

(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
4. Oktober 2007 (04.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/110116 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/000612

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Januar 2007 (25.01.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 014 088.5 24. März 2006 (24.03.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMELTER,**
Dirk [DE/DE]; Südstrasse 72, 48153 Münster
(DE). **HINTZE-BRÜNING, Horst** [DE/DE];
Thomas-Mann-Weg 9, 48165 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** COPOLYMERS OF OLEFINICALLY UNSATURATED MONOMERS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION
AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** COPOLYMERISATE OLEFINISH UNGESÄTTIGTER MONOMERE, VERFAHREN ZU IHRER
HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** Copolymers (A) of olefinically unsaturated monomers (a) preparable by single-stage or multistage controlled free-radical copolymerization in an aqueous medium of (a1) at least one olefinically unsaturated monomer containing at least one chelate-forming group and (a2) at least one olefinically unsaturated monomer other than the olefinically unsaturated monomer (a1), selected from the group consisting of (a21) monomers of the general formula (I) $R^1R^2C=CR^3R^4$ (I) in which the R^1 , R^2 , R^3 and R^4 radicals are each independently hydrogen atoms or substituted or unsubstituted alkyl, cycloalkyl, alkylcycloalkyl, cycloalkylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkylaryl, arylalkyl or arylcycloalkyl radicals, with the proviso that at least two of the variables R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are each substituted or unsubstituted aryl, arylalkyl or arylcycloalkyl radicals, especially substituted or unsubstituted aryl radicals; (a22) olefinically unsaturated terpene hydrocarbons and (a23) dimeric alpha-alkylvinylaromatics; process for their preparation and their use.

(57) **Zusammenfassung:** Copolymerisate (A) olefinisch ungesättigter Monomere (a), herstellbar durch ein- oder mehrstufige kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium von (a1) mindestens einem mindestens eine chelatbildende Gruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomer und (a2) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (a21) Monomeren der allgemeinen Formel (I) $R^1R^2C=CR^3R^4$ (I), worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen; (a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen und (a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2007/110116 A2

Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere und der nach dem neuen Verfahren hergestellten Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere.

10

Stand der Technik

15 Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere, die durch die kontrollierte ein- oder mehrstufige radikalische Copolymerisation von

- mindestens einem ersten olefinisch ungesättigten Monomer und

20 - mindestens einem zweiten, vom ersten olefinisch ungesättigten Monomer verschiedenen, olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



25 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder
30 Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in einem wässrigen Medium herstellbar sind, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 26 651 A1 bekannt. Sie werden als Emulgatoren bei der Herstellung von pigmentierten Pulverlacksuspensionen (Pulverslurries) verwendet. Bevorzugt werden sie dabei über
35 Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen in die wässrigen Medien der Pulverlacksuspensionen eingetragen. Die Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen

können einen besonders hohen Gehalt an Nanopartikeln, insbesondere hydrophilen, oxidischen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, aufweisen. Die Nanopartikel haben eine

5 Primärpartikelgröße < 50 nm.

Ob diese bekannten Copolymerisate in der Lage sind, als Kristallisationsinhibitoren und Dispergierungsmittel gegenüber Bariumsulfat-Nanopartikeln zu wirken, insbesondere um Bariumsulfat-Primärpartikel zu stabilisieren, geht aus der deutschen Patentanmeldung nicht

10 hervor.

Aufgabe der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, durch die kontrollierte radikalische Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere herstellbare Copolymerisate zu finden, die sich hervorragend als Dispergierungsmittel für Nanopartikel eignen. Insbesondere sollen sie sich hervorragend als Kristallisationsinhibitoren und/oder Dispergierungsmittel für Bariumsulfat-Nanopartikel eignen. Nicht zuletzt sollen sie sich hervorragend für die Stabilisierung von Bariumsulfat-Primärpartikeln eignen.

20

Außerdem war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere durch die kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium zu finden, dass sich in einfacher, sicherer und sehr gut reproduzierbarer Weise durchführen lässt.

25

Die wässrigen Dispersionen der neuen, durch die kontrollierte radikalische Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere herstellbaren bzw. hergestellten Copolymerisate sollen in der Lage sein, besonders große Mengen an Nanopartikeln, insbesondere an Bariumsulfat-Nanopartikeln, stabil zu dispergieren.

30

Die neuen Nanopartikel-Dispersionen sollen sich hervorragend für die Herstellung von neuen, physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Materialien, insbesondere von neuen Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Vorstufen von Formteilen und Folien, eignen.

35

Die neuen härtbaren Materialien sollen neue, thermoplastische oder duroplastische Materialien, insbesondere neue Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien, mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften liefern.

5 Erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurden die neuen Copolymerisate (A) olefinisch ungesättigter Monomere (a) gefunden, herstellbar durch ein- oder mehrstufige kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium von

10

(a1) mindestens einem mindestens eine chelatbildende Gruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomer und

15

(a2) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(a21) Monomeren der allgemeinen Formel I



20

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

25

(a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen; und

30

(a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten.

Im Folgenden werden die neuen Copolymerisate (A) olefinisch ungesättigter Monomere (a) als »erfindungsgemäße Copolymerisate (A)« bezeichnet.

35

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) gefunden, bei dem man

(a1) mindestens ein mindestens eine chelatbildende Gruppe enthaltendes, olefinisch ungesättigtes Monomer mit

(a2) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(a21) Monomeren der allgemeinen Formel I



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

(a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen und

(a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten;

in einem wässrigen Medium kontrolliert radikalisch copolymerisiert.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) als Dispergierungsmittel für Nanopartikel gefunden, was im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Vorteile der Erfindung

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht
5 vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, durch die
erfindungsgemäßen Copolymerisate (A), das erfindungsgemäße Verfahren und die
erfindungsgemäße Verwendung gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A)
10 hervorragend als Dispergierungsmittel für Nanopartikel eigneten. Insbesondere eigneten sie
sich hervorragend als Kristallisationsinhibitoren und/oder Dispergierungsmittel für
Bariumsulfat-Nanopartikel. Nicht zuletzt eigneten sie sich hervorragend für die Stabilisierung
von Bariumsulfat-Primärpartikeln.

15 Außerdem war es überraschend, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren in besonders
einfacher, sicherer und sehr gut reproduzierbarer Weise durchführen ließ.

Die resultierenden neuen wässrigen Dispersionen der erfindungsgemäßen Copolymerisate
(A) waren in der Lage, besonders große Mengen an Nanopartikeln, insbesondere an
20 Bariumsulfat-Nanopartikeln, stabil zu dispergieren.

Die resultierenden neuen Nanopartikel-Dispersionen eigneten sich hervorragend für die
Herstellung von neuen, physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung sowie thermisch
und mit aktinischer Strahlung härtbaren Materialien, insbesondere von neuen
25 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen sowie Vorstufen von Formteilen
und Folien.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Materialien lieferten neue, thermoplastische oder
duroplastische Materialien, insbesondere neue Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen,
30 Formteile und Folien, mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) sind herstellbar, indem man zumindest

(a1) mindestens ein, insbesondere ein, mindestens eine, insbesondere eine, chelatbildende Gruppe enthaltendes, olefinisch ungesättigtes Monomer mit

(a2) mindestens einem, insbesondere einem, vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(a21) Monomeren der allgemeinen Formel I

10
$$\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4 \quad (\text{I}),$$

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

20 (a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen und

(a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten;

sowie gegebenenfalls

25 (a3) mindestens einem von den Monomeren (a1) und (a2) verschiedenen, olefinisch ungesättigten Monomer

in einem wässrigen Medium kontrolliert radikalisch copolymerisiert.

30 Dabei enthalten die olefinisch ungesättigten Monomere (a1) mindestens eine, insbesondere eine, chelatbildende Gruppe, die in der Lage ist sogenannte Chelate zu bilden (vgl. Römpp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 2005, »Chelate«).

35 Vorzugsweise ist die chelatbildende Gruppe des Monomeren (a1) mindestens zweizählig,, insbesondere zweizählig (vgl. Römpp Online 2005, »Chelate«).

Bevorzugt enthält die chelatbildende Gruppe mindestens zwei, insbesondere zwei, Atomgruppierungen, die als Elektronendonatoren wirken. Über diese Atomgruppierungen sind die Monomeren (a1) in der Lage, mit Metallatomen oder Metallkationen

5 Koordinationsverbindungen zu bilden.

Besonders bevorzugt werden Atomgruppierungen verwendet, die aus der Gruppe, bestehend aus Carbonylgruppen ($>C=O$), Thiocarbonylgruppen ($>C=S$), Ethergruppen ($-CH_2-O-CH_2-$), Thioethergruppen ($-CH_2-S-CH_2-$), primären, sekundären und tertiären
10 Aminogruppen ($\geq C-NR^5$) mit R^5 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, primären und sekundären Iminogruppen ($>C=NR^5$) mit R^5 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Oximgruppen ($>C=N-O-H$), Iminoethergruppen ($>C=N-O-R^6$) mit R^6 = Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, sowie primären, sekundären und tertiären
15 Phosphingruppen ($-PR^7_2$) mit R^7 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, ausgewählt sind.

Ganz besonders bevorzugt sind die Atomgruppierungen Carbonylgruppen ($>C=O$).

20

Insbesondere sind die chelatbildenden Gruppen 1,3-Dicarbonylgruppen, speziell Acetoacetoxy-Gruppen ($CH_3-C(O)-CH_2-C(O)-O-$).

Vorzugsweise sind die olefinisch ungesättigten Gruppen der Monomeren (a1) aus der
25 Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt.

30

Insbesondere sind die olefinisch ungesättigten Gruppen (Meth)Acrylatgruppen.

Hier und im Folgenden wird der Begriff »(Meth)Acrylatgruppen« als Kurzfassung für »Acrylatgruppen und/oder Methacrylatgruppen« verwendet.

35

In einem Monomeren (a1) ist die chelatbildende Gruppe oder sind die chelatbildenden Gruppen mit der olefinisch ungesättigten Gruppe oder den olefinisch ungesättigten Gruppen über mindestens eine kovalente Bindung oder über eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende Gruppe verbunden.

5

Vorzugsweise ist in dem Monomeren (a1) eine chelatbildende Gruppe mit einer olefinisch ungesättigten Gruppe über eine zweibindige verknüpfende Gruppe verknüpft.

Als zweibindige verknüpfende Gruppe kommen im Grunde alle zweibindigen organischen Gruppen in Betracht, die inert sind.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet »inert«, dass die betreffenden zweibindigen verknüpfenden Gruppen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) die kontrollierte radikalische Copolymerisation nicht inhibieren und vor, während und nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) keine unerwünschten Nebenreaktionen, wie z. B. Zersetzungsreaktionen, auslösen.

15

Vorzugsweise handelt es sich bei den zweibindigen verknüpfenden Gruppen um Gruppen die Alkylengruppen, Cycloalkylengruppen und/oder Arylengruppen enthalten oder hieraus bestehen. Bevorzugt werden Alkylengruppen, besonders bevorzugt Alkylengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethylengruppen, verwendet.

20

Beispiele ganz besonders gut geeigneter Monomere (a1) sind 2-(Acetoacetoxy)ethylmethacrylat und -acrylat, insbesondere -methacrylat, das unter der Marke Lonzamon® AAEMA von der Firma Lonza vertrieben wird.

25

Die bei der kontrollierten radikalischen Copolymerisation eingesetzte Menge an olefinisch ungesättigtem Monomer (a1) kann sehr breit variieren und daher hervorragend an die Erfordernisse des Einzelfalls angepasst werden. Vorzugsweise liegt die Menge an (a1), jeweils bezogen auf die Summe der Monomeren (a1) und (a2), bei 1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 98 Gew.-% und insbesondere 5 bis 97 Gew.-%.

30

Als Monomere (a2) können Monomere (a21) der allgemeinen Formel I verwendet werden.

35

In der allgemeinen Formel I stehen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können substituiert sein. Hierzu können Elektronen ziehende oder Elektronen schiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,

Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Monomere (a21) sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol).

Die Monomeren (a21) können einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (a21) verwendet werden.

Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate (A) ist Diphenylethylen (a21) von ganz besonderem Vorteil und wird deshalb ganz besonders bevorzugt als Monomer (a21) der allgemeinen Formel I verwendet.

Des Weiteren können als Monomere (a2) olefinisch ungesättigte Terpenkohlenwasserstoffe (a22) verwendet werden.

Die olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffe (a22) sind übliche und bekannte, natürlich vorkommende oder synthetische Verbindungen. Vorzugsweise werden olefinisch ungesättigte Terpenkohlenwasserstoffe verwendet, die keine reaktiven funktionellen Gruppen, wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Carbonylgruppen, enthalten.

Bevorzugt wird der olefinisch ungesättigte Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Diterpenen, monocyclischen Terpenen, bicyclischen Terpenen, acyclischen Sesquiterpenen, monocyclischen Sesquiterpenen, bicyclischen Sesquiterpenen, tricyclischen Sesquiterpenen, acyclischen Diterpenen, monocyclischen Diterpenen und tricyclischen Diterpenen, ausgewählt.

Besonders bevorzugt wird der Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Monoterpenen, monocyclischen Terpenen und bicyclischen Terpenen, ausgewählt.

- 5 Ganz besonders bevorzugt wird der Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus Ocimen, Myrcen, den Menthenen, den Menthadienen, alpha-Pinen und beta-Pinen, ausgewählt.

- Insbesondere werden die Menthadiene (a22) aus der Gruppe, bestehend aus alpha-
10 Terpinen, beta-Terpinen, gamma-Terpinen, Terpinolen, alpha-Phellandren, beta-Phellandren, Limonen und Dipenten, ausgewählt.

Speziell wird gamma-Terpinen als Monomer (a22) eingesetzt.

- 15 Als Monomere (a2) können nicht zuletzt dimere alpha-Alkylvinylaromaten (a23) und vorzugsweise dimere alpha-Alkylstyrole (a23), insbesondere dimeres alpha-Methylstyrol (a23), eingesetzt werden.

- Bei der kontrollierten radikalischen Copolymerisation kann die Menge der eingesetzten
20 Monomeren (a2) breit variieren und so hervorragend den Erfordernissen des Einzelfalls angepasst werden. Vorzugsweise liegt die Menge an (a2), jeweils bezogen auf die Summe der Monomeren (a1) und (a2), bei 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 97 Gew.-% und insbesondere 3 bis 95 Gew.-%.

- 25 Die vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomere (a1) und (a2) können noch mit mindestens einem hiervon verschiedenen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) copolymerisiert werden. Vorzugsweise werden mindestens zwei olefinisch ungesättigte Monomere (a3) verwendet.

- 30 Die Struktur der olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) kann stark variieren. Wesentlich ist, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren (a1) und (a2) kontrolliert radikalisch copolymerisierbar sind und dabei keine unerwünschten Nebenreaktionen verursachen.

- 35 Die olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) können die unterschiedlichsten funktionellen Gruppen enthalten oder frei von diesen sein. Enthalten sie funktionelle Gruppen, so dürfen

diese mit den chelatbildenden Gruppen der Monomeren (a1) keine unerwünschten physikalischen und chemischen Wechselwirkungen eingehen und die kontrollierte radikalische Copolymerisation weder inhibieren noch beschleunigen. Der Fachmann kann daher geeignete olefinisch ungesättigte Monomere (a3) aufgrund seines allgemeinen
5 Fachwissens in einfacher Weise gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger weniger orientierender Versuche auswählen.

Die olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) dienen der Variation des Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A). Wegen der Vielzahl geeigneter olefinisch
10 ungesättigter Monomere (a3) kann das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) in einfacher Weise außerordentlich breit variiert und den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks hervorragend angepasst werden, was ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) ist.

15 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a3) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 26 651 A1, Seiten 4 bis 5, Absätze [0024] und [0025], bekannt.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die kontrollierte radikalische Copolymerisation der vorstehend
20 beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomere (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3), vorzugsweise (a1), (a2) und (a3), hergestellt.

Vorzugsweise werden die olefinisch ungesättigten Monomere (a1), (a2) und (a3) in Mengen von, jeweils bezogen auf (a1), (a2) und (a3),
25

- 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% (a1),
- 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% (a2) und
30
- 45 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 97 Gew.-% und insbesondere 75 bis 93 Gew.-% (a3)

35 verwendet.

Die Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) werden in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators miteinander zu dem Copolymerisat (A) umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid.

10

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) und des Initiators, bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

15

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Initiator zu den Monomeren (a2) 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2. Weitere Vorteile resultieren wenn der Initiator innerhalb der angegebenen Grenzen im Überschuss eingesetzt wird.

20

Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in üblichen und bekannten Vorrichtungen, insbesondere Rührkesseln, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, dass auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt.

25

Die Copolymerisation wird in einem wässrigen Medium durchgeführt.

30

Das wässrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wässrige Medium in untergeordneten Mengen organische Lösemittel und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten, sofern diese nicht die Copolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff »untergeordnete Menge« eine Menge zu verstehen, welche den wässrigen Charakter des

35

wässrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wässrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Vorzugsweise wird die Copolymerisation in der Gegenwart mindestens einer Base
5 durchgeführt. Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di- und Triethylamin, und/oder Dimethylethanolamin, insbesondere Ammoniak und/oder Di- und/oder Triethanolamin.

Die Copolymerisation wird in vorteilhafter Weise bei Temperaturen oberhalb der
10 Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C gewählt wird.

15 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) kann die Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.

Hinsichtlich zahlenmittleren und massenmittleren Molekulargewichte M_n und M_w sowie der
20 Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n sind die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) keinerlei Beschränkungen unterworfen.

Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, dass eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter
25 Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise besonders bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert.

Die Molekulargewichte M_n und M_w der Copolymerisate (A) sind durch die Wahl des Verhältnisses von Monomer (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) zu radikalischem
30 Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Monomer (a2) das Molekulargewicht, und zwar derart, dass je größer der Anteil an Monomer (a2) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Vorzugsweise liegt das zahlenmittleren Molekulargewicht M_n bei 1.000 bis 100.000 Dalton,
35 bevorzugt 1.500 bis 50.000 Dalton und insbesondere 2.000 bis 25.000 Dalton.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fallen die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) in der Form feinteiliger Dispersionen an, die nachstehend als »erfindungsgemäße Dispersionen (A)« bezeichnet werden. Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Dispersionen (A) kann breit variieren. Vorzugsweise liegt ihre durch die Photonenkorrelationsspektroskopie oder die
5 Laserbeugung ermittelte mittlere Teilchengröße d_{50} bei 1 nm bis 500 μm .

Die erfindungsgemäßen Dispersionen (A) können als solche der erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt werden. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) können aber aus ihnen mit Hilfe üblicher und bekannten Methoden, wie beispielsweise die
10 Gefriertrocknung, isoliert werden und in der Form flüssiger oder feste Harze (A) verwendet werden. In welcher Form die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) in erfindungsgemäßer Weise verwendet werden, richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) und die erfindungsgemäßen Dispersionen (A)
15 können mit Vorteil allen Verwendungszwecken zugeführt werden, die für Copolymerisate und Dispersionen üblich und bekannt sind.

Vorzugsweise werden sie aber als Kristallisationsinhibitoren und/oder Dispergierungsmittel für Nanopartikel, insbesondere bei der Herstellung von Dispersionen von Nanopartikeln,
20 eingesetzt.

Als Nanopartikel können alle üblichen und bekannten Nanopartikel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus Metallen, Verbindungen von Metallen und organischen Verbindungen, insbesondere Verbindungen von Metallen,
25 ausgewählt.

Vorzugsweise werden die Metalle aus der Gruppe, bestehend aus Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Silber und Gold, ausgewählt.

30 Vorzugsweise werden die Metallverbindungen aus den Verbindungen der Metalle der zweiten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden, und bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Barium, Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal,
35 Molybdän, Wolfram und Cer, ausgewählt. Insbesondere wird Barium verwendet.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um Oxide, Oxidhydrate, Sulfate, Hydroxide oder Phosphate, insbesondere Sulfate.

Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Lignine und Stärken.

5

Insbesondere werden Bariumsulfat-Nanopartikel verwendet.

Vorzugsweise weisen die Nanopartikel eine Primärpartikelgröße <50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm auf; gemessen mit Lichtstreuungs- und/oder
10 Laserbeugungsmethoden.

Mit ganz besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) und ihre Dispersionen (A) als Kristallisationsinhibitoren und Dispergierungsmittel bei der Herstellung von desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikeln durch Ausfällung von Bariumionen mit
15 Sulfationen, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2004 010 201 A1, Seite 6, Absatz [0043], bis Seite 7, Absatz [0050], analog beschrieben wird, eingesetzt. »Desagglomeriert« bedeutet, dass die durchschnittliche Sekundärpartikelgröße höchstens 30% größer ist als die durchschnittliche Primärpartikelgröße.

20 Die erfindungsgemäßen Dispersionen der Bariumsulfat-Nanopartikel weisen einen besonders hohen Gehalt an Bariumsulfat-Nanopartikeln von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, auf.

Die erfindungsgemäßen desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikel können aus ihren
25 erfindungsgemäßen Dispersionen, beispielsweise durch Gefriertrocknung, isoliert und bis zu ihrer weiteren Verwendung problemlos gelagert und transportiert werden. Dabei erweist sich als ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikel, dass sie wegen ihres Gehalts an erfindungsgemäßen Copolymerisaten (A) besonders leicht in Wasser und/oder organischen Lösemitteln redispersiert werden können.

30

Vorzugsweise liegt der Gehalt des Gemischs aus den desagglomerierten erfindungsgemäßen Bariumsulfat-Nanopartikeln und den erfindungsgemäßen Copolymerisaten (A) an Nanopartikeln bei 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 85 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% und an (A) bei 90 bis 10 Gew.-% bevorzugt 85 bis 15
35 Gew.-% und insbesondere 80 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gemisch.

Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Nanopartikel, die die erfindungsgemäßen Copolymerisate (A) enthalten, insbesondere in der Form ihrer Dispersionen oder als isolierte Nanopartikel, für die Herstellung erfindungsgemäßer physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Materialien verwendet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NiR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Alphastrahlung, Protonenstrahlung und Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen härtpbaren Materialien sind hervorragend für die Herstellung von thermoplastischen und duroplastischen Materialien geeignet.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen härtpbaren Materialien als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen sowie Vorstufen für Formteile und Folien für die Herstellung von erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien verwendet.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen und duroplastischen, insbesondere duroplastischen, Materialien Beschichtungen, Formteile und Folien.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen hochkratzfeste, pigmentierte und nicht pigmentierte Lackierungen, bevorzugt transparente, insbesondere klare, Klarlackierungen, Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragende Folien.

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Lackierungen hochkratzfeste Klarlackierungen sowie hochkratzfeste Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf üblichen und bekannten Substraten (vgl. hierzu die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 41, Zeile 6, bis Seite 43, Zeile 6, i. V. m. Seite 44, Zeile 6, bis Seite 45, Zeile 6).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen und duroplastischen Materialien aus den erfindungsgemäßen härtpbaren Materialien weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und

Vorrichtungen, die für das jeweilige erfindungsgemäße thermoplastische oder duroplastische Material typisch sind, durchgeführt.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit Hilfe der in der
5 internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 37, Zeilen 4 bis 24, beschriebenen, üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen auf Substrate appliziert.

Die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Materialien kann, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 38, Zeile 1, bis Seite 41, Zeile 4, beschrieben,
10 durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Materialien liefern erfindungsgemäße thermoplastische und duroplastische, insbesondere duroplastische, Materialien, insbesondere Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende Folien, die
15 hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken $> 40 \mu\text{m}$ herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen und duroplastischen, insbesondere
20 duroplastischen, Materialien eignen sich daher hervorragend als hochkratzfeste, dekorative, schützende und/oder effektgebende Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Draisinen; mit Motoren betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fluggeräte, insbesondere Flugzeuge, Helikopter oder Zeppeline;
25 Schwimmkörper, wie Schiffe oder Bojen; Schienenfahrzeuge, wie Lokomotiven, Triebwagen und Eisenbahnwaggons; sowie Kraftfahrzeuge, wie Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen vor allem aus Polycarbonat, insbesondere CDs und Fenster, speziell Fenster im Automobilbereich; von industriellen Kleinteilen; von Coils,
30 Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere die
35 Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichnen sie sich vor allem

durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit, insbesondere Trockenkratzfestigkeit, aus.

Beispiel

5

Die Herstellung eines Copolymerisats (A)

In einem Stahlreaktor eines Volumens von fünf Liter wurden 1.716,9 g deionisiertes Wasser vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden bei dieser Temperatur drei gleichzeitig
10 gestartete, separate Zuläufe gleichmäßig innerhalb von vier Stunden (Zulauf 1), 3,75 Stunden (Zulauf 2) und 4,5 Stunden (Zulauf 3) unter Rühren zudosiert.

Der Zulauf 1 bestand aus 47,7 g Acrylsäure, 75,3 g 2-(Acetoacetoxy)ethylmethacrylat (Lonza[®] AAEMA der Firma Lonza), 199,5 g Methylmethacrylat, 267,3 g 2-
15 Ethylhexylmethacrylat, 113 g Styrol und 50,1 g Diphenylethylen.

Der Zulauf 2 bestand aus 46,4 g 25-prozentiger Ammoniaklösung und 232,2 g deionisiertem Wasser.

20 Der Zulauf 3 war eine Lösung von 75,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 176 g Wasser.

Nach Zulaufende (= Ende des Zulauf 3) schloss sich eine dreistündige Nachpolymerisation bei 90°C an. Es resultierte eine gelblich-weiße Dispersion des Copolymerisats (A) eines pH-Werts von 4,7 und eines Feststoffgehalts von 27 Gew.-% (60 Minuten/130°C).

25

Die Dispersion des Copolymerisats (A) war hervorragend als Kristallisationsinhibitor und Dispergierungsmittel für die Herstellung von desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikeln geeignet.

30

Patentansprüche

1. Copolymerisate (A) olefinisch ungesättigter Monomere (a), herstellbar durch ein- oder mehrstufige kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium von

(a1) mindestens einem mindestens eine chelatbildende Gruppe enthaltenden, olefinisch ungesättigten Monomer und

- 10 (a2) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(a21) Monomeren der allgemeinen Formel I



20 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

(a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen und

(a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten.

- 30 2. Copolymerisate (A) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine chelatbildende Gruppe des Monomeren (a1) mindestens zweizählig ist.

- 35 3. Copolymerisate (A) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine chelatbildende Gruppe des Monomeren (a1) mindestens zwei Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

4. Copolymerisate (A) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Atomgruppierungen aus der Gruppe, bestehend aus Carbonylgruppen ($>C=O$), Thiocarbonylgruppen ($>C=S$), Ethergruppen ($-CH_2-O-CH_2-$), Thioethergruppen ($-CH_2-S-CH_2-$), primären, sekundären und tertiären Aminogruppen ($\geq C-NR^5_2$) mit R^5 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, primären und sekundären Iminogruppen ($>C=NR^5$) mit R^5 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Oximgruppen ($>C=N-O-H$), Iminoethergruppen ($>C=N-O-R^6$) mit R^6 = Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, sowie primären, sekundären und tertiären Phosphingruppen ($-PR^7_2$) mit R^7 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, ausgewählt sind.
5. Copolymerisate (A) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Atomgruppierungen Carbonylgruppen ($>C=O$) sind.
6. Copolymerisate (A) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die chelatbildenden Gruppen 1,3-Dicarbonylgruppen sind.
7. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Gruppen der Monomeren (a1) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt sind.
8. Copolymerisate (A) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Gruppen (Meth)Acrylatgruppen sind.
9. Copolymerisate (A) nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Monomeren (a1) die chelatbildende(n) Gruppe(n) mit der oder den olefinisch ungesättigten Gruppe(n) über mindestens eine kovalente Bindung oder über eine mindestens zweibindige verknüpfende Gruppe verbunden ist oder sind.

10. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Monomeren (a1) eine chelatbildende Gruppe mit einer olefinisch ungesättigten Gruppe über eine zweibindige verknüpfende Gruppe verknüpft ist.
- 5 11. Copolymerisate (A) nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zweibindige verknüpfende Gruppe eine Alkylengruppe ist.
12. Copolymerisaten (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Monomeren (a21) um
10 Phenyl- oder Naphthylreste handelt.
13. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Monomeren (a21) um Phenylreste handelt.
- 15 14. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 13., dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Monomeren (a21) aus der Gruppe, bestehend aus Elektronen ziehenden oder Elektronen schiebenden Atomen oder organischen Resten, ausgewählt sind.
- 20 15. Copolymerisate (A) nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten aus der Gruppe, bestehend aus Halogenatomen, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyresten; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioesten und primären, sekundären und tertiären Aminogruppen, ausgewählt sind.
- 25 16. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Diterpenen, monocyclischen Terpenen, bicyclischen Terpenen, acyclischen Sesquiterpenen, monocyclischen Sesquiterpenen, bicyclischen Sesquiterpenen, tricyclischen Sesquiterpenen, acyclischen Diterpenen, monocyclischen Diterpenen und tricyclischen Diterpenen, ausgewählt ist.
- 30 17. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen
- 35

Monoterpenen, monocyclischen Terpenen und bicyclischen Terpenen, ausgewählt ist.

18. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet,
5 dass der Terpenkohlenwasserstoff (a22) aus der Gruppe, bestehend aus Ocimen, Myrcen, den Menthenen, den Menthadienen, alpha-Pinen und beta-Pinen, ausgewählt ist.
19. Copolymerisaten (A) nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Menthadiene (a22) aus der Gruppe, bestehend aus alpha-Terpinen, beta-Terpinen, gamma-Terpinen, Terpinolen, alpha-Phellandren, beta-Phellandren, Limonen und Dipenten, ausgewählt sind.
20. Copolymerisate (A) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass gamma-
15 Terpinen (a22) ausgewählt ist.
21. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die dimeren alpha-Alkylvinylaromaten (a23) dimere alpha-Alkylstyrole sind.
22. Copolymerisate (A) nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass als dimeres
20 alpha-Alkylstyrol (a23) dimeres alpha-Methylstyrol eingesetzt ist.
23. Copolymerisate (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren (a1) und (a2) mit mindestens einem
25 hiervon verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomeren (a3) copolymerisiert sind.
24. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man zumindest
- (a1) mindestens ein mindestens eine chelatbildende Gruppe enthaltendes,
30 olefinisch ungesättigtes Monomer mit
- (a2) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a1) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend
35 aus

(a21) Monomeren der allgemeinen Formel I



5 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für
10 substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

15 (a22) olefinisch ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen und

 (a23) dimeren alpha-Alkylvinylaromaten;

 in einem wässrigen Medium kontrolliert radikalisch copolymerisiert.

20 25. Verwendung der Copolymerisate (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 24 hergestellten Copolymerisate (A) als Kristallisationsinhibitoren und/oder Dispergierungsmittel für Nanopartikel.

25 26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel Bariumsulfat-Nanopartikel sind.

27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Bariumsulfat-Nanopartikel desagglomeriert sind.

30 28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikel eine Primärpartikelgröße < 50 nm haben.

35 29. Verwendung nach einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel der Herstellung physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Materialien dienen.

30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbaren Materialien der Herstellung thermoplastischer und duroplastischer Materialien dienen.
- 5 31. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbaren Materialien Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen sowie Vorstufen für Formteile und Folien sind.
- 10 32. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen und duroplastischen Materialien Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien sind.