(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 049 381 A1** 2008.04.24

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2006 049 381.8**
(22) Anmeldetag: **19.10.2006**
(43) Offenlegungstag: **24.04.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 290/06*** (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01)
C08F 222/16 (2006.01)
C08F 228/02 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C09B 67/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
Süd-Chemie AG, 80333 München, DE

(74) Vertreter:
PAe Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, 80469 München

(72) Erfinder:
Schrod, Matthias, Dr., 64859 Eppertshausen, DE

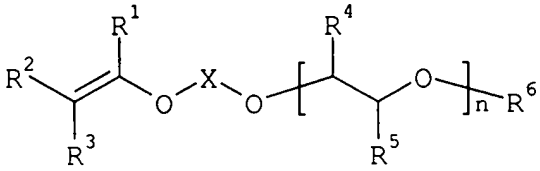
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
DE 39 25 220 C1
DE 199 39 266 A1
US 58 49 840 A
US 33 37 516 A
EP 09 78 538 A1
EP 08 50 894 A1
EP 07 36 553 A2
JP 59-1 55 411 A
JP 09-3 16 370 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Amphiphile Pfropfpolymere**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Pfropfpolymer, erhältlich durch Copolymerisation von:
- zumindest einem Makromonomer der Formel 1,



Formel 1

in welcher bedeutet:
X: einen zweibindigen verzweigten oder unverzweigten Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen;
R^1, R^2, R^3: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatormen;
R^4, R^5: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;
R^6: ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Sulfatgruppe, eine Phosphatgruppe oder ein Monoester einer Dicarbonsäure sowie deren Salze;
n: 5 bis 500
- und zumindest einem weiteren Monomer, welches eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Pfropfpolymere, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pfropfpolymere, sowie deren Verwendung als Dispergiermittel.

[0002] Beim Dispergieren von festen Stoffen in flüssigen Medien, beispielsweise bei der Herstellung von Farben und Lacken, erfolgt eine Zerteilung der Feststoffe in feine Primärpartikel, die vom flüssigen Dispergiermedium benetzt werden. Die feinen Primärpartikel sollen nach Möglichkeit gleichmäßig im Dispergiermedium verteilt sein, sodass eine homogene Dispersion erhalten wird. Nach dem Dispergieren soll die Dispersion stabil bleiben, d.h. die feinen Primärpartikel sollen nicht erneut zu größeren Aggregaten agglomerieren, die dann absinken, sodass sich die Dispersion wieder entmischt. Als Folge einer unvollständigen Dispergierung verbleiben Agglomerate in der Dispersion oder es erfolgt Flockulation der Primärpartikel, so dass es zu unerwünschten Effekten kommt, wie z.B. einem Anstieg der Viskosität in flüssigen Systemen, Farbtondrift und Glanzverlusten in Lacken und Beschichtungen sowie Verringerung der mechanischen Festigkeit von Kunststoffen.

[0003] Um die zum Dispergieren erforderliche Energie sowie den Zeitaufwand möglichst gering zu halten, werden Dispergiermittel eingesetzt. Dispergiermittel sind oberflächenaktive Verbindungen, die zwischen der Oberfläche des Feststoffs und dem Dispergiermedium vermitteln können und somit die Zerteilung der Pigmentagglomerate in Primärpartikel ermöglichen. Dispergiermedium und Feststoff weisen meist eine unterschiedliche Polarität auf, sodass die Oberfläche des Feststoffs nicht ohne weiteres vom Dispergiermedium benetzt wird. Dispergiermittel sind meist polymere Verbindungen, die Abschnitte unterschiedlicher Polarität umfassen. Dadurch kann ein Abschnitt des Dispergiermittels bevorzugt mit der Oberfläche des Feststoffs und ein anderer mit dem Dispergiermedium Wechselwirken. Um Bereiche unterschiedlicher Polarität zu erhalten, können die Dispergiermittel Abschnitte mit anionischer, kationischer oder neutraler Ladung umfassen. Als weiteren Effekt bewirken die Dispergiermittel durch sterische Hinderung oder Abstoßung zwischen gleich geladenen Gruppen eine Reagglomeration der dispergierten Primärpartikel.

[0004] Insbesondere bei der Herstellung von Pigmentkonzentraten soll ein möglichst hoher Pigmentierungsgrad bzw. ein geringer Anteil an Bindemittel bzw. Lösungsmittel verwirklicht werden. Viele Dispergiermittel zeigen bei ausreichender Stabilisierung von Pigmenten bzw. Feststoffen im Dispergiermedium jedoch ein unzureichendes Vermögen, die Viskosität der Dispersion zu erniedrigen. Dies führt insbesondere zu Schwierigkeiten, wenn Wasser als Dispergiermedium verwendet wird. Beim Dispergieren in Wasser kann die Viskosität des Mahlgutes stark ansteigen, sodass mehr Dispergiermittel, Lösemittel oder Cosolvent zugesetzt werden muss, um die Dispersion weiter verarbeiten zu können. Dadurch sinkt jedoch der Anteil des Pigments bzw. Feststoffs in der Dispersion. Aus Gründen des Umweltschutzes ist man bestrebt, den Anteil organischer Lösungsmittel möglichst gering zu halten bzw. nur Wasser als Dispergiermedium einzusetzen. Weiter ist man bestrebt, aus Kostengründen die Anzahl an Additiven, die den Dispersionen zugesetzt werden, möglichst gering zu halten. So müssen den Dispersionen meist Entschäumer zugesetzt werden, um eine Schaumbildung während des Dispergierens zu unterdrücken. Viele Additive verbessern zwar bestimmte Eigenschaften einer Dispersion. Gleichzeitig muss aber oft eine Verschlechterung anderer Eigenschaften in Kauf genommen werden. Problematisch ist beispielsweise die Feuchtigkeitsempfindlichkeit bzw. Wasserbeständigkeit, die bei Verwendung hydrophiler Additive ansteigt bzw. abfällt. Auch Dispergiermittel umfassen meist hydrophile Abschnitte, so dass ihr Zusatz zu beispielsweise einem Lack dessen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit verschlechtert.

[0005] Neben der Anforderung, die Wasserbeständigkeit eines beispielsweise aus der Dispersion hergestellten Lackfilms möglichst nicht zu verschlechtern, sollen die Dispergiermittel auch andere colorimetrische Eigenschaften, wie Farbstärke und Glanz einer Farbschicht, verbessern.

[0006] In der EP 1 081 169 A1 werden verzweigte, Imidazolgruppen tragende Polymere beschrieben, die durch radikalische Polymerisation aus einer Monomerenmischung erhalten werden, die 50 bis 93 Gew.-% wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, 2 bis 25 Gew.-% wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Makromonomers mit einer Molmasse von 1.000 bis 20.000 g/mol und 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines polymerisierbaren Imidazolderivats umfasst, wobei sich die Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen. Das ethylenisch ungesättigte Makromonomer bildet dabei die Seitenketten zum Polymerrückgrat aus. Als ethylenisch ungesättigtes Monomer werden bevorzugt Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von geradkettigen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet. Andere geeignete ethylenisch ungesättigte Comonomere sind beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, Triethylenglycolmono(meth)acrylat, Acrylnitril, Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, Butoxypropylenglycol(meth)acrylat, Ethylvinylether, Butylvinylether und Cyclohexylvinylether. Als Imidazolgruppen enthaltendes Monomer wird bevorzugt Vinylimidazol verwendet. Die Makromonomeren werden beispielsweise durch Polymerisation von Meth(acryl)säureestern von geradkettigen

oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen hergestellt, wobei die Polymerisation in der Weise durchgeführt wird, dass eine einzelne endständige (Meth)acrylfunktion erhalten bleibt. Andere geeignete Makromonomere sind beispielsweise mono-vinylterminierte Polydimethylsiloxane, die man z.B. durch Reaktion von monohydroxyfunktionellen Polysiloxanen mit Meth(acryl)säure erhält. Die Polymere können beispielsweise als Dispergiermittel bei der Herstellung von Pigmente und/oder Füllstoffe enthaltenden Lacken, Pasten und/oder Formmassen eingesetzt werden.

