

(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. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/140181 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08J 3/05 (2006.01) C08J 3/07 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/056743
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
13. April 2012 (13.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11162705.5 15. April 2011 (15.04.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** COURTOIS, Julien [FR/DE]; Kreuzstr. 58, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHNEELE, Martin [DE/DE]; Philipp-Hirsch-Str. 12, 67165 Waldsee (DE). RIEGEL, Willi [DE/DE]; Obere Bachstr. 54, 68753 Waghäusel (DE). KRÖNER, Hubertus [DE/DE]; In der Achen 36, 67435 Neustadt (DE).
- (74) **Anwälte:** POHL, M. et al.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSIONS OF ALIPHATIC POLYCARBONATES

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER DISPERSIONEN ALIPHATISCHER POLYCARBONATE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing aqueous dispersions of aliphatic polycarbonates, in particular polypropylene carbonate, comprising: i. providing a solution of the aliphatic polycarbonate in at least one aprotic, organic solvent, which comprises 50 volume percent, in particular at least 80 volume percent, and especially at least 90 volume percent of ethyl acetate relative to the total amount of organic solvent and which preferably contains less than 10 volume percent, in particular less than 5 volume percent or less than 2 volume percent of solvent components having a boiling point above 100°C at normal pressure relative to the total solvent amount; ii. emulsifying the solution of the aliphatic polycarbonate provided in step i. in an aqueous emulsifying medium in the presence of at least one surface-active substance, wherein an aqueous emulsion of the solution of the aliphatic polycarbonate is obtained; and iii. removing the aprotic, organic solvent from the emulsion by evaporation.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbonat, umfassend: i. Bereitstellung einer Lösung des aliphatischen Polycarbonats in wenigstens einem aprotischen, organischen Lösungsmittel, das zu wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere wenigstens 80 Vol.-%, und speziell wenigstens 90 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel, Essigsäureethylester umfasst und das vorzugsweise weniger als 10 Vol.-%, insbesondere weniger als 5 Vol.-% oder weniger als 2 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge, Lösungsmittelbestandteile mit einem Siedpunkt oberhalb 100°C bei Normaldruck enthält; ii. Emulgieren der in Schritt i. bereitgestellten Lösung des aliphatischen Polycarbonats in ein wässriges Emulgiermedium in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Substanz, wobei man eine wässrige Emulsion der Lösung des aliphatischen Polycarbonats erhält; iii. Entfernen des aprotischen, organischen Lösungsmittels aus der Emulsion durch Verdampfen.

WO 2012/140181 A1

Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen aliphatischer Polycarbonate

Beschreibung:

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten. Die Erfindung betrifft auch die nach diesem Verfahren erhältlichen wässrigen Polycarbonatdispersionen und deren Verwendung.

10 Aliphatische Polycarbonate wie beispielsweise Polypropylencarbonat sind als biologisch abbaubare Polymere für zahlreiche Anwendungen von Interesse. Für viele Anwendungen wären wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten von Interesse. Anders als wässrige Polymerdispersionen, deren Polymerketten ein aus Kohlenstoffatomen aufgebautes Rückgrat aufweisen, lassen sich wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten nicht durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren herstellen.

15 Vielmehr werden derartige Polymere in der Regel durch Polykondensation von aliphatischen Diolen mit Phosgen oder durch Polyaddition von aliphatischen Oxiranan an CO₂ in Gegenwart geeigneter Katalysatoren in einem nicht-wässrigen Polymerisationsmedium hergestellt und fallen nach Entfernung des Lösungsmittels üblicherweise als Feststoffe an. Um zu wässrigen Dispersionen zu gelangen, müssten sie in Wasser

20 dispergiert werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei Polycarbonaten aufgrund der im Polymerrückgrat vorliegenden hydrolyselabilen Carbonat-Gruppen die Gefahr eines hydrolyse-bedingten Molekulargewichtsabbaus besteht.

25 Prinzipiell sind mehrere Verfahren zur Dispergierung von thermoplastischen Polymeren, zu denen auch aliphatische Polycarbonate und insbesondere Polypropylencarbonat zählen, in Wasser bekannt.

Zum einen kann man unter Anwendung hoher Scherkräfte eine Schmelze des thermoplastischen Polymeren in dem wässrigen Dispergiermedium, das oberflächenaktive

30 Substanzen enthält, zu emulgieren und anschließend abzukühlen. Derartige Verfahren sind beispielsweise aus US 4320041, DE 4115531, EP 1302502, EP 1514891 und WO 97/49762 bekannt. Diese Vorgehensweise lässt sich in der Regel nur bei Polymeren mit einer hinreichend niedrigen Schmelzviskosität anwenden. Alternativ kann man die Schmelzviskosität durch Zusätze verringern, was jedoch für viele Anwendungen

35 Probleme birgt. Bei Polycarbonaten besteht allerdings die große Gefahr, dass aufgrund der drastischen Verarbeitungsbedingungen ein Molekulargewichtsabbau in Folge einer Hydrolyse der Carbonatgruppen im Polymerrückgrat auftritt.

Zum anderen kann man eine Lösung des Polymeren in einem organischen, vorzugsweise mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mit dem wässrigen Dispergiermedium

40 vermischen und das organische Lösungsmittel anschließend wieder entfernen. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,238,173, US 3,726,824 und

WO 2007/074042 beschrieben. Allerdings führt diese Vorgehensweise nicht notwendigerweise zu stabilen Polymerdispersionen oder sie führt zu Dispersionen mit einer sehr breiten Teilchengrößenverteilung

5 Aus der WO 2006/136555 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen bekannt, bei dem man das Polymer, z.B. ein Polyalkylencarbonat, in einem gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel löst, diese Lösung in ein wässriges Medium einbringt, welches oberflächenaktive Substanzen enthält, wobei man eine Rohemulsion mit Tröpfchengrößen $> 2 \mu\text{m}$ erhält, die erhaltene Rohemulsion durch
10 eine mikroporöse Membran unter Ausbildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser $< 1000 \text{ nm}$ leitet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Verfahren ist aufgrund des Einsatzes der mikroporösen Membran jedoch vergleichsweise aufwändig und die erhaltenen Feststoffgehalte der Dispersionen sind gering.

15

Die ältere internationale Patentanmeldung PCT/EP 2011/054471 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von thermoplastischen Polymeren, die eine Vielzahl von Estergruppen und/oder Carbonatgruppen im Polymerrückgrad aufweisen, die eine Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g insbesondere maximal 3 mg KOH/g besitzen und bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Nullscherviskosität $\eta_0 (180 \text{ }^\circ\text{C})$ von wenigstens $60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ aufweisen, bei dem man das thermoplastische Polymer mittels einer Mischvorrichtung in das wässrige Dispergiermedium einbringt, die wenigstens einen Rotor-Stator-Mischer aufweist. Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch im Falle der Polyalkylencarbonate nur Dispersionen mit geringem Feststoffgehalt und vergleichsweise
20 großer Teilchengröße der dispergierten Polyalkylencarbonat-Partikel herstellen.

