



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten als  
Filmbildner in kosmetischen und pharmazeutischen Zu-  
bereitungen und Verfahren zur Herstellung der Emulsions-  
5 pfropfcopolymerisate

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von  
10 Emulsionspfropfcopolymerisaten als Filmbildner in kosmeti-  
schen und pharmazeutischen Zubereitungen. Weiterhin betrifft  
die Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung  
dieser Emulsionspfropfcopolymerisate.

15 Als Filmbildner für kosmetische Zubereitungen, insbesondere  
für die Haarkosmetik, sind bereits eine Vielzahl von Stoffen  
beschrieben worden. Zum überwiegenden Teil handelt es sich  
dabei um synthetisch gewonnene Polymere, die in gelöster  
Form durch Einreiben oder Aufsprühen auf das Haar appliziert  
20 werden, wo sie nach Verdunsten des Lösungsmittels einen  
transparenten farblosen Film hinterlassen.

An derartige Stoffe werden eine Reihe von Anforderungen  
gestellt. Der auf dem Haar erzeugte Film soll es elastisch  
25 verfestigen und ihm Sprungelastizität vermitteln, ohne sei-  
nen natürlichen Fall nachteilig zu beeinflussen. Der Film  
soll fest auf dem Haar haften und nicht abschuppen oder  
abstauben. Er soll klar, glanzgebend und nicht feuchtig-  
keitsempfindlich sein, damit die behandelte Frisur auch bei  
30 hoher Luftfeuchtigkeit formbeständig bleibt, nicht klebt und  
Staub bindet. Andererseits soll sich das Polymere mit einem  
handelsüblichen Haarwaschmittel rückstandslos auswaschen  
lassen. Schließlich erfordert die Versprühbarkeit der Film-  
bildnerlösung eine ausreichende Löslichkeit des Polymeren in  
35 den für Haarbehandlungsmittel üblichen Lösungsmitteln und im  
Falle der Applikation als Spray aus einer Druckpackung die  
einwandfreie Mischbarkeit der Lösung mit den Treibmitteln.

In der US-A 3 594 344 (1) werden Emulsionspfropfcopolymere  
40 für Haarspray-Formulierungen beschrieben, die durch Pfrop-  
fung einer Monomerenmischung aus Alkylacrylaten und minde-  
stens 1 Gew.-% Glycidylmethacrylat auf polymeres N-Vinyl-  
lactam hergestellt wurden. Nachteilig bei diesen Polymerisa-

- ten ist aber nicht nur die Toxizität des Glycidylmethacrylats sondern auch die hohe Vernetzungstendenz dieses bifunktionalen Monomeren. Dies kann z.B. zur Lagerinstabilität der Dispersion führen. Darüber hinaus können
- 5 die Epoxidgruppen des Polymeren eine dauerhafte, chemische Bindung mit der Eiweißsubstanz des Haares und des Haarbodens eingehen. Derartige Polymere sind nicht auswaschbar und werden als physiologisch bedenklich abgelehnt.
- 10 In der US-A 3 770 683 (2) werden Emulsionspfropfcopolymere für Haarspray-Formulierungen beschrieben, die durch Pfropfung einer Monomerenmischung aus (Meth)acrylsäureestern und mindestens 0,5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure auf polymeres N-Vinylactam hergestellt wurden.
- 15 Derartige carboxylgruppenhaltige Polymere müssen jedoch, um aus dem Haar wieder auswaschbar zu sein, zumindest teilweise mit Basen neutralisiert werden, wozu meist Aminoalkohole verwendet werden. Der Spielraum für den Neutralisationsgrad ist dabei verhältnismäßig eng; eine geringe Menge Base läßt
- 20 keinen auswaschbaren Film auf dem Haar entstehen, bei höherem Basenanteil wird der Film weich und feuchtigkeitsempfindlich, was zu einer starken Staubbinding führt und die Frisur schnell unansehnlich macht. Der Einsatz von Acrylsäure birgt weiterhin die Gefahr, daß bei der Polymerisation verdickendes Homopolymerisat aus Polyacrylsäure entsteht.
- 25 Der Acrylsäureanteil kann auch zu Unverträglichkeiten gegen kationische Formulierungsbestandteile führen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die aus dem
- 30 Stand der Technik bekannten Mittel durch solche zu ersetzen, welche die geschilderten Nachteile nicht aufweisen.

- Es ist bekannt, daß Emulsionspolymerisationen mit N-Vinylpyrrolidon als Monomerkomponente in der Regel zu nicht stabilen und hochviskosen Dispersionen führen. Aus den Literaturstellen US-A 3 244 658 (3), US-A 3 691 125 (4) und US-A 3 488 312 (5) ist auch bekannt, daß durch Pfropfung von verschiedenen Monomeren auf beim Polymerisationsprozeß vorgelegtes Polyvinylpyrrolidon sich diese Schwierigkeiten
- 40 teilweise vermeiden lassen.