[0007] In der EP 1 197 536 A2 wird ein Pfropfpolymer beschrieben, das sich als Dispergiermittel in wässrigen Systemen eignet. Das Polymerrückgrat ist im Vergleich zu den Seitenketten hydrophob und wird aus hydrophoben monomeren (Meth)acrylsäurederivaten gebildet, wobei bis zu 30 Gew.-% des Polymerrückgrats von Monomeren gebildet wird, die funktionelle Gruppen tragen, welche die Bindung des Polymers an eine Pigmentoberfläche verstärken. Das Polymerrückgrat trägt hydrophile Seitenketten, die entweder anionische Gruppen tragen oder neutral sind. Die anionischen Seitenketten werden von anionischen hydrophilen Makromonomeren gebildet, die durch Polymerisation von (Meth)acrylsäurederivaten erhalten werden, wobei die Makromonomere 2 bis 100 Gew.-% polymerisierte Säuregruppen tragende Monomere umfassen. Die nichtionischen Seitenketten werden aus hydrophilen Poly(alkylenglycol)(meth)acrylsäure-Makromonomeren gebildet, die eine endständige (Meth)acrylsäuregruppe tragen, die in das Rückgrat des Pfropfpolymers einpolymerisiert wird. Als Polyalkylenglycol wird bevorzugt Polyethylenglycol oder Polypropylenglycol verwendet.

[0008] In der WO 01/10918 werden Dispergiermittel für Farben beschrieben, deren Seitenketten eine endständige Phosphatgruppe tragen. Die Dispergiermittel werden durch Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt, die eine Phosphatgruppe tragen. Das Phosphatgruppen tragende ethylenisch ungesättigte Polymer leitet sich von (Meth)acrylsäure ab, welche mit einem Polyalkylenoxid verestert ist, wobei die endständige Hydroxygruppe mit einer Phosphatgruppe verestert sein kann oder eine endständige Epoxygruppe vorgesehen ist. Das Monomer besitzt eine Struktur der allgemeinen Formel: $CH_2=C(R^I)C(O)OX_\alpha(C_2H_4O)_\beta-(C_3H_4O)_\gamma-R^{II}$ wobei α 0 oder 1 sein kann, wobei weiter wenn α = 1 X für eine zweibindige Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe steht, β und γ stehen jeweils unabhängig für eine Zahl zwischen 0 und 100, wobei nicht β und γ gleichzeitig den Wert 0 annehmen können, R^I für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und R^{II} ausgewählt ist aus einer PO_3H_2-Gruppe, einer Hydroxygruppe und einer Epoxygruppe.

[0009] In der EP 1 348 724 A1 wird ein als Dispergiermittel geeignetes Polymer beschrieben, welches erhalten wird durch Polymerisation (A) eines ungesättigten Monomers, welches eine Sulfongruppe trägt, (B) eines nichtionischen ungesättigten Monomers, welches eine Polyoxyalkylenkette umfasst, (C) eines monomeren (Meth)acrylsäureesters, der zwei tertiäre Alkylgruppen pro Molekül aufweist (C-1) oder eines monomeren (Meth)acrylsäureesters, der eine tertiäre Alkylgruppe sowie eine sekundäre Hydroxygruppe pro Molekül aufweist, sowie (D) weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere. Geeignete Monomere (B) weisen eine Struktur der folgenden Formel auf: $CH_2=C(R^{III})COO(C_\delta H_{2\delta}O)_\varepsilon-R^{IV}$ Wobei R^{III} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, R^{IV} für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ε eine ganze Zahl zwischen 6 und 50 sowie δ den Wert 2 oder 3 annehmen kann, wobei für die Oxyalkyleneinheiten ($C_\delta H_{2\delta}O$) die Anzahl ε jeweils gleich oder verschieden sein kann.

[0010] In der EP 0 311 157 A1 wird ein Polymer beschrieben, das als Dispergiermittel verwendet werden kann und das erhalten wird durch Polymerisation von (a) 0-80 mol-% Styrol, welches mit Alkylgruppen substituiert sein kann, (b) 0-70 mol-% einer (Meth)acrylsäure, welche mit einem langkettigen Alkohol verestert ist, wobei die Alkylkette des Alkohols auch von Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, (c) 5 bis 50 mol-% zumindest eines Monomers, welches zumindest eine heterocyclische Gruppe mit zumindest einem basischen Stickstoffatom umfasst, (d) 0-10 mol-% eines Monomers, welches eine vernetzbare Gruppe umfasst, sowie 0 bis 20 mol-% weiterer Monomere.

[0011] In der US 5,231,134 wird ein Verfahren zur Herstellung eines mit Amingruppen modifizierten Polymers beschrieben, welches als Dispergiermittel für Pigmente verwendet werden kann. Das Polymer wird hergestellt, indem ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das eine Isocyanatgruppe trägt, zusammen mit weiteren Monomeren polymerisiert wird, die keine Gruppen tragen, die mit der Isocyanatgruppe reagieren können. Die Isocyanatgruppen werden während der oder anschließend an die Polymerisation umgesetzt mit einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe von Polyalkylenglykolmonoalkylethern und Polyalkylenglycolmonoalkylethern, welche eine endständige Aminogruppe tragen, sowie mit einer Verbindung, die zumindest eine tertiäre Aminogruppe aufweist sowie eine funktionelle Gruppe, die mit der Isocyanatgruppe reagieren kann, sowie ggf. mit einer weiteren Verbindung, die eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit der Isocyanatgruppe reagieren kann.

[0012] Die EP 0 661 357 A2 beschreibt ein Dispergiermittel für Pigmente, welches erhalten wird durch Umsetzung

(a) eines funktionalisierten Copolymers, das erhalten worden ist durch Polymerisation

(i) eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das als funktionelle Gruppe eine Isocyanatgruppe, eine Anhydridgruppe oder eine Epoxygruppe trägt;

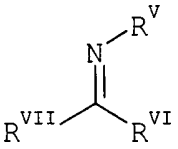
(ii) zumindest eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das keine funktionelle Gruppe trägt, die mit der funktionellen Gruppe des Monomers (i) reagieren kann;

(b) zumindest einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe von Polyalkylenglycolhomopolymeren, -copolymeren sowie deren Mischungen; und

(c) einer Verbindung, die eine Gruppe aufweist, die mit der Pigmentobefläche Wechselwirken kann und die ausgewählt ist aus der Gruppe von

(i) Hydraziden, die mit aliphatischen, aromatischen und substituierten aromatischen Gruppen substituiert sein können,

(ii) Imine der Formel



Wobei R^V steht für OH oder NHR', und R' für Wasserstoff, eine Alkyl- oder eine Arylgruppe steht, und R^{VI} sowie R^{VII} gleich oder verschieden sein können und für eine funktionelle Gruppe stehen, die ausgewählt ist aus der Gruppe von aliphatischen, aromatischen oder kondensierten aromatischen Gruppen, einer Benzoyl- oder Alkanoylgruppe, wobei diese Gruppen durch eine Alkyl-, eine Alkoxy- oder eine Hydroxygruppe oder durch ein Halogenatom substituiert sein können.

