsmittel der vorliegenden Erfindung zeigen insbesondere eine gute Verarbeitbarkeit, die insbesondere durch eine geringe Mindestfilmbildungs-

15 temperatur deutlich wird, ohne dass hierdurch die mechanischen Eigenschaften oder die Chemikalienresistenz der aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen nachteilig beeinflusst wird. Bei vergleichbarer Chemikalienresistenz bzw. bei vergleichbarer Pendelhärte der aus den Beschichtungsmitteln bzw. Polymeren erhältlichen Beschichtungen zeigen

20 daher die Beschichtungsmittel der vorliegenden Erfindung eine besonders geringe Mindestfilmbildungstemperatur. Bei vergleichbarer Mindestfilmbildungstemperatur der Dispersionen zeigen die aus diesen erhältlichen Beschichtungen eine verbesserte Chemikalienresistenz und eine erhöhte Pendelhärte.

25

Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen eine hohe Lagerungsbeständigkeit, eine hohe Haltbarkeit und eine sehr gute Lagerfähigkeit. Insbesondere tritt kaum eine Aggregatbildung auf.

- 30 In Relation zur Leistungsfähigkeit zeigen die Dispersionen eine verbesserte Umweltverträglichkeit. Bevorzugte Ausgestaltungen zeigen kaum eine Freisetzung von organischen Verbindungen, insbesondere Lösungsmitteln in

die Atmosphäre. Weiterhin weisen die Beschichtungsmittel einen äußerst geringen Restmonomergehalt auf.

Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erhältlichen

- 5 Beschichtungen zeigen eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit. Des Weiteren weisen die aus den Dispersionen erhältlichen Filme nach kurzer Zeit eine geringe Klebrigkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel lassen sich kostengünstig in

- 10 großem Maßstab herstellen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind umweltfreundlich und können sicher und ohne großen Aufwand verarbeitet und hergestellt werden. Hierbei zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine sehr hohe Scherstabilität.

- 15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind wässrige Dispersionen. Dementsprechend umfassen dieselben eine wässrige Phase in der Polymerteilchen dispergiert vorliegen. Der Begriff „Dispersion“ ist in der Fachwelt bekannt.

- 20 Die wässrigen Beschichtungsmittel umfassen mindestens ein Koaleszenzhilfsmittel. Der Begriff „Koaleszenzhilfsmittel“ ist in der Fachwelt bekannt, wobei hierunter Additive zu verstehen sind, die die Mindestfilmbildungstemperaturen der in den Dispersionen enthaltenen Polymere vermindern. Die vorliegend zu verwendenden Koaleszenzhilfsmittel  
25 weisen ein Molekulargewicht von höchstens 1000 g/mol, vorzugsweise höchstens 800 g/mol auf. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht des Koaleszenzhilfsmittels im Bereich von 120 bis 600 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 140 bis 500 g/mol.

- 30 Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst das Koaleszenzhilfsmittel höchstens 30, vorzugsweise höchstens 20,

insbesondere höchstens 15 und besonders bevorzugt höchstens 8 Kohlenstoffatome.

Von besonderem Interesse sind mithin Koaleszenzhilfsmittel mit einem  
5 Siedepunkt von mindestens 140 °C, bevorzugt mindestens 180 °C, besonders bevorzugt mindestens 190 °C bei Normaldruck (1013 mbar). Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Siedepunkt des Koaleszenzhilfsmittels bei Normaldruck im Bereich von 140 bis 350 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 180 bis 300 °C liegen.

10

Erfindungsgemäß weist das Koaleszenzhilfsmittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Hierbei weisen bevorzugte Koaleszenzhilfsmittel ein Verhältnis von Kohlenstoffatomen zu ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen im Bereich  
15 von 3:1 bis 8:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 6:1 auf.

20

Vorzugsweise kann das Koaleszenzhilfsmittel einen HLB-Wert im Bereich von 3 bis 19, besonders bevorzugt im Bereich von 9 bis 16 aufweisen, berechnet gemäß Methode nach Griffin (a) Griffin, W.C., J. Soc. Cosmetic Chem, 1, 311 (1949), b) ICI Bulletin, HLB System, 8, (1984).

25

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäß einzusetzende Koaleszenzhilfsmittel ein Alkohol, ein Amin, ein Ether oder ein Ester, besonders bevorzugt ein Ester oder ein Alkohol.  
25 Vorzugsweise umfasst das Koaleszenzhilfsmittel mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Demgemäß sind Verbindungen bevorzugt, die Dienyl-Gruppen aufweisen und/oder von mehrwertigen Verbindungen, beispielsweise zweiwertigen oder höherwertigen Alkoholen und/oder Säuren, insbesondere Carbonsäuren abgeleitet sind.

30

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Koaleszenzhilfsmittel bevorzugt, die mindestens eine

Octadienylgruppe aufweisen. Vorzugsweise kann das Koaleszenzhilfsmittel ein Alkohol, ein Amin, ein Ether oder ein Ester darstellen. Diese Verbindungen umfassen demgemäß mindestens eine Gruppe der Formel –R, worin R ein Rest mit genau 8 Kohlenstoffatomen darstellt, der zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-

5 Doppelbindungen aufweist. Zu den bevorzugten Resten mit genau 8 Kohlenstoffatomen und 2 Doppelbindungen gehören insbesondere Octa-2,7-dienylgruppen, Octa-3,7-dienylgruppen, Octa-4,7-dienylgruppen, Octa-5,7-dienylgruppen, Octa-2,4-dienylgruppen, Octa-2,5-dienylgruppen, Octa-2,6-dienylgruppen, Octa-3,5-dienylgruppen, Octa-3,6-dienylgruppen und Octa-4,6-

10 dienylgruppen.

Zu den bevorzugten Alkoholen zählen insbesondere Octa-2,7-dienol, Octa-3,7-dienol, Octa-4,7-dienol, Octa-5,7-dienol, Octa-2,4-dienol, Octa-2,5-dienol, Octa-2,6-dienol, Octa-3,5-dienol, Octa-3,6-dienol und Octa-4,6-dienol.

15

Darüber hinaus gehören Ester mit ein oder mehreren Octadienylgruppen zu den bevorzugt einzusetzenden Koaleszenzhilfsmitteln. Geeignete Carbonsäuren, von denen die Ester abgeleitet sind, können linear, verzweigt, cyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein. Neben aliphatischen Säuren können auch aromatische

20 Säuren eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Ester der zuvor dargelegten Octadienole, die von Monocarbonsäuren abgeleitet sind. Bevorzugte Monocarbonsäuren weisen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Zu den bevorzugten Monocarbonsäuren gehören insbesondere Ameisensäure, Essigsäure,

25 Propansäure, Butansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure. Diese Koaleszenzhilfsmittel weisen bevorzugt genau eine Octadienylgruppe auf. Das Molekulargewicht bevorzugter Ester, die von Monocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, beträgt vorzugsweise 150 bis 500 g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 300 g/mol.

30

Ferner können auch Ester von Carbonsäuren mit zwei, drei oder mehr Carbonsäuregruppen eingesetzt werden, wie zum Beispiel die Ester der

- Oxalsäure, der Zitronensäure, der Terephthalsäure, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Adipinsäure. Bevorzugte Polycarbonsäuren weisen 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Von besonderem Interesse sind hierbei insbesondere Ester der
- 5 Polycarbonsäuren, die ein, zwei oder mehr Octadienylgruppen aufweisen. Das Molekulargewicht bevorzugter Ester, die von Polycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, beträgt vorzugsweise 200 bis 1000 g/mol, besonders bevorzugt 300 bis 600 g/mol.
- 10 Zu den Ethern zählen insbesondere Verbindungen mit einer Ethergruppe, die von Monoalkoholen mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Diese Monoalkohole können linear, cyclisch oder verzweigt vorliegen. Darüber hinaus können ungesättigte, gesättigte oder aromatische Alkohole zur Herstellung der Ether eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere die
- 15 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylether der zuvor dargelegten Octadienole. Beispiele dieser Ether sind insbesondere Methoxyocta-2,7-dien (Methylocta-2,7-dienylether), Ethoxyocta-2,7-dien und Propoxyocta-2,7-dien. Das Molekulargewicht bevorzugter Ether, die von Monoalkoholen mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, beträgt vorzugsweise
- 20 140 bis 300 g/mol, besonders bevorzugt 140 bis 250 g/mol. Besonders bevorzugte Ether sind von Oligo- oder Polyalkylenen abgeleitete Verbindungen, die neben mindestens einer Octadienyl-Gruppe Alkylenoxid-Einheiten umfassen, wobei beispielsweise Ether mit 2 bis 40, besonders bevorzugt 3 bis 10 Ethylenoxideinheiten und/oder Propylenoxideinheiten besonders bevorzugt
- 25 sind. Zu diesen gehören beispielsweise Diethylenglycol-octa-2,7-dienylether, Triethylenglycol-octa-2,7-dienylether, Tetraethylenglycol-octa-2,7-dienylether, Pentaethylenglycol-octa-2,7-dienylether, Hexaethylenglycol-octa-2,7-
- 30 octa-2,7-dienylether, Dipropylenglycol-octa-2,7-dienylether, Tripropylenglycol-octa-2,7-dienylether, Tetrapropylenglycol-octa-2,7-dienylether, Pentapropylenglycol-octa-2,7-dienylether und Hexapropylenglycol-octa-2,7-dienylether.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Ether von Alkoholen eingesetzt werden, die zwei, drei oder mehr Hydroxygruppen aufweisen. Diese mehrwertigen Alkohole weisen bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf, wobei diese Alkohole linear, verzweigt, cyclisch, gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können. Hierzu zählen insbesondere die Ether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, Mannit, Sorbit, Saccharose oder Gemische derartiger Alkohole. Die Ether der mehrwertigen Alkohole mit zuvor dargelegten Octadienolen können hierbei ein, zwei, drei oder mehr Octadienylgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören insbesondere Mono-octa-4,6-dienoxyethanol, 1,2-Diocta-4,6-dienoxyethan, Mono-octa-4,6-dienoxy-propandiol, Diocta-4,6-dienoxy-propanol, Triocta-2,7-dienoxypropan, Mono-octa-2,7-dienoxyethanol, 1,2-Diocta-2,7-dienoxyethan, Mono-octa-2,7-dienoxy-propandiol, Diocta-2,7-dienoxy-propanol und Triocta-2,7-dienoxypropan. Diese Ether können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehr eingesetzt werden. Das Molekulargewicht bevorzugter Ether, die von mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, beträgt vorzugsweise 170 bis 800 g/mol, besonders bevorzugt 170 bis 600 g/mol.

20

Neben den Ethern und Alkoholen können auch Amine eingesetzt werden. Hierbei können Verbindungen mit ein, zwei oder mehr Amingruppen verwendet werden. Bevorzugte Amine umfassen 8 bis 20 Kohlenstoffatome. Zu den bevorzugten Aminen zählen insbesondere Octa-2,7-dienylamin, Octa-3,7-dienylamin, Octa-4,7-dienylamin, Octa-5,7-dienylamin, Octa-2,4-dienylamin, Octa-2,5-dienylamin, Octa-2,6-dienylamin, Octa-3,5-dienylamin, Octa-3,6-dienylamin, Octa-4,6-dienylamin, (Methyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,7-dienyloxyethanol und (Methyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethylamin. Das Molekulargewicht bevorzugter Amine, beträgt vorzugsweise 140 bis 800 g/mol, besonders bevorzugt 170 bis 600 g/mol.

30

Von den genannten Verbindungsklassen sind insbesondere Alkohole und Ether mit zwei oder mehr Alkylenoxid-Einheiten besonders bevorzugt, wobei Alkohole besonders bevorzugt sind.