Die Schrift (3) bezieht sich auf (Meth)acrylester als aufgepfropfte Monomere, die Schrift (5) auf eine Mischung von Vinylacetat und Vinylstearat und die Schrift (4) auf Vinyl-  
5 ester, wobei im letzten Fall allerdings nur 5 bis 20 Gew.-% des im resultierenden Copolymerisat befindlichen Vinylpyrrolidons als polymere Pfropfkomponente eingesetzt wurden. Der Zugabemodus der Comonomeren erfolgt nach der üblichen Technik, bei der ein Teil vorgelegt und der Rest kontinuierlich zugetropft wird. Alle vorbeschriebenen Emulsionspfropfcopolymerisate, insbesondere solche mit Vinylacetat als aufgepfropftem Monomerem, zeichnen sich jedoch durch eine hohe Viskosität der resultierenden Dispersion aus, die sowohl eine allgemeine Verwendung dieser Dispersionen wie insbesondere eine Sprühtrocknung sehr unwirtschaftlich macht, da hier-  
10 bei mit entsprechender Verdünnung gearbeitet werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher auch, ein Herstellungsverfahren für derartige Emulsionspfropfcopolymerisate bereitzustellen, das zu stabilen Polymerisatdispersionen mit niedriger Viskosität führt.  
20

Demgemäß wurde die Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten aus Polyvinylactamen oder wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylactamen und copolymerisierbaren  
25 ethylenisch ungesättigten Comonomeren als Pfropfgrundlage und Vinylestern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern oder Mischungen hieraus als aufgepfropfte Monomere als Filmbildner in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen gefunden.  
30

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionspfropfcopolymerisate als Filmbildner in haarkosmetischen Zubereitungen, vor allem in Haarfestigungsmitteln  
35 wie Haarsprays, wäßrigen Haarfestigerlösungen, Haargelen oder Haarschäumen, sowie als Filmbildner, d.h. Binde- oder Überzugsmittel, für pharmazeutische Retard-Formulierungen, Überzüge und Matrix-Tabletten.

40 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionspfropfcopolymerisate stellen vorzügliche Filmbildner für die Formulierungen von Haarsprays und sonstigen Haarfestigungsmitteln dar. Sie lassen sich ohne weitere Zusätze an Basen und Hy-

- drophobierungsmitteln auf das Haar applizieren, verfestigen dieses elastisch, verleihen ihm Glanz, haften gut, vermitteln weder Hygroskopizität noch Feuchtigkeitsempfindlichkeit, zeigen eine verminderte Klebrigkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit und lassen sich mit handelsüblichen Haarwaschmitteln einwandfrei aus dem Haar entfernen. Die Emulsionspfropfcopolymerisate lassen sich in der Regel direkt als Dispersion, also lösungs- und treibmittelfrei, auf das Haar z.B. als Pumpspray applizieren.
- 10 Feste pharmazeutische Formen mit kontrollierter Abgabe des Wirkstoffs durch Verwendung eines Polymers werden meist als Matrixtabletten, Filmtabletten oder überzogene Pellets bzw. Granulate mit oder ohne Hartgelatinehülle eingesetzt. Diese
- 15 Polymere umhüllen den Wirkstoff und setzen ihn im Magen- oder Darmsaft nach dem Prinzip der langsamen Diffusion durch das Polymer oder Erosion des Polymers in Abhängigkeit des pH-Wertes oder unabhängig davon frei. Ein Ziel muß dabei
- 20 sein, am Anfang eine ausreichende Freisetzung zu erhalten, um die Mindestwirkstoffkonzentration im Blut zu erreichen, worauf die Phase einer langsameren Wirkstoffabgabe folgt.
- Bei der erfindungsgemäßen Verwendung für Arzneiformen wird das beschriebene im wesentlichen wasserunlösliche Emul-
- 25 sionspfropfcopolymerisat entweder als wäßrige Dispersion, als sprüh- oder gefriergetrocknetes Pulver, das sehr leicht und feinst in Wasser redispersierbar ist, oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel verwendet.
- 30 Bei der Herstellung der beschriebenen Arzneimittel-Matrixtabletten oder -Granulate wird meist die Technik der Feuchtgranulation des Wirkstoffs im Knetter oder Mischer oder die Wirbelschichtgranulation angewandt. Hierbei kann die Dispersion des Emulsionspfropfcopolymerisates als Bindemittel-
- 35 suspension verwendet werden, wobei sich die gewünschte Konzentration und Viskosität dieser Dispersion leicht einstellen läßt. Als Alternative kann der Wirkstoff mit dem Emulsionspfropfcopolymerisat als Pulver gemischt werden und diese Mischung mit einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder
- 40 einem Alkohol, nach den obengenannten Techniken granuliert werden. Auch eine Kombination beider Verfahren kann in manchen Fällen sinnvoll sein. Der Zusatz eines Füllmittels zum Wirkstoff, z.B. Lactose, Stärke oder Calciumhydrogen-

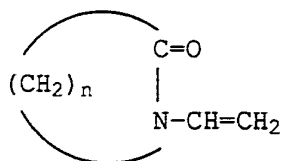
phosphat, und eines Antiklebmittels, z.B. Talkum, kann empfehlenswert sein. Nach Siebung und Trocknung des feuchten Granulats kann dies entweder als solches verpackt oder in Hartgelatine kapseln gefüllt oder nach Zusatz von weiteren  
5 Tablettierhilfsmitteln, z.B. Schmiermitteln, zu Tabletten verpreßt werden.