25

Bislang wurde kein Verfahren beschrieben, das es in zuverlässiger Weise erlaubt, wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten herzustellen, insbesondere wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten, deren Partikelgröße unterhalb $1 \mu\text{m}$ (Gewichtsmittel) und/oder deren Polymergehalt wenigstens $25 \text{ Gew.}\%$ und insbesondere wenigstens $30 \text{ Gew.}\%$ beträgt.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein zuverlässiges Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen aliphatischer Polyalkylencarbonaten bereitzustellen. Insbesondere sollte das Verfahren es erlauben, wenigstens eine der folgenden Aufgaben zu lösen:

35

- Polyalkylencarbonate und insbesondere Polypropylencarbonate ohne signifikanten Molekulargewichtsabbau in eine wässrige Dispersion zu überführen;
- wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten mit einem Feststoffgehalt von
40 wenigstens $30 \text{ Gew.}\%$ herzustellen; und

- wässrige Dispersionen von Polyalkylencarbonaten herzustellen, worin die Polymerpartikel einen gewichtsmittleren Partikeldurchmesser unterhalb 1000 nm, insbesondere unterhalb 800 nm aufweisen.

5 Diese und weitere Aufgaben werden durch das hier und im Folgenden beschriebene Verfahren gelöst.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbonat, umfas-

10 send:

- i. Bereitstellung einer Lösung des aliphatischen Polycarbonats in wenigstens einem aprotischen, organischen Lösungsmittel, das zu wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere wenigstens 80 Vol.-%, und speziell wenigstens 90 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel, Essigsäureethylester umfasst und das vorzugsweise weniger als 10 Vol.-%, insbesondere weniger als 5 Vol.-% oder weniger als 2 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge, Lösungsmittelbestandteile mit einem Siedpunkt oberhalb 100 °C bei Normaldruck enthält;
- 15 ii. Emulgieren der in Schritt i. bereitgestellten Lösung des aliphatischen Polycarbonats in ein wässriges Emulgiermedium in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Substanz, wobei man eine wässrige Emulsion der Lösung des aliphatischen Polycarbonats erhält;
- 20 iii. Entfernen des aprotischen, organischen Lösungsmittels aus der Emulsion durch Verdampfen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. Zum einen erlaubt es in einfacher und zuverlässiger Weise die Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, ohne dass komplizierte Verfahren, wie das Durchleiten von Polymer/Lösungsmittel/Wasser-Emulsionen durch mikroporöse

30 Membrane erforderlich sind. Der hier zum Lösen des aliphatischen Polycarbonats verwendete Essigsäureethylester ist zudem toxikologisch vergleichsweise unbedenklich und stellt somit einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Zudem führt das erfindungsgemäße Verfahren nicht oder nicht in nennenswerter Weise zu einem Molekulargewichtsabbau, wie er aufgrund der im Polymerrückgrat der aliphatischen Polycarbonate enthaltenen Carbonatfunktionen prinzipiell zu erwarten gewesen

35 wäre. Zudem lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren niedrigviskose Dispersionen herstellen mit Viskositätswerten von 2 Pa·s (Brookfield, 20 °C, bestimmt nach DIN EN ISO 2555) oder darunter, wobei solche Viskositätswerte auch bei Feststoffgehalten von 40 Gew.-% oder darüber erreichbar sind.

40 Weiterhin erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren erstmalig die Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbo-

naten, die einen Polymergehalt von wenigstens 25 Gew.-%, insbesondere wenigstens 30 Gew.-%, z. B. 25 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 55 Gew.-%, aufweisen, worin die Polymerpartikel einen gewichtsmittleren Partikeldurchmesser unterhalb 1000 nm, insbesondere unterhalb 800 nm aufweisen. Derartige wässrige Polycarbonat-
5 Dispersionen sind neu.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch wässrige Dispersionen wenigstens eines aliphatischen Polycarbonats, die einen Polymergehalt von wenigstens 25 Gew.-%, insbesondere wenigstens 30 Gew.-%, z. B. 25 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, besitzt, worin die Polycarbonat-Partikel einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser, bestimmt durch Lichtstreuung, von maximal 1000 nm, insbesondere maximal 800 nm aufweisen.
10

Die hier angegebenen Teilchendurchmesser bzw. Teilchenradien oder Teilchengrößen sowie die Teilchengrößenverteilungen der Polycarbonat-Partikel sind Teilchendurchmesser, wie sie mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), auch als quasielastische Lichtstreuung (QELS) oder Dynamische Lichtstreuung bekannt, ermittelt werden können. Bei den mittleren Teilchendurchmessern handelt es sich um den Mittelwert der Kumulantenanalyse (mean of fits). Bei dem "mean of fits" handelt es sich um einen mittleren intensitätsgewichteten Partikeldurchmesser in nm, der dem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser entspricht. Die Meßmethode ist in der ISO13321-Norm beschrieben. Verfahren hierzu sind dem Fachmann zudem aus der einschlägigen Fachliteratur geläufig, beispielsweise aus H. Wiese in D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, Kapitel 4.2.1, S. 40ff und dort zitierte Literatur sowie H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 oder H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429. Die hier angegebenen Teilchendurchmesser beziehen sich auf die bei 20 °C und 101,325 hPa an 0,001-1 gew.-%igen Dispersionen bestimmten Werte. Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser kann auch mittels Hydrodynamischer Chromatographie (HDC) unter Verwendung eines Particle Size Distribution Analyser (PSDA, Varian Deutschland GmbH) mit einer Cartridge vom Typ Nr. 2 (Standard) bei einer Wellenlänge von 254 nm vorgenommen werden (Messtemperatur 23 °C und Messzeit z. B. 480 Sekunden).
15
20
25
30

Die erfindungsgemäßen bzw. durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polycarbonatdispersionen weisen typischerweise einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1000 nm, häufig im Bereich von 120 bis 800 nm und speziell im Bereich von 150 bis 600 nm auf.
35

Erfindungsgemäß handelt es sich bei den zu dispergierenden Polymeren um aliphatische Polycarbonate, die auch als Polyalkylencarbonate bezeichnet werden, insbesondere um Polypropylencarbonate.
40

Aliphatische Polycarbonate sind Polymere, die überwiegend aus Wiederholungseinheiten der im folgenden definierten Formel I aufgebaut sind. Daneben können die Polyalkylencarbonate auch Wiederholungseinheiten der Formel II aufweisen:

5



worin A für einen Alkan-1,2-diyI-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen oder für einen Cycloalkan-1,2-diyI-Rest mit 5 bis 10 C-Atomen steht, wobei A innerhalb eines Polymers auch verschiedene Bedeutungen aufweisen kann. Die Symbole + und * stellen jeweils die Verknüpfungsstellen zu benachbarten Wiederholungseinheiten dar, wobei * mit + der benachbarten Wiederholungseinheit verknüpft ist. Vorzugsweise ist A ausgewählt unter Alkan-1,2-diyI-Resten, insbesondere solchen mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z. B. 1,2-EthandiyI, 1,2-PropandiyI, 1,2-ButandiyI, 1-Methyl-1,2-propandiyI und 2-Methyl-1,2-propandiyI. In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung steht A überwiegend, d.h. zu wenigstens 70 mol-%, insbesondere zu wenigstens 80 mol-% oder zu wenigstens 90 mol-%, bezogen auf alle Wiederholungseinheiten, für 1,2-PropandiyI. In diesem Fall handelt es sich bei dem aliphatischen Polycarbonat um Polypropylencarbonat.

Der Anteil an Carbonat-Wiederholungseinheiten der Formel I im Polycarbonat ist abhängig von den Reaktionsbedingungen wie insbesondere dem verwendeten Katalysator. In den bevorzugten Polycarbonaten sind mehr als 80 mol-% und bevorzugt mehr als 90 % aller Wiederholungseinheiten solche der Formel I.

