

(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
30. Oktober 2014 (30.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/173501 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/72 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01) C08F 2/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/000967

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2014 (10.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 007 177.1
24. April 2013 (24.04.2013) DE

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: AHRENS, Hendrik; Rossertstrasse 78, 65830
Frankfurt am Main (DE).

(74) Anwälte: MIKULECKY, Klaus et al.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Patent Management, Industriepark
Höchst, G 860, 65926 Frankfurt am Main (DE).

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

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

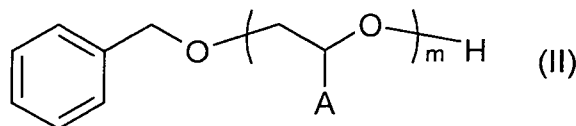
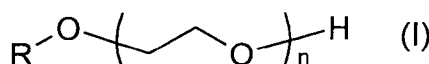
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: BENZYL ALCOHOL ALKOXYLATES AS SOLUBILIZERS FOR AQUEOUS SURFACTANT SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : BENZYLALKOHOLALKOXYLATE ALS LÖSEVERMITTLER FÜR WÄSSRIGE TENSIDLÖSUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to aqueous surfactant solutions containing (A) 50.0 to 90.0% by weight of an ethoxylate of linear saturated or unsaturated fatty alcohols of formula (I), wherein R is a linear alkyl- or alkenyl group having 6 to 22 carbon atoms, n is an integer from 3 to 100, (B) 0.01 to 20.0% by weight of a benzyl alcohol alkoxylate of formula (II), wherein A is a hydrogen atom or a methyl group, m is a number from 3 to 10, and (C) water.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind wässrige Tensidlösungen, enthaltend (A) 50,0 bis 90,0 Gew.-% eines Ethoxylates linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole der Formel (I), worin R ein linearer, Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n eine ganze Zahl von 3 bis 100, ist, (B) 0,01 bis 20,0 Gew.-% eines Benzylalkoholalkoxylates der Formel (II), worin A ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, m eine Zahl von 3 bis 10 darstellt, und (C) Wasser.



WO 2014/173501 A1

Benzylalkoholalkoxylate als Lösevermittler für wässrige Tensidlösungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrige Tensidlösungen, die Benzylalkoholalkoxylate enthalten, sowie ihre Verwendung als Emulgatoren für die

5 Emulsionspolymerisation.

Fettalkoholethoxylate werden nach dem Stand der Technik durch Anlagerung von Ethylenoxid an natürliche und synthetische Fettalkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen hergestellt. Übliche

10 Fettalkohole zur Ethoxylierung sind Fettalkohole natürlicher Herkunft wie Decylalkohol, Laurylalkohol, Cetylalkohol, Myristylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol, oder Mischungen von C₈- bis C₂₂-Kettenschnitten, wie beispielsweise Cocosfettalkohol und Palmkernölalkohol. Weiterhin sind synthetische primäre Alkohole wie Iso-C₁₃-Oxoalkohole, C₁₃/C₁₅-Oxoalkohole,

15 Mischungen linearer, einfach verzweigter oder mehrfach verzweigter Oxoalkohole mit einer mittleren C-Kettenlänge von 10 bis 15 Kohlenstoffatomen, Ziegleralkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Guerbetalkohole mit 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen und lineare und verzweigte, sekundäre Alkanole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen geeignet. Die verwendeten Alkohole

20 können gesättigt und ungesättigt vorliegen. Dabei wird beobachtet, dass mit Zunahme des Ethoxylierungsgrades der Schmelztemperatur der Ethoxylate ansteigt, um bei hochethoxylierten Fettalkoholethoxylaten etwa gegen einen Grenzwert von 60 °C zu tendieren. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Ethoxylate verzweigter Fettalkohole eine niedrigere Schmelztemperatur zeigen,

25 als Ethoxylate natürlicher, linearer, gesättigter Fettalkohole.

Um für den Transport und die Dosierung im jeweiligen Anwendungsfall ein flüssiges Produkt darreichen zu können, werden die Fettalkoholethoxylate mit Lösemitteln, wie Wasser und organischen Lösemitteln sowie weiteren,

30 schmelzpunktsenkenden Substanzen gemischt. Üblicherweise wird Wasser als Lösemittel verwendet. Wässrige Lösungen von Ethoxylaten natürlicher, linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole sind jedoch in einem Konzentrationsbereich von > 30 Gew.-% und in besonderen Fällen bei 35 Gew.-%

bis 100 Gew.-% Fettalkoholethoxylat in Wasser bei Raumtemperatur von 25 °C fest.

5 Nach dem Stand der Technik wird daher die Zugabe von organischen Lösemitteln und Lösevermittlern beschrieben, um wässrige Lösungen von Fettalkoholethoxylaten fließfähig zu halten.