- 5 Die zuvor dargelegten Alkohole, Amine, Ether oder Ester lassen sich unter anderem durch bekannte Verfahren der Telomerisierung von 1,3-Butadien erhalten. Hierbei bedeutet der Begriff „Telomerisierung“ die Umsetzung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in Gegenwart von Nukleophilen. Die in den Druckschriften WO 2004/002931, WO 03/031379 und
- 10 WO 02/100803 dargelegten Verfahren, insbesondere die zur Umsetzung eingesetzten Katalysatoren und die Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Druck und Temperatur, werden zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt.
- 15 Bevorzugt kann die Telomerisierung von 1,3-Butadien unter Verwendung von Metallverbindungen, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfassen, als Katalysator erfolgen, wobei Palladiumverbindungen, insbesondere Palladiumcarbenkomplexe, die in den zuvor dargelegten Druckschriften näher dargelegt sind, besonders bevorzugt eingesetzt werden
- 20 können.

- Als Nukleophil können insbesondere Wasser, Ammoniak, Monoalkohole, mehrwertige Alkohole, insbesondere Dialkohole, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol; Diamine, wie Ethylendiamin, N-Methyl-
- 25 ethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin oder Hexamethylendiamin; Aminoalkohole, wie Aminoethanol, N-Methylaminoethanol, N-Ethylaminoethanol, Aminopropanol, N-Methylaminopropanol oder N-Ethylaminopropanol, oder Carbonsäuren, insbesondere die zuvor näher dargelegten Mono- und Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Die in den
- 30 Druckschriften WO 2004/002931, WO 03/031379 und WO 02/100803 dargelegten Nukleophile werden zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt.

Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 und 180 °C, bevorzugt zwischen 30 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 °C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bis 64 bar und ganz besonders  
5 bevorzugt 1 bis 20 bar.

Die Herstellung von Isomeren aus Verbindungen, die eine Octa-2,7-dienyl-Gruppe aufweisen, kann durch Isomerisierung der Doppelbindungen erfolgen, die in den Verbindungen mit einer Octa-2,7-dienyl-Gruppe enthalten sind.  
10

Erfindungsgemäß besonders gut geeignete Koaleszenzhilfsmittel erhält man, wenn man Octadienylethergruppen aufweisende Alkohole mit Mono- oder Polycarbonsäuren bzw. mit Polycarbonsäureanhydriden im Sinne einer Esterbildungsreaktion umsetzt. Für diese Umsetzungen eignen sich besonders  
15 Telomerisate, die als Ausgangsbasis auf mindestens dreiwertigen Alkoholen oder im statistischen Mittel mindestens trifunktionellen Alkoholgemischen beruhen, und die im Mittel pro Molekül mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen. Für die Veresterungsreaktion besonders gut geeignet sind die Telomerisationsprodukte von Glycerin und Butadien mit einem  
20 Hydroxylgruppengehalt von 5,5 bis 17 Gew.-% und/oder die Telomerisationsprodukte von Trimethylolpropan und Butadien mit einem Hydroxylgruppengehalt von 4,9 bis 14,0 Gew.-%.

Weiterhin sind bevorzugte Koaleszenzhilfsmittel mit Octadienyl-Gruppen in der  
25 Druckschrift EP-A-0 546 417 dargelegt, wobei die darin beschriebenen Reaktivverdünner und Verfahren zur Herstellung dieser zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt werden.

Gemäß einem weiteren bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung können  
30 insbesondere auch Ester von Carbonsäuren mit zwei, drei oder mehr Carbonsäuregruppen als Koaleszenzhilfsmittel eingesetzt werden, wie zum Beispiel die Ester der Oxalsäure, der Malonsäure, der Zitronensäure, der

Terephthalsäure, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Adipinsäure, die mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugte Polycarbonsäuren weisen 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf.

5 Hierbei sind insbesondere Ester von ethylenisch ungesättigten Alkoholen bevorzugt, die 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Hierzu gehören insbesondere Allylalkohol und Vinylalkohol. Demgemäß sind insbesondere Diallylmaloneat, Divinylmalonat und Triallylcitrat bevorzugt, wobei Diallylmalonat besonders bevorzugt ist.

10

Neben dem zuvor dargelegten Koaleszenzhilfsmittel umfasst ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel mindestens eine wässrige Dispersion, die mindestens ein (Meth)acryl-Polymer mit Einheiten aufweist, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine

15 Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

20

Der Begriff Polymer bedeutet, dass die Dispersion Verbindungen enthält, die durch Reaktion von (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, untereinander oder

20 mit anderen Monomeren erhalten werden können, wobei diese Umsetzung in einem Schritt oder in Stufen erfolgen kann.

25

Die Dispersion kann ein oder mehrere Polymere enthalten, die Wiederholungseinheiten aufweisen, die von (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, abgeleitet sind. Diese Polymere können sich beispielsweise im Anteil an (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, oder in der Kettenlänge, dem Löslichkeitsverhalten oder anderen Eigenschaften

30

unterscheiden.

Das Polymer kann bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Begriff Wiederholungseinheit aus den zur Herstellung des Polymers eingesetzten Monomeren.

- 5 (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen sind Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, deren Alkylrest mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweist. Die Schreibweise (Meth)acrylsäure bedeutet Methacrylsäure und Acrylsäure sowie Mischungen derselben. Der Alkyl- bzw.
- 10 Alkohol- oder Amidrest kann vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei dieser Rest Heteroatome, insbesondere Sauerstoff-, Stickstoff oder Schwefelatome umfassen kann. Der Alkylrest kann eine, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-
- 15 Doppelbindungen aufweisen. Die Polymerisationsbedingungen bei denen das (Meth)acryl-Polymere hergestellt wird, werden vorzugsweise so gewählt, dass ein möglichst großer Anteil der Doppelbindungen des Alkylrests bei der Polymerisation erhalten bleibt. Dies kann beispielsweise durch sterische Hinderung der im Alkoholrest enthaltenen Doppelbindungen erfolgen. Weiterhin weist mindestens ein Teil, vorzugsweise sämtliche der Doppelbindungen, die im
- 20 Alkylrest des (Meth)acryl-Monomeren enthalten sind, eine geringere Reaktivität bei einer radikalischen Polymerisation auf als eine (Meth)acrylgruppe, so dass im Alkylrest vorzugsweise keine weiteren (Meth)acrylgruppen enthalten sind.

- Die Iodzahl der zur Herstellung der (Meth)acryl-Polymere einzusetzenden
- 25 (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, beträgt vorzugsweise mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 100 und ganz besonders bevorzugt mindestens 125 g Iod/ 100 g (Meth)acryl-Monomer.

Derartige (Meth)acryl-Monomere entsprechen im Allgemeinen der Formel (I)



worin der Rest R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X unabhängig Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Rest mit 8 bis 5  
40, vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, der mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

Die Schreibweise (Meth)acryl steht für Acryl- und Methacrylreste, wobei Methacrylreste bevorzugt sind.

10

(Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können beispielsweise durch Veresterung von (Meth)acrylsäure, Umsetzung von (Meth)acryloylhalogeniden und/oder (Meth)acrylsäureanhydrid oder Umesterung von (Meth)acrylaten mit Alkoholen  
15 erhalten werden, die mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Entsprechend können (Meth)acrylamide durch Umsetzung mit einem Amin erhalten werden. Diese Reaktionen sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage auf CD-ROM oder F.-B. Chen, G. Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by  
20 Autooxidation I", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571 -4582 (1985) dargelegt.

Zu den hierfür geeigneten Alkoholen gehören unter anderem Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Dodecenol, Tridecenol, Tetradecenol, Pentadecenol,  
25 Hexadecenol, Heptadecenol, Octadecenol, Nonadecenol, Ikosenol, Docosenol, Octa-dien-ol, Nona-dien-ol, Deca-dien-ol, Undeca-dien-ol, Dodeca-dien-ol, Trideca-dien-ol, Tetradeca-dien-ol, Pentadeca-dien-ol, Hexadeca-dien-ol, Heptadeca-dien-ol, Octadeca-dien-ol, Nonadeca-dien-ol, Ikosa-dien-ol und/oder

Docosa-dien-ol. Diese so genannten Fettalkohole sind teilweise kommerziell erhältlich oder können aus Fettsäuren erhalten werden, wobei diese Umsetzung beispielsweise in F.-B. Chen, G. Bufkin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571 -4582 (1985) dargelegt ist.

5

Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, gehören insbesondere Octa-dien-yl-(meth)acrylat, Octadeca-dien-yl-(meth)acrylat, Octadecan-trien-yl-(meth)acrylat, Hexadecenyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat und Hexadeca-dien-yl-(meth)acrylat.

10

Darüber hinaus können (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, auch durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die im Alkylrest, insbesondere Alkoholrest reaktive Gruppen aufweisen, erhalten werden. Zu den reaktiven Gruppen gehören insbesondere Hydroxygruppen sowie Epoxygruppen. Dementsprechend können beispielsweise auch Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat; oder Epoxygruppen enthaltende (Meth)acrylate, beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat als Edukte zur Herstellung der zuvor genannten (Meth)acrylate eingesetzt werden.

15

20

25

Geeignete Fettsäuren zur Umsetzung mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten sind vielfach kommerziell erhältlich und werden aus natürlichen Quellen erhalten. Zu diesen gehören unter anderem Undecylensäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und/oder Cervonsäure.

30

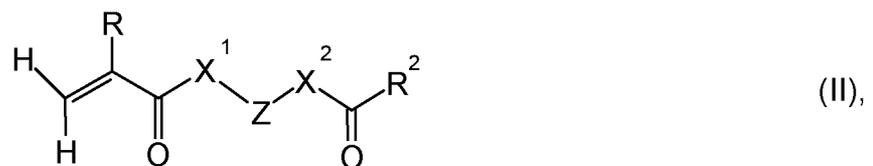
Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, gehören insbesondere (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester, (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolensäureester und (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester.

5

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die reaktive Gruppen im Alkylrest, insbesondere Alkoholrest aufweisen, ist an sich bekannt und beispielsweise in DE-A-41 05 134, DE-A-25 13 516, DE-A-26 38 544 und US 5,750,751 dargelegt.

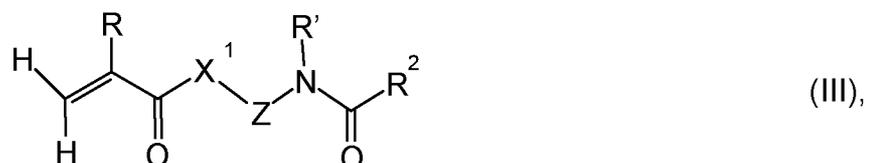
10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können (Meth)acryl-Monomere der allgemeinen Formel (II)



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $X^1$  und  $X^2$  unabhängig Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel  $\text{NR}'$ , worin  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Gruppen  $X^1$  und  $X^2$  eine Gruppe der Formel  $\text{NR}'$  bedeutet, worin  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, Z eine Verbindungsgruppe, und  $\text{R}^2$  ein ungesättigter Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, eingesetzt werden.

20 Überraschende Vorteile lassen sich weiterhin durch die Verwendung von einem (Meth)acryl-Monomer der allgemeinen Formel (III)



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $X^1$  Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel  $\text{NR}'$ , worin  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Z eine Verbindungsgruppe,  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein Rest

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  ein ungesättigter Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, erzielen.

Der Ausdruck „Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen“ steht für eine Gruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxy-carbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein. Des Weiteren können diese Gruppen Substituenten, insbesondere Halogenatome oder Hydroxygruppen aufweisen.

Vorzugsweise stehen die Reste  $R'$  für Alkylgruppen. Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butyl-Gruppe.

Die Gruppe Z steht vorzugsweise für eine Verbindungsgruppe, die 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatome umfasst. Hierzu gehören insbesondere lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische Reste, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, wobei die Ethylengruppe besonders bevorzugt ist.