Aliphatische Polycarbonate werden in der Regel durch Umsetzung von aliphatischen Oxiranen, d. h. Alkylenoxiden mit in der Regel 2 bis 10 C-Atomen oder Cycloalkylenoxiden mit in der Regel 5 bis 10 C-Atomen mit CO₂ in Gegenwart eines oder mehrerer geeigneter Katalysatoren hergestellt, siehe z. B. Inoue, Makromol. Chem., Rapid Commun. 1, 775 (1980), Soga et al., Polymer Journal, 1981, 13, 407-10, US 4,789,727 und US 7,304,172. Geeignet sind insbesondere Zink- und Kobalt-Katalysatoren wie sie beispielsweise in der vorgenannten Literatur und insbesondere in US 4,789,727 und US 7,304,172 beschrieben werden.

Beispiele für geeignete Polyalkylencarbonate sind die aus EP-A 1264860 bekannten Polyethylencarbonate, die durch Copolymerisation von Ethylenoxid und Kohlendioxid in Gegenwart geeigneter Katalysatoren erhalten werden, und insbesondere Polypropylencarbonat (siehe beispielsweise WO 2007/125039), erhältlich durch Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid in Gegenwart geeigneter Katalysatoren.

Das Polymer ist auch kommerziell erhältlich und wird beispielsweise von Empower Materials Inc. oder Aldrich im Markt angeboten.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polyalkylencarbonate, insbesondere der Polypropylencarbonate, beträgt in der Regel 5000 bis 500000 Dalton, insbesondere 10000 bis 250000 Dalton. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w liegt dann üblicherweise im Bereich von 7000 bis 5000000 Dalton, insbesondere im Bereich von 15000 bis 2000000 Dalton.

10 In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polypropylencarbonate im Bereich von 50000 bis 100000 Dalton und speziell im Bereich von 70000 bis 90000 Dalton. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w liegt dann üblicherweise im Bereich von 100000 bis 500000 Dalton, insbesondere im Bereich von 150000 bis 400000 Dalton. Der Anteil der Carbonat-Wiederholungs-
15 einheiten an der Gesamtmenge der Carbonat- und Ether-Wiederholungseinheiten im Polymer beträgt in der Regel wenigstens 80 mol-%, insbesondere 90 mol-%. Die Polydispersität (Verhältnis von Gewichtsmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n)) liegt in der Regel zwischen 1 und 80 und vorzugsweise zwischen 2 und 10. Die verwendeten Polypropylencarbonate können bis zu 1 % Carbamat- und Harnstoff-Gruppen enthalten.
20

Geeignete aliphatische Polycarbonate sind auch kettenverlängerte Polyalkylencarbonate. Als Kettenverlängerer für die Polyalkylencarbonate werden insbesondere Maleinsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Di- oder Polyisocyanate, Di- oder Polyoxazoline
25 oder -oxazine oder Di- oder Polyepoxide eingesetzt. Beispiele für Isocyanate sind aromatische Diisocyanate wie Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat und aliphatische Diisocyanate wie insbesondere 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder
30 Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan). Besonders bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate und hierunter besonders Isophorondiisocyanat und insbesondere 1,6-Hexamethylendiisocyanat. Als Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazoliny)methan, 1,2-Bis(2-oxazoliny)ethan, 1,3-Bis(2-oxazoliny)propan oder 1,4-Bis(2-oxazoliny)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazoliny)benzol,
35 1,2-Bis(2-oxazoliny)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazoliny)benzol genannt. Die Kettenverlängerer werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,08 bis 1 Gew-%, bezogen auf die Polycarbonatmenge eingesetzt. Kettenverlängerte Polyalkylencarbonate weisen typischerweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 30000 bis 500000 Dalton, bevorzugt 35000 bis 250000 Dalton und insbesondere bevorzugt von 40000 bis 150000 Dalton auf.
40

Neben dem wenigstens einen aliphatischen Polycarbonat können die zu dispergierenden Polymere auch geringe Mengen anderer Polymere umfassen, die insbesondere unter aliphatischen oder teilaromatischen Polyestern, aliphatischen oder teilaromatischen Polyesteramiden, aliphatischen oder teilaromatischen Polyetherestern, und aliphatischen oder teilaromatischen Polyestercarbonaten ausgewählt sind. Hierzu zählen vor allem Polylactide, Polycaprolactone, aliphatische und teilaromatische Copolyester, insbesondere aliphatische Polyester auf Basis von aliphatischen Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Brassylsäure, oder deren Gemischen, mit aliphatischen Diolen wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol oder deren Gemischen, sowie teilaromatische Copolyester auf Basis von aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere den zuvor Genannten, und aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure und/oder Terephthalsäure und aliphatischen Diolen, insbesondere den zuvor Genannten. Der Anteil der Polymere, die von den aliphatischen Polycarbonaten verschieden sind, wird in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu dispergierenden Polymere, betragen.

In Schritt i. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung des aliphatischen Polycarbonats in wenigstens einem aprotischen, organischen Lösungsmittel, das zu wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere wenigstens 80 Vol.-%, und speziell wenigstens 90 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel, Essigsäureethylester umfasst, bereitgestellt. Mit anderen Worten, der Gehalt an Essigester, bezogen auf das Gesamtvolumen des zum Lösen des aliphatischen Polycarbonats verwendeten organischen Lösungsmittels beträgt wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere wenigstens 80 Vol.-%, und speziell wenigstens 90 Vol.-%. Neben Essigsäureethylester, das auch als Ethylacetat bezeichnet wird, kann das Lösungsmittel auch von Ethylacetat verschiedene, aprotische Lösungsmittel enthalten. Vorzugsweise sind diese weiteren Lösungsmittel so ausgewählt, dass sie weniger als 20 Vol.-%, insbesondere weniger als 10 Vol.-% oder weniger als 2 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge, solche Lösungsmittel enthalten, die einem Siedepunkt oberhalb 100°C bei Normaldruck aufweisen. Beispiele für geeignete weitere aprotische organische Lösungsmittel sind Essigsäuremethylester, Essigsäure-i-propylester, Ameisensäuremethylester, Ameisensäureethylester, Ameisensäure-n-propylester, Ameisensäure-i-propylester, Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Dichlormethan und Trichlormethan. Bevorzugt umfassen die weiteren organischen Lösungsmittel keine halogenierten organischen Lösungsmittel und sind insbesondere unter den vorgenannten Estern der Ameisensäure und der Essigsäure ausgewählt.

Die Bereitstellung der Lösung erfolgt in der Regel durch Lösen des Polyalkylencarbonats in dem aprotischen organischen Lösungsmittel. Das Lösen erfolgt typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 80 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis

40 °C. Bei der in Schritt i. bereitgestellten Lösung kann es sich auch um den Produkt-
austrag einer Herstellung des Polyalkylencarbonats handeln, aus der vorzugsweise
Katalysatoren und andere Verunreinigungen, z. B. die zur Herstellung eingesetzten
Monomere, entfernt wurden.

5

Die Konzentration des aliphatischen Polycarbonats in der in Schritt i. bereitgestellten
und in Schritt ii. eingesetzten Lösung liegt typischerweise im Bereich von 5 bis
50 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% und speziell im Bereich
von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

10

In Schritt ii. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt i. bereitgestellte Lö-
sung des aliphatischen Polycarbonats in einem wässrigen Medium emulgiert, das im
Folgenden auch als wässriges Emulgiermedium bezeichnet wird. Das Emulgieren er-
folgt erfindungsgemäß in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Substanz.