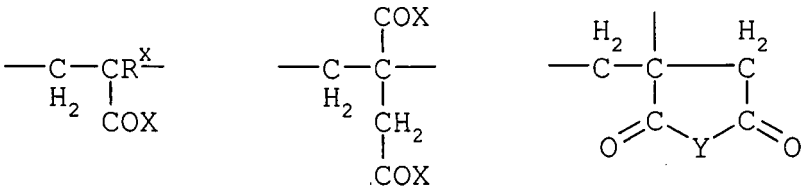
[0013] In der EP 0 826 751 A2 wird ein Pfropfpolymer beschrieben, das in wässrigen Dispergiermedien als Dispergiermittel verwendet werden kann. Das Pfropfpolymer ist so aufgebaut, dass entweder das Polymerrückgrat oder die Seitenketten hydrophil und die jeweils anderen Ketten hydrophob sind. Sowohl das Polymerrückgrat als auch die Seitenketten werden durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhalten. Der hydrophobe Teil wird aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt, wobei bezogen auf den hydrophoben Anteil des Pfropfpolymers zumindest 50 Gew.-% von einem Monomer abgeleitet sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus aromatischen Estern und Amiden der (Meth)acrylsäure sowie Vinylarylestern. Der hydrophile Teil des Pfropfpolymers wird bei anionischen Polymeren aus Monomeren gebildet, die eine, ggf. geschützte, Säuregruppe aufweisen. Geeignete Monomere sind (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Geeignete geschützte Monomere sind Trimethylsilyl(meth)acrylat, 1-Butoxyethyl(meth)acrylat, 1-Ethoxy(meth)acrylat, sowie 2-Tetrahydropyranyl(meth)acrylat. Bei kationischen Pfropfpolymeren kann der kationische Anteil von Monomeren abgeleitet sein, die eine Aminogruppe umfassen. Geeignete Monomere sind N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 4-Aminostyrol, oder 2-Vinylpyridin. Die nichtionischen hydrophilen Monomere weisen eine Struktur der Formel $CH_2=C(R^{VI-II})(C(O)OX_\zeta)(CH_2CH_2O)_\eta)-R^{IX}$ in welcher ζ 0 oder 1 bedeutet, wobei wenn ζ = 1 X für eine zweibindige Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe steht, η zwischen 1 und 100 gewählt wird, R^{VIII} Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist und R^{IX} ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0014] In der WO 99/66004 wird ein Dispergiermittel beschrieben, das erhalten wird durch Copolymerisation hydrophober Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe von (Meth)acrylamiden und (Meth)acrylaten, und hydrophiler Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe von (Meth)acrylamidosulfonsäuren, (Meth)acrylamidodisulfonsäuren sowie Styrolsulfonsäuren.

[0015] In der EP 1 197 536 A2 wird ein Pfropfpolymer beschrieben, das als Dispergiermittel in wässrigen Systemen verwendet werden kann. Das Pfropfpolymer umfasst ein hydrophobes Polymerrückgrat, an welches anionische oder nichtionische hydrophile Seitenketten gebunden sind. Die nichtionischen Seitenketten werden in das Pfropfpolymer eingebracht, indem ein mit einer (Meth)acrylsäure terminiertes Polyalkylenglykol in das Polymerrückgrat einpolymerisiert wird.

[0016] In der DE 10 2004 005 434 A1 wird ein Copolymer auf der Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäurederivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern beschrieben, das als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln, wie Betonmischungen eignet. Die Copolymere enthalten mindestens 3, vorzugsweise mindestens jedoch 4 Baugruppen (a), (b), (c) und (d). Die erste Baugruppe (a), welche in einem Anteil von 25 bis 98,99 mol-% enthalten ist, stellt ein Mono- oder Dicarbon-

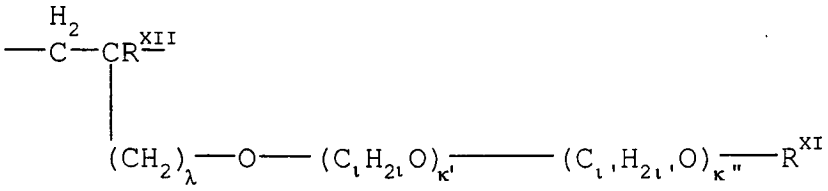
säurederivat mit der allgemeinen Formel Ia, Ib oder Ic dar.



Ia Ib Ic

[0017] Beim Monocarbonsäurederivat Ia bedeutet R^X Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstofatomen. In den Formeln Ia und Ib steht X für $-OM_\theta$ und/oder $-O-(C_\iota H_{2\iota} O)_\kappa-R^{XI}$ bzw. $-NH-(C_\iota H_{2\iota} O)_\kappa-R^{XI}$, wobei M Wasserstoff oder ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder einen organischen Aminrest bedeutet sowie $\theta = 0{,}5$ oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Metallkation handelt. R^{XI} bedeutet Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder einen aromatischen Rest und $\iota = 2$ sowie $\kappa = 0$ bis 200.

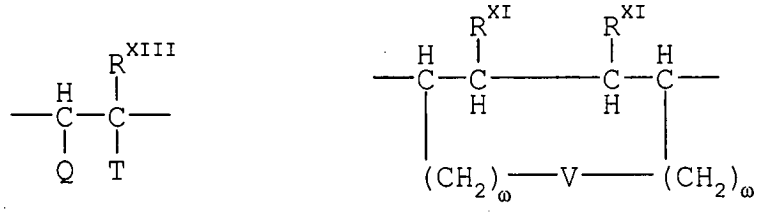
[0018] Die zweite Baugruppe, welche in einem Anteil von 1 bis 48,9 mol-% enthalten ist, entspricht der Formel II:



II

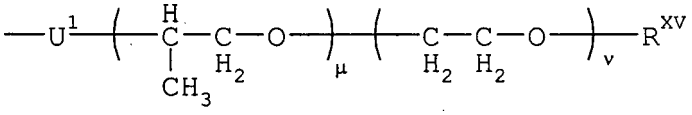
und leitet sich von Oxyalkenylglykol-Alkenylethern ab, wobei ι' für 2 bis 4, $\kappa' + \kappa''$ für 250 bis 500 sowie λ für 0 bis 3 stehen und R^{XI} bzw. ι die oben bezeichnete Bedeutung besitzen. R^{XII} bedeutet Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Geht man von Ethylenoxid als einfachstem und leichtestem Baustein der Oxyalkenylglykolkette aus, so besitzt diese eine Molmasse von zumindest 11.000 g/mol.

[0019] Die dritte Baugruppe (c), welche in einem Anteil von 0,01 bis 6 mol-% enthalten ist, entspricht der Formel IIIa oder IIIb



IIIa IIIb

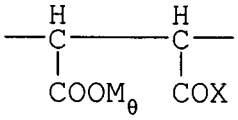
wobei R^{XIII} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, Q steht für -H, $-COOM_\theta$ oder $-COOR^{XIV}$, wobei R^{XIV} ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist und M sowie θ die oben erläuterte Bedeutung aufweisen. Ist T = $-COOR^{XIV}$, steht Q für $-COOM_\theta$ oder $-COOR^{XIV}$. T kann ferner die folgende Struktur aufweisen:



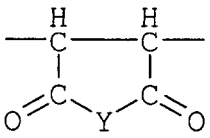
wobei μ einen Wert von 1 bis 150 und v von 0 bis 15 annehmen kann. U^1 kann -CO-NH-, -O- oder $-OCH_2-$ bedeuten.

[0020] T kann ferner für $(CH_2)_\omega$-V-$(CH_2)_\omega$-CH=CH-R^{XI} bedeuten, wobei ω 0 bis 4 sein kann und V ein Rest -O-CO-C_6H_6-CO-O- ist.