Die Gruppe  $R^2$  in Formel (II) steht für einen ungesättigten Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen umfassen insbesondere Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkenoxy-, Cycloalkenoxyl-, Alkenoyl- sowie heteroalipatische Gruppen. Des Weiteren können diese Gruppen Substituenten, insbesondere Halogenatome oder Hydroxygruppen aufweisen. Zu den bevorzugten Gruppen gehören insbesondere Alkenylgruppen, wie zum Beispiel die Nonenyl-, Decenyl-, Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl-, Tetradecenyl-, Pentadecenyl-, Hexadecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Nonadecenyl-, Eicosenyl-, Heneicosenyl-, Docosenyl-, Octa-dien-yl-, Nona-dien-yl, Deca-dien-yl-, Undeca-dien-yl-, Dodeca-dien-yl-, Trideca-dien-yl-, Tetradeca-dien-yl-, Pentadeca-dien-

yl-, Hexadeca-dien-yl-, Heptadeca-dien-yl-, Octadeca-dien-yl-, Nonadeca-dien-yl-, Eicosa-dien-yl-, Heneicosa-dien-yl-, Docosa-dien-yl-, Tricosa-dien-yl- und/oder Heptadeca-trien-yl-Gruppe.

- 5 Zu den bevorzugten (Meth)acryl-Monomeren gemäß Formel (II) bzw. (III) gehören unter anderem Heptadecenyloyloxy-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadeca-dien-yl-oyloxy-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadeca-trien-yl-oyloxy-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadecenyloyloxy-2-ethyl-
- 10 (meth)acrylsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-palmitoleinsäuresäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-ölsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-icosensäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-cetoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-erucasäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-linolsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-linolensäureamid, (Meth)acryloyloxy-
- 15 (Meth)acryloyloxy-2-propyl-palmitoleinsäuresäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-ölsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-icosensäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-cetoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-erucasäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-linolsäureamid und (Meth)acryloyloxy-2-propyl-linolensäureamid.

- 20 Die Schreibweise (Meth)acryl steht für Acryl- und Methacrylreste, wobei Methacrylreste bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Monomere gemäß Formel (II) bzw. (III) sind Methacryloyloxy-2-ethyl-ölsäureamid, Methacryloyloxy-2-ethyl-linolsäureamid und/oder Methacryloyloxy-2-ethyl-linolensäureamid.

- 25 Die (Meth)acryl-Monomere gemäß Formel (II) bzw. (III) lassen sich insbesondere durch mehrstufige Verfahren erhalten. In einer ersten Stufe können beispielsweise eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureester mit einem Amin, beispielsweise Ethylendiamin, Ethanolamin,
- 30 Propylendiamin oder Propanolamin, zu einem Amid umgesetzt werden. In einer zweiten Stufe wird die Hydroxygruppe oder die Aminogruppe des Amids mit einem (Meth)acrylat, beispielsweise Methyl(meth)acrylat umgesetzt, um die



Kohlenstoffatomen ist,  $R^3$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der Formel  $NR''$  bedeutet, worin  $R''$  Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, und  $R^4$  ein ungesättigter Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und mindestens zwei  
5 Doppelbindungen ist.

In Formel (IV) bedeutet der Rest  $R^3$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 10, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Der Rest  $R^3$  stellt gemäß einer besonderen  
10 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Alkylengruppe mit 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 Kohlenstoffatomen dar. Zu den Alkylengruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen gehören insbesondere die Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, wobei die Ethylengruppe besonders bevorzugt ist.

15 Der Rest  $R^4$  umfasst mindestens zwei C-C-Doppelbindungen, die nicht Teil eines aromatischen Systems sind. Vorzugsweise stellt der Rest  $R^4$  eine Gruppe mit genau 8 Kohlenstoffatomen dar, die genau zwei Doppelbindungen aufweist. Der Rest  $R^4$  stellt vorzugsweise einen linearen Kohlenwasserstoffrest dar, der  
20 keine Heteroatome aufweist. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Rest  $R^4$  in Formel (IV) eine endständige Doppelbindung umfassen. In einer weiteren Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann der Rest  $R^4$  in Formel (IV) keine endständige Doppelbindung umfassen. Die im Rest  $R^4$  enthaltenen Doppelbindungen können vorzugsweise  
25 konjugiert sein. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die im Rest  $R^4$  enthaltenen Doppelbindungen nicht konjugiert. Zu den bevorzugten Resten  $R^4$ , die mindestens zwei Doppelbindungen aufweisen, gehören unter anderem die Octa-2,7-  
dienylgruppe, Octa-3,7-dienylgruppe, Octa-4,7-dienylgruppe, Octa-5,7-  
30 dienylgruppe, Octa-2,4-dienylgruppe, Octa-2,5-dienylgruppe, Octa-2,6-dienylgruppe, Octa-3,5-dienylgruppe, Octa-3,6-dienylgruppe und Octa-4,6-dienylgruppe.

Zu den (Meth)acryl-Monomeren der allgemeinen Formel (IV) zählen unter anderem 2-(((2-E)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((2-Z)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((3-E)Octa-3,7-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 5 2-(((4-Z)Octa-4,7-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,6-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,4-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-3,5-dienyl)methylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((2-E)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 10 2-(((2-Z)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-(((3-E)Octa-3,7-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-(((4-Z)Octa-4,7-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-((Octa-2,6-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-((Octa-2,4-dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-((Octa-3,5- 15 dienyl)methylamino)ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-(((2-E)Octa-2,7-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((2-Z)Octa-2,7-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((3-E)Octa-3,7-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((4-Z)Octa-4,7-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,6- 20 dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,4-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-3,5-dienyl)ethylamino)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-(((2-E)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-(((2-Z)Octa-2,7-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-(((3-E)Octa-3,7- 25 dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-(((4-Z)Octa-4,7-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-((Octa-2,6-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-((Octa-2,4-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-((Octa-3,5-dienyl)methylamino)ethyl-prop-2-enoat, 2-((2-E)Octa-2,7-dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((2-Z)Octa-2,7- 30 dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((3-E)Octa-3,7-dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((4-Z)Octa-4,7-dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,6-dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-((Octa-2,4-dienyloxy)ethyl-

2-methylprop-2-enoat, 2-(Octa-3,5-dienyloxy)ethyl-2-methylprop-2-enoat,  
 2-((2-E)Octa-2,7-dienyloxy)ethyl-prop-2-enoat, 2-((2-Z)Octa-2,7-dienyloxy)ethyl-  
 prop-2-enoat, 2-((3-E)Octa-3,7-dienyloxy)ethyl-prop-2-enoat, 2-((4-Z)Octa-4,7-  
 dienyloxy)ethyl-prop-2-enoat, 2-(Octa-2,6-dienyloxy)ethyl-prop-2-enoat,  
 5 2-(Octa-2,4-dienyloxy)ethyl-prop-2-enoat und 2-(Octa-3,5-dienyloxy)ethyl-prop-  
 2-enoat.

Die zuvor dargelegten (Meth)acryl-Monomere gemäß Formel (IV) lassen sich  
 insbesondere durch Verfahren erhalten, in denen (Meth)acrylsäure oder ein  
 10 (Meth)acrylat, insbesondere Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat mit  
 einem Alkohol und/oder einem Amin umgesetzt wird. Diese Reaktionen wurden  
 zuvor dargelegt.

Das mit der (Meth)acrylsäure oder dem (Meth)acrylat umzusetzende Edukt  
 15 kann vorteilhaft der Formel (V) entsprechen,



worin X Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder  
 ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>3</sup> eine Alkylengruppe mit 1 bis 22  
 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der Formel NR''  
 bedeutet, worin R'' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 20 darstellt, und R<sup>4</sup> ein mindestens doppelt ungesättigter Rest mit mindestens 8  
 Kohlenstoffatomen ist.

Hinsichtlich der Bedeutung bevorzugter Reste R', R'', R<sup>3</sup>, Y und R<sup>4</sup> wird auf die  
 Beschreibung der Formel (IV) verwiesen.

25

Zu den bevorzugten Edukten gemäß Formel (V) gehören (Methyl(octa-2,7-  
 dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,7-  
 dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethylamin,  
 (Methyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethanol, 2-  
 30 Octa-3,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethylamin,

(Methyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-4,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethylamin,  
(Methyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-5,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethylamin,  
5 (Methyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,6-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethylamin,  
(Methyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,5-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethylamin,  
(Methyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethanol, 2-  
10 Octa-2,4-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethylamin,  
(Methyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-3,6-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethylamin,  
(Methyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-3,5-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethylamin,  
15 (Methyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-4,6-dienyloxyethanol und (Methyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethylamin. Die Edukte gemäß Formel (V) können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

20 Die Edukte gemäß Formel (V) lassen sich unter anderem durch bekannte Verfahren der Telomerisierung von 1,3-Butadien erhalten. Hierbei bedeutet der Begriff „Telomerisierung“ die Umsetzung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in Gegenwart von Nukleophilen. Die in den Druckschriften WO 2004/002931, WO 03/031379 und WO 02/100803 dargelegten Verfahren,  
25 insbesondere die zur Umsetzung eingesetzten Katalysatoren und die Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Druck und Temperatur, werden zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt.

Bevorzugt kann die Telomerisierung von 1,3-Butadien unter Verwendung von  
30 Metallverbindungen, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfassen, als Katalysator erfolgen, wobei Palladiumverbindungen, insbesondere Palladiumcarbenkomplexe, die in den zuvor dargelegten

Druckschriften näher dargelegt sind, besonders bevorzugt eingesetzt werden können.

Als Nukleophil können insbesondere Dialkohole, wie Ethylenglykol, 1,2-  
5 Propandiol, 1,3-Propandiol; Diamine, wie Ethylendiamin, N-Methyl-ethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin oder Hexamethylendiamin; oder Aminoalkanole, wie Aminoethanol, N-Methylaminoethanol, N-Ethylaminoethanol, Aminopropanol, N-Methylaminopropanol oder N-Ethylaminopropanol eingesetzt werden.

10

Bei Verwendung von (Meth)acrylsäure als Nukleophil können beispielsweise Octadienyl(meth)acrylate erhalten werden, die insbesondere als (Meth)acryl-Monomere mit 8 bis 40 Kohlenstoffatome geeignet sind.

15 Bevorzugte Druck- und Temperaturwerte, bei denen die Telomerisierung durchgeführt werden kann, wurden zuvor dargelegt, so dass hierauf Bezug genommen wird.

Die Herstellung von Isomeren aus Verbindungen, die eine Octa-2,7-dienyl-  
20 Gruppe aufweisen, kann durch Isomerisierung der Doppelbindungen erfolgen, die in den Verbindungen mit einer Octa-2,7-dienyl-Gruppe enthalten sind.

Das erfindungsgemäß einzusetzende (Meth)acryl-Polymer umfasst vorzugsweise 0,5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders  
25 bevorzugt 1,5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% an Einheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acryl-Polymer.

30 Die (Meth)acryl-Polymere können bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an den jeweiligen Einheiten, die diese Polymere aufweisen, aus den zur Herstellung

der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden Monomeren, da der Gewichtsanteil von Gruppen, die von Initiatoren oder Molekulargewichtsreglern abgeleitet sind, üblich vernachlässigt werden kann.

- 5 Die zuvor dargelegten (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr Monomeren eingesetzt werden.

- 10 Neben Wiederholungseinheiten, die von mindestens einem der zuvor beschriebenen (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, abgeleitet sind, können bevorzugte Polymere, die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten sind, Wiederholungseinheiten umfassen, die von weiteren Monomeren abgeleitet sind.

15

Zu diesen copolymerisierbaren Monomeren gehören unter anderem Monomere mit einer Säuregruppe, Estergruppen umfassende Monomere A und Styrolmonomere.

- 20 Säuregruppen-haltige Monomere sind Verbindungen, die sich vorzugsweise radikalisch mit den zuvor dargelegten Photoinitiator-Monomeren copolymerisieren lassen. Hierzu gehören beispielsweise Monomere mit einer Sulfonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylsulfonsäure; Monomere mit einer Phosphonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylphosphonsäure und ungesättigte
- 25 Carbonsäuren, wie zum Beispiel Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure und Acrylsäure. Die Säuregruppen-haltigen Monomere können einzeln oder als Mischung von zwei, drei oder mehr Säuregruppen-haltigen Monomeren eingesetzt werden.

- 30 Zu den bevorzugten Estergruppen umfassenden Monomeren A gehören insbesondere (Meth)acrylate, die sich von den zuvor dargelegten Monomeren unterscheiden, Fumarate, Maleate und/oder Vinylacetat. Der Ausdruck

(Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt.

Zu den genannten Comonomeren gehören unter anderem (Meth)acrylate mit 1  
5 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, die keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen.

Zu den (Meth)acrylaten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen, gehören unter  
10 anderem (Meth)acrylate mit einem linearen oder verzweigten Alkylrest, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat,  
2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-  
15 Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat; und Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat. Die zuvor dargelegten (Meth)acrylate mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest können einzeln oder als Mischung eingesetzt  
20 werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind insbesondere (Meth)acryl-Polymere bevorzugt, die einen hohen Anteil an (Meth)acrylaten mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 und besonders bevorzugt 1  
25 oder 2 Kohlenstoffatome im Alkylrest umfassen, wobei diese Monomere keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen. Demgemäß sind insbesondere (Meth)acryl-Polymere bevorzugt, die mindestens 20, vorzugsweise mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 50 und ganz besonders bevorzugt mindestens 55 Gew.-% Methyl(meth)acrylat,  
30 vorzugsweise Methylmethacrylat aufweisen. Das Gewichtsverhältnis von Methyl(meth)acrylat zu (Meth)acrylaten mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome im Alkylrest, die keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen,

kann gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung mindestens 0,5:1, besonders bevorzugt mindestens 2:1 betragen, wobei dieses Gewichtsverhältnis vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 6:1 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 4:1 bis 3:2 liegt.

5

Eine weitere Klasse von Comonomeren sind (Meth)acrylate mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten und keine Heteroatome im Alkylrest aufweisen, wie beispielsweise

Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat,

10 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat,

5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat,

Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat,

2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat,

5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat,

15 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat,

Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat,

Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat

und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat,

20 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat;

heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-

Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat, 1-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon, 2-(3-

Oxazolidinyl)ethylmethacrylat, N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, N-

(2-(Meth)acrylamidoethyl)ethylenharnstoff);

25 Carbonylgruppenhaltige (Meth)acrylate, wie Acetoacetyloxyethyl-methacrylat (AAEMA),;

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie N-

(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin, N-

(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin, Methacryloylamidoacetonitril, 2-

30 Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat;

Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat, Benzophenonmethacrylat (BPMA)

oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu

vierfach substituiert sein können;

(Meth)acrylate mit einer Hydroxygruppe im Alkylrest, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, vorzugsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxypropyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat und

5 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, vorzugsweise Hydroxypropylmethacrylat (HPMA),

Hydroxybutyl(meth)acrylat, vorzugsweise Hydroxybutylmethacrylat (HBMA), 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,

10 1,10-Decandiol(meth)acrylat,

Glycerinmono(meth)acrylat und

polyalkoxylierte Derivate der (Meth)acrylsäure, insbesondere

Polypropylenglycol-mono(meth)acrylat mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6

Propylenoxideinheiten, vorzugsweise Polypropylenglycol-monomethacrylat mit

15 ca. 5 Propylenoxideinheiten (PPM5), Polyethylenglycol-mono(meth)acrylat mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Ethylenoxideinheiten, vorzugsweise

Polyethylenglycol-monomethacrylat mit ca. 5 Ethylenoxideinheiten (PEM5),

Polybutylenglycol-mono(meth)acrylat, Polyethylenglycolpolypropylenglycol-mono(meth)acrylat;

20 (Meth)acrylamide, insbesondere N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-

Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, tert.-Butylaminoethylmethacrylat,

Diacetonacrylamid (DAAM), Methacrylamid und Acrylamid;

Glycerincarbonatmethacrylat;

2-Carbamoyloxyethylmethacrylat und

25 (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Fettsäuren ableiten, wie

(Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-palmitinsäureester, (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-stearinsäureester und (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-laurinester.

Eine weitere Klasse von Comonomeren stellen vernetzende Monomere dar.

30 Diese Monomere weisen mindestens zwei Doppelbindungen mit ähnlicher

Reaktivität bei einer radikalischen Polymerisation auf. Zu diesen gehören

insbesondere (Meth)acrylate, die sich von Diolen oder höherwertigen Alkoholen

- ableiten, wie z.B. Glycoldi(meth)acrylate, wie Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetra- und Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,3- Butandiol(meth)acrylat, 1,4-Butandiol(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat,
- 5 Glycerindi(meth)acrylat, Dimethacrylate von ethoxyliertem Bisphenol A und Diurethandimethacrylat; (Meth)acrylate mit drei oder mehr Doppelbindungen, wie z.B. Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat und Dipentaerythritpenta(meth)acrylat.
- 10 Zu den Comonomeren gehören darüber hinaus Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylversat, Ethylenvinylacetat, Ethylenvinylchlorid; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Ester der Maleinsäure, beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Methylmaleinsäureanhydrid; und Fumarsäurederivate, wie
- 15 Fumarsäuredimethylester.

- Eine weitere Gruppe von Comonomeren sind Styrolmonomere, wie zum Beispiel Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit
- 20 einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

- Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-
- 25 5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte
- 30 Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole; Maleinimid, Methylmaleinimid;

Vinyl- und Isoprenylether; und

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid stellen weitere Beispiele für Comonomere dar.

Überraschende Vorteile zeigen insbesondere (Meth)acryl-Polymere, die  
5 vorzugsweise 1 Gew.-% bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%  
und ganz besonders bevorzugt 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% Einheiten, die von  
(Meth)acrylaten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, die  
keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen, bezogen auf  
das Gewicht des (Meth)acryl-Polymers.

10

Von besonderem Interesse sind insbesondere (Meth)acryl-Polymere, die 0 bis  
10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5  
Gew.-% an Einheiten aufweisen, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren  
abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acryl-Polymers.

15

Gemäß einer besonderen Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann das  
erfindungsgemäße (Meth)acryl-Polymer 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt  
5 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% an Einheiten  
aufweisen, die von Styrolmonomeren, insbesondere von Styrol, substituierten  
20 Styrolen mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, substituierte Styrolen  
mit einem Alkylsubstituenten am Ring und/oder halogenierten Styrolen  
abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acryl-Polymers.

Darüber hinaus sind (Meth)acryl-Polymere bevorzugt, die einen sehr geringen  
25 Anteil an (Meth)acrylaten aufweisen, die zwei oder mehr Kohlenstoff-  
Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, die eine mit einer (Meth)acrylat-  
Gruppe identische Reaktivität aufweisen. Gemäß einer besonderen  
Abwandlung der vorliegenden Erfindung ist der Anteil an Verbindungen mit zwei  
oder mehr (Meth)acrylat-Gruppen vorzugsweise auf höchstens 5 Gew.-%,  
30 insbesondere höchstens 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt höchstens 1  
Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% und ganz besonders

bevorzugt höchstens 0,1 Gew.-% begrenzt, bezogen auf das Gewicht des (Meth)acryl-Polymers.

Bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende Polymere umfassen

- 5 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen;
- 0 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 40
- 10 bis 90 Gew.-% Einheiten, die von Estergruppen umfassenden Monomeren A abgeleitet sind;
- 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-% Einheiten, die von Monomeren mit einer Säuregruppe abgeleitet sind;
- 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere
- 15 ausgewählt aus N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)ethylenharnstoff, Acetoacetyloxyethyl-methacrylat, Diacetonacylamid, Benzophenonmethacrylat.
- 0 bis 50 Gew.-% Einheiten, die von Styrolmonomeren abgeleitet sind; und
- 0 bis 50 Gew.-% Einheiten, die von weiteren Comonomeren abgeleitet sind; wobei
- 20 sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymers beziehen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Abwandlung umfassen erfindungsgemäß einzusetzende Polymere

- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 4
- 25 bis 20 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen;
- 0 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
- 30 im Alkylrest abgeleitet sind;
- 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-% Einheiten, die von Monomeren mit einer Säuregruppe abgeleitet sind;

0 bis 50 Gew.-% Einheiten, die von Styrolmonomeren abgeleitet sind und  
0 bis 50 Gew.-% Einheiten, die von weiteren Comonomeren abgeleitet sind, wobei  
sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymers beziehen.

- 5 Weiterhin können Kern-Schale-Polymere als (Meth)acryl-Polymer eingesetzt  
werden, wobei die äußerste Schale des Kern-Schale-Polymers vorzugsweise  
ein (Meth)acrylat-Segment aufweist, das  
1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Einheiten, die von  
(Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine  
10 Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,  
0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren  
abgeleitet sind, und  
50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6  
Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das  
15 Gewicht des (Meth)acrylat-Segments, umfasst.

Die Iodzahl der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere liegt vorzugsweise  
im Bereich von 2 bis 250 g Iod pro 100 g Polymer, besonders bevorzugt 5 bis  
100 g Iod pro 100 g Polymer und ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 g Iod pro  
20 100 g Polymer, gemessen gemäß DIN 53241-1. Die Iodzahl kann insbesondere  
auch anhand einer erfindungsgemäßen Dispersion gemessen werden.

Zweckmäßig kann das erfindungsgemäß einzusetzende Polymer eine  
Säurezahl im Bereich von 0 bis 40 mg KOH/g, bevorzugt 1 bis 20 mg KOH/g  
25 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 mg KOH/g aufweisen.  
Die Säurezahl kann gemäß DIN EN ISO 2114 auch anhand einer Dispersion  
bestimmt werden.

Die Hydroxylzahl des erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren kann  
30 vorzugsweise im Bereich von 0 bis 200 mg KOH/g, besonders bevorzugt 1 bis  
100 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 50 mg

KOH/g liegen. Die Hydroxylzahl kann gemäß DIN EN ISO 4629 auch anhand einer Dispersion bestimmt werden.

Der Teilchenradius der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere kann in  
 5 einem weiten Bereich liegen. So können insbesondere Emulsionspolymere mit einem Teilchenradius im Bereich von 1 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm, bevorzugt 10 bis 59 nm eingesetzt werden. Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt der Radius der Teilchen vorzugsweise im Bereich von 60 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 70 bis 150 nm und ganz  
 10 besonders bevorzugt 75 bis 100 nm. Der Radius der Teilchen kann durch PCS (Photon Correlation Spektroskopie) bestimmt werden, wobei sich die angegebenen Daten auf den d50-Wert beziehen (50% der Teilchen sind kleiner, 50% sind größer). Hierzu kann beispielsweise ein Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer eingesetzt werden.

15

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 70°C besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 60°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 °C. Die Glasübergangstemperatur kann über die Art und den Anteil der zur Herstellung  
 20 des Polymeren verwendeten Monomere beeinflusst werden. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> des Polymerisates in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC), insbesondere gemäß DIN EN ISO 11357 ermittelt werden. Vorzugsweise kann die Glasübergangstemperatur als Mittelpunkt der Glasstufe der zweiten Aufheizkurve mit einer Aufheizrate von 10  
 25 °C pro Minute bestimmt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123 (1956) gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

wobei x<sub>n</sub> für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und T<sub>g<sub>n</sub></sub>  
 30 die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer

Handbook 2<sup>nd</sup> Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche Tg-Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt. Hierbei kann das Polymere ein oder mehrere unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen. Diese Angaben gelten daher für ein Segment, das durch  
5 Polymerisation einer erfindungsgemäßen Monomermischung erhältlich ist.

Vorzugsweise weisen die Dispersionen der erfindungsgemäß einzusetzenden (Meth)acryl-Polymere mit Einheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40  
10 Kohlenstoffatome aufweisen, eine Mindestfilmbildungstemperatur von mindestens 10°C, besonders bevorzugt mindestens 25°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 40°C auf, die gemäß DIN ISO 2115 gemessen werden kann. Diese Werte beziehen sich auf eine Dispersion, die kein  
Koaleszenzmittel enthält.

15

Die Architektur des Polymeren ist für viele Anwendungen und Eigenschaften nicht kritisch. Dementsprechend können die Polymere, insbesondere die Emulsionspolymere statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, Blockcopolymere und/oder Pfropfcopolymere darstellen. Blockcopolymere bzw.  
20 Gradienten-Copolymere kann man beispielsweise dadurch erhalten, dass man die Monomerenzusammensetzung während des Kettenwachstums diskontinuierlich verändert. Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Emulsionspolymer ein statistisches Copolymer, bei welchem die Monomerenzusammensetzung über die Polymerisation im Wesentlichen  
25 konstant ist. Da die Monomere jedoch unterschiedliche Copolymerisationsparameter aufweisen können, kann die genaue Zusammensetzung über die Polymerkette des Polymers schwanken.

Das Polymer, vorzugsweise das Emulsionspolymer, kann ein homogenes  
30 Polymer darstellen, welches beispielsweise in einer wässrigen Dispersion Teilchen mit einer gleich bleibenden Zusammensetzung bildet. In diesem Fall kann zum Beispiel das Emulsionspolymer aus einem oder mehrere Segmenten

bestehen, die durch Polymerisation der zuvor dargelegten Monomere bzw. Monomermischungen erhältlich sind.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das Polymer mehrere Segmente  
5 umfassen. Beispielsweise kann ein Emulsionspolymer mit einer Kern-Schale-Struktur eingesetzt werden, welches eine, zwei, drei oder mehr Schalen aufweisen kann. Hierbei bildet das Segment, welches durch Polymerisation der zuvor dargestellten Monomermischung erhältlich ist, vorzugsweise die äußerste  
10 Schale des Kern-Schale-Polymers. Die Schale kann über kovalente Bindungen mit dem Kern oder den inneren Schalen verbunden sein. Weiterhin kann die Schale auch ohne Propfung auf den Kern oder eine innere Schale polymerisiert werden. In dieser Ausführungsform kann das Segment, welches durch Polymerisation der zuvor dargelegten Monomere bzw. Monomermischungen  
15 erhältlich ist, vielfach durch geeignete Lösungsmittel vom Kern getrennt und isoliert werden.

Vorzugsweise kann das Gewichtsverhältnis von Segment, welches durch Polymerisation einer Monomermischung mit (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome  
20 aufweisen erhältlich ist, zu Kern im Bereich von 10:1 bis 1:6, besonders bevorzugt 5:1 bis 1:3 liegen.

Der Kern kann vorzugsweise aus Polymeren gebildet werden, die 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% Einheiten umfasst, die von  
25 (Meth)acrylaten abgeleitet sind. Bevorzugt sind hierbei Ester der (Meth)acrylsäure, deren Alkoholrest vorzugsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst. Hierzu gehören insbesondere  
30 (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann zur Herstellung des Kerns eine Mischung eingesetzt werden, die Methacrylate und Acrylate umfasst. So können insbesondere Mischungen von Methylmethacrylat und Acrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffen, wie Ethylacrylat, Butylacrylat und  
5 Hexylacrylat verwendet werden.

Darüber hinaus können die Polymere des Kerns die zuvor dargelegten Comonomere umfassen. Gemäß einer bevorzugten Abwandlung kann der Kern vernetzt sein. Diese Vernetzung kann durch die Verwendung von Monomeren  
10 mit zwei, drei oder mehr radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen erzielt werden. Allylmethacrylat ist das bevorzugte mehrfach ungesättigte Monomer, wenn eine Pfropfung der Schale auf den Kern gewünscht ist.

Die Schale bevorzugt einzusetzender Emulsionspolymere kann bevorzugt  
15 bis 50 Gew.-% Einheiten umfassen, die von (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, abgeleitet sind.

Gemäß einem besonderen Aspekt kann der Kern vorzugsweise eine  
20 Glasübergangstemperatur im Bereich von -30 bis 200 °C, besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis 150°C aufweisen. Die Schale kann vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -30 °C bis 70°C besonders bevorzugt im Bereich von -0 bis 50°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C aufweisen. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden  
25 Erfindung kann die Glasübergangstemperatur des Kerns größer sein als die Glasübergangstemperatur der Schale. Zweckmäßig kann die Glasübergangstemperatur des Kerns mindestens 10°C, bevorzugt mindestens 20°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der Schale liegen.

30 Die zuvor dargelegten (Meth)acryl-Polymere umfassend Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome

aufweisen, können auf bekannte Weise, beispielsweise durch Lösungs-, Substanz- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wobei auch Varianten dieser Polymerisationsverfahren, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation), NMP-Verfahren (Nitroxide Mediated Polymerization) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) eingesetzt werden können. Vorzugsweise wird die Polymerisation als Emulsionspolymerisation durchgeführt.

Verfahren der Emulsionspolymerisation sind unter anderem in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition dargelegt. Im Allgemeinen wird hierfür eine wässrige Phase hergestellt, die neben Wasser übliche Additive, insbesondere Emulgatoren und Schutzkolloide zur Stabilisierung der Emulsion umfassen kann.

Zu dieser wässrigen Phase werden anschließend Monomere hinzugegeben und in der wässrigen Phase polymerisiert. Die Zugabe der Monomere kann als Mischung oder als Emulsion in Wasser über ein Zeitintervall kontinuierlich oder chargenweise erfolgen.

Die Emulsionspolymerisation kann beispielsweise als Mini- oder als Mikroemulsion ausgeführt werden. Die näher in Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A.M. van Herk (editor), Blackwell Publishing, Oxford 2005 und J. O'Donnell, E.W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445-1454 dargestellt werden. Eine Miniemulsion ist üblich durch die Verwendung von Costabilisatoren oder Quellmitteln gekennzeichnet, wobei vielfach langkettige Alkane oder Alkanole eingesetzt werden. Die Tröpfchengröße bei Miniemulsionen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ . Die Tröpfchengröße bei Mikroemulsionen liegt bevorzugt im Bereich unterhalb von 1  $\mu\text{m}$ , wobei hierdurch Partikel unterhalb einer Größe von 50 nm erhalten werden können. Bei Mikroemulsionen werden vielfach zusätzliche Tenside, beispielsweise Hexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet.

Das Dispergieren der Monomer-haltigen Phase in der wässrigen Phase kann mit bekannten Mitteln erfolgen. Hierzu gehören insbesondere mechanische Verfahren sowie die Anwendung von Ultraschall.

- 5 Bei der Herstellung von homogenen Emulsionspolymerisaten kann vorzugsweise eine Monomermischung eingesetzt werden, die vorzugsweise 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, umfasst.
- 10 Bei Herstellung von Kern-Schale-Polymeren kann die Zusammensetzung der Monomermischung schrittweise geändert werden, wobei vor Änderung der Zusammensetzung die Polymerisation vorzugsweise bis zu einem Umsatz von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils
- 15 bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomermischung, polymerisiert wird. Die Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.
- 20 Die Monomermischung zur Herstellung des Kerns umfasst vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% (Meth)acrylate, wobei besonders bevorzugt eine Mischung von Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt wird. Nach der Herstellung des Kerns kann auf diesen vorzugsweise eine Monomermischung aufgepfropft oder auf den Kern polymerisiert werden, die 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25
- 25 Gew.-% (Meth)acryl-Monomere umfasst, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

- Die Emulsionspolymerisation wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 °C
- 30 durchgeführt. Dabei haben sich Polymerisationstemperaturen im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C, zweckmäßigerweise im Bereich von größer 70 bis

kleiner 85 °C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85 °C, als ganz besonders günstig erwiesen.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die

- 5 Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert.-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Ammonium, Natrium- und
- 10 Kaliumperoxodisulfat. Geeignete Redox-Initiatorsysteme sind beispielsweise Kombinationen von tertiären Aminen mit Peroxiden oder Natriumdisulfit und Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Weitere Details können der
- 15 Fachliteratur, insbesondere H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978 entnommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Initiatoren besonders bevorzugt.

20

Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt. Man kann auch bevorzugt die Polymerisation mit einem Gemisch

25 verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten.

Die Stabilisierung des Ansatzes erfolgt vorzugsweise mittels Emulgatoren

- 30 und/oder Schutzkolloiden. Bevorzugt wird die Emulsion durch Emulgatoren stabilisiert, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%,

insbesondere 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ein Teil der Emulgatoren während der Polymerisation zugegeben werden.

5

Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere

- Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
- Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbestere der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;
- Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylarylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

Zu den besonders bevorzugten anionischen Emulgatoren zählen insbesondere Fettalkoholethersulfate, Diisooctylsulfosuccinat, Laurylsulfat, C15-Paraffinsulfonat, wobei diese Verbindungen im Allgemeinen als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz eingesetzt werden können. Diese Verbindungen können insbesondere unter den Handelsbezeichnungen Disponil® FES 32,

Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 und Statexan® K1 von den Firmen Cognis GmbH, Cytec Industries, Inc. und Bayer AG kommerziell erhalten werden.

Zweckmäßige nichtionische Emulgatoren sind unter anderem tert-

- 5 Octylphenolethoxylat mit 30 Ethylenoxideinheiten und Fettalkoholpolyethylenglykoether, die bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Diese Emulgatoren sind unter den Handelsbezeichnungen Triton® X 305 (Fluka), Tergitol® 15-S-7 (Sigma-Aldrich Co.), Marlipal® 1618/25 (Sasol Germany) und Marlipal® O
- 10 13/400 (Sasol Germany) kommerziell erhältlich.

- Bevorzugt können Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt werden. Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis von anionischem Emulgator zu nichtionischem Emulgator im Bereich von 20:1 bis
- 15 1:20, bevorzugt 2:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 1:1 bis 1:5 liegen. Dabei haben sich Gemische, die ein Sulfat, insbesondere ein Fettalkoholethersulfat, ein Laurylsulfat, oder ein Sulfonat, insbesondere ein Diisooctylsulfosuccinat oder ein Paraffinsulfonat als anionischen Emulgator und ein Alkylphenolethoxylat oder ein Fettalkoholpolyethylenglykoether, die jeweils
- 20 bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen, als nichtionischem Emulgator ganz besonders bewährt.

- Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte
- 25 Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden,
- 30 erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere. Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation vorgelegt oder zudosiert werden. Der Initiator kann vorgelegt

oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich, einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zuzudosieren.

Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die  
5 Polymerisationstemperatur und Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in  
wässriger Lösung, gestartet. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren  
können separat durchgeführt werden oder als Gemisch, insbesondere als  
Emulsion in Wasser. Bei der Zudosierung von Gemischen aus Emulgator und  
10 Monomer wird so vorgegangen, dass Emulgator und Monomer in einem dem  
Polymerisationsreaktor vorgeschalteten Mischer vorgemischt oder in Wasser  
emulgiert werden. Vorzugsweise wird zunächst ein Teil der Monomere, z.B. 1 –  
10 %, im Reaktor vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe von Initiator  
gestartet. Mit der Dosierung der restlichen Monomere wird vorzugsweise nach  
dem Anspringen der Polymerisation, z.B. 5 bis 15 Minuten nach dem Start der  
15 Polymerisation begonnen.

Bevorzugt einzusetzende Emulsionspolymere mit einem hohen Anteil an  
unlöslichen Polymeren können auf die zuvor dargelegte Weise erhalten werden,  
wobei die Reaktionsparameter, um ein hohes Molekulargewicht zu erhalten,  
20 bekannt sind. So kann hierbei insbesondere auf die Verwendung von  
Molekulargewichtsreglern verzichtet werden. Wird ein geringer Anteil an  
unlöslichen Polymeren angestrebt, kann der Einsatz von  
Molekulargewichtsreglern hilfreich sein.

25 Die Einstellung der Teilchenradien kann unter anderem über den Anteil an  
Emulgatoren beeinflusst werden. Je höher dieser Anteil, insbesondere zu  
Beginn der Polymerisation, desto kleinere Partikel werden erhalten.

Vorzugsweise wird die Dispersion nach der Herstellung oder während der  
30 Zubereitung einer Beschichtungsformulierung durch Alkalizugabe auf einen pH-  
Wert von 7 – 10 eingestellt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen kann ein zuvor dargelegtes Emulsionspolymerisat mit einem oder mehreren Koaleszenzhilfsmittel gemischt werden.

- 5 Das Mischen von Emulsionspolymerisat mit mindestens einem Koaleszenzhilfsmittel kann vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von -10 bis 50°C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 40 °C erfolgen. Dies kann nach der Polymerisation erfolgen oder erst bei der Formulierung zu einem Beschichtungsmittel.

10

Die Gewichtsanteile von Koaleszenzhilfsmittel und (Meth)acryl-Polymer umfassend Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, kann in einem weiten Bereich liegen, wobei dieses im Allgemeinen an das gewünschte Eigenschaftsprofil angepasst werden kann. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Koaleszenzhilfsmittel zu (Meth)acryl-Polymer umfassend Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, im Bereich von 1:1 bis 1:100, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:50 und ganz besonders bevorzugt 1:10 bis 1:30.

15  
20

Die wässrigen Dispersionen können als Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt weisen die wässrigen Dispersionen einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% auf.

25

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels kann vorzugsweise eine Polymerisat-Dispersion eingesetzt werden, die eine dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000 mPas, bevorzugt 1 bis 1000 mPas und ganz besonders bevorzugt 10 bis 500 mPas aufweist, gemessen gemäß DIN EN ISO 2555 bei 25°C (Brookfield).

30

Neben Wasser, Koaleszenzhilfsmittel und den zuvor dargelegten (Meth)acryl-Polymeren umfassend Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel oder die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Dispersionen Additive oder weitere Komponenten enthalten, um die Eigenschaften des Beschichtungsmittels an spezifische Anforderungen anzupassen. Zu diesen Zusatzstoffen gehören insbesondere Trocknungshilfsmittel, so genannte Sikkative, Fließverbesserer, Pigmente und Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel benötigen keine Sikkative, wobei diese jedoch als optionaler Bestandteil in den Zusammensetzungen enthalten sein können. Besonders bevorzugt können Sikkative den wässrigen Dispersionen hinzugefügt werden. Hierzu gehören insbesondere organometallische Verbindungen, beispielsweise Metallseifen von Übergangsmetallen, wie beispielsweise Cobalt, Mangan, Blei, Zirkonium; Alkali- oder Erdalkalimetallen, wie beispielsweise Lithium, Kalium und Calcium. Exemplarisch sei beispielsweise Cobaltnaphthalat und Cobaltacetat erwähnt. Die Sikkative können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei insbesondere Mischungen, die Cobalt-, Zirkonium- und Lithiumsalze enthalten, besonders bevorzugt sind.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine Mindestfilmbildungstemperatur von höchstens 50°C, besonders bevorzugt höchstens 30°C und ganz besonders bevorzugt höchstens 20°C auf, die gemäß DIN ISO 2115 gemessen werden kann.

Die wässrigen Dispersionen mit den genannten Koaleszenzhilfsmitteln der vorliegenden Erfindung können insbesondere als Beschichtungsmittel oder als Zusatzstoff eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Lacke, Imprägniermittel, Klebstoffe und/oder Grundierungen. Besonders bevorzugt

können die wässrigen Dispersionen zur Herstellung von Lacken oder Imprägniermitteln für Anwendungen auf Holz und/oder Metall dienen.

Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlichen  
5 Beschichtungen zeigen eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit, wobei insbesondere nur geringe Anteile durch Lösungsmittel aus der Beschichtung gelöst werden. Bevorzugte Beschichtungen zeigen insbesondere gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) eine hohe Beständigkeit. So beträgt der Gewichtsverlust nach einer Behandlung mit MIBK vorzugsweise höchstens 50  
10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 35 Gew.-%. Die Aufnahme an MIBK beträgt vorzugsweise höchstens 500 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Beschichtung. Diese Werte werden bei einer Temperatur von ca. 25°C und einer Einwirkzeit von mindestens 4 Stunden gemessen, wobei eine vollständig getrocknete  
15 Beschichtung vermessen wird. Hierbei findet die Trocknung in Gegenwart von Sauerstoff, beispielsweise Luft statt, um eine Vernetzung zu ermöglichen.

Die Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhalten werden, zeigen eine hohe mechanische Beständigkeit. Bevorzugt beträgt die Pendelhärte mindestens 25 s, vorzugsweise mindestens 35 s,  
20 besonders bevorzugt mindestens 50s gemessen gemäß DIN ISO 1522.

Erfindungsgemäße Beschichtungen zeigen überraschend gute mechanische Eigenschaften. Von besonderem Interesse sind insbesondere Beschichtungen,  
25 die eine nominale Bruchdehnung von vorzugsweise mindestens 100 %, besonders bevorzugt mindestens 200 % aufweisen, gemessen gemäß DIN EN ISO 527 Teil 3.

Darüber hinaus sind weiterhin Beschichtungen bevorzugt, die eine  
30 Zugfestigkeit, gemessen gemäß DIN EN ISO 527 Teil 3, von mindestens 0,5 MPa, besonders bevorzugt mindestens 2 MPa zeigen.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung überraschend Beschichtungen zur Verfügung, die bei einer Zugfestigkeit von mindestens 1 MPa, besonders bevorzugt mindestens 2 MPa, eine Bruchdehnung von mindestens 100 %, besonders bevorzugt mindestens 200 % aufweisen.

5

Weiterhin zeichnen sich bevorzugte Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlich sind, eine überraschend hohe Haftfestigkeit, die insbesondere gemäß dem Gitterschnitt-Versuch bestimmt werden kann. So kann insbesondere eine Klassifizierung von 0-1, besonders bevorzugt von 0 gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 erzielt werden.

10

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

15

Herstellungsbeispiel 1

Herstellung der eingesetzten Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamid-Mischung

20 In einem Vierhalsrundkolben, der mit einem Säbelrührer mit Rührhülse und Rührmotor, Stickstoffeinleitung, Sumpfthermometer und einer Destillationsbrücke ausgestattet war, wurden 206,3 g (0,70 mol) Fettsäuremethylestermischung, 42,8 g (0,70 mol) Ethanolamin und 0,27 g (0,26 %) LiOH vorgelegt. Die Fettsäuremethylestermischung umfasste 6 Gew.-% gesättigte C12 bis C16 Fettsäuremethylester, 2,5 Gew.-% gesättigte C17 bis 25 C20 Fettsäuremethylester, 52 Gew.-% einfach ungesättigte C18 Fettsäuremethylester, 1,5 Gew.-% einfach ungesättigte C20 bis C24 Fettsäuremethylester, 36 Gew.-% mehrfach ungesättigte C18 Fettsäuremethylester, 2 Gew.-% mehrfach ungesättigte C20 bis C24 30 Fettsäuremethylester.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 150°C aufgeheizt. Innerhalb von 2h wurden 19,5 ml Methanol abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsprodukt enthielt 86,5% Fettsäureethanolamide. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne Aufreinigung weiterverarbeitet.

5

Nach dem Abkühlen wurden 1919 g (19,2 mol) Methylmethacrylat, 3,1 g LiOH und ein Inhibitorgemisch bestehend aus 500 ppm Hydrochinonmonmethylether und 500 ppm Phenothiazin zugegeben.

10 Unter Rühren wurde die Reaktionsapparatur 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Danach wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Das Methylmethacrylat/Methanol-Azeotrop wurde abgetrennt und anschließend die Kopftemperatur schrittweise auf 100°C angehoben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 70°C abgekühlt und filtriert.

15

Am Rotationsverdampfer wurde überschüssiges Methylmethacrylat abgetrennt. Es konnten 370 g Produkt (MUMA II) erhalten werden.

Herstellung der Dispersion (MMA-co-BA-MUMA II – MAS 64-20-15-1)

20

Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 280 g Butylacrylat (BA), 896 g Methylmethacrylat (MMA), 210 g Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamid-Mischung, 14 g Methacrylsäure (MAS), 4,2 g Ammoniumperoxodisulfat (APS), 42,0 g Disponil FES 32 (30 %ig) und 1202 g Wasser mittels Ultra-Turrax 3

25 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

In einem 2 l Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 830 g Wasser und 1,05 g Disponil FES 32 (30 %ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 1,05 g

30 Ammoniumperoxodisulfat (APS) gelöst in 10 g Wasser versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240

Minuten (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert.

Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf  
5 Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert.

Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 39,5 %, einen pH-Wert von 5,9, eine Viskosität von 11 m Pas, einen  $r_{N5}$ -Wert von 91 nm und eine  
10 Mindestfilmbildungstemperatur von 52 °C.

#### Herstellungsbeispiel 2 (MMA-co-BA-MUMA II – MAS 59-25-15-1)

Das Herstellungsbeispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch  
15 eine Monomermischung eingesetzt wurde, die 350 g Butylacrylat (BA), 826 g Methylmethacrylat (MMA), 210 g Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamid-Mischung, 14 g Methacrylsäure (MAS) umfasste.

Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 39,7 %, einen pH-Wert von 5,8, eine Viskosität von 12,5 m Pas, einen  $r_{N5}$ -Wert von 73 nm und  
20 eine Mindestfilmbildungstemperatur von 36,5 °C.

#### Herstellungsbeispiel 3 (MMA-co-BA-MUMA I – MAS 64-20-15-1)

25 Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 280 g Butylacrylat (BA), 896 g Methylmethacrylat (MMA), 210 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester, 14 g Methacrylsäure (MAS), 4,2 g Ammoniumperoxodisulfat (APS), 42,0 g Disponil FES 32 (30 %ig) und 1202 g Wasser mittels Ultra-Turrax  
30 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert. Der Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester wurde durch Reaktion von Linolsäure mit Glycidylmethacrylat erhalten.

In einem 2 l Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 835 g Wasser und 1,05 g Disponil FES 32 (30 %ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 1,05 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) gelöst in 10 g Wasser versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert.

Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert.

Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 39,8 %, einen pH-Wert von 2,5, eine Viskosität von 14 m Pas. einen  $r_{N5}$ -Wert von 71 nm und eine Mindestfilmbildungstemperatur von 44,0 °C.

#### Herstellungsbeispiel 4 (MMA-co-BA-MUMA I – MAS 59-25-15-1)

Das Herstellungsbeispiel 3 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Monomermischung eingesetzt wurde, die 350 g Butylacrylat (BA), 826 g Methylmethacrylat (MMA), 210 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester, 14 g Methacrylsäure (MAS) umfasste.

Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 39,8 %, einen pH-Wert von 2,3, eine Viskosität von 13,5 m Pas, einen  $r_{N5}$ -Wert von 74 nm und eine Mindestfilmbildungstemperatur von 34,5 °C.

#### Herstellungsbeispiel 5 (MMA-co-BA-MUMA I – MAS 64-20-15-1)

Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 80 g Butylacrylat (BA), 273,9 g Methylmethacrylat (MMA), 70,9 g Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester, 4,28 g Methacrylsäure (MAS), 1,2 g Ammoniumperoxodisulfat

(APS), 12,0 g Disponil FES 32 (30 %ig) und 375,5 g Wasser mittels Ultra-Turrax 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert. Der Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester wurde durch Reaktion von Linolsäure mit Glycidylmethacrylat erhalten.

5

In einem 2 l Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 230 g Wasser und 0,3 g Disponil FES 32 (30 %ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) gelöst in 10 g Wasser versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240  
10 Minuten (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert.

Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf  
15 Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert.

Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 38,5 %, einen pH-Wert von 2,5, eine Viskosität von 14 m Pas, einen  $r_{N5}$ -Wert von 59 nm und eine  
20 Mindestfilmbildungstemperatur von 41 °C.

Aus den zuvor dargelegten Dispersionen wurden erfindungsgemäße Beschichtungsmittel durch Zusatz von Koaleszenzhilfsmitteln hergestellt. Hierzu wurden insbesondere 2,7-Octadienol und 2,7-Octadienol\*5 PO (Molare Masse  
25 416 g/mol) eingesetzt. So wurden insbesondere die Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur, die chemischen Beständigkeiten und die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungsmittel untersucht.

30

Beispiele 1 bis 14

Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur durch Zugabe von 2,7-Octadienol.

5

Die in Herstellungsbeispiel 1 und 3 dargelegten Dispersionen wurden mit unterschiedlichen Mengen an 2,7-Octadien-1-ol versetzt, wobei die Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) gemessen wurde. Die erhaltenen Daten und die eingesetzten Mengen an 2,7-Octadienol sind in

10 Tabellen 1 und 2 dargelegt. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Komponenten, wobei sich die Angaben der Dispersion auf den Feststoffgehalt beziehen.

Tabelle 1:

|            | 2,7-Octadienol [%] | Dispersion gemäß Herstellungsbeispiel 1 [% bezogen auf Feststoffgehalt] | MFT [°C] |
|------------|--------------------|---|----------|
|            | 0                  | 100   | 52       |
| Beispiel 1 | 2                  | 98  | 46,5     |
| Beispiel 2 | 4                  | 96  | 34,5     |
| Beispiel 3 | 6                  | 94  | 25,5     |
| Beispiel 4 | 8                  | 92  | 17       |
| Beispiel 5 | 12                 | 88  | <0       |
| Beispiel 6 | 16                 | 84  | <0       |
| Beispiel 7 | 20                 | 80  | <0       |

15

20

Tabelle 2:

|             | 2,7-Octadienol [%] | Dispersion gemäß Herstellungsbeispiel 3 [% bezogen auf Feststoffgehalt] | MFT [°C] |
|-------------|--------------------|---|----------|
|             | 0                  | 100   | 44       |
| Beispiel 8  | 2                  | 98  | 34       |
| Beispiel 9  | 4                  | 96  | 23,7     |
| Beispiel 10 | 6                  | 94  | 21,5     |
| Beispiel 11 | 8                  | 92  | <0       |
| Beispiel 12 | 12                 | 88  | <0       |
| Beispiel 13 | 16                 | 84  | <0       |
| Beispiel 14 | 20                 | 80  | <0       |

Beispiele 15 bis 19

5

Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur durch Zugabe von 2,7-Octadienol\*5 PO

Die in Herstellungsbeispiel 3 dargelegte Dispersion wurde mit unterschiedlichen  
 10 Mengen an 2,7-Octadienol\*5 PO versetzt, wobei die Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) gemessen wurde. Die erhaltenen Daten und die eingesetzten Mengen an 2,7-Octadienol\*5 PO sind in Tabelle 3 dargelegt. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen  
 15 Komponenten, wobei sich die Angaben der Dispersion auf den Feststoffgehalt beziehen.

20

Tabelle 3:

|             | 2,7-Octadienol*5<br>PO [%] | Dispersion gemäß<br>Herstellungsbeispiel 3 [%<br>bezogen auf<br>Feststoffgehalt] | MFT<br>[°C] |
|-------------|----------------------------|--|-------------|
|             | 0                          | 100  | 44          |
| Beispiel 15 | 4                          | 96   | 30          |
| Beispiel 16 | 8,3                        | 91,7   | 19          |
| Beispiel 17 | 12,8                       | 87,2   | 15          |
| Beispiel 18 | 16,4                       | 83,6   | <0          |
| Beispiel 19 | 20,3                       | 79,7   | <0          |

Beispiele 20 bis 22

5

Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur durch Zugabe von Diallylmalonat

Die in Herstellungsbeispiel 5 dargelegte Dispersion wurde mit unterschiedlichen  
10 Mengen an Diallylmalonat versetzt, wobei die Erniedrigung der  
Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) gemessen wurde. Die erhaltenen Daten  
und die eingesetzten Mengen an Diallylmalonat sind in Tabelle 4 dargelegt. Die  
Angaben beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Komponenten, wobei  
sich die Angaben der Dispersion auf den Feststoffgehalt beziehen.

15

20

Tabelle 4:

|             | Diallylmalonat [%] | Dispersion gemäß<br>Herstellungsbeispiel 5 [%<br>bezogen auf<br>Feststoffgehalt] | MFT<br>[°C] |
|-------------|--------------------|--|-------------|
|             | 0                  | 100  | 41          |
| Beispiel 20 | 2                  | 98   | 19          |
| Beispiel 21 | 4                  | 96   | 9           |
| Beispiel 22 | 5                  | 95   | 0           |

Beispiele 23 bis 25

5

Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur durch Zugabe von Triallylcitrat

Die in Herstellungsbeispiel 5 dargelegte Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Triallylcitrat versetzt, wobei die Erniedrigung der

10 Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) gemessen wurde. Die erhaltenen Daten und die eingesetzten Mengen an Triallylcitrat sind in Tabelle 5 dargelegt. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Komponenten, wobei sich die Angaben der Dispersion auf den Feststoffgehalt beziehen.

15 Tabelle 5:

|             | Triallylcitrat [%] | Dispersion gemäß<br>Herstellungsbeispiel 5 [%<br>bezogen auf<br>Feststoffgehalt] | MFT<br>[°C] |
|-------------|--------------------|--|-------------|
|             | 0                  | 100  | 41          |
| Beispiel 23 | 2                  | 98   | 27          |
| Beispiel 24 | 4                  | 96   | 19          |
| Beispiel 25 | 5                  | 95   | 15          |

Beispiele 26 bis 28

Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur durch Zugabe von Trimethylolpropantri(meth)acrylat (TMPTMA)

5

Die in Herstellungsbeispiel 5 dargelegte Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Trimethylolpropantri(meth)acrylat (TMPTMA) versetzt, wobei die Erniedrigung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) gemessen wurde. Die erhaltenen Daten und die eingesetzten Mengen an TMPTMA sind in Tabelle 6

10 dargelegt. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Komponenten, wobei sich die Angaben der Dispersion auf den Feststoffgehalt beziehen.

Tabelle 6:

|             | TMPTMA [%] | Dispersion gemäß Herstellungsbeispiel 5 [% bezogen auf Feststoffgehalt] | MFT [°C] |
|-------------|------------|---|----------|
|             | 0          | 100   | 41       |
| Beispiel 26 | 2          | 98  | 27       |
| Beispiel 27 | 4          | 96  | 27       |
| Beispiel 28 | 5          | 95  | 25       |

15

Eigenschaftsuntersuchungen

20 Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden anhand von unterschiedlichen Verfahren untersucht. Hierzu wurden an getrockneten Filmen Versuche zur Lösungsmittelbeständigkeit, der Wasseraufnahme und der Härte durchgeführt.

Die Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit erfolgte unter Verwendung von Methylisobutylketon (MIBK), wobei eine Probe mit MIBK bei Raumtemperatur 4 Stunden gequollen wurde. Anschließend wurde die Probe aus dem Lösungsmittel genommen und überschüssiges Lösungsmittel entfernt.

5

Anschließend wurde die Probe 1 Stunde bei ca. 140°C getrocknet. Die in Tabelle 7 dargelegten Werte beziehen sich auf das Gewicht der Beschichtung nach der Behandlung mit MIBK, hierin auch als „wahre Quellung“ bezeichnet.

10 Die Härte der Beschichtung, die üblich ein Maß für die Kratzfestigkeit darstellt, wurde mit dem Pendeltest gemäß König (DIN ISO 1522) untersucht.

Beispiele 29 bis 34

15 Die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an 2,7-Octadienol\*5-PO (OCP) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 7 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der Untersuchung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage  
20 getrocknet. Die Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten gemessen.

25

30

Tabelle 7 (Lösungsmittelbeständigkeit)

|                | OCP<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>29 | 10              | 0                    | 446                      | 326                            | 22                        |
| Beispiel<br>30 | 10              | 0,75                 | 343                      | 251                            | 21                        |
| Beispiel<br>31 | 10              | 1,5                  | 308                      | 227                            | 20                        |
| Beispiel<br>32 | 14              | 0                    | 426                      | 307                            | 23                        |
| Beispiel<br>33 | 14              | 0,75                 | 352                      | 245                            | 24                        |
| Beispiel<br>34 | 14              | 1,5                  | 325                      | 227                            | 23                        |

Tabelle 7 (Pendelhärte)

|             | OCP<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der<br>Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|---|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 7 Tagen<br>[s]                                    | 13 Tagen<br>[s] | 36 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 29 | 10              | 0                    | 38  | 36              | 46              |
| Beispiel 30 | 10              | 0,75                 | 43  | 45              | 55              |
| Beispiel 31 | 10              | 1,5                  | 43  | 43              | 57              |
| Beispiel 32 | 14              | 0                    | 22  | 21              | 29              |
| Beispiel 33 | 14              | 0,75                 | 32  | 32              | 48              |
| Beispiel 34 | 14              | 1,5                  | 32  | 34              | 45              |

Beispiele 35 bis 37

Die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Methoxyocta-2,7-dien (Octa-2,7-dienylmethylether) (OCM) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die

5 in Tabelle 8 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der Untersuchung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage getrocknet. Die

10 Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten gemessen.

Tabelle 8 (Lösungsmittelbeständigkeit)

|                | OCM<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>35 | 20              | 0                    | 555                      | 425                            | 20                        |
| Beispiel<br>36 | 20              | 0,75                 | 340                      | 263                            | 17                        |
| Beispiel<br>37 | 20              | 1,5                  | 316                      | 239                            | 19                        |

Tabelle 8 (Pendelhärte)

|             | OCM<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der<br>Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|---|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 7 Tagen<br>[s]                                    | 13 Tagen<br>[s] | 30 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 35 | 20              | 0                    | 67  | 74              | 83              |
| Beispiel 36 | 20              | 0,75                 | 83  | 78              | 73              |
| Beispiel 37 | 20              | 1,5                  | 57  | 63              | 63              |

Beispiele 38 bis 40

Die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Octa-2,7-dienol (OCL) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 9 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der Untersuchung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage getrocknet. Die Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten gemessen.

10

Tabelle 9 (Lösungsmittelbeständigkeit)

|                | OCL<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>38 | 10              | 0                    | 501                      | 380                            | 20                        |
| Beispiel<br>39 | 10              | 0,75                 | 344                      | 265                            | 18                        |
| Beispiel<br>40 | 10              | 1,5                  | 321                      | 256                            | 15                        |

Tabelle 9 (Pendelhärte)

|             | OCL<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der<br>Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|---|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 7 Tagen<br>[s]                                    | 16 Tagen<br>[s] | 23 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 38 | 10              | 0                    | 62  | 64              | 95              |
| Beispiel 39 | 10              | 0,75                 | 59  | 94              | 109             |
| Beispiel 40 | 10              | 1,5                  | 59  | 90              | 101             |

15

## Beispiele 41 bis 43

Die in Herstellungsbeispiel 4 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an 2,7-Octadienol\*5-PO (OCP) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 10 dargelegten Angaben in

5 Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der Untersuchung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage getrocknet.

10 Tabelle 10

|                | OCP<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>41 | 8               | 0                    | 571                      | 416                            | 23                        |
| Beispiel<br>42 | 8               | 0,75                 | 574                      | 411                            | 24                        |
| Beispiel<br>43 | 8               | 1,5                  | 548                      | 391                            | 23                        |

## Beispiele 44 bis 46

15 Die in Herstellungsbeispiel 4 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Methoxyocta-2,7-dien (Octa-2,7-dienylmethylether) (OCM) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 11 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der Untersuchung der

20 Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage getrocknet.

Tabelle 11

|                | OCM<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>44 | 20              | 0                    | 610                      | 455                            | 22                        |
| Beispiel<br>45 | 20              | 0,75                 | 584                      | 426                            | 23                        |
| Beispiel<br>46 | 20              | 1,5                  | 555                      | 408                            | 22                        |

Beispiele 47 bis 49

5

Die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Octa-2,7-dienol (OCL) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 12 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Vor der

10 Untersuchung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Lacke 10 Tage getrocknet.

Tabelle 12

|                | OCL<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Wahre<br>Quellung<br>[%] | Lösungsmittel-<br>aufnahme [%] | Massen-<br>verlust<br>[%] |
|----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Beispiel<br>47 | 8               | 0                    | 858                      | 573                            | 30                        |
| Beispiel<br>48 | 8               | 0,75                 | 557                      | 411                            | 22                        |
| Beispiel<br>49 | 8               | 1,5                  | 526                      | 394                            | 21                        |

## Beispiele 50 bis 52

Die in Herstellungsbeispiel 1 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an 2,7-Octadienol\*5-PO (OCP) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 13 dargelegten Angaben in

5 Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Die Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten der Lacke gemessen.

## 10 Tabelle 13 (Pendelhärte)

|             | OCP<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|--|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 7 Tagen<br>[s]                                 | 15 Tagen<br>[s] | 29 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 50 | 8               | 0                    | 41   | 53              | 57              |
| Beispiel 51 | 8               | 0,75                 | 43   | 50              | 49              |
| Beispiel 52 | 8               | 1,5                  | 42   | 49              | 50              |

## Beispiele 53 bis 55

15 Die in Herstellungsbeispiel 1 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Methoxyocta-2,7-dien (Octa-2,7-dienylmethylether) (OCM) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 14 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Die Pendelhärten wurden nach

20 unterschiedlichen Trocknungszeiten der Lacke gemessen.

Tabelle 14 (Pendelhärte)

|             | OCM<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der<br>Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|---|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 7 Tagen<br>[s]                                    | 10 Tagen<br>[s] | 29 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 53 | 20              | 0                    | 73  | 81              | 92              |
| Beispiel 54 | 20              | 0,75                 | 62  | 66              | 66              |
| Beispiel 55 | 20              | 1,5                  | 70  | 63              | 66              |

Beispiele 56 bis 58

5

Die in Herstellungsbeispiel 1 beschriebene Dispersion wurde mit unterschiedlichen Mengen an Octa-2,7-dienol (OCL) und Sikkativen (Co-Naphthenat (Fluka)) versetzt. Die in Tabelle 15 dargelegten Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Die

10

Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten der Lacke gemessen.

Tabelle 15 (Pendelhärte)

|             | OCL<br>[Gew.-%] | Sikkativ<br>[Gew.-%] | Pendelhärte nach einer Trocknung der<br>Probe von |                 |                 |
|-------------|-----------------|----------------------|---|-----------------|-----------------|
|             |                 |                      | 4 Tagen<br>[s]                                    | 14 Tagen<br>[s] | 23 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 56 | 8               | 0                    | 41  | 52              | 78              |
| Beispiel 57 | 8               | 0,75                 | 38  | 73              | 90              |
| Beispiel 58 | 8               | 1,5                  | 42  | 73              | 90              |

15

## Beispiele 59 bis 61

Die in Herstellungsbeispiel 5 beschriebene Dispersion wurde mit 5 Gew.-% des in Tabelle 16 angegebenen Koaleszenzhilfsmittels und 1,5 Gew.-% Sikkativ (Nuodex®) versetzt, wobei sich die Angaben in Gewichtsprozent auf den Feststoffgehalt der Dispersion beziehen. Die Pendelhärten wurden nach unterschiedlichen Trocknungszeiten der Lacke gemessen.

Tabelle 16 (Pendelhärte)

|             |                | Pendelhärte nach einer Trocknung der Probe von |                |                 |
|-------------|----------------|--|----------------|-----------------|
|             |                | 1 Tagen<br>[s]                                 | 7 Tagen<br>[s] | 21 Tagen<br>[s] |
| Beispiel 59 | Diallylmalonat | 61,6   | 71,4           | 96,6            |
| Beispiel 60 | Triallylcitrat | 42,0   | 46,2           | 47,6            |
| Beispiel 61 | TMPTMA         | 61,6   | 58,3           | 85,4            |

## Patentansprüche

1. Wässriges Beschichtungsmittel umfassend mindestens eine Dispersion eines (Meth)acryl-Polymeren und mindestens ein Koaleszenzhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl-Polymer Einheiten umfasst, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,  
5 und das Koaleszenzhilfsmittel mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und ein Molekulargewicht kleiner als 1000 g/mol aufweist.  
10
2. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen umfasst.  
15
3. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel höchstens 15 Kohlenstoffatome umfasst.  
20
4. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Koaleszenzhilfsmittels 140 g/mol bis 500 g/mol beträgt.  
25
5. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt des Koaleszenzhilfsmittels mindestens 180°C bei Normaldruck (1024 mbar) beträgt.  
30

- 5 6. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel ein Verhältnis von Kohlenstoffatomen zu ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen im Bereich von 3:1 bis 8:1 aufweist.
- 10 7. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel einen HLB-Wert im Bereich von 3 bis 19 aufweist.
- 15 8. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel ein Alkohol ist.
- 20 9. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel ein Ester ist.
- 25 10. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Koaleszenzhilfsmittel ein Diallylester einer Dicarbonsäure ist.
- 30 11. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl-Polymer 0,5 bis 60 Gew.-% Einheiten umfasst, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

12. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl-Polymer 1 bis 30 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,  
5 0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, und  
50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das  
10 Gewicht des (Meth)acryl-Polymers, umfasst.
13. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl-Polymer ein Kern-Schale-Polymer ist und die äußerste  
15 Schale ein (Meth)acrylat-Segment umfasst, das  
1 bis 30 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen,  
0,1 bis 10 Gew.-% Einheiten, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren  
20 abgeleitet sind, und  
50 bis 98,9 Gew.-% Einheiten, die von (Meth)acrylaten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das Gewicht des (Meth)acrylat-Segments, umfasst.
- 25 14. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion des (Meth)acryl-Polymer, die kein Koaleszenzhilfsmittel enthält, eine Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) von mindestens 25 °C aufweist.

15. Wässriges Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel eine Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) von höchstens 20 °C aufweist.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/064785

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F2/22 C08F220/62 C08K5/10 C09D133/06  
 ADD.  
 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)  
 C08F C08K C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages    | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | EP 0 649 865 A1 (HOECHST AG [DE])<br>26 April 1995 (1995-04-26)<br>the whole document | 1-15                  |
| A         | DE 198 30 554 A1 (BASF AG [DE])<br>13 January 2000 (2000-01-13)<br>the whole document | 1-15                  |

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<br><br>21 October 2011   | Date of mailing of the international search report<br><br>28/10/2011 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Trauner, H                                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/064785

| Patent document cited in search report | Publication date | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0649865                             | A1               | 26-04-1995       | AT 176678 T             | 15-02-1999       |
|  |                  |                  | AU 677427 B2            | 24-04-1997       |
|  |                  |                  | AU 7599994 A            | 11-05-1995       |
|  |                  |                  | BR 9404213 A            | 04-07-1995       |
|  |                  |                  | CA 2134043 A1           | 24-04-1995       |
|  |                  |                  | CZ 9402607 A3           | 17-05-1995       |
|  |                  |                  | DE 4336206 A1           | 27-04-1995       |
|  |                  |                  | DK 649865 T3            | 20-09-1999       |
|  |                  |                  | ES 2127329 T3           | 16-04-1999       |
|  |                  |                  | FI 944925 A             | 24-04-1995       |
|  |                  |                  | HU 214037 B             | 29-12-1997       |
|  |                  |                  | JP 3834340 B2           | 18-10-2006       |
|  |                  |                  | JP 7233347 A            | 05-09-1995       |
|  |                  |                  | JP 4361918 B2           | 11-11-2009       |
|  |                  |                  | JP 2006299274 A         | 02-11-2006       |
| NO 944008 A                            | 24-04-1995       |                  |                         |                  |
| US 5571861 A                           | 05-11-1996       |                  |                         |                  |
|  |                  |                  |                         |                  |
| DE 19830554                            | A1               | 13-01-2000       | AU 5033399 A            | 01-02-2000       |
|  |                  |                  | WO 0002967 A1           | 20-01-2000       |
|  |                  |                  | EP 1102820 A1           | 30-05-2001       |
|  |                  |                  | US 6476097 B1           | 05-11-2002       |
|  |                  |                  |                         |                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2011/064785

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08F2/22 C08F220/62 C08K5/10 C09D133/06  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08F C08K C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | EP 0 649 865 A1 (HOECHST AG [DE])<br>26. April 1995 (1995-04-26)<br>das ganze Dokument             | 1-15               |
| A          | DE 198 30 554 A1 (BASF AG [DE])<br>13. Januar 2000 (2000-01-13)<br>das ganze Dokument              | 1-15               |

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

|   |   |
|---|---|
| <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|---|---|

|   |  |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 21. Oktober 2011                                    | 28/10/2011   |

|  |   |
|--|---|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Trauner, H |
|--|---|

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/064785

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0649865   | A1                            | 26-04-1995                        | AT 176678 T 15-02-1999        |
|  |                               |                                   | AU 677427 B2 24-04-1997       |
|  |                               |                                   | AU 7599994 A 11-05-1995       |
|  |                               |                                   | BR 9404213 A 04-07-1995       |
|  |                               |                                   | CA 2134043 A1 24-04-1995      |
|  |                               |                                   | CZ 9402607 A3 17-05-1995      |
|  |                               |                                   | DE 4336206 A1 27-04-1995      |
|  |                               |                                   | DK 649865 T3 20-09-1999       |
|  |                               |                                   | ES 2127329 T3 16-04-1999      |
|  |                               |                                   | FI 944925 A 24-04-1995        |
|  |                               |                                   | HU 214037 B 29-12-1997        |
|  |                               |                                   | JP 3834340 B2 18-10-2006      |
|  |                               |                                   | JP 7233347 A 05-09-1995       |
|  |                               |                                   | JP 4361918 B2 11-11-2009      |
|  |                               |                                   | JP 2006299274 A 02-11-2006    |
|  |                               |                                   | NO 944008 A 24-04-1995        |
| US 5571861 A 05-11-1996                            |                               |                                   |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| DE 19830554  | A1                            | 13-01-2000                        | AU 5033399 A 01-02-2000       |
|  |                               |                                   | WO 0002967 A1 20-01-2000      |
|  |                               |                                   | EP 1102820 A1 30-05-2001      |
|  |                               |                                   | US 6476097 B1 05-11-2002      |
| -----  |                               |                                   |                               |