15

Unter einem wässrigen Emulgiermedium versteht man Wasser oder ein Gemisch von
Wasser mit geringen Mengen eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittel-
gemischs, das vorzugsweise bei Normaldruck einen Siedpunkt unterhalb 100 °C auf-
weist oder das mit Wasser ein Azeotrop bildet, welches bei Normaldruck einen Sied-
punkt unterhalb 100 °C aufweist und das bei Normaldruck und 20 °C vorzugsweise mit
Wasser mischbar ist oder zumindest eine Mischbarkeit von wenigstens 50 g/l, insbe-
sondere wenigstens 100 g/l aufweist (bei pH 6-8). Der Anteil organischer Lösungsmittel
in derartigen Gemischen wird in der Regel 20 Vol.-%, insbesondere 10 Vol.-% und
speziell 5 Vol.-% nicht überschreiten. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel
sind C₁-C₄-Alkanole, die zuvor genannten Methyl- und Ethylester der Ameisensäure
und der Essigsäure, Tetrahydrofuran, Aceton und Methylethylketon.

20

25

Erfindungsgemäß erfolgt das Emulgieren der Polyalkylencarbonat-Lösung in dem
wässrigen Emulgiermedium in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Sub-
stanz. In der Regel wird die oberflächenaktive Substanz in einer Menge von 0,1 bis
10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu
dispergierende Menge an Polyalkylencarbonat, verwendet.

30

35

Die wenigstens eine oberflächenaktive Substanz dient zum einen zur Stabilisierung der
in Schritt ii. hergestellten Emulsion als auch zur Stabilisierung der Partikel des aliphati-
schen Polycarbonats in der in Schritt iii. erhaltenen wässrigen Dispersion des aliphati-
schen Polycarbonats.

40

Da diese oberflächenaktiven Substanzen im Unterschied zu den in Schritt i. eingesetz-
ten organischen Lösungsmitteln nicht flüchtig sind, verbleiben sie in der Polymerdis-
persion und sind daher in der wässrigen Dispersion des aliphatischen Polycarbonats in

einer Menge von in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das aliphatische Polycarbonat, enthalten.

Bei den oberflächenaktiven Substanzen kann es sich grundsätzlich um alle oberflächenaktiven Substanzen handeln, die grundsätzlich für das Emulgieren organischer Lösungsmittel in Wasser geeignet sind. Hierzu zählen grundsätzlich alle für diesen Zweck geeigneten Emulgatoren und Schutzkolloide, einschließlich Mischungen davon. Emulgatoren sind in der Regel niedermolekulare oder oligomere Substanzen, die im Unterschied zu den polymeren Schutzkolloiden ein (zahlenmittleres) Molekulargewicht von maximal 2000 Dalton, insbesondere maximal 1500 Dalton aufweisen. Demgegenüber weisen Schutzkolloiden in der Regel ein Molekulargewicht oberhalb 2000 Dalton (Zahlenmittel), z. B. im Bereich von 2200 bis 10^6 Dalton, auf.

Die oberflächenaktiven Substanzen können grundsätzlich nichtionisch, anionisch, kationisch oder zwitterionisch sein. Vorzugsweise ist die wenigstens eine oberflächenaktive Substanz ausgewählt unter anionischen oberflächenaktiven Substanzen und nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen und deren Gemischen.

Beispiele für Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere wie beispielsweise:

- 20 - neutrale Schutzkolloide: beispielsweise Polyvinylalkohole, einschließlich teilverseiftem Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von vorzugsweise wenigstens 40 %, insbesondere wenigstens 60 %, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Poly-C₂-C₃-alkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, die auch als Poly(ethylenoxid) bezeichnet werden, und Poly(ethylen-co-propylen)glykole, die auch als Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) bezeichnet werden, hierunter speziell Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-Triblockcopolymere, weiterhin Pfröpfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Poly-C₂-C₃-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Poly-C₂-C₃-alkylenglykole; und
- 30 - anionische wasserlösliche Polymere (anionische Schutzkolloide), deren Polymerückgrat eine Vielzahl Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen und/oder Phosphonsäuregruppen bzw. Phosphonatgruppen aufweist, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Homo- und Copolymere ethylenisch ungesättigter Monomere, die wenigstens 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das wenigstens eine Carboxylgruppe, Sulfonsäuregruppe und/oder Phosphonsäuregruppe einpolymerisiert enthält, enthalten und deren Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze. In den vorgenannten anionischen wasserlöslichen Polymeren, liegen im Wässrigen üblicherweise die an das Polymerrückgrat gebundenen Sulfonsäuregruppen in der Salzform, d. h. als Sulfonatgruppen, und die Phosphonsäuregruppen dementsprechend als Phosphonatgruppen vor. Bei den Gegenionen handelt es sich dann typischerweise um Al-
- 40

kalimetall- und Erdalkalimetallionen wie Natriumionen, Calciumionen und Ammoniumionen (NH_4^+).

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z. B.:

- 5 C₂-C₃-alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole, die in der Regel einen Alkoxylierungsgrad, insbesondere einen Ethoxilierungsgrad im Bereich von 3 bis 50, insbesondere 5 bis 30, aufweisen und deren Alkylgruppen in der Regel insgesamt 4 bis 26 C-Atome besitzen, sowie C₂-C₃-alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte aliphatische Alkanole mit 8 bis 36, insbesondere 10 bis 22 C-Atomen, die in der
- 10 Regel einen Alkoxylierungsgrad, insbesondere einen Ethoxilierungsgrad im Bereich von 3 bis 50, insbesondere 5 bis 30 aufweisen. Beispiele hierfür sind die Lutensol® A-Marken (C₁₂ bis C₁₄-Fettalkoholethoxylate, Ethoxilierungsgrad von 3 bis 50), Lutensol® AO-Marken (C₁₃ bis C₁₅-Oxoalkoholethoxylate, Ethoxilierungsgrad von 3 bis 50), Lutensol® AT-Marken (C₁₆ bis C₁₈-Fettalkoholethoxylate, Ethoxilierungsgrad von 11 bis
- 15 80), Lutensol® ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxylate, Ethoxilierungsgrad von 3 bis 11) und die Lutensol® TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxylate, Ethoxilierungsgrad von 3 bis 20) der BASF SE.

- 20 Übliche anionische Emulgatoren sind die Salze amphiphiler Substanzen, die wenigstens eine anionische funktionelle Gruppe aufweisen, z. B. wenigstens eine Sulfonat-, Phosphonat-, Sulfat- oder Phosphatgruppe. Hierzu zählen beispielsweise die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Schwefelsäurehalbester von aliphatischen Alkoholen, insbesondere Alkanolen, mit in der Regel 8 bis 22 C-Atomen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von amphiphilen Verbindungen, die eine sulfatierte oder phosphatierte Oligo-C₂-C₃-alkylenoxid-Gruppe, insbesondere eine sulfatierte oder phosphatierte Oligoethylenoxid-Gruppe aufweisen, wie beispielsweise die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter aliphatischer Alkohole, insbesondere Alkanole, mit in der Regel 10 bis 30, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, die in der Regel einen
- 30 Ethoxilierungsgrad im Bereich von 2 bis 50, insbesondere 4 bis 30 aufweisen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkylphenole, deren Alkylreste in der Regel 4 bis 12 C-Atome haben, und die in der Regel einen Ethoxilierungsgrad im Bereich von 2 bis 50 aufweisen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Phosphorsäurehalbestern ethoxylierter aliphatischer Alkohole, insbesondere Alkanole, mit in der Regel 10 bis 30, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, die in der Regel einen Ethoxilierungsgrad im Bereich von 2 bis 50, insbesondere 4 bis 30 aufweisen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Phosphorsäurehalbestern ethoxylierter Alkylphenole, deren Alkylreste in der Regel 4 bis 12 C-Atome haben, und die in der Regel einen
- 35 Ethoxilierungsgrad im Bereich von 2 bis 50 aufweisen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfonsäuren, mit vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkyl-
- 40

arylsulfonsäuren (Alkylrest: C₄ bis C₁₈) sowie die Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylbiphenylethersulfonsäuren (Alkylrest: C₄ bis C₁₈) wie z. B. das unter der Bezeichnung Dowfax® 2A1 vertriebene Produkt.

- 5 Vorzugsweise ist die oberflächenaktive Substanz ausgewählt unter den Alkalimetallsalzen, speziell den Natriumsalzen, der zuvor genannten Schwefelsäurehalbester aliphatischer Alkohole, den Alkalimetallsalzen, speziell den Natriumsalzen, der zuvor genannten Schwefelsäurehalbester ethoxylierter aliphatischer Alkohole, Poly-C₂-C₃-alkylenoxiden, vorzugsweise solchen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im
- 10 Bereich von 2000 bis 20000 Dalton, z. B. Polyethylenoxid und Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid), insbesondere Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-Di- und -Triblockcopolymeren und deren Gemischen, vorzugsweise solchen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 2000 bis 20000 Dalton.
- 15 Die oberflächenaktive Substanz kann während des Emulgierens zugesetzt werden und ist vorzugsweise in dem wässrigen Dispergiermedium oder der Polymerlösung oder in beiden enthalten.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das wässrige Emulgiermedium

20 einen oder mehrere Verdicker enthält. Unter Verdickern versteht man Substanzen, welche die Viskosität des wässrigen Emulgiermediums erhöhen. Bevorzugt handelt es sich um Verdicker, die in dem wässrigen Emulgiermedium löslich sind. Insbesondere handelt es sich um Verdicker, die dem wässrigen Dispergiermedium Strukturviskosität verleihen, d. h. eine hohe Viskosität bei niedrigen Scherraten von beispielsweise < 10

25 sec⁻¹, bei geringer Viskosität im gescherten Zustand, z. B. bei Scherraten > 100 sec⁻¹.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Verdicker unter Polysaccharid-Verdickern ausgewählt. Hierzu zählen modifizierte Cellulosen und modifizierte Stärken, insbesondere Celluloseether wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose,

30 Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, natürliche Polysaccharide wie Xanthan, Carrageen, insbesondere κ-Carrageen, λ-Carrageen oder ι-Carrageen, Alginate, Guaran und Agar sowie modifiziertes Xanthan wie Succinylglycan oder modifiziertes Carrageen. Bevorzugt sind Polysaccharid-Verdicker, mit anionischen Gruppen wie Carboxymethylcellulose,

35 Xanthan, modifiziertes Xanthan, Carrageen, modifiziertes Carrageen und Alginate und speziell Xanthan und modifiziertes Xanthan, z. B. die unter den Handelsbezeichnungen Kelzan® der Fa. Kelco und Rhodopol®, z. B. die Rhodopol®-Typen 23, 50MC, G, T und TG der Fa. Rhodia vertriebenen Xanthan-Produkte.

40 Die Menge an Verdicker kann über weite Bereiche variiert werden und hängt in an sich bekannter Weise von der gewünschten Viskosität und der Art des Verdickers ab. Die zur Erzielung der gewünschten Viskosität benötigte Verdickermenge kann der Fach-

mann in Routineexperimenten ermitteln. Die Konzentration an Verdicker in dem wässrigen Emulgiermedium liegt typischerweise im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Emulgiermediums. Bevorzugt wird die Verdickermenge so gewählt, dass das wässrige Emulgier- bzw. Dispergiermedium bei
5 20 °C und einer Scherrate $< 10 \text{ sec}^{-1}$ eine Viskosität im Bereich von 100 bis 10000 mPa·s, insbesondere im Bereich von 150 bis 5000 mPa·s, bestimmt nach ISO 6721, aufweist.

Das Emulgieren der Lösung des Polycarbonats in dem wässrigen Emulgiermedium
10 kann in an sich bekannter Weise in Analogie zu den üblichen Verfahren des Standes der Technik zum Emulgieren organischer, mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbarer Flüssigkeiten durchgeführt werden.

Geeignete Maßnahmen sind beispielsweise Methoden, bei denen durch Scherung
15 Energie in das Gemisch aus wässrigem Emulgiermedium und der Lösung des Polycarbonats in dem organischen Lösungsmittel eingebracht wird. Hierzu zählen beispielsweise das Mischen unter Verwendung von üblichen dynamischen Mischeinrichtungen wie Rührern, insbesondere Rührer, die eine effektive Scherung bewirken, Dispergatoren, insbesondere Zahnkranzdispergatoren oder Rotor-Stator-Mischer, sowie statische
20 Mischer wie Düsen und Mischkammern, in die die zu vermischenden Flüssigkeiten mit hoher Geschwindigkeit eingebracht werden. Vorzugweise wendet man für das Emulgieren Scherraten von $> 1000 \text{ sec}^{-1}$, z. B. im Bereich von 1000 bis 100000 sec^{-1} , speziell im Bereich von 5000 bis 50000 sec^{-1} , an.

Beispielsweise kann man Verfahrensschritt ii., d. h. die Emulgierung, diskontinuierlich durchführen, z. B. indem man in einem Gefäß, insbesondere einem Mischbehälter, die Lösung des Polycarbonats und das wässrige Emulgiermedium schert, z. B. durch Rühren oder mit einer geeigneten Dispergiervorrichtung, bis eine stabile Emulsion erhalten wird. Alternativ kann man eine Teilmenge oder die Gesamtmenge der Polymerlösung
30 oder des wässrigen Emulgiermediums in einem Gefäß vorlegen und hierzu unter Scherung die fehlende Komponente zugeben.

Ebenso kann man das Emulgieren auch kontinuierlich durchführen, in dem man die Polymerlösung und das wässrige Emulgiermedium in dem gewünschten Mengenverhältnis gleichzeitig in eine Mischzone einbringt und der Mischzone die Emulsion entnimmt. Hierbei weist die Mischzone in der Regel dynamische und/oder statische
35 Mischvorrichtungen auf, welche beim Mischen der Polymerlösung mit dem wässrigen Emulgiermedium eine Scherung des Gemischs bewirken. Ein solches Verfahren ist beispielsweise beschrieben in WO 00/33820.

40

Üblicherweise wird man Schritt ii beim Temperaturen im Bereich oberhalb des Gefrierpunktes des wässrigen Emulgiermediums durchführen. Um ein vorzeitiges Verdampfen