[0021] Die vierte Baugruppe (d), welche in einem Anteil von 0 bis 60 mol-% enthalten ist, leitet sich von einem ungesättigten Dicarbonsäurederivat der Formel IVa und/oder IVb ab:

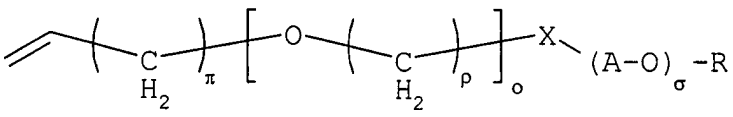


IVa



IVb

[0022] In der EP 1 069 139 A1 wird eine wässrige Polymerdispersion beschrieben, die erhalten wird durch Polymerisation einer olefinisch ungesättigten, wasserunlöslichen Verbindung in Gegenwart eines wasserlöslichen Allyl- oder Vinylethers der Formel

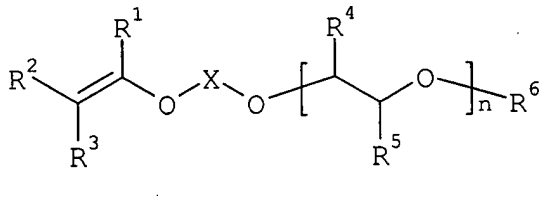


worin
o: 0 oder 1
π: 0 oder 1
ρ: eine ganze Zahl von 1 bis 20
X: O oder N[$(A\text{-}O)_m$-R^{XVI}]
A: C_2C_4-Alkylen
σ: eine ganze Zahl von 5 bis 900, und
R^{XVI}: H oder C_1-C_4-Alkyl
bedeuten. Die Makromonomere der oben angegebenen Formel können als Emulgatoren oder Dispergatoren (Dispergiermittel) für die Emulsionspolymerisation oder die Suspensionspolymerisation verwendet werden. Das Makromonomer wird dazu in sehr geringen Mengen zur Emulsion der wasserunlöslichen Monomeren gegeben. Die in den Beispielen verwendeten Mengen an Makromonomer liegen im Bereich von etwa 0,1 mol-% Durch die Zugabe der Makromonomeren werden die aus Monomeren gebildeten Tröpfchen stabilisiert. Wegen ihrer hydrophilen Polyglykolkette ordnen sich die Makromonomeren in erster Linie an der Grenzfläche von Monomertröpfchen und Wasserphase an, sodass die Makromonomere nicht homogen in das Polymer eingebaut werden. Ihr Anteil am Polymer ist daher sehr gering gewählt, sodass nach dem Zusammenbruch des Latex die Eigenschaften des Polymers nicht mehr wesentlich von den einpolymerisierten Makromonomeren beeinflusst werden. Die einzelnen Tröpfchen in der Emulsion bilden jeweils eine Art Mikroreaktoren, innerhalb der die Polymerisation der Monomeren abläuft. Es entsteht daher in jedem Tröpfchen annähernd nur jeweils ein Polymer, das eine entsprechend hohe Molmasse aufweist. Die hohe Molmasse des Polymers führt zu hohen Viskositäten in Lösungen und Dispersionen. Die in der EP 1 069 139 A1 beschriebenen Polymere eignen sich daher nicht als Dispergiermittel beispielsweise für Farben und Lacke.

[0023] Der Erfindung lag zum Ersten die Aufgabe zugrunde, ein Pfropfcopolymer zur Verfügung zu stellen, welches als Dispergiermittel eingesetzt werden kann, wobei unter Verwendung des Pfropfcopolymers Pigmentkonzentrate hergestellt werden können, die eine hohe Pigmentkonzentration, eine niedrige Viskosität aufweisen, sich also gut verarbeiten lassen, eine hohe Farbstärke und einen hohen Glanz in einem Lackbindemittel aufweisen und die über einen längeren Zeitraum eine stabile Dispersion bilden.

[0024] Diese Aufgabe wird mit einem Pfropfcopolymer mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen des Pfropfcopolymers sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0025] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Pfropfpolymer erhältlich durch Copolymerisation von:
– zumindest einem Makromonomer der Formel 1



Formel 1

in welcher bedeutet:
X: einen zweibindigen verzweigten oder unverzweigten Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen;
R^1, R^2, R^3: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;
R^4, R^5: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;
R^6: ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Sulfatgruppe, eine Phosphatgruppe oder ein Monoester einer Dicarbonsäure sowie deren Salze;
n: 5 bis 500;
– und zumindest einem weiteren Monomer, welches eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.

[0026] Die Reaktivität der Vinylgruppe des Makromonomeren der Formel 1 ist wegen seiner Molekülgröße und der damit verbunden sterischen Hinderung relativ niedrig. An sich war daher zu erwarten, dass die Reaktivität des Makromonomeren der Formel 1 im Vergleich zu den weiteren Monomeren zu gering ist, um in größerem Umfang in die Polymerkette einpolymerisiert zu werden. Überraschend wurde nun jedoch gefunden, dass die Vinylgruppe des Makromonomeren der Formel 1 eine ausreichende Reaktivität aufweist, um in einem Ausmaß in eine aus den anderen Monomeren gebildete Polymerkette einpolymerisiert zu werden, dass ein Dispergiermittel erhalten wird. Bei der Herstellung des Pfropfcopolymers wird die Reaktion so gesteuert, dass das Pfropfcopolymer keine zu hohe Molmasse erhält und damit ausreichend klein bleibt, um noch als Dispergiermittel für Feststoffpartikel, beispielsweise Pigmentpartikel, wirken zu können. Die mittlere Molmasse der erfindungsgemäßen Pfropfpolymere, bestimmt gemäß DIN 55 672-1 durch Größenausschlusschromatographie gegenüber Polystyrolstandards, beträgt bevorzugt 5.000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise 7.500 bis 100.000 g/mol, insbesondere bevorzugt 10.000 bis 75.000 g/mol.

[0027] Die seitenständigen Polyalkylenglykolketten bewirken eine Verträglichkeit des Pfropfcopolymers mit polaren, insbesondere wässrigen Lösungsmitteln aber auch mit verschiedenen Lackbindemitteln. Besonders bevorzugt werden Polyethylenglykolketten und/oder Polypropylenglycolketten verwendet. Es kann für alle Seitenketten das gleiche Polyalkylenglykol verwendet werden. Es ist aber auch möglich, unterschiedliche Polyalkylenglycolketten im Molekül vorzusehen. Ebenso ist möglich, dass die Polyalkylenglykolkette aus verschiedenen Glykolen aufgebaut ist, beispielsweise ein gemischtes Polyethylen/Polypropylenglykol. Die Polyalkylenglycolketten weisen eine mittlere Kettenlänge n von 5 bis 500, bevorzugt 10 bis 150, insbesondere 20 bis 50 auf.

[0028] Die Vinylgruppe des Makromonomers der Formel 1 kann mit kurzkettigen Alkylresten substituiert sein, wobei jedoch bevorzugt ein unsubstituierter Vinylrest verwendet wird, d.h. $R^1 = R^2 = R^3 = H$, um eine ausreichende Reaktivität des Makromonomers bei der Polymerisation zu erreichen.

[0029] Die Vinylgruppe ist über einen zweibindigen verzweigten oder unverzweigten Rest X mit den Polyalkylenglykolketten verbunden, welcher 1 bis 12 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt ist der Rest X eine unverzweigte Alkylengruppe. Besonders bevorzugt ist X eine n-Butylengruppe.