Bei der Herstellung von Arzneimittel-Pellets kann der Wirkstoff in der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion oder der  
10 organischen Lösung des Emulsionspfropfcopolymerisates gelöst oder fein dispergiert werden. Anschließend erfolgt die Beschichtung von Trägermaterialteilchen, z.B. Zuckerperlen, mit dieser Lösung oder Dispersion in üblicher Weise, z.B. im Wirbelbett, bis die gewünschte Wirkstoffmenge aufgetragen  
15 ist. Ein weiteres mehr oder weniger starkes Beschichten der Pellets mit einer Lösung oder Dispersion des Emulsionspfropfcopolymerisates ohne Wirkstoff dient der Steuerung der Wirkstoff-Freisetzung aus den Pellets.

20 Zur Herstellung von Arzneimittel-Filmtabletten wird eine wäßrige Dispersion oder eine organische Lösung des Emulsionspfropfcopolymerisates zusammen mit den für Filmüberzüge üblichen Zusatzstoffen, z.B. Pigmenten, Farblacken oder Talkum, im Dragierkessel, Accela-Cota, Wirbelbett oder ver-  
25 gleichbaren Apparaten auf die wirkstoffhaltigen Drageekerne aufgetragen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Emulsionspfropfcopolymerisat ergibt in den beschriebenen pharmazeutischen Formen  
30 eine pH-unabhängige Steuerung der Wirkstoff-Freisetzung, die mit der anderer bisher üblicher Retard-Filmbildner wie z.B. eines Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymeren vergleichbar oder sogar besser ist. Durch die Variation der verwendeten Polymermenge läßt sich das Freisetzungsprofil des Wirk-  
35 stoffs steuern.

Als N-Vinyl lactame zur Herstellung der als Ppropfgrundlage dienenden Polyvinyl lactame oder Copolymerisate hieraus eignen sich vor allem 5-, 6- oder 7-gliedrige cyclische Carbon-  
40 säureamide der allgemeinen Formel



5

in der n für die Zahl 3, 4 oder 5 steht, z.B. 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinyl-5-methylpyrrolidon, 1-Vinylpiperidon oder N-Vinyl- $\epsilon$ -caprolactam; bevorzugt wird 1-Vinylpyrrolidon. Als Pfropfgrundlage können auch Polymerisate aus verschiedenen N-Vinylactamen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Pfropfgrundlage Polyvinylactame oder wasserlösliche Copolymerisate aus N-Vinylactamen und Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern, welche im Alkylrest zusätzlich Hydroxylgruppen oder Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylamino- oder Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylaminogruppen tragen können, Vinylestern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern von ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren, Halbamiden von ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren, Vinylderivaten von stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, N-Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl-acrylsäure- oder -methacrylsäureamiden, anionischen Comonomeren mit Sulfo-  
gruppen oder kationischen Comonomeren mit quartären Ammoniumgruppen eingesetzt.

Als Alkoholkomponente in den Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern kommen insbesondere die üblichen niederen Alkanole und die Fettalkohole in Betracht, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol. Bevorzugt werden die Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und tert.-Butylester der Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als im Alkoholrest Hydroxyl- oder Aminogruppen enthaltende Acryl- oder Methacrylsäureester kommen z.B. der 2-Hydroxyethylester, 3-Hydroxypropylester, 4-Hydroxybutylester, 2-(Monomethylamino)-ethylester, 2-(Dimethylamino)ethylester,

2-(Diethylamino)ethylester, 4-(Dimethylamino)-butylester und 4-(Diethylamino)butylester in Betracht.

- 5 Als Vinylester von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, worunter hauptsächlich gesättigte aliphatische C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren zu verstehen sind, sind z.B. die Vinylester der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure zu nennen. Bevorzugt werden Vinylester von C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, insbesondere jedoch Vinylacetat.

- 15 Als ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride eignen sich beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Itaconsäure.

- 20 Als Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylester von ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren kommen z.B. Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonoethylester, Fumarsäuremonomethylester, Fumarsäuremonoethylester oder die beiden isomeren Itaconsäuremonomethylester in Betracht.

- 25 Als Halbamide von ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren eignen sich beispielsweise Maleinsäurehalbamid, Fumarsäurehalbamid oder die beiden isomeren Itaconsäurehalbamide.

- 30 Als Vinylderivate von stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen dienen vor allem N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinylimidazolidin und 2-, 3- oder 4-Vinylpyridin.

- 35 Als N-Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylacrylsäure- oder -methacrylsäureamide eignen sich beispielsweise N-Methylacrylsäureamid, N,N-Dimethylacrylsäureamid, N-Methyl-methacrylsäureamid oder N,N-Dimethyl-methacrylsäureamid.

- 40 Als anionische Comonomere mit Sulfogruppen kommen vor allem Acrylamido-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylsulfonsäuren in Betracht.

Als kationische Comonomere dienen vor allem  $\omega$ -Tri-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylammonium-alkyl(meth)acrylat-halogenide wie 2-Tri-methylammonium-ethylmethacrylat-chlorid.

- 5 Copolymerisate aus N-Vinyllactamen und den bezeichneten Comonomeren werden üblicherweise durch Copolymerisation von 30 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-%, insbesondere 70 bis 99 Gew.-% des Vinyllactams mit 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% des
- 10 Comonomeren hergestellt.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Pfropfgrundlage Polyvinylpyrrolidon ein. Hierunter ist üblicherweise ein Homopolymerisat des N-Vinylpyrrolidons mit K-
- 15 Werten nach Fikentscher von 10 bis 100, vorzugsweise 11 bis 33, jeweils gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C, zu verstehen.