- des organischen Lösungsmittels zu vermeiden, wird man Schritt ii. üblicherweise unterhalb des Siedpunktes der niedrigst siedenden Komponente der Mischung, in der Regel Ethylacetat oder Ethylacetat/Wasser-Azeotrop, unter den Emulgierbedingungen durchführen. Typischerweise wird man Schritt ii. bei Temperaturen $> 0\text{ °C}$ bis 80 °C , insbesondere im Bereich von 10 bis 50 °C durchführen. Der Druck, bei dem man das Emulgieren durchführt, ist in der Regel von untergeordneter Bedeutung. In der Regel wird man Schritt ii bei einem Druck im Bereich von 900 mbar bis 1500 mbar durchführen, jedoch kann man auch höhere oder niedrigere Drucke anwenden.
- 10 In der Regel wird man in Schritt ii. die Lösung des aliphatischen Polycarbonats und das wässrige Dispergiermedium in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von $20:1$ bis $1:10$, insbesondere in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von $10:1$ bis $1:10$ und speziell in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von $10:1$ bis $1:5$ emulgieren.
- 15 Auf diese Weise erhält man eine stabile Emulsion der Lösung des aliphatischen Polycarbonats in dem wässrigen Dispergiermedium, wobei in der Regel das wässrige Emulgiermedium die kontinuierliche Phase und die Polymerlösung die diskontinuierliche Phase bildet. Gegebenenfalls kann jedoch auch eine umgekehrte Phasenordnung vorliegen.
- 20 Aus der so hergestellten wässrigen Emulsion wird man anschließend das organische Lösungsmittel durch Verdampfen entfernen. Hierbei wird in der Regel zusammen mit dem organischen Lösungsmittel auch eine Teilmenge des Wassers entfernt. Auf diese Weise kann man den gewünschten Feststoffgehalt einstellen. Gegebenenfalls kann man auch während Schritt iii. verdampftes Wasser durch Frischwasser ersetzen oder in dem verdampften Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel eine Trennung in Wasser und organisches Lösungsmittel durchführen und das Wasser teilweise oder vollständig zurückführen. Das auf diese Weise gewonnene Lösungsmittel kann zur Herstellung weiterer Lösungen des aliphatischen Polycarbonats zurückgeführt werden.
- 30 Gegebenenfalls kann man der wässrigen Emulsion vor oder während des Entfernen des Lösungsmittels zur Verringerung der Schaumbildung einen oder mehrere Entschäumer zusetzen. Ebenfalls ist es möglich, den Entschäumer bereits dem wässrigen Emulgiermedium zuzusetzen. Geeignete Entschäumer sind insbesondere solche auf Basis von Polysiloxanen und Fettalkoholgemischen.
- 35 Typischerweise wird man Schritt iii. bei Temperaturen 5 °C bis 80 °C , insbesondere im Bereich von 20 bis 50 °C durchführen. Vorzugsweise erfolgt das Entfernen des organischen Lösungsmittels bei vermindertem Druck. Naturgemäß richtet sich der Druck, bei dem Schritt iii. durchgeführt wird, nach dem Dampfdruck des Lösungsmittel-Wasser Gemischs der Emulsion. Typischerweise wird der Druck im Bereich von $0,5$ bis 800 mbar , insbesondere im Bereich von 2 bis 300 mbar liegen. Der Druck während des

Entfernens des organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls einer Teilmenge Wasser kann konstant gehalten werden. In der Regel wird man jedoch während des Entfernens des organischen Lösungsmittels den Druck absenken. Das Absenken des Drucks kann kontinuierlich oder in einer oder mehreren Stufen erfolgen.

5

In der Regel wird man das organische Lösungsmittel so weit entfernen, dass der Restgehalt an organischen Lösungsmitteln, d. h. organischen Substanzen mit einem Siedepunkt unterhalb 200 °C bei Normaldruck nicht mehr als 1000 ppm, häufig nicht mehr als 500 ppm, insbesondere nicht mehr als 100 ppm beträgt. Weitere Absenkungen der Lösungsmittelmenge können durch weiteres Aufkonzentrieren oder durch Dialyse oder durch eine Kombination dieser Maßnahmen erzielt werden.

10

Im Anschluss daran kann die wässrige Dispersion des aliphatischen Polycarbonats in üblicher Weise konfektioniert werden, beispielsweise durch Zusatz von Mikrobioziden.

15

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich stabile wässrige Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbonaten, herstellen. Die Polymergehalte liegen dabei typischerweise im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%. Das Verfahren eignet sich jedoch in besonderer Weise zur Herstellung von stabilen konzentrierten Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbonaten, die einen Gehalt an Polycarbonat von wenigstens 20 Gew.-%, häufig wenigstens 25 Gew.-% und insbesondere wenigstens 30 Gew.-%, z. B. 10 bis 65 Gew.-%, häufig 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% aufweisen.

20

25

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen aliphatischer Polycarbonate weisen auch bei hohen Feststoffgehalten, zumindest unter Scherung, eine geringe Viskosität auf, die in der Regel bei 20 °C und einer Scherrate von $> 100 \text{ sec}^{-1}$ nicht mehr als 2000 mPa·s und insbesondere nicht mehr als 1000 mPa·s beträgt. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen aliphatischer Polycarbonate können, je nachdem ob sie einen Verdicker, insbesondere einen Polysaccharid-Verdicker enthalten, strukturviskos, insbesondere thixotrop sein. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen aliphatischer Polycarbonate sind sedimentationsstabil auch unter Frost-Tau Bedingungen.

30

35

Anders als die Dispersionen des Standes der Technik lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei hohen Polymergehalten niedrigviskose Dispersionen herstellen. Vorzugsweise liegt die Viskosität der erfindungsgemäß erhältlichen Dispersionen, bestimmt nach Brookfield bei 20 °C bei einem Wert von maximal 2 Pa·s, häufig bei maximal 1 Pa·s, z. B. im Bereich von 1 bis 2000 mPa·s, insbesondere im Bereich von 10 bis 1000 mPa·s.

40

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen und die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet, die üblicherweise für wässrige Polymerdispersionen in Betracht kommen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen und die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen aliphatischer Polycarbonate, insbesondere solche, in denen das Polycarbonat ein Polypropylencarbonat ist, sind in besonderer Weise für solche Anwendungen geeignet, bei denen eine biologische Abbaubarkeit des Polymerbestandteils wünschenswert ist. Insbesondere eignen sich die wässrigen Dispersionen als Bindemittelbestandteil in wässrigen Bindemittelzusammensetzungen, insbesondere für Bindemittelzusammensetzungen für die Papierherstellung, z. B. als Leimungsmittel für Papier, als Masseleimungsmittel oder als Mittel zur Oberflächenleimung, als Mittel zur Verfestigung von Papier, als Bindemittel für die Papierstreicherei, sowie als Bindemittel in pigmentfreien Beschichtungsmitteln, für die Herstellung von Barrierebeschichtungen auf Papier, Pappe oder Karton, als Bindemittel für pigmenthaltige Beschichtungsmittel wie Anstrichmittel für Innen- und Außenanwendungen, weiterhin in Bindemittelzusammensetzungen für Faserbindung und für die Herstellung von Vliesstoffen (Nonwovens). Zudem eignen sich die wässrigen Dispersionen in Klebstoffen, beispielsweise als Kaschierklebstoffe, speziell als Kaschierklebstoffe zum Kaschieren von Kunststofffolien auf flächige Träger wie Papier, Pappe, Karton oder Kunststofffolien, oder zur Formulierung von Wirkstoffen im Agrobereich oder in der Pharmazie. Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen können auch zur Herstellung von Folienmaterialien verwendet werden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

25

Analytik

Die Bestimmung der Viskosität des Emulgiermediums erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 6721 mit einem Rotationsviskosimeter Physika MCR / Doppelspaltgeometrie DG 26.7, bei Scherraten von 0,1 bis 10 sec⁻¹ und einer Messtemperatur von 20 °C.

30

Die Teilchengrößenverteilung wurde an einer ca. 0,02 gew.-%igen Verdünnung der Dispersion durch Lichtstreuung bei 23 °C mit einem Mastersizer der Fa. Malvern bestimmt. Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser kann auch mittels Hydrodynamischer Chromatographie (HDC) unter Verwendung eines Particle Size Distribution Analyser (PSDA, Varian Deutschland GmbH) mit einer Cartridge vom Typ Nr. 2 (Standard) bei einer Wellenlänge von 254 nm vorgenommen werden (Messtemperatur 23 °C und Messzeit 480 Sekunden).

35

Die Bestimmung der Viskosität der Dispersionen erfolgte bei 20 °C in Anlehnung an DIN EN ISO 6721 mit einem Rotationsviskosimeter (Physika MCR / Doppelspaltgeometrie DG 26.7,) bei einer Scherrate von 10 sec⁻¹.

40

Die Bestimmung des Feststoffgehalts erfolgt mittels eines Halogen Moisture Analyser der Fa. Mettler-Toledo.

- 5 Die Bestimmung der Restkonzentration an Lösungsmittel erfolgt mittels Gaschromatographie.

Einsatzstoffe:

- 10 Für die folgenden Versuche wurde ein Polypropylencarbonat (im Folgenden PPC) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 80000 Dalton und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 250000 Dalton.

Es wurden die folgenden oberflächenaktiven Substanzen verwendet:

15

Emulgatorlösung 1: Wässrige 27 gew.-%ige Lösung von ethoxyliertem Laurylsulfat, Na-Salz (Hansanol® NS 242 der Fa. HANSA Group AG)

Emulgatorlösung 2: Wässrige 57 gew.-%ige Lösung von Aminsalz des Laurylbenzylsulfonates (Lutensit® A-LBA der BASF SE)

- 20 Schutzkolloid 1: Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-Triblockcopolymer (Pluronic PE 6800 der BASF SE)

Verdicker: Xanthan (Xanthan Gum der Fa. Sigma Aldrich Chemie GmbH)

- 25 Entschäumer: 10 gew.-%ige wässrige Emulsion eines Silicon-basierten Entschäumers (Tego® Foamex der Fa. Evonik Tego GmbH)

Herstellung der wässrigen Polycarbonatdispersionen

- 30 Beispiel 1:

- Zu 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat gab man 0,56 g Emulgatorlösung 1 (entspricht 1,3 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC). Hierzu gab man bei 20 °C 66 g einer 0,25 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser (Viskosität 127 mPas bei 20 °C und einer Scherrate von 10 sec⁻¹) und dispergierte mit Hilfe eines Ultraturax bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde (ca. 55 sec). Hierzu gab man 0,2 Gew.-% des Entschäumers und entfernte das organische Lösungsmittel und eine Teilmenge des Wassers bei 35 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum (300 bis 70 mbar). Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC mit einem Polymergehalt von 34,2 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser, bestimmt mittels HDC, lag bei 450 nm.
- 35
- 40

Beispiel 2:

Zu 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat gab man 0,53 g Emulgatorlösung 2 (entspricht 3 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC). Hierzu gab man bei 20 °C
 5 66 g einer 0,2 gew.-%igen Lösung von Xantan in Wasser und dispergierte mit Hilfe eines Ultraturrax bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde (ca. 55 sec). Hierzu gab man 0,2 Gew.-% des Entschäumers und entfernte das organische Lösungsmittel und eine Teilmenge des Wassers bei 35 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum (300 bis 70 mbar). Auf diese Weise erhielt man eine wässrige
 10 Dispersion des PPC mit einem Polymergehalt von 21,2 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser, bestimmt mittels HDC, lag bei 400 nm.

Beispiel 3:

- 15 Zu 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat gab man 2,48 g Schutzkolloid 1 (entspricht 24,8 Gew.-% Schutzkolloid, bez. auf PPC). Hierzu gab man bei 20 °C 72 g einer 0,15 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser und dispergierte mit Hilfe eines Ultraturrax bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde (ca. 55 sec). Hierzu gab man 0,14 Gew.-% des Entschäumers und entfernte das organische Lösungsmittel und eine Teilmenge des Wassers bei 35 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum (300 bis 70 mbar). Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC mit einem Polymergehalt von 34,8 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser, bestimmt mittels HDC, lag bei 192 nm.
- 20
- 25 In Analogie zu den Beispielen 1 bis 3 wurden die Dispersionen der Beispiele 4, 4a, 5, 5a, 6, 6a und 6b hergestellt. Die Herstellvorschrift, Feststoffgehalt die Viskosität und die Partikelgröße sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beisp.	Vorschrift Bsp.	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität bei 10 sec ⁻¹ [mPa·s]	D ¹⁾ [nm]	D ²⁾ [nm]
4	1	33,9	765	450	340
4a	1	41,5	1360	450	360
5	2	29,1	752	403	220
5a	2	38,0	1200	406	330
6	3	29,7	225	260	380
6a	3	40,1	520	n.d.	n.d.
6b	3	51,1	1100	n.d.	n.d.

30 1) D₅₀-Wert, bestimmt mittels HDC

2) D₅₀-Wert, bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung

Beispiele 7, 7a und 7b (allgemeine Vorschrift):

Zu 250 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat gab man 1,84 g Emulgatorlösung 1 (entspricht 2,0 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC) und homogenisierte mit einem Ultraturrax. Hierzu gab man bei 20 °C 140 g einer 0,25 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser, die 0,6 Gew.-% Entschäumer enthielt und dispergierte bei 20 °C mit Hilfe eines Ultraturrax etwa 1 min bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde. Anschließend entfernte man das organische Lösungsmittel bei 33 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum bei 150 mbar und erniedrigte anschließend den Druck auf 30 mbar, um weiteres Wasser zu entfernen. Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC. Die Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beisp.	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Teilchengrößenverteilung (HDC)		
		D ₁₀ [nm]	D ₅₀ [nm]	D ₉₀ [nm]
7	45,0	270	382	482
7a	49,5	282	382	473
7b	54,7	286	409	517

15

Beispiel 8:

Zu 125 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat gab man 0,92 g Emulgatorlösung 1 (entspricht 2 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC), homogenisierte mit einem Ultraturrax und erwärmte auf 60 °C. Hierzu gab man bei 60 °C 70 g einer 0,25 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser, die 0,4 g Entschäumer enthielt und dispergierte mit Hilfe eines Ultraturrax etwa 55 sec. bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde. Anschließend entfernte man das organische Lösungsmittel bei 33 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum bei 240 mbar und erniedrigte anschließend den Druck auf 12 mbar, um weiteres Wasser zu entfernen. Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC. Die Eigenschaften sind in der Tabelle 3 angegeben.

20

25

Beispiel 9:

30

Man stellte ein wässriges Emulgiermedium her, indem man zu 70 g einer 0,25 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser, 0,4 g Entschäumer und 0,92 g Emulgatorlösung 1 (entspricht 2 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC) gab. Man erwärmte 125 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in Ethylacetat auf 60 °C und gab hierzu bei laufendem Ultraturrax (24000 Umin⁻¹) innerhalb von 30 min. das auf 60 °C erwärmte Emulgiermedium und dispergierte weitere 55 sec. mit Hilfe eines Ultraturrax bei 24000 Umin⁻¹, bis

35

eine stabile Emulsion erhalten wurde. Anschließend entfernte man das organische Lösungsmittel bei 33 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum bei 240 mbar und erniedrigte anschließend den Druck auf 12 mbar, um weiteres Wasser zu entfernen. Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC. Die Eigenschaften sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beisp.	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Teilchengrößenverteilung (Lichtstreuung)		
		D ₁₀ [nm]	D ₅₀ [nm]	D ₉₀ [nm]
8	23,4	220	320	510
9	22,2	210	320	560

Beispiele 10, 10a und Vergleichsbeispiele 11, 11a (allgemeine Vorschrift):

10

Zu 150 g einer 10 gew.-%igen Lösung von PPC in dem jeweiligen Lösungsmittel (Ethylacetat in Beispiel 10, 10a, Dichlormethan in Vergleichsbeispiel 11, 11a) gab man 4,6 g Emulgatorlösung 1 (entspricht 5,0 Gew.-% Emulgator, bez. auf PPC) und homogenisierte mit einem Ultraturrax. Hierzu gab man bei 20 °C 140 g einer 0,25 gew.-%igen Lösung von Xanthan in Wasser, die 0,8 g Entschäumer enthielt und dispergierte bei 20 °C mit Hilfe eines Ultraturrax etwa 55 sec. bei 24000 Umin⁻¹, bis eine stabile Emulsion erhalten wurde. Anschließend entfernte man das organische Lösungsmittel bei 33 °C mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum bei 240 mbar und erniedrigte anschließend den Druck auf 12 mbar, um weiteres Wasser zu entfernen. Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Dispersion des PPC. Die Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 4 angegeben.