[0030] Das freie Ende der Polyalkylenglykolkette kann eine Hydroxygruppe tragen. Die Hydroxygruppe kann jedoch auch modifiziert sein, um beispielsweise die Dispergiereigenschaften des Pfropfpolymers zu beeinflussen. Dazu kann die OH-Gruppe beispielsweise mit einer Disäure verestert werden, um beispielsweise ionische Gruppen in das Pfropfcopolymer einzuführen. Für die Veresterung sind sowohl anorganische als auch organische Mehrfachsäuren geeignet. Geeignete anorganische Säuren sind beispielsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure, sodass die Polyalkylenglykolketten endständig eine Phosphat oder Sulfatgruppe tragen. Geeignete organische Säuren sind insbesondere Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Malonsäure oder Maleinsäure, die sich beispielsweise über ihr Anhydrid als Monoester in das Pfropfcopolymer elegant einführen lassen. Die ionischen Gruppen können sowohl in der protonierten Säureform als auch als Salz vorliegen, beispielsweise als Alkalimetallsalz, wie ein Natrium- oder Kaliumsalz. Ebenso können die ionischen Gruppen in Form von Ammoniumsalzen vorliegen,

beispielsweise als Tetraalkylammoniumsalz, wie ein Tetraethylammoniumsalz.

[0031] Das erfindungsgemäße Pfropfcopolymer wird erhalten, indem das Makromonomer der Formel 1 mit zumindest einem weiteren ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomer polymerisiert wird. Das zumindest eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer bildet dabei das Rückgrat des Pfropfcopolymers aus, von welchem die Polyalkylenglykolketten kammartig abstehen. Durch die Auswahl der weiteren Polymere kann das erfindungsgemäße Pfropfcopolymer auf die Polarität der Oberfläche des zu dispergierenden Feststoffs, insbesondere Pigments, abgestimmt werden.

[0032] Die Auswahl der weiteren Monomere ist zunächst an sich keinen besonderen Beschränkungen unterworfen. Das zumindest eine weitere Monomer kann aromatische oder aliphatische Gruppen tragen und es kann einen sauren, basischen oder neutralen Charakter aufweisen. Es kann nur ein weiteres Monomer verwendet werden. Es ist aber auch möglich, mehrere weitere Monomere zu verwenden. Beispielsweise können auf diese Weise Gruppen in das Polymerrückgrat eingeführt werden, die ein Aufziehen des Pfropfcopolymers auf die Oberfläche des Feststoffpartikels erleichtern.

[0033] Als das zumindest eine weitere Monomer können niedermolekulare Verbindungen eingesetzt werden, die bevorzugt ein oder zwei polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen. Es ist aber auch möglich, ein Makromonomer als das zumindest eine weitere Monomer einzusetzen. Diese Makromonomere sind aus niedermolekularen Verbindungen hergestellt worden und besitzen vorzugsweise eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Das zumindest eine weitere Monomer weist bevorzugt eine Molmasse von höchstens 5.000 g/mol, besonders bevorzugt von höchstens 4.000 g/mol und insbesondere bevorzugt von höchstens 2.500 g/mol auf.

[0034] Die weiteren Monomere weisen insbesondere bevorzugt eine Molmasse auf, die wesentlich geringer ist als die Molmasse des Makromonomers der Formel 1. Bevorzugt beträgt die Molmasse des zumindest einen weiteren Monomers höchstens 350 g/mol, besonders bevorzugt weniger als 300 g/mol und liegt insbesondere bevorzugt im Bereich von 70 bis 250 g/mol. Werden Makromonomere als das zumindest eine weitere Monomer verwendet, weisen diese bevorzugt eine Molmasse von mehr als 220 g/mol auf.

[0035] Die weiteren Monomere sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Acrylsäure, Methacrylsäure sowie den Derivaten dieser Säuren, insbesondere den Estern und Amiden dieser Säuren mit geradkettigen, verzweigten und cycloaliphatischen Alkylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Styrol und Styrolderivaten, sowie Maleinsäureanhydrid.

[0036] Ein bevorzugtes Derivat der Acrylsäure oder der Methacrylsäure ist ausgewählt aus der Gruppe von Alkylestern, Hydroxyalkylestern und Aminoalkylestern der (Meth)acrylsäure, in welchen die Alkylgruppe jeweils 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen kann und weiter die freie Hydroxygruppe der Hydroxyalkylgruppe bzw. die freie Aminogruppe der Aminoalkylgruppe auch eine bzw. zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen kann oder die Hydroxy- bzw. Aminogruppe auch mit einer Mono- oder Dicarbonsäure zum Ester bzw. Monoester der Dicarbonsäure, oder zum Amid oder Imid einer Mono- oder Dicarbonsäure umgesetzt sein kann.

[0037] Geeignete weitere Monomere sind beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu zweifach substituiert sein können, wie zum Beispiel 4-Nitrophenylmethacrylat; Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, deren Salze und Umsetzungsprodukte von Bernsteinsäureanhydrid mit Hydroxyalky(meth)acrylaten, z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat; Hydroxyalkyl(meth)acrylate von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmonomethacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiolmonomethacrylat; Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykolen mit 5 bis 80 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Methoxyethoxyethyl(meth)acrylat, 1-Butoxypropyl(meth)acrylat, Cyclohexyloxymethyl(meth)acrylat, Methoxymethoxyethyl(meth)acrylat, Benzyloxymethyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Allyloxymethyl(meth)acrylat, 1-Ethoxybutyl(meth)acrylat, 1-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Ethoxymethyl(meth)acrylat, Poly(ethylenglykol)methylether(meth)acrylat, Poly(propylenglykol)methyle-

ther(meth)acrylat; Caprolacton- und/oder Valerolacton-modifizierte Hydroxyalkyl(meth)acrylate bzw. alkoholgestartete Caprolacton- und/oder Valerolactonester, welche mit Maleinsäure umgesetzt wurden mit einer Molmasse von 220 bis 5.000 g/mol, wobei die Hydroxy(meth)acrylate bevorzugt von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind; Aminoalkyl(meth)acrylate, wie zum Beispiel N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 2-Trimethylammoniumethyl(meth)acrylatchlorid und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate von halogenierten Alkoholen, wie zum Beispiel Perfluoralkyl(meth)acrylate mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen; Oxiranyl(meth)acrylate, wie zum Beispiel 2,3-Epoxybutyl(meth)acrylat, 3,4-Epoxybutyl(meth)acrylat und Glycidyl(meth)acrylat; Styrol und substituierte Styrole, wie zum Beispiel 4-Methylstyrol, 4-Vinylbenzoesäure und Natrium-4-vinylbenzoat; (Meth)acrylnitril; ethylenisch ungesättigte Heterocyclen, wie zum Beispiel 4-Vinylpyridin und 1-[2-(Methacryloyloxy)-ethyl]-2-imidazolinon; Phosphorsäurehaltige Monomere, wie zum Beispiel Tripropylenglykolmethacrylatphosphat und Ethylenglykolmethacrylatphosphat; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Sulfate sowie deren Salze, wie zum Beispiel Kalium[3-(methacryloyloxy)propyl]sulfonat, Ammonium[2-(methacryloyloxy)ethyl]sulfat; Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Vinylacetat; Maleinimid, N-Phenylmaleinimid und N-substituierte Maleinimide mit geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel N-Ethylmaleinimid und N-Octylmaleinimid; (Meth)acrylamid sowie N-Alkyl- und N,N-Dialkylsubstituierte (Meth)acrylamide mit geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel N-(t-Butyl)acrylamid und N,N-Dimethylacrylamid; silylhaltige (Meth)acrylate, wie zum Beispiel (Meth)acrylsäure(trimethylsilylester) und Methacrylsäure-[3-(trimethylsilyl)propylester].