- Als aufgepfropfte Monomere dienen die gleichen Vinylester
- 20 von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren und Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylester wie oben beschrieben. Man kann die genannten aufzupfropfenden Monomere jeweils allein einsetzen oder Mischungen aus verschiedenen Vinylestern, Mischungen aus verschiedenen Acrylaten oder Methacrylaten
- 25 oder Mischungen aus Vinylestern und (Meth)acrylaten verwenden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Vinylester von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, als alleinige aufzupfropfende Monomere eingesetzt.

- 30 Weiterhin sollten die aufgepfropften Monomere im resultierenden Pfropfpolymerisat den Hauptbestandteil darstellen. Es hat sich als günstig erwiesen, daß man Pfropfgrundlage und aufzupfropfende Monomere im Gew.-Verhältnis von 10:90 bis 60:40, vorzugsweise 20:80 bis 50:50, insbesondere 25:75 bis
- 35 40:60 einsetzt.

- Unter Emulsionspfropfcopolymerisaten sind Pfropfcopolymerisate zu verstehen, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurden. Unter Pfropfcopolymerisaten sind hier
- 40 Polymerisate zu verstehen, die durch Aufpfropfen einer Monomerkomponente, welche aus einer oder mehrerer Monomersorten besteht, auf eine Pfropfgrundlage, welche durch Vorpolymerisation einer oder mehrerer Monomersorten erhältlich ist,

hergestellt wurden. Dabei kann auch ein Teil der aufgefropften Monomerkomponente im resultierenden Pfropfcopolymerisat als isolierte Polymerketten vorliegen, ohne daß Pfropfung stattgefunden hat.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten aus Polyvinylactamen oder wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylactamen und copolymerisierbaren

10

ethylenisch ungesättigten Comonomeren als Pfropfgrundlage und Vinylestern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern oder

15

Mischungen hieraus oder Mischungen der genannten Ester mit Acrylsäure oder Methacrylsäure als aufgepfropfte Monomere durch Emulsionspfropfpolymerisation in Wasser bei einer Polymerisationstemperatur von 40 bis 100°C in Gegenwart hierfür üblicher wasserlöslicher Initiatoren und hierfür üblicher Emulgatoren und Schutzkolloide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

20

(a) eine erste Menge der aufzupfropfenden Monomeren in Höhe von 1 bis 10 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, zusammen mit der Pfropfgrundlage und einem Teil des Initiators in Wasser vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erwärmt,

25

(b) eine zweite Menge der aufzupfropfenden Monomeren in Höhe von 40 bis 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, kontinuierlich bei Polymerisationstemperatur zusammen mit weiterem Initiator zugibt,

30

(c) nach beendeter Zugabe mindestens 1 min bei Polymerisationstemperatur beläßt,

35

(d) eine dritte Menge der aufzupfropfenden Monomeren in Höhe von 45 bis 55 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, kontinuierlich bei Polymerisationstemperatur zusammen mit weiterem Initiator zugibt und

40

(e) gewünschtenfalls unter Zugabe von weiterem Initiator bei Polymerisationstemperatur nachpolymerisiert.

Über die Zusammensetzung des so hergestellten Emulsionspfropfcopolymerisates gilt das oben gesagte. Sofern Acrylsäure oder Methacrylsäure als aufzupfropfende Monomere mitverwendet werden sollen, sollte deren Anteil an der Gesamtmenge an aufzupfropfendem Monomer 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-%, nicht überschreiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden in Schritt (a) 3 bis 8 %, insbesondere 5 bis 6 % der Gesamtmenge an aufzupfropfendem Monomer vorgelegt, in Schritt (b) 42 bis 48 %, insbesondere 44 bis 45 % der Gesamtmenge und in Schritt (c) die restlichen 47 bis 53 %, insbesondere 50 bis 51 % der Gesamtmenge zugegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (c) die Reaktionsmischung 5 bis 60 min, insbesondere 10 bis 30 min bei Polymerisationstemperatur belassen.

Beim vorliegenden Verfahren sollte die Zugabegeschwindigkeit der Menge an aufzupfropfendem Monomer in Schritt (b) höher sein als in Schritt (d). Als besonders günstig hat sich ein Verhältnis der Zugabegeschwindigkeiten in Schritt (d) und (b) von 1:1 bis 1:4, insbesondere 1:1,3 bis 1:2,7 herausgestellt. Übliche Zugabezeiten im Labormaßstab sind beispielsweise 60 bis 80 min für Schritt (b) und 120 bis 180 min für Schritt (d).

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die Vorgabe eines Teils des Initiators in Schritt (a). Dieser Teil des Initiators sollte einen wesentlichen Anteil an der Gesamtmenge ausmachen. Es hat sich als besonders günstig herausgestellt, in Schritt (a) mindestens 50 % der gesamten Initiatormenge, insbesondere mindestens 54 % der gesamten Initiatormenge einzusetzen.

Weiterhin trägt es zum Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens bei, wenn die Zugabe der Initiatormenge in Schritt (a) bei etwas erhöhten Temperaturen vorgenommen wird. So ist es besonders günstig, die Initiatorzugabe zwischen 30°C, insbesondere 35°C, und Polymerisationstemperatur vorzunehmen. Die Initiatormenge kann in Schritt (a) auf einmal, kontinuier-

lich während des Aufheizens oder portionsweise bei verschiedenen Temperaturen zugegeben werden.

5 Die Zugabe der Initiator Mengen in den Schritten (b), (d) und (e) ist vergleichsweise unkritisch. Sie kann beispielsweise kontinuierlich oder insbesondere portionsweise zu Beginn des jeweiligen Schrittes erfolgen.

10 Die erfindungsgemäße Emulsionspfropfpolymerisation wird in Wasser durchgeführt, worin Polyvinylactame im wesentlichen löslich und die verwendeten aufzupfropfenden Monomeren im wesentlichen unlöslich sind. Als Polymerisationstemperatur wird der Bereich von 60 bis 90°C bevorzugt. Man arbeitet üblicherweise unter einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff. In der Regel polymerisiert man bei Normaldruck, man kann aber auch unter Druck, insbesondere Eigendruck, arbeiten.

20 Als freie Radikale bildende Initiatoren können Wasserstoffperoxid, organische Peroxide und Hydroperoxide, gegebenenfalls in Kombination mit reduzierenden Verbindungen wie Natriumhydrogensulfit oder Natriumformaldehydsulfoxylat, wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, vor allem jedoch anorganische Peroxide wie die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure in Mengen von mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an aufzupfropfendem Monomer, verwendet werden.

30 Als Emulgatoren und Schutzkolloide, welche hauptsächlich als Dispergiermittel dienen, eignen sich insbesondere anionische Tenside wie die Alkalimetallsalze von Fettsäuren (Seifen) oder die Alkalimetallsalze von Alkylsulfaten, z.B. Natriumlaurylsulfat, aber auch nichtionische und kationische Emulgatoren bzw. Schutzkolloide, z.B. Polyethylenoxide, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymere und quarternäre Ammoniumsalze wie Cetyltrimethylammoniumbromid, lassen sich einsetzen.

40

## 12

Weiterhin können dem Reaktionsgemisch weitere übliche Hilfsstoffe zugegeben werden, wie z.B. Puffersubstanzen, Komplexbildner oder Elektrolytzusätze zur weiteren Herabsetzung der Viskosität.

5

Gewünschtenfalls kann im Anschluß an Schritt (d) noch ein Nachpolymerisationsschritt (e) angeschlossen werden, um die Umsetzung zu vervollständigen. Hierzu hält man die Reaktionsmischung üblicherweise noch für 1 bis 5 Stunden bei

10 Polymerisationstemperatur.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wäßrigen Dispersionen können so, wie sie anfallen, gegebenenfalls nach Einstellung eines bestimmten Feststoffgehaltes durch Zugabe oder Abdestillieren von Wasser, einer Verwendung zugeführt oder vorzugsweise durch Trocknung zu rieselfähigen Pulvern aufgearbeitet werden.

15

Eine Trocknung der Dispersion kann durch Gefriertrocknung oder vorzugsweise Sprühtrocknung, gegebenenfalls unter Zusatz von Sprühhilfsmitteln und Antiblockmitteln, erfolgen. Die Sprühtrocknung erfolgt in an sich bekannter Weise üblicherweise in Sprühtürmen, wobei die zu trocknende Dispersion mit Hilfe von Zerstäubungsscheiben oder Ein- bzw. Mehrstoffdüsen eingesprüht werden kann. Die Trocknung der Dispersion wird bei Temperaturen von ca. 90 bis 130°C (Eingangstemperatur) mit heißen Gasen, z.B. Stickstoff oder Luft, durchgeführt.

25

Als Sprühhilfsmittel werden eine oder mehrere hierzu geeignete Substanzen bei Temperaturen von 60°C oder darüber eingesetzt. Die Sprühhilfsmittel können in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Pflropfpolymerisat, zugesetzt werden. Als derartige Verdüsungshilfen haben sich vor allem polymere wasserlösliche Substanzen bewährt, insbesondere solche mit hohen Polymerisationsgraden, z.B. Polyvinylalkohole, Cellulosederivate, Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäuren und Formaldehyd, Polyacrylsäuren und Polyacrylamide.

35

40

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und um beispielsweise bei Pulvern mit niedriger Glastemperatur ein Verbacken und Verblocken zu verhindern und somit die Redispergierbarkeit zu

verbessern, kann das so erhaltene Pulver mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, an üblichen Antiblockmitteln wie z.B. kolloidalem Kieselgel, gemahlenden Tonen, Talkum oder Calciumcarbonat  
5 versetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsionspfropfcopolymerisate können in Form der Primärdispersionen der durch Trocknung erhaltenen Pulver sowie der durch  
10 Redispergieren dieser Pulver erhalten Dispersionen im Bau-sektor, bei der Herstellung von Anstrichs- und Beschichtungsmitteln, von Leimen und von Klebstoffen sowie vor allem als Filmbildner in kosmetische und pharmazeutischen Zubereitungen verwendet werden.