15

20

Tabelle 4

Beisp.	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Restlösemittelgehalt [ppm]	Teilchengrößenverteilung (Lichtstreuung)		
			D ₁₀ [nm]	D ₅₀ [nm]	D ₉₀ [nm]
10	30,9	< 10	190	290	440
10a	31,4	15	240	370	660
V11	26,3	< 10	940	2230	7600
V11a	32,1	10	870	1600	3220

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von aliphatischen Polycarbonaten umfassend
 - 5 i. Bereitstellung einer Lösung des aliphatischen Polycarbonats in wenigstens einem aprotischen, organischen Lösungsmittel, das zu wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere wenigstens 80 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel, Essigsäureethylester umfasst;
 - 10 ii. Emulgieren der in Schritt i. bereitgestellten Lösung des aliphatischen Polycarbonats in ein wässriges Emulgiermedium in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Substanz, wobei man eine wässrige Emulsion der Lösung des aliphatischen Polycarbonats erhält;
 - 15 iii. Entfernen des aprotischen, organischen Lösungsmittels aus der Emulsion durch Verdampfen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration des aliphatischen Polycarbonats in der in Schritt ii. eingesetzten Lösung im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% liegt.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist unter anionischen oberflächenaktiven Substanzen und nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist unter den Alkalimetallsalzen von Schwefelsäurehalbestern aliphatischer Alkohole, den Alkalimetallsalzen von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter aliphatischer Alkohole, Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) und deren Gemischen.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die oberflächenaktive Substanz in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das aliphatische Polycarbonat, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wässrige Dispergiermedium wenigstens einen Verdicker enthält.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Verdicker wenigstens ein Polysaccharid umfasst.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wässrige Dispergiermedium bei 20 °C eine Viskosität im Bereich von 100 bis 10000 mPa·s, bestimmt nach ISO 6721 bei einer Scherrate < 10 sec⁻¹ aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man zur Emulgierung in Schritt ii. die Lösung des aliphatischen Polycarbonats unter Scherung mit der wässrigen Emulgiermedium mischt.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man Scherraten von $>1000 \text{ sec}^{-1}$ anwendet.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Schritt ii. bei einer Temperatur im Bereich von > 0 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man in Schritt ii. die Lösung des aliphatischen Polycarbonats und das wässrige Dispergiermedium in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:10 emulgiert.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das aliphatische Polycarbonat ein Polypropylencarbonat ist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das aliphatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 500000 Dalton aufweist.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Schritt iii. bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.
- 25 16. Wässrige Dispersionen wenigstens eines aliphatischen Polycarbonats, die einen Polymergehalt von wenigstens 25 Gew.-% aufweisen, worin die Polycarbonat-Partikeln einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser, bestimmt durch Lichtstreuung, von maximal 1000 nm aufweisen.
- 30 17. Wässrige Dispersion nach Anspruch 16, wobei das aliphatische Polycarbonat ein Polypropylencarbonat ist.
18. Wässrige Dispersion nach Anspruch 16 oder 17, wobei das aliphatische Polycarbonat ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 500000 Dalton aufweist.
- 35 19. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 16 bis 18 mit einer Viskosität von nicht mehr als $2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Scherrate von $> 100 \text{ sec}^{-1}$.
- 40 20. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Bindemittel in Beschichtungszusammensetzungen, als Leimungsmittel für Papier, als Papierverfestigungsmittel, als Bindemittelzusammensetzungen für Vliesstoffe, in Klebstoffen, zur Herstellung von Barrierebeschich-

tungen oder zur Formulierung von Wirkstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/05 C08J3/07
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)
C08J
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	US 5 376 406 A (ASANUMA TADASHI [JP] ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) column 1, line 39 - column 4, line 49; claims; example 14	1-20
A	----- "RÖMPP Online, Version 3.24 - Emulsionen", INTERNET CITATION, April 2007 (2007-04), pages 1-4, XP002678231, Retrieved from the Internet: URL:http://www.roempp.com/prod/roempp.php [retrieved on 2012-06-19] the whole document ----- -/--	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 21 June 2012	Date of mailing of the international search report 11/07/2012
---	--

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 Otegui Rebollo, Juan
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/056743

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/136555 A1 (BASF AG [DE]; WILDESON JACOB [US]; DANNER THOMAS [DE]; VIERECK SONJA []) 28 December 2006 (2006-12-28) cited in the application page 1, lines 5-24 page 2, line 25 - page 4, line 16 page 5, line 4 - page 9, line 7 page 11, line 41 - page 13, line 7; claims -----	1-20
X	EP 2 194 087 A1 (M TECH CO LTD [JP]) 9 June 2010 (2010-06-09) paragraphs [0001], [0006] - [0024], [0071], [0160] - [0164], [0170], [0181], [0186], [0189] - [0205]; claims; examples 1-4; table 1 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056743

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5376406	A	27-12-1994	NONE
WO 2006136555	A1	28-12-2006	DE 102005028989 A1
			EP 1904536 A1
			JP 2008544055 A
			US 2008200605 A1
			WO 2006136555 A1
EP 2194087	A1	09-06-2010	CN 101827881 A
			EP 2194087 A1
			US 2010237522 A1
			WO 2009041275 A1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056743

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J3/05 C08J3/07 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J		
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	US 5 376 406 A (ASANUMA TADASHI [JP] ET AL) 27. Dezember 1994 (1994-12-27) Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 4, Zeile 49; Ansprüche; Beispiel 14 -----	1-20
A	"RÖMPP Online, Version 3.24 - Emulsionen", INTERNET CITATION, April 2007 (2007-04), Seiten 1-4, XP002678231, Gefunden im Internet: URL:http://www.roempp.com/prod/roempp.php [gefunden am 2012-06-19] das ganze Dokument ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Juni 2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 11/07/2012
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 Otegui Rebollo, Juan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 2006/136555 A1 (BASF AG [DE]; WILDESON JACOB [US]; DANNER THOMAS [DE]; VIERECK SONJA []) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 5-24 Seite 2, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 16 Seite 5, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 7 Seite 11, Zeile 41 - Seite 13, Zeile 7; Ansprüche</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20
X	<p>EP 2 194 087 A1 (M TECH CO LTD [JP]) 9. Juni 2010 (2010-06-09) Absätze [0001], [0006] - [0024], [0071], [0160] - [0164], [0170], [0181], [0186], [0189] - [0205]; Ansprüche; Beispiele 1-4; Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056743

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5376406	A	27-12-1994 KEINE	

WO 2006136555	A1	28-12-2006	
		DE 102005028989 A1	04-01-2007
		EP 1904536 A1	02-04-2008
		JP 2008544055 A	04-12-2008
		US 2008200605 A1	21-08-2008
		WO 2006136555 A1	28-12-2006

EP 2194087	A1	09-06-2010	
		CN 101827881 A	08-09-2010
		EP 2194087 A1	09-06-2010
		US 2010237522 A1	23-09-2010
		WO 2009041275 A1	02-04-2009