[0038] Um eine ausreichende Dispergierwirkung zu erreichen, beträgt der Anteil des Makromonomers der Formel 1 am erfindungsgemäßen Pfropfcopolymer bevorzugt zumindest 1 mol-%. Vorzugsweise wird der Anteil des Makromonomers der Formel 1 am erfindungsgemäßen Pfropfcopolymer zwischen 1 und 20 mol-%, besonders bevorzugt 2 und 15 mol-%, insbesondere bevorzugt 3 und 10 mol-% gewählt.

[0039] Der Anteil an freien Carbonsäuregruppen im Rückgrat. des erfindungsgemäßen Pfropfcopolymers beträgt bevorzugt 0 bis 50 mol-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 mol-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 30 mol-%. Durch die Anwesenheit freier Carbonsäuregruppen wird die Haftung des erfindungsgemäßen Pfropfcopolymers auf der Oberfläche von Feststoffpartikeln, insbesondere Pigmenten verbessert. Die Carbonsäuregruppen werden bevorzugt über Acrylsäure bzw. Methacrylsäure oder über oben erwähnte Umsetzungsprodukte aus Hydroxyester(meth)acrylaten und z.B. Bernsteinsäureanhydrid in das Rückgrat des Pfropfcopolymers eingeführt.

[0040] Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymers, wie es oben beschrieben worden ist. Dabei wird erfindungsgemäß das oben beschriebene mindestens eine Makromonomer der Formel 1 sowie das zumindest eine weitere Monomer bereitgestellt und die Monomeren radikalisch polymerisiert. Dazu kann beispielsweise eine Lösung des oben beschriebenen mindestens einen Makromonomers der Formel 1 sowie des zumindest einen weiteren Monomers in einem Lösungsmittel hergestellt und die Monomeren radikalisch in homogener Lösung polymerisiert werden. Weiterhin ist auch die Polymerisation in heterogener Phase als Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation möglich.

[0041] Um als Dispergiermittel eingesetzt werden zu können, darf die Molmasse des erfindungsgemäßen Pfropfpolymers der Formel 1 nicht zu hoch werden. Die Polymerisation wird daher bevorzugt in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt, in welchem die Monomeren gelöst werden können. Bei der Polymerisation wird die Molmasse des Pfropfcopolymeren dann durch Kettenabbruchreaktionen im gewünschten Bereich gehalten. Als Lösungsmittel können solche Verbindungen gewählt werden, deren Siedepunkt im bevorzugten Bereich der Reaktionstemperatur liegt und die keine Gruppen aufweisen, die mit Gruppen des Makromonomers der Formel 1 bzw. der weiteren Monomeren reagieren können. Das Lösungsmittel wird bevorzugt in der Weise gewählt, dass die Reaktion beim Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt werden kann. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylpropylketon; Ester, wie Butylacetat und Pentylpropionat; Ether, wie Diethylether, tert-Butyl-methylether, Dioxan und Tetrahydrofuran; N-Methylpyrrolidon; Ketoester; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder die Xylole; sowie Gemische dieser Lösungsmittel.

[0042] Geeigneterweise wird die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C durchgeführt. Das Lösungsmittel oder das Lösungsmittelgemisch wird bevorzugt zunächst auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dann das Monomer bzw. das Monomerengemisch über einen längeren Zeitraum hinweg zugetropft. Der Zeitraum wird geeignet so gewählt, dass eine gleichmäßige Reaktionsführung erreicht wird. Der Zeitraum ist von der Größe des Ansatzes abhängig. Bevorzugt liegt er zwischen 30 min und 6 Stunden.

[0043] Die radikalische Polymerisation kann in der üblichen Weise gestartet werden. So können Radikale beispielsweise durch Erhitzen oder Bestrahlen mit Licht erzeugt werden. Bevorzugt wird dem Monomerengemisch jedoch ein üblicher Radikalstarter zugegeben. Geeignete Radikalstarter sind beispielsweise Peroxide, wie Dialkylperoxide, Peroxyester, Peroxydicarbonate, Diacylperoxide, Hydroperoxide und Peroxyketale sowie Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril) und 1,1'-Azobis-(cyclohexancarbonitril). Der Radikalstarter weist bei der Temperatur, bei welcher die radikalische Polymerisation durchgeführt wird, bevorzugt eine Halbwertszeit von ca. einer bis 30 Minuten auf.

[0044] Um die Molmasse des erfindungsgemäßen Pfropfcopolymers im gewünschten Bereich einstellen zu können, wird der Reaktionsmischung bevorzugt ein Kettenübertragungsmittel beigegeben. Geeignete Kettenübertragungsmittel sind Mercaptane, wie Octylmercaptan, n- oder tert.-Dodecylmercaptan, halogenierte Verbindungen, Thiosalicylsäure, Mercaptoessigsäure, Mercaptoethanol, Buten-1-ol und dimeres α-Methylstyrol. Mercaptane werden bevorzugt als Kettenübertragungsmittel eingesetzt.

[0045] Zur Aufarbeitung werden zunächst ggf. noch nicht umgesetzte Monomere durch Zugabe von Radikalstarter zersetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und ggf. durch Wasser ersetzt.

[0046] Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Dispersion, welche zumindest ein Dispergiermedium, einen Feststoff sowie das erfindungsgemäße Pfropfpolymer enthält. Besonders bevorzugt wird als Feststoff ein Pigment verwendet, um beispielsweise eine Farbe oder einen Lack herzustellen.

[0047] Die Dispersion wird an sich in der üblichen Weise hergestellt, indem beispielsweise eine Dispersion, welche das Dispergiermedium, den Feststoff sowie das Pfropfpolymer enthält, vermahlen wird. Ein geeignetes Dispergiermedium ist beispielsweise Wasser. Neben den genannten Komponenten kann die Dispersion noch für Farben und Lacke übliche Komponenten enthalten.

[0048] Die Erfindung wird im Weiteren an Hand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

[0049] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 100 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 43,96 g Butylacrylat, 22,91 g Methylmethacrylat, 24,4 g Butylmethacrylat, 14,77 g Methacrylsäure, 26,98 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 116,97 g Vinylpolyethylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol (VPEG 2000, Clariant GmbH, Frankfurt, DE), 1,16 g Dodecylmercaptan und 9,39 g 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropiononitril (Peroxan® AZDN; Pergan Chemie, Bocholt, DE) in 70 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 2:

[0050] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 300 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 42,10 g Butylacrylat, 16,06 g Methylmethacrylat, 22,81 g Butylmethacrylat, 20,72 g Methacrylsäure, 37,83 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 33,42 g Styrol, 328,06 g VPEG 2000, 1,62 g Dodecylmercaptan und 13,17 Peroxan® AZDN in 170 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 3

[0051] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 240 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 61,00 g Butylacrylat, 39,73 g Methylmethacrylat, 41,33 g Styrol, 33,5 g Umsetzungsprodukt aus Hydroxyethylmethacrylat und Phosphor-

säure, 324,59 g VPEG 2000, 34,33 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Peroxan® PO, Pergan Chemie) und 6,41 g Dibenzoylperoxid (Peroxan® BP-25WD, Pergan Chemie) in 150 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® PO zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 4

[0052] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 35,92 g Butylacrylat, 16,84 g Methylmethacrylat, 23,92 g Butylmethacrylat, 23,36 g Styrol, 35,27 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 114,68 g VPEG 2000, 0,92 g Dodecylmercaptan und 18,42 g Peroxan® AZDN in 110 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 5

[0053] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 17,9 g Butylmethacrylat, 12,6 g Methylmethacrylat, 26,2 g Styrol, 21,6 g Methacrylsäure, 171,6 g VPEG 2000, 9,1 g Peroxan® PO in 62,5 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® PO zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 6

[0054] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 14,2 g Butylacrylat, 11,1 g Methylmethacrylat, 23,0 g Styrol, 101,9 g Umsetzungsprodukt aus Bernsteinsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat (50% in Toluol), 150,8 g VPEG 2000, 20,7 g Peroxan® PO, 3,9 g Peroxan® BP-25 WD in 60 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® PO zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 7

[0055] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 30,54 g Methylmethacrylat, 31,77 g Styrol, 131,96 g Umsetzungsprodukt aus Hydroxyethylpyridin und α,α-Dimethyl-metaisoprenylbenzylisocyanat (TMI, Cytec Industries INC., West Paterson, NJ, USA, 50% in Toluol), 8,75 g Methacrylsäure, 131,97 g VPEG 1100 (Clariant GmbH), 13,2 g Peroxan® 20, in 62,5 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® PO zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 8

Herstellung des Polyesters 1

[0056] In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 333,9 g ε-Caprolacton und 65,9 g Decanol für ca. 30 Minuten auf 140°C erhizt. Anschließend wird Dibutylzinnoxid (Bu_2SnO, Fascat® 4201, Atofina Chemicals Inc., Philadelphia, PA, USA) zugegeben und die Temperatur auf 150°C erhöht. Bei einem Festkörper von mehr als 98% wird Maleinsäureanhydrid zugegeben und die Reaktion mittels Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Bei einer Säurezahl von weniger als 55 mg KOH/g wird die Reaktion beendet und das Produkt ausgegossen.

[0057] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 33,30 g Butylacrylat, 17,35 g Methylmethacrylat, 6,16 g Butylmethacrylat, 9,02 g Styrol, 99,73 g Umsetzungsprodukt aus Bernsteinsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat (50% in Toluol), 45,72 g Polyester 1, 88,59 g VPEG 2000, 23,43 g Peroxan® PO, 5,25 g Peroxan® BP-25 WD in 75 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® PO zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 9

[0058] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 25,94 g Butylacrylat, 6,76 g Methylmethacrylat, 4,80 g Butylmethacrylat, 7,03 g Styrol, 31,83 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 35,62 g Polyester 1, 138,03 g VPEG 2000, 0,68 g Dodecylmercaptan, 5,54 g Peroxan® AZDN in 70 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 10

[0059] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 34,61 g Butylacrylat, 18,03 g Methylmethacrylat, 6,40 g Butylmethacrylat, 9,38 g Styrol, 41,46 g Umsetzungsprodukt aus Bernsteinsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat (50% in Toluol, 21,24 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 47,52 g Polyester 1, 92,08 g VPEG 2000, 1,00 g Dodecylmercaptan und 8,13 g Peroxan® AZDN in 70 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 11

[0060] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 125 g Toluol vorgelegt, zum Sieden erhitzt und mit Stickstoff gespült. Im Tropftrichter wird ein Gemisch aus 25,63 g Butylacrylat, 10,02 g Methylmethacrylat, 4,74 g Butylmethacrylat, 6,95 g Styrol, 30,71 g Umsetzungsprodukt aus Bernsteinsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat (50% in Toluol), 15,73 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 35,19 g Polyester 1, 136,39 g VPEG 2000, 0,74 g Dodecylmercaptan und 6,02 g Peroxan® AZDN in 70 g Toluol vorgelegt und während ca. 2 Stunden zugetropft. Während der Zugabe wird der Kolbeninhalt bei Siedehitze gehalten und gerührt. Nach dem Ende der Zugabe wird durch Analyse des Feststoffes der Umsatz überprüft und nicht umgesetzte Monomere ggf. durch Zugabe geringer Mengen Peroxan® AZDN zur Reaktion gebracht, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Zur Aufarbeitung wird das Toluol abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Restmengen an Toluol werden als wässriges Azeotrop entfernt. Der Feststoffgehalt der Lösung wird abschießend

mit Wasser auf etwa 40 Gew.-% eingestellt.

Abprüfung der in den Beispielen 1 bis 11 erhaltenen Pfropfpolymere

[0061] Die Farbmetrischen Werte wurden mit dem Gerät spectro-guide® der Fa. Byk-Gardner bestimmt. Die Berechnung der entsprechenden Farbstärke wurde anhand der Kubelka-Munk-Theorie durchgeführt. Einzelheiten zu dieser Theorie sind in Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band 5, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2003, Seiten 277-360, beschrieben.

Abprüfung 1: Farbstärke und Glanz bei Verwendung organischer Farbpigmente.

[0062] Aus den in den Beispielen 5 und 7 erhaltenen Pfropfpolymere sowie mit einem kommerziell erhältlichen Dispergiermittel (Disperbyk190, Fa. BYK-Chemie, Wesel, DE) wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Pigmentpastenkonzentrate auf Wasserbasis hergestellt. Diese farbigen Pigmentpastenkonzentrate wurden anschließend in eine weiß pigmentierten Malerlack eingearbeitet und die so erhaltene Malerfarbe mit einem 200 µm Rakel auf Pappkarten (bykocharts®, Byk-Gardner GmbH, Geretsried, DE) appliziert. Zur Bestimmung der Dispergiergüte wurden anschließend Farbstärke und Glanz im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Dispergiermittel ermittelt.

[0063] Für die Herstellung der Pigmentpasten wurden die folgenden Pigmente verwendet:
Heliogen® Grün L9361 BASF AG, Ludwigshafen, DE
Hostaperm® Rosa E Clariant GmbH
Hostaperm® Rubine D3B Clariant GmbH
Heliogen® Blau L6989F BASF AG
Novoperm® Rot F5RK Clariant GmbH

Tabelle 1: Zusammensetzung der Pigmentpastenkonzentrate

	L9361	Rosa E	D3B	L9689F	F5RK
Pigment	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Dispergiermittel	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Wasser	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
Tego Foamex® 830[1]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
AMP 90[2]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

[1]: Tego Chemie Service GmbH, Essen, DE
[2]: 2-amino-2-methylene-1 propanol, Angus Chemie GmbH, Ibbenbüren, DE

[0064] Die farbigen Pigmentpastenkonzentrate wurden im Verhältnis 1:25 in einen weißen Lack (Opus 1, weiß, glänzend, J.W.Ostendorf, Coesfeld, DE) eingearbeitet. Die für die verschiedenfarbigen Lacke jeweils erzielte Farbstärke und Glanz ist in den Tabellen 2a und 2b angegeben.

Tabelle 2a: Delta-Farbstärke Nr. 5 und 7 für verschiedene farbige Lacke

	L9361	Rosa E	D3B	L9689F	F5RK
Nr. 5	0,8	6,4	0	12,7	2,2
Nr. 7	2,2	3,2	1,0	11,9	9,5

Tabelle 2b: Delta-Glanz Nr. 5 und 7 für verschiedene farbige Lacke

	L9361	Rosa E	D3B	L9689F	F5RK
Nr. 5	0,1	19,3	0,8	0,5	4,8
Nr. 7	1,1	12,0	3,0	1,6	0,4

Abprüfung 2: Farbstärke und Glanz bei Verwendung anorganischer Farbpigmente

[0065] Mit dem aus Beispiel 6 erhaltenen Pfropfpolymer wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Pigmentpastenkonzentrate hergestellt, die Konzentrate in eine weiße Paste eingearbeitet und der so erhaltene Lack in der bei der Abprüfung 1 beschriebenen Weise auf Pappkarten aufgetragen und jeweils Farbstärke und Glanz gemessen. Für die Herstellung der Pigmentpastenkonzentrate wurden die folgenden Pigmente verwendet.
Bayferrox® 130 M Lanxess AG, Leverkusen, DE
Bayferrox® 3920 Lanxess AG
Sicopal® L 1120 BASF AG, Ludwigshafen, DE
Sicopal® L 1600 BASF AG

Tabelle 3: Zusammensetzung der Pigmentpastenkonzentrate

	L 1120	L 1600	130 M	3920
Pigment	50	50	60,5	60,5
Dispergiermittel	17,5	17,5	13,5	13,5
Wasser	32,5	32,5	24,5	24,5

[0066] Die Pigmentpastenkonzentrate wurden im Verhältnis 1:10 in einen weißen Malerlack (Opus 1, weiß, glänzend) eingearbeitet, in der oben beschriebenen Weise auf Pappkarten appliziert und die Farbstärke sowie der Glanz bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4a und 4b zusammengefasst.