15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden in hohem Maße stabile Polymerdispersionen erzielt, die sich durch eine deutlich geringere Viskosität als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Dispersionen auszeichnen. Die Brookfield-  
20 Viskosität der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen, gemessen bei einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%, liegt in der Regel unter 100 mPas, sehr häufig zwischen 10 und 50 mPas. Dies erleichtert erheblich ihren Einsatz für  
25 Filme bzw. Überzüge, die durch Versprühen auf das zu beschichtende Objekt aufgebracht werden, und insbesondere ermöglicht es eine kostengünstigere Sprühtrocknung, da keine starke Verdünnung vorgenommen werden muß.

Das so erhaltene Dispersionspulver, welches gut rieselfähig  
30 und leicht in Wasser redispergierbar ist, kann bis zur Bereitung der als Filmbildner bzw. Überzugsmittel genutzten Dispersion raum- und gewichtssparend und ohne Gefahr eines Qualitätsverlustes als trockenes Pulver gelagert werden. Auch ohne Mitverwendung von Antiblockmitteln blockt das Pul-  
35 ver bei längerer Lagerung in der Regel praktisch nicht.

Die Senkung der Viskosität der Polymerdispersionen wurde überraschend nur durch die spezielle Reaktionsführung bei der Emulsionspfropfpolymerisation erzielt, ohne daß chemische  
40 Veränderungen, z.B. Einbau polarer Monomereinheiten, an der vorgelegten Ppropfgrundlage vorgenommen werden mußten.

## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1

(Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 30:70)

5

In einem 2 l-Rührgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 600 g destilliertes Wasser, 135 g Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C), 17,67 g Vinylacetat sowie 1,58 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt. Nach gründlichem Entgasen der Mischung wurden bei 35°C 3 ml einer 10 gew.-%igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung zugegeben und der Ansatz wurde langsam weiter aufgeheizt. Bei einer Innentemperatur von ca. 65°C wurden wieder 3 ml der Initiatorlösung zugegeben und bei 72°C wurde der Zulauf 1 gestartet, der aus 138,6 g Vinylacetat bestand. Es wurden gleichzeitig nochmals 3 ml Initiatorlösung zugegeben. Zulauf 1 wurde innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei die Temperatur allmählich auf 76 bis 78°C erhöht wurde. Nach beendetem Zulauf 1 wurde 15 min bei 76 bis 78°C gerührt und nochmals 1 ml Initiatorlösung zugegeben. Zulauf 2 aus 158,8 g Vinylacetat wurde unmittelbar danach begonnen und innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Nach beendetem Zulauf wurde 1 ml Initiatorlösung zugegeben und die 3 stündige Nachpolymerisation bei 80°C durchgeführt. Die resultierende Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40,7 Gew.-%. Die auf 30 Gew.-% Feststoff eingestellte Dispersion wies eine Viskosität von 30 mPas auf, die Lichtdurchlässigkeit betrug 85 %, die Mindestfilmbildetemperatur (nach DIN 53 787) 12°C.

20  
25  
30

## Vergleichsbeispiel A

(Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 30:70)

In einem 2 l-Rührgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 750 g destilliertes Wasser, 168,75 g des gleichen Polyvinylpyrrolidons wie in Beispiel 1, 131,25 g Vinylacetat, 8,5 g Natriumlaurylsulfat sowie 15,25 ml 10 gew.-%ige Ammoniumperoxodisulfat-Lösung vorgelegt. Nach gründlichem Entgasen wurde auf eine Innentemperatur von 70°C aufgeheizt und es wurden kontinuierlich innerhalb von ca. 3,5 Stunden 262,5 g Vinylacetat zugetropft. Zusätzliche Zugabe von Initiatorlösung erfolgte nach 2, 4 und 5 Stunden (jeweils 7,5 ml) sowie am nächsten Tag zur Reduktion der Restmonomeren (nach 24 und

35  
40

## 15

25 Stunden, jeweils 3,75 ml). Die Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die auf 30 Gew.-% Feststoffgehalt eingestellte Dispersion wies eine Viskosität von 193 mPas auf, die Lichtdurchlässigkeit betrug 88 %. Die viskose Dispersion koagulierte nach ca. 3 Wochen Lagerung.

## Beispiel 2

(Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 10:90)

- 10 In einem 2 l-Rührgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 600 g destilliertes Wasser, 45 g des gleichen Polyvinylpyrrolidons wie in Beispiel 1, 22,7 g Vinylacetat und 1,58 g Natriumlaurylsulfat vorgelegt. Die Vorlage wurde nach gründlichen Entgasen auf 55°C aufgeheizt und es wurden 6 ml einer
- 15 10 gew.-%igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung zugegeben. Anschließend wurde langsam weiter erhitzt. Bei 66°C wurde Zulauf 1 (180 g Vinylacetat) innerhalb einer Stunde zudosiert, in deren Verlauf weitere 0,4 ml Initiatorlösung zugegeben wurden. Es wurde anschließend 15 min bei der gleichen Temperatur gerührt. Danach wurde Zulauf 2 (202,4 g Vinylacetat)
- 20 innerhalb von 2 Stunden zugetropft, wobei nach ca. 1 Stunde nochmals 0,5 ml Initiatorlösung zugegeben wurden. Nach beendeten Zulauf wurden noch 0,6 ml Initiatorlösung zugegeben und es wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Die auf 30 Gew.-%
- 25 Feststoff eingestellte Dispersion hatte eine Viskosität von 16 mPas, die Lichtdurchlässigkeit betrug 15 %, die Mindestfilmbildetemperatur (nach DIN 53 787) 8°C.

## Beispiel 3

- 30 (Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 20:80)

- Die Vorlage bestand aus 600 g destilliertem Wasser, 90,0 g des gleichen Polyvinylpyrrolidons wie in Beispiel 1, 20,2 g Vinylacetat und 1,58 g Natriumlaurylsulfat. Zulauf 1 waren
- 35 149,2 g Vinylacetat und Zulauf 2 171,3 g Vinylacetat. Es wurde analog zu Beispiel 2 mit Ammoniumperoxodisulfat als Initiator polymerisiert. Die auf 30 Gew.-% Feststoff eingestellte Dispersion wies eine Viskosität von 22,5 mPas und eine Lichtdurchlässigkeit von 21 % auf, die Mindestfilmbildetemperatur (nach DIN 53 787) betrug 15°C.
- 40

## 16

## Beispiel 4

(Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 40:60)

Die Vorlage bestand aus 600 g destilliertem Wasser, 180 g  
5 des gleichen Polyvinylpyrrolidons wie in Beispiel 1, 15,12 g  
Vinylacetat und 1,58 g Natriumlaurylsulfat. Zulauf 1 waren  
118,3 g Vinylacetat und Zulauf 2 135,8 g Vinylacetat. Es  
wurde analog zu Beispiel 2 mit Ammoniumperoxodisulfat als  
10 Initiator polymerisiert. Die auf 30 Gew.-% Feststoff einge-  
stellte Dispersion wies eine Viskosität von 40,4 mPas und  
eine Lichtdurchlässigkeit von 92 % auf.

## Beispiel 5

(Polyvinylpyrrolidon: Vinylacetat = 50:50)

15 Die Vorlage bestand aus 600 g destilliertem Wasser, 225 g  
des gleichen Polyvinylpyrrolidons wie in Beispiel 1, 12,6 g  
Vinylacetat und 1,58 g Natriumlaurylsulfat. Zulauf 1 waren  
98,6 g Vinylacetat und Zulauf 2 113,87 g Vinylacetat. Es  
20 wurde analog zu Beispiel 2 mit Ammoniumperoxodisulfat als  
Initiator polymerisiert, abweichend hiervon waren allerdings  
die Zulaufzeiten von 80 Minuten für Zulauf 1 und 3 Stunden  
für Zulauf 2. Die auf 30 Gew.-% Feststoff eingestellte Dis-  
25 persion wies eine Viskosität von 39 mPas und eine Licht-  
durchlässigkeit von 95,5 % auf.

## Anwendungsbeispiele

## Beispiel 6 (Haarkosmetik)

30 Die Dispersion aus Beispiel 1 wurde sprühgetrocknet (Ein-  
gangstemperatur 110-120°C, Ausgangstemperatur 80-90°C) und  
durch Einrühren in kaltes Wasser zu einer Dispersion mit ei-  
nem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% rekonstituiert. Diese Dis-  
35 persion wurde unter Zugabe von Duftstoffen und Verlaufhilfs-  
mitteln als Pumpspray appliziert. Die resultierenden Filme  
waren klar und glänzend.

Beispiele 7 bis 9 (Tablettenmatrix für Theophyllin)

Die Dispersionen aus den Beispielen 5, 1 und 3 wurden in Theophyllin-Tabletten der folgenden Zusammensetzung als Matrix verarbeitet:

I	Theophyllin	125 g
	Calciumhydrogenphosphat	75 g
10	II Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Pfropfcopolymerisat aus den Beispielen 5, 1 oder 3 in Form der 30 gew.-%igen Dispersion	30 g
	Talkum	2 g
15	Wasser	18 g
	III Magnesiumstearat	1 g

Die Mischung I wurde mit der Dispersion II granuliert, gesiebt, getrocknet, mit III gemischt und auf einem Rundläufer mit niedriger Preßkraft zu Tabletten verpreßt.

Die erhaltenen Tabletten wiesen folgende physikalische Eigenschaften auf:

25

	Beispiel 5	Beispiel 1	Beispiel 3
Pfropfcopolymerisat aus			
30 Gewicht	211 mg	209 mg	210 mg
Durchmesser	8 mm	8 mm	8 mm
Härte (Schleuniger)	171 N	150 N	155 N
Abrieb (Roche Friabilator)	0,1 %	0,1 %	0,1 %

35

Die Freisetzung des Theophyllins wurde im Freisetzungsgesetz gemäß US-Pharmakopöe XXII, Paddle-Methode, bei 50 Umdrehungen/min bestimmt. Es zeigte sich bei allen drei Pfropfcopolymerisaten ein stark retardierender Effekt, der mit dem einer analog mit einem handelsüblichen Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymerisat hergestellten Tablette mindestens vergleichbar ist:

40

Freigesetztes Theophyllin		
	0,08 N Salzsäure	Puffer pH 7,4
	mit Pfropfcopolymerisat aus Beispiel 5, 1 oder 3:	
5	1 h	12-15 %
	2 h	18-20 %
	3 h	31-38 %
	8 h	nicht gemessen
10	zum Vergleich: mit handelsüblichem Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymerisat	
	1 h	15-17 %
	2 h	26-31 %
	3 h	36-41 %
15	8 h	nicht gemessen

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten aus Poly-  
5 vinylactamen oder wasserlöslichen Copolymerisaten aus  
N-Vinylactamen und copolymerisierbaren ethylenisch un-  
gesättigten Monomeren als Pfropfgrundlage und Vinyl-  
estern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder Acryl-  
10 säure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern oder  
Mischungen hieraus als aufgepfropfte Monomere als Film-  
bildner in kosmetischen und pharmazeutischen Zu-  
bereitungen.
2. Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach An-  
15 spruch 1, bei denen als Pfropfgrundlage Polyvinylactame  
oder wasserlösliche Copolymerisate aus N-Vinylactamen  
und Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkyl-  
estern, welche im Alkylrest zusätzlich Hydroxylgruppen  
20 oder Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylamino- oder Di-C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>4</sub>-alkylaminogruppen tragen können, Vinylestern von  
C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren An-  
hydriden, Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern von ethylenisch  
25 ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren, Halbamiden von  
ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren,  
Vinylderivaten von stickstoffhaltigen heterocyclischen  
Verbindungen, N-Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl- oder N,N-  
Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl-acrylsäure- oder -methacrylsäure-  
30 amidem, anionischen Comonomeren mit Sulfogruppen oder  
kationischen Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen  
eingesetzt werden.
3. Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach An-  
35 spruch 1 oder 2, bei denen als Pfropfgrundlage Poly-  
vinylpyrrolidon eingesetzt wird.
4. Verwendung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach den  
Ansprüchen 1 bis 3, bei denen man Pfropfgrundlage und  
aufzupfropfende Monomere im Gew.-Verhältnis von 10:90  
40 bis 60:40 einsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Filmbildner Emulsionspfropfcopolymerisate aus Polyvinylactamen oder wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylactamen und copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfgrundlage und Vinyl-  
5 estern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern oder Mischungen hieraus als aufgefropfte Monomere zumischt.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten aus Polyvinylactamen oder wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylactamen und copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren als Pfropfgrundlage und Vinylestern von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder  
15 Acrylsäure- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-alkylestern oder Mischungen hieraus oder Mischungen der genannten Ester mit Acrylsäure oder Methacrylsäure als aufgefropfte Monomere durch Emulsionspfropfpolymerisation in  
20 Wasser bei einer Polymerisationstemperatur von 40 bis 100°C in Gegenwart hierfür üblicher wasserlöslicher Initiatoren und hierfür üblicher Emulgatoren und Schutzkolloide, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 25 (a) eine erste Menge der aufzufropfenden Monomeren in Höhe von 1 bis 10 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, zusammen mit der Pfropfgrundlage und einem Teil des Initiators in Wasser vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erwärmt,
- 30 (b) eine zweite Menge der aufzufropfenden Monomeren in Höhe von 40 bis 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, kontinuierlich bei Polymerisationstemperatur zusammen mit weiterem Initiator zugebt,
- 35 (c) nach beendeter Zugabe mindestens 1 min bei Polymerisationstemperatur beläßt,
- 40 (d) eine dritte Menge der aufzufropfenden Monomeren in Höhe von 45 bis 55 %, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Monomeren, kontinuierlich bei Polymerisationstemperatur

onstemperatur zusammen mit weiterem Initiator zugibt und

- 5 (e) gewünschtenfalls unter Zugabe von weiterem Initiator bei Polymerisationstemperatur nachpolymerisiert.
7. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 man das Verhältnis der Zugabegeschwindigkeiten der Mengen der aufzupfropfenden Monomeren in Schritt (d) zu Schritt (b) auf 1:1 bis 1:4 einstellt.
8. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man mindestens 50 % der gesamten Initiatormenge in Schritt (a) zugibt.
9. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zugabe der Initiatormenge in Schritt  
20 (a) bei Temperaturen zwischen 30°C und Polymerisationstemperatur vornimmt.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspfropfcopolymerisaten nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als aufzupfropfende Monomere Vinyl-ester von C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren einsetzt.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/00118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 08 F 271/02 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)		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 08 F		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 3 770 683 (BARABAS ET AL.) 6 November 1973 cited in the application see the whole document	1-5
X	US, A, 3 652 481 (BARABAS ET AL.) 28 March 1972 see the whole document	1-5
X	US, A, 3 468 832 (BARABAS ET AL.) 23 December 1969 see the whole document	1-5
A	DE, B, 1 174 991 (HOECHST) 30 July 1964	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 April 1993 (15.04.93)		18 May 1993 (18.05.93)
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer:
European Patent Office Facsimile No.		Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300118  
SA 69369

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3770683	06-11-73	None	
US-A-3652481	28-03-72	None	
US-A-3468832	23-09-69	None	
DE-B-1174991		None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08F271/02		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	US,A,3 770 683 (BARABAS ET AL.) 6. November 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	US,A,3 652 481 (BARABAS ET AL.) 28. März 1972 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	US,A,3 468 832 (BARABAS ET AL.) 23. September 1969 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	DE,B,1 174 991 (HOECHST) 30. Juli 1964 -----	1-10
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. APRIL 1993		18. 05. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		ANDRIOLLO G.R.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300118  
 SA 69369

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/04/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3770683	06-11-73	Keine	
US-A-3652481	28-03-72	Keine	
US-A-3468832	23-09-69	Keine	
DE-B-1174991		Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82