10 EP-1251736 beschreibt Tensid/Lösemittelkombinationen aus Alkoholen, Diolen und alkoxylierten Alkoholen.

10

US-5346973 beschreibt gießbare, flüssige Tensidkonzentrate, die 50 bis 90 Gew.-% Tensidmischung aus gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholethoxylaten mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und Alkandiolethoxylaten als Lösevermittler in Wasser enthalten.

15

US-2002076426A1 beschreibt Terpenalkoholethoxylate als Lösemittel für kosmetische und pharmazeutische Präparationen.

20 US-2010041577 beschreibt hochkonzentrierte, flüssige Waschmittelkonzentrate, die Glycole, Polyglykole, Glykolether oder Benzylalkohol als Lösemittel enthalten.

WO-2005017047 beschreibt Polyethylenglykole als Löse- und Feuchthaltemittel für Pigmentpräparationen, die Tensidgemische enthalten.

25 Nachteil bekannter organischer Lösemittel ist ihr niedriger Siedepunkt, der oftmals < 250 °C beträgt. Organische Verbindungen mit einem Siedepunkt von < 250 °C werden nach der EU Verordnung 2004/42/EG als leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC) klassifiziert und gelten als umweltschädlich.

30 Ein weiterer Nachteil bekannter organischer Lösemittel ist ihr ökologisches und toxikologisches Verhalten. Eine Vielzahl von Lösemitteln ist toxisch, haut- und schleimhautreizend, schwer biologisch abbaubar und umwelttoxisch.

Ein Nachteil von Polyethylenglykolen und Polyalkylenglykolen ist ihr hygroskopisches Verhalten. Aus diesem Grund verwendet man Polyethylenglykole und Polyalkylenglykole als Feuchthalte- und Wasserrückhaltemittel wie in der WO-2005017047 beschrieben.

5

Ein weiterer Nachteil bekannter Lösevermittler ist ihre schlechte Verfügbarkeit und ihre hohen Herstellkosten. Die in US-5346973 beschriebenen Alkandiolethoxylate werden durch Oxidation von Alphaolefinen zum Epoxid, anschließende Hydrolyse zum 1,2-Alkandiolen und Ethoxylierung hergestellt und sind aufgrund der aufwendigen, mehrstufigen Synthese nur schlecht verfügbar.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Lösemittel mit einem Siedepunkt von < 250 °C aufzufinden, die den Schmelzpunkt bzw. den Schmelzbereich wässriger Lösungen von Ethoxylaten linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole unterhalb von 25 °C Raumtemperatur senken und die obigen Nachteile nicht aufweisen.

15

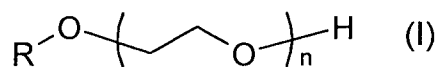
Überraschenderweise wurde gefunden, dass Benzylalkoholalkoxylate diese Aufgabe erfüllen.

20

Gegenstand der Erfindung sind daher wässrige Tensidlösungen, enthaltend

(A) 50,0 bis 90,0 Gew.-% eines Ethoxylates linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole der Formel (I),

25



worin

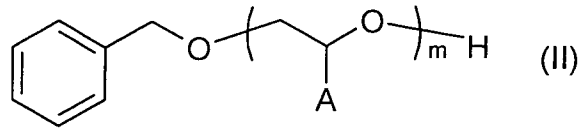
R ein linearer, Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

n eine ganze Zahl von 3 bis 100,

ist,

30

(B) 0,01 bis 20,0 Gew.-% eines Benzylalkoholalkoxylates der Formel (II),



5 worin

A ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

m eine Zahl von 3 bis 10 darstellt, und

(C) Wasser.

10

Die erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösungen können darüber hinaus für Alkoxylierungsreaktionen übliche Nebenprodukte enthalten. Übliche Nebenprodukte der Alkoxylierungsreaktion sind geringe Spuren an Diethylenglykol, Polyethylenglykolen, Propylenglykol, Dipropylenglykol,

15 Polypropylenglykole und Mischpolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol, weiterhin Katalysatorreste wie Natrium-, Kalium-, Calciumsalze. Übliche Natrium-, Kalium-, Calciumsalze sind die Salze der Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder höherer Carbonsäure wie beispielsweise die Isononansäure. Weiterhin

20 Startalkohole enthalten. Dazu zählen nicht umgesetzte Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und nicht umgesetzter Benzylalkohol. Der Gehalt solcher Nebenprodukte und nicht umgesetzter Startalkohole beträgt üblicherweise < 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Tensidlösung. Unter dem Begriff der

25 "höheren Carbonsäure" wurde Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen verstanden. Ein Beispiel hierfür ist die Isononansäure.

Komponente (A) ist ein Ethoxylat linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und deren Gemische. Geeignete Fettalkohole sind Hexan-1-ol, Oktan-1-ol, Dekan-1-ol,

30 Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Eicosanol, Behenylalkohol, Hexadecenol, Oleylalkohol und Linoleylalkohol. Die Ethoxylate

liegen als homologