

(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  
18. August 2016 (18.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/128502 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08F 2/00* (2006.01) *C08F 2/24* (2006.01)  
*C08F 2/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/052889

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Februar 2016 (11.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2015 202 580.2  
12. Februar 2015 (12.02.2015) DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hams-  
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: BABAR, Muhammad; Robert-Koch-Straße 11,  
84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael et al.; Wacker Chemie  
AG, Hams-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2016/128502 A1

(54) Title: METHOD FOR POLYMERISING ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for polymerising ethylenically unsaturated monomers by free-radical initiated emulsion polymerisation in an aqueous medium in a polymerisation reactor, wherein the inside walls and optionally also the fittings in the reactor are coated by applying a deposit-inhibiting product before the reactor is filled, characterised in that the surfaces that are to be coated with deposit-inhibiting product are treated with an acid solution.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren mittels radikalisch initiiertes Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium in einem Polymerisationsreaktor, wobei dessen Innenwände, und gegebenenfalls dessen Einbauten, vor der Befüllung des Reaktors, mittels Auftragung eines Ablagerungsverhinderungsmittel beschichtet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Ablagerungsverhinderungsmittel zu beschichtenden Oberflächen mit einer Säurelösung behandelt werden.

## **Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von  
5 ethylenisch ungesättigten Monomeren mittels radikalisch initi-  
ierter Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium in einem  
Polymerisationsreaktor, wobei dessen Innenwände, und gegebenen-  
falls dessen Einbauten, vor der Befüllung des Reaktors, mittels  
Auftragung eines Ablagerungsverhinderungsmittel beschichtet  
10 werden.

Bei der Herstellung von Vinylacetat-Homo- und Copolymerisaten  
mittels radikalisch initiiertes Emulsionspolymerisation in Was-  
ser kommt es zur Ablagerung von dabei gebildetem Polymerisat an  
15 den Innenwänden und an den Einbauten des Polymerisationsreak-  
tors. Diese Ablagerungen behindern die Polymerisation, da auf-  
grund des Belags der Wärmeaustausch über die Reaktorwand redu-  
ziert wird, und die Kühlung des Reaktors erschwert wird. Zu-  
sätzlich können kleine Stücke des Wandbelags abgelöst werden  
20 und das Produkt der Polymerisation verunreinigen. Um diese  
Nachteile zu beseitigen, müsste der Polymerisationsreaktor nach  
jedem Produktionszyklus von den Ablagerungen gereinigt werden.  
Diese würde jedoch zu einer deutlichen Verlängerung der Poly-  
merisationszeiten führen und damit die Wirtschaftlichkeit des  
25 Polymerisationsverfahrens verschlechtern.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, die Innenwände des Poly-  
merisationsreaktors sowie die Einbauten im Polymerisationsreak-  
tor, wie Rührer oder Kühleinrichtungen oder Dosiervorrichtun-  
30 gen, mit einem Ablagerungsverhinderungsmittel (Antifouling  
Agent) zu beschichten.

In der EP 0 052 421 A1 wird zur Verhinderung von Ablagerungen  
bei der Polymerisation von Vinylchlorid empfohlen, als Ablage-  
35 rungsverhinderungsmittel Kondensationsprodukte von 1-Naphtol

und Formaldehyd in alkalischer, wässriger Lösung oder in organischer Lösung einzusetzen. Zur Verbesserung der Anhaftung dieses Mittels an der Reaktorwand wird die Zugabe von Schutzkolloid, beispielsweise von teilhydrolysiertem Polyvinylalkohol, zur Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels empfohlen. Nachteilig an diesen Kondensationsprodukten ist deren dunkle Färbung.

Zur Aufhellung der Färbung werden in der WO 97/08210 A1 Kondensationsprodukte von hydroxysubstituierten Naphtalinverbindungen und Hydroxymethansulfinsäure- oder Hydroxymethansulfonsäuresalzen als Ablagerungsverhinderungsmittel empfohlen. Diese Mittel werden mit Wasserdampf an die Reaktorwände gesprüht, wobei die Anhaftung umso besser sein soll, je höher die Temperatur des Wasserdampfes ist.

15

Zur Vermeidung der dunklen Färbung des Ablagerungsverhinderungsmittels wird in der WO 96/35723 A1 ein Kondensationsprodukt empfohlen, welches mittels Kondensation eines Gemisches aus einem 1-Naphthol und einem Sulfoxylat, vorzugsweise einem Natriumhydroxymethansulfinat, erhalten wird.

20

In der WO 96/35724 A1 wird beschrieben, dass zur Verbesserung der Adhäsion des in der WO 96/35723 A1 genannten Ablagerungsverhinderungsmittels dieses mittels eines Wasserdampfsprays bei möglichst hoher Temperatur aufgesprüht werden soll.

25

In der WO 2013/053895 A1 wird empfohlen zur Verbesserung der Adhäsion der als Ablagerungsverhinderungsmittel eingesetzten Kondensationsprodukte diese im Gemisch mit einem Acrylsäureesterpolymerisat auf die Reaktorwand zu versprühen.

30

Die WO 98/24820 A1 empfiehlt zur Unterdrückung von Belagsbildung bei Polymerisationsprozessen von Vinylchlorid oder von Vinylacetat Kondensationsprodukte von einem Aldehyd, einer Phenolverbindung und einer hydroxysubstituierten aromatischen Car-

35

bonsäure in Form deren wässrigen Lösung. In der WO 03/085003 A1 wird empfohlen die Anhaftung dieser Kondensationsprodukte an der Innenwand des Polymerisationsreaktors dadurch zu verbessern, indem der pH-Wert der Lösung auf einen pH-Wert von weniger als 5 eingestellt wird. Dazu wird in der Praxis die wässrige Lösung des Kondensationsprodukts mit einer wässrigen Säurelösung inline in einer Rohrleitung zum Polymerisationsreaktor vermischt, und das Gemisch im Reaktor auf die Wände gesprüht. Nachteilig ist, dass es dabei zur vorzeitigen Agglomeration in der Rohrleitung kommen kann.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem das Ablagerungsverhinderungsmittel schnell an der Wand ausfällt und einen Film bildet, und das Abfließen des Ablagerungsverhinderungsmittel von der Reaktorwand eingeschränkt wird, und mit welchem sich die Haftung des Ablagerungsverhinderungsmittels an der Reaktorwand verbessern lässt, ohne dass dabei die obengenannten Nachteile resultieren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren mittels radikalisch initiiertes Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium in einem Polymerisationsreaktor, wobei dessen Innenwände, und gegebenenfalls dessen Einbauten, vor der Befüllung des Reaktors, mittels Auftragung eines Ablagerungsverhinderungsmittel beschichtet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Ablagerungsverhinderungsmittel zu beschichtenden Oberflächen mit einer Säurelösung behandelt werden.

Geeignete Ablagerungsverhinderungsmittel sind solche, welche bei der Behandlung mit einer Säurelösung präzipitieren, beispielsweise die Kondensationsprodukte, welche oben als Stand der Technik diskutiert worden sind. Beispiele sind die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Naphtolverbindungen wie 1-Naphtol oder 1,3-Dihydroxynaphtalin oder 1,5-Dihydroxynaphtalin

oder 1,7-Dihydroxynaphtalin (EP 0 052 421 A1), oder die Kondensationsprodukte aus einer Naphtolverbindung wie 1-Naphtol und einem Sulfoxylat wie Natriumhydroxymethansulfinat (WO 97/08210 A1), oder die Kondensationsprodukte aus einer Naphtolverbindung wie 1-Naphtol und einem Sulfoxylat, welches mittels Reaktion zwischen Aldehyd und Hydrosulfit erhalten wurde (WO 96/035723 A1), oder die Kondensationsprodukte aus einer Naphtolverbindung wie 1-Naphtol und einem Aldehyd wie Formaldehyd und einer aromatischen Carbonsäure, die am aromatischen Kern hydroxyliert ist, wie Hydroxybenzoesäure (WO 98/24820 A1). Solche Kondensationsprodukte sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Markennamen Noxol<sup>R</sup> von der Firma AkzoNobel oder unter dem Markennamen Evicas<sup>R</sup> von der Firma INEOS.

Die Ablagerungsverhinderungsmittel werden in Form deren wässrigen Lösung appliziert. Im Allgemeinen enthält die wässrige Lösung 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Ablagerungsverhinderungsmittel. Die wässrige Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels wird vorzugsweise mit Wasserdampf versprüht.

Im Allgemeinen wird die wässrige Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels in einer solchen Menge appliziert, dass die behandelten Oberflächen im Reaktor mit einer Menge von 0,1 bis 10,0 g/m<sup>2</sup> des Ablagerungsverhinderungsmittels beschichtet sind. Die Applikation der wässrigen Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels kann dazu in einem Schritt oder in mehreren Schritten erfolgen, vorzugsweise wird die wässrige Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels ein bis drei Mal aufgetragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird so vorgegangen, dass vor der Befüllung des Reaktors mit den Bestandteilen des Polymerisationsansatzes und vor oder nach der Applikation des Ablagerungsverhinderungsmittels, die Wände des Polymerisationsreaktors und gegebenenfalls die Einbauten des Polymerisationsreak-

tors, beispielsweise Rührer, Kühleinrichtungen oder Zuleitungen, mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen oder organischen Säure behandelt werden.

5 Geeignete Säuren sind anorganische oder organische Säuren mit einem pKs-Wert von  $pKs \leq 5$ . Beispielsweise anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder Oxalsäure. Bevorzugt werden Ascorbinsäure oder Zitronensäure. Die Konzentration der wässrigen Säurelösung hängt vom pKs-Wert der jeweiligen Säure ab. Im Allgemeinen beträgt die Konzentration der wässrigen Lösung der Säure 0,1 bis 20 Gew.-%. Bei Ascorbinsäure oder Zitronensäure beträgt die Konzentration der wässrigen Lösung vorzugsweise 5  
10 bis 10 Gew.-%.  
15

Zur Auftragung der Säurelösung auf die damit zu behandelnden Oberflächen wird die Säurelösung mit Wasserdampf versprüht. Die Säurelösung wird in einer solchen Menge versprüht, dass die mit dem Ablagerungsverhinderungsmittel zu behandelnden Flächen möglichst vollständig mit der wässrigen Lösung benetzt werden. Im Allgemeinen beträgt die Menge der zu versprühenden Säurelösung von 1 bis 100,0 g/m<sup>2</sup>.  
20

25 Vorzugsweise werden die Reaktorwände vor der Behandlung mit der wässrigen Säurelösung oder der Auftragung des Ablagerungsverhinderungsmittels auf eine Temperatur von 40°C bis 100°C, besonders bevorzugt 50°C bis 70°C beheizt.

30 Man kann dabei so vorgehen, dass zunächst die Säurelösung auf die zu beschichtenden Flächen aufgetragen wird, und anschließend das Ablagerungsverhinderungsmittel. Man kann auch umgekehrt vorgehen, und zunächst das Ablagerungsverhinderungsmittel auftragen, und anschließend die Säurelösung. In einer bevorzugten Ausführungsform wird so vorgegangen, dass zunächst die wäs-  
35

serige Säurelösung aufgesprüht wird, und anschließend das Ablagerungsverhinderungsmittel auf die zu behandelnde Fläche aufgesprüht wird. Nach dem Auftragen des Ablagerungsverhinderungsmittels kann man den dabei gebildeten Belag bis zu 30 Minuten  
5 verfestigen lassen.

Die Auftragung der wässrigen Säurelösung und/oder des Ablagerungsverhinderungsmittel kann in den genannten Ausführungsformen jeweils wiederholt werden. Vorzugsweise wird die Sequenz  
10 ein bis drei Mal durchgeführt.

Anschließend wird der Reaktor mit den Edukten für die Polymerisation beladen.

15 Das Verfahren eignet sich zur Verhinderung der Belagsbildung bei der Polymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester oder Acrylsäureester von Carbonsäuren mit unverzweigten  
20 oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine oder Diene, Vinylaromaten oder Vinylhalogenide.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9<sup>R</sup> oder VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsnamen der Firma Momentive). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

30 Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-  
35 Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugte Olefine oder Diene sind Ethylen, Propylen und 1,3-Butadien. Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol. Ein bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid.

5

Gegebenenfalls können noch 0,05 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, nachvernetzende Comonomere wie N-Methylolacrylamid, epoxidfunktionelle Comonomere, siliciumfunktionelle Comonomere.

10

15

Das Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Polymerisation von Vinylacetat und gegebenenfalls weiteren mit Vinylacetat copolymerisierbaren Comonomeren. Beispiele für vorzugsweise einzusetzende Monomere sind Vinylacetat, Mischungen von Vinylacetat mit Ethylen, Mischungen von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischungen von Vinylacetat mit einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischungen von Vinylacetat mit Ethylen und (Meth)-Acrylsäureester, Mischungen von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Mischungen von Vinylchlorid und Ethylen und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Vinylestern.

20

25

Besonders bevorzugt wird Vinylacetat.

Besonders bevorzugt werden auch Mischungen enthaltend Vinylacetat und 1 bis 40 Gew.-% Ethylen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

30

Besonders bevorzugt werden auch Mischungen enthaltend Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren Comonomeren aus der Gruppe der Vinylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylpropionat, Vinyl Laurat, Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup>, VeoVa11<sup>R</sup>, und gegebenenfalls 1 bis 40 Gew.-% Ethylen, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtge-

35

wicht der Monomere bezogen sind und sich jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Besonders bevorzugt werden auch Mischungen enthaltend Vinylacetat und 1 bis 60 Gew.-% (Meth)-Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 30 Gew.-% Vinyl Laurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 13 C-Atomen, sowie gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten können, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Monomere bezogen sind und sich jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Besonders bevorzugt werden auch Mischungen enthaltend 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen, und gegebenenfalls ein oder mehrere Vinylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl Laurat, Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup>, VeoVa11<sup>R</sup>, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Monomere bezogen sind, und sich jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Die als besonders bevorzugt genannten Monomere und Mischungen von Monomeren können jeweils noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

25

Bei der Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren beträgt die Polymerisationstemperatur vorzugsweise zwischen 40°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 60°C und 90°C. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im Allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden.

30

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt vorzugsweise mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für geeignete Oxidationsinitiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Die genannten Initiatoren werden im Allgemeinen in einer Menge

35

von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, Weinsäure und (Iso-)Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0,015 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere. Die genannten Oxidationsmittel können auch alleinig als thermische Initiatoren eingesetzt werden.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren. Bevorzugte Schutzkolloide für die Polymerisation sind Polyvinylalkohole, Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken oder Cellulosen und deren Derivate. Besonders bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%, insbesondere teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %iger wässriger Lösung, von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015) verwendet.

Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxid-einheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Im Allgemeinen werden das Schutzkolloid und/oder der Emulgator in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere eingesetzt.

Die Polymerisation kann diskontinuierlich als Batchprozess oder Semibatchprozess oder kontinuierlich betrieben werden. Die Monomere können insgesamt vorgelegt oder zudosiert werden. Es werden vorzugsweise 0 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis

50 Gew.-%, der Monomere vorgelegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, und die verbleibende Restmenge an Monomeren wird zu einem späteren Zeitpunkt während der Emulsionspolymerisation zudosiert. Die Dosierungen können separat (räumlich und  
5 zeitlich) durchgeführt werden, oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Die Schutzkolloide und/oder Emulgatoren können ganz oder teilweise zudosiert, ganz oder teilweise vorgelegt werden. Die Dauer der Emulsionspolymerisation bemisst sich beginnend mit der  
10 Initiierung der Emulsionspolymerisation bis zu dem Zeitpunkt, zu dem der Umsatz der insgesamt eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere vorzugsweise 85 Gew.-% bis 95 Gew.-% beträgt.

15 Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, im Allgemeinen durch mit Redoxkatalysator initiiertes Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.  
20

Die damit erhältlichen wässrigen Polymerdispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50  
25 bis 60 Gew.-%.

Aus den wässrigen Polymerdispersionen können in Wasser redispergierbare Polymerpulver erhalten werden. Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen  
30 Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung.

35 Die wässrigen Polymerdispersionen bzw. die daraus erhältlichen in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver können in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemischen Produkten, gegebenenfalls in Ver-

bindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips und Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, insbesondere Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlüssen, Fugenmörtel und Farben und zur Betonmodifizierung. Ferner als Bindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel oder als Beschichtungs- bzw. Bindemittel für Textilien und Papier.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Fahrweise die Bildung von Ablagerungen im Inneren des Polymerisationsreaktors wirksam verringern. Ablagerungen an den Reaktorinnenwänden machen sich vor allem auch dadurch bemerkbar, dass der Wärmetransport über den Reaktormantel eingeschränkt wird. Das hat zur Folge das zur Kühlung der exothermen Polymerisation, mit zunehmender Bildung von Belägen, die Kühlwassertemperatur (Manteltemperatur)  $T_m$  abgesenkt werden muss. Es wurde gefunden, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei kontinuierlichem Betrieb des Reaktors die Kampagnenreichweite deutlich verlängern lässt.

15

25

Beispiel:

Das Verfahren wurde in einem kontinuierlich betriebenen 500l-Reaktor zur Herstellung einer wässrigen mit Polyvinylalkohol stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymer-Dispersion getestet.

30

Der leere und saubere Reaktor wurde mit dem Reaktormantel auf  $70^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Reaktorinnenwände und Einbauten wurden mit 60 g einer 10 %-igen wässrigen Ascorbinsäurelösung mittels Dampf besprüht. Anschließend wurden die so vorbehandelten Reaktorinnenwände und Einbauten mit 90 g einer wässrigen Noxol-Lösung (Noxol ETH/S3 der Firma AkzoNobel) mittels Dampf besprüht. Dann wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült und 30 Minuten bei  $70^\circ\text{C}$  gehalten. Diese Sequenz wurde noch einmal wie-

35

derholt. Anschließend wurde der Reaktor kontinuierlich mit den Edukten zur Polymerisation befüllt und das Produkt der Polymerisation kontinuierlich entnommen.

- 5 Nach einer Kampagnendauer von 40 Tagen war die zur Kühlung der Polymerisation erforderliche Kühlwassertemperatur  $T_m$  von  $23^\circ\text{C}$  auf  $6^\circ\text{C}$  abgefallen.

10 Zum Vergleich wurde eine Kampagne durchgeführt, bei der analog vorgegangen wurde, mit dem einzigen Unterschied, dass die Reaktorinnenwände und Einbauten nur mit 90 g einer wässrigen Noxol-Lösung (Noxol ETH/S3 der Firma AkzoNobel) mittels Dampf besprüht worden sind, aber keine Besprühung mit wässriger Ascorbinsäurelösung vorgenommen wurde.

15

Bereits nach einer Kampagnendauer von nur 19 Tagen war die zur Kühlung der Polymerisation erforderliche Kühlwassertemperatur  $T_m$  auf  $6^\circ\text{C}$  abgefallen.

- 20 Dies zeigte, dass mit der erfindungsgemäßen Ansäuerung die Belagsbildung deutlich reduziert wird. Im Vergleich zu der Vorgehensweise bei der nur die wässrige Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels aufgetragen wurde, ließ sich mit der zusätzlichen Ansäuerung der Reaktorinnenwände der Reinigungsaufwand  
25 deutlich reduzieren.

Die Reinigungsintervalle werden daher mit dem erfindungsgemäßen Verfahren länger und bei kontinuierlicher Polymerisation wird auch die Kampagnenreichweite verlängert. Bei kontinuierlich  
30 durchgeführter Polymerisation wird der tägliche Abfall der Manteltemperatur  $T_m$  (Kühlwassertemperatur) reduziert und die Kampagnenreichweite dementsprechend, ohne Abfall der Tagestonnenleistung, erhöht.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten  
5 Monomeren mittels radikalisch initiierteter Emulsionspoly-  
merisation in wässrigem Medium in einem Polymerisationsre-  
aktor, wobei dessen Innenwände, und gegebenenfalls dessen  
Einbauten, vor der Befüllung des Reaktors, mittels Auftra-  
gung eines Ablagerungsverhinderungsmittel beschichtet wer-  
10 den, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Ablagerungsver-  
hinderungsmittel zu beschichtenden Oberflächen mit einer  
Säurelösung behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein  
15 Ablagerungsverhinderungsmittel aus der Gruppe enthaltend  
Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Naphtolverbindun-  
gen, Kondensationsprodukte aus einer Naphtolverbindung und  
einem Sulfoxylat, Kondensationsprodukte aus einer Naphtol-  
verbindung und einem Aldehyd und einer aromatischen Carbon-  
20 säure, die am aromatischen Kern hydroxyliert ist, verwendet  
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass vor der Befüllung des Reaktors mit den Bestandteilen  
25 des Polymerisationsansatzes und vor und/oder nach der Ap-  
plikation des Ablagerungsverhinderungsmittels, die Wände  
des Polymerisationsreaktors und gegebenenfalls die Einbau-  
ten des Polymerisationsreaktors, mit einer wässrigen Lö-  
sung einer anorganischen oder organischen Säure behandelt  
30 werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass eine anorganische oder organische Säuren mit einem  
pKs-Wert von  $pKs \leq 5$  verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung des Ablagerungsverhinderungsmittels in einem Schritt oder in mehreren Schritten aufgetragen wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die Säurelösung auf die zu beschichtenden Flächen aufgetragen wird und anschließend das Ablagerungsverhinderungsmittel, oder dass zunächst das Ablagerungsverhinderungsmittel aufgetragen wird und anschließend die Säurelösung.

10

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung des Ablagerungsverhinderungsmittel und/oder der wässrigen Säurelösung jeweils wiederholt wird.

15

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation diskontinuierlich betrieben wird.

20

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation kontinuierlich betrieben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Vinylacetat und gegebenenfalls weitere mit Vinylacetat copolymerisierbare Comonomere polymerisiert werden.

25

30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/052889

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F2/00 C08F2/22 C08F2/24  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08F

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/085003 A1 (CARLIN FRANCESCO [IT]) 16 October 2003 (2003-10-16) page 3, line 30 - page 4, line 30; claims 1-16; figures 1,2; example 2 -----	1-10
X	EP 0 062 230 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 13 October 1982 (1982-10-13) claims 1-8; examples 1-7 -----	1-10
X	US 5 147 455 A (WATANABE MIKIO [JP] ET AL) 15 September 1992 (1992-09-15) column 1, line 67 - column 7, line 24; claims 1-7; examples 1,2 -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 April 2016	Date of mailing of the international search report  25/04/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gold, Josef

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/052889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03085003	A1	16-10-2003	AT 315051 T 15-02-2006
			AU 2002258166 A1 20-10-2003
			BR 0215684 A 22-02-2005
			CN 1625570 A 08-06-2005
			DE 60208543 T2 16-11-2006
			EP 1492824 A1 05-01-2005
			ES 2254678 T3 16-06-2006
			HU 0500155 A2 30-05-2005
			IL 164466 A 15-05-2007
			JP 4863604 B2 25-01-2012
			JP 2005522531 A 28-07-2005
			KR 20050006146 A 15-01-2005
			MX PA04009883 A 07-12-2004
			NO 332928 B1 04-02-2013
			US 2005118333 A1 02-06-2005
			WO 03085003 A1 16-10-2003
-----			
EP 0062230	A2	13-10-1982	BR 8201585 A 22-02-1983
			CA 1203346 A 15-04-1986
			DK 126482 A 24-09-1982
			EP 0062230 A2 13-10-1982
			ES 8306510 A1 01-09-1983
			IN 157650 B 10-05-1986
			JP S6030681 B2 18-07-1985
			JP S57155201 A 25-09-1982
			MX 159231 A 08-05-1989
			NO 820921 A 24-09-1982
			PT 74637 A 01-04-1982
			US 4528336 A 09-07-1985
-----			
US 5147455	A	15-09-1992	CA 2043278 A1 26-11-1991
			JP H0431402 A 03-02-1992
			PT 97757 A 28-02-1992
			US 5147455 A 15-09-1992
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/052889

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08F2/00 C08F2/22 C08F2/24  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTER GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08F

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/085003 A1 (CARLIN FRANCESCO [IT]) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 30; Ansprüche 1-16; Abbildungen 1,2; Beispiel 2 -----	1-10
X	EP 0 062 230 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-7 -----	1-10
X	US 5 147 455 A (WATANABE MIKIO [JP] ET AL) 15. September 1992 (1992-09-15) Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 24; Ansprüche 1-7; Beispiele 1,2 -----	1-10

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. April 2016	25/04/2016

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

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/052889

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03085003	A1	16-10-2003	AT 315051 T 15-02-2006
			AU 2002258166 A1 20-10-2003
			BR 0215684 A 22-02-2005
			CN 1625570 A 08-06-2005
			DE 60208543 T2 16-11-2006
			EP 1492824 A1 05-01-2005
			ES 2254678 T3 16-06-2006
			HU 0500155 A2 30-05-2005
			IL 164466 A 15-05-2007
			JP 4863604 B2 25-01-2012
			JP 2005522531 A 28-07-2005
			KR 20050006146 A 15-01-2005
			MX PA04009883 A 07-12-2004
			NO 332928 B1 04-02-2013
			US 2005118333 A1 02-06-2005
WO 03085003 A1 16-10-2003			
EP 0062230	A2	13-10-1982	BR 8201585 A 22-02-1983
			CA 1203346 A 15-04-1986
			DK 126482 A 24-09-1982
			EP 0062230 A2 13-10-1982
			ES 8306510 A1 01-09-1983
			IN 157650 B 10-05-1986
			JP S6030681 B2 18-07-1985
			JP S57155201 A 25-09-1982
			MX 159231 A 08-05-1989
			NO 820921 A 24-09-1982
			PT 74637 A 01-04-1982
			US 4528336 A 09-07-1985
US 5147455	A	15-09-1992	CA 2043278 A1 26-11-1991
			JP H0431402 A 03-02-1992
			PT 97757 A 28-02-1992
			US 5147455 A 15-09-1992