Tabelle 4a: Delta-Farbstärke Nr. 6 für verschiedene farbige Lacke

	L 1120	L 1600	130 M	3920
Nr. 6	7,9	11,9	5,2	2,6

Tabelle 4b: Delta-Glanz Nr. 6 für verschiedene farbige Lacke

	L 1120	L 1600	130 M	3920
Nr. 6	3,1	3,5	11,0	1,4

Abprüfung 3: Farbstärke und Glanz bei Verwendung von Pigmentrußen

[0067] Mit den in den Beispielen 2, 6 und 11 erhaltenen Pfropfpolymeren wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Pigmentpastenkonzentrate hergestellt, die Konzentrate in ein unpigmentiertes Bindemittel (Necowel® 5088; Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, DE) eingearbeitet und der so erhaltene Lack in der bei der Abprüfung 1 beschriebenen Weise auf Glasplatten aufgetragen. Für die Herstellung der Pigmentpastenkonzentrate wurden die folgenden Pigmentruße verwendet.
FW 200 Degussa AG, Düsseldorf, DE
FW 285 Degussa AG

Tabelle 5: Zusammensetzung der Pigmentpastenkonzentrate

	FW200	FW 285
Pigment	12	12
Dispergiermittel	24	24
Wasser	63	63
AMP 90	bis pH 7	bis pH 7

[0068] Die Pigmentpastenkonzentrate wurden im Verhältnis 1:25 eingearbeitet. Die Dispergiergüte wurde durch den Schwarzgrad My, die Blauverschiebung ddM sowie den Glanz bestimmt. Diese kolorimetrische Bestimmung erfolgte nach Mathias J. Lippok-Lohmer K., Welt der Farben, 10/1997, S. 28-30, „Methode zur Messung farbtiefer Pigmentruße". Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6a, 6b und 6c zusammengefasst.

Tabelle 6a: Schwarzgrad dMy für verschiedene farbige Lacke

Beispielverbindung	Pigment	dMY
Nr. 2	FW 200	0,1
Nr. 6	FW 285	0,4
Nr. 11	FW 285	0,1

Tabelle 6b: Blauverschiebung ddM für verschiedene farbige Lacke

Beispielverbindung	Pigment	ddM
Nr. 2	FW 200	0,8
Nr. 6	FW 285	0,3
Nr. 11	FW 285	0,5

Abprüfung 4: Farbstärke und Glanz bei Verwendung von Weißpigmenten

[0069] Zur Herstellung eines Malerlacks wurden Titanoxidpigmente in ein Basisharz (Necowel® 5088; Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, DE) eingearbeitet. Die Rezeptur ist in Tabelle 7 wiedergegeben. Es wurden die folgenden Weißpigmente verwendet:
Titanoxid 2160 Kronos Worldwide Inc., Dallas, USA
Titanoxid 2190 Kronos
Titanoxid 2310 Kronos

Tabelle 7: Zusammensetzung des Malerlacks

Necowell 5088	80
Dispergiermittel	3
Pigment	20
Nuodex Webcombi AQ[3]	1

[3]: Elementis Specialties, Inc., Hightstown, NJ, USA

[0070] Der Malerlack wurde wie bei Abprüfung 1 erläutert auf Kartonkarten appliziert. Zur Bestimmung der Dispergiergüte wurden die Unterschiede im Glanz in Bezug auf die Proben mit dem Referenzdispergiermittel gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8a und 8b wiedergegeben.

Tabelle 8a: Delta-Glanz für verschiedene Weißpigmente

	2130	2190	2310
Nr. 1	4,1	3,8	3,5
Nr. 2	4,4	4,7	4,2
Nr. 6	1,8	2,7	3,4
Nr. 8	22,0	2,1	0,8
Nr. 9	2,8	13,8	2,7
Nr. 10	1,4	1,9	1,6
Nr. 11	1,7	2,1	2,3

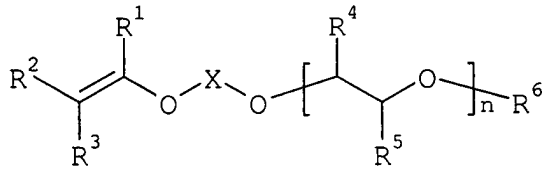
[0071] Weiterhin wurden die Weißpasten in einen schwarz pigmentierten Lack aus Abprüfung 3 eingearbeitet. Hier wurde das Aufhellvermögen als Farbstärke bestimmt. Je größer die Aufhellung des schwarzen Lacks, umso höher das Aufhellvermögen bzw. die Farbstärke.

Tabelle 8b: Delta-Farbstärken (Aufhellvermögen) für verschiedene Weißpigmente

	2160	2190	2310
Nr. 1	2,1	0,8	2,4
Nr. 2	2,8	6,0	11,3
Nr. 6	3,5	0,8	8,5
Nr. 8	5,9	13,8	4,4
Nr. 9	8,1	15,9	11,2
Nr. 10	0,1	1,9	1,5
Nr. 11	0,6	0,7	7,0

Patentansprüche

1. Pfropfpolymer erhältlich durch Copolymerisation von:
– zumindest einem Makromonomer der Formel 1



Formel 1

in welcher bedeutet:
X: einen zweibindigen verzweigten oder unverzweigten Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen;
R^1, R^2, R^3: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;
R^4, R^5: jeweils unabhängig, ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;
R^6: ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Sulfatgruppe, eine Phosphatgruppe oder ein Monoester einer Dicarbonsäure, sowie deren Salze;
n: 5 bis 500;
– und zumindest einem weiteren Monomer, welches eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.

2. Pfropfpolymer nach Anspruch 1, wobei das zumindest eine weitere Monomer eine Molmasse von weniger als 5.000 g/mol aufweist.

3. Pfropfpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer mittleren Molmasse von 5.000 bis

200.000 g/mol, bestimmt durch Größenausschlusschromatographie.

4. Pfropfpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine Makromonomer der Formel 1 in einem Anteil von zumindest 1 mol-% in dem Pfropfpolymer enthalten ist.

5. Pfropfpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine weitere Monomer ausgewählt ist aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivaten dieser Säuren, sowie Styrol.

6. Pfropfpolymer nach Anspruch 5, wobei das Derivat der (Meth)acrylsäure ausgewählt ist aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und Alkylamiden der (Meth)acrylsäure, in welchen die Alkylgruppe 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Pfropfpolymers nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Makromonomer der Formel 1 sowie zumindest ein weiteres Monomer, welches eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, bereitgestellt wird und die Monomeren radikalisch in homogener oder heterogener Phase polymerisiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei eine Lösung oder eine wässrige Emulsion des mindestens einen Makromonomers der Formel 1 sowie des zumindest einen weiteren Monomers in einem Lösungsmittel oder Wasser hergestellt wird und die Monomeren radikalisch polymerisiert werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei für die radikalische Polymerisation ein Radikalstarter zur Lösung oder zur wässrigen Emulsion gegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Lösung ein Kettenübertragungsreagenz beigegeben wird.

11. Dispersion zumindest umfassend ein Dispersionsmedium sowie einen Feststoff und ein Pfropfpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

12. Dispersion nach Anspruch 11, wobei der Feststoff ein Pigment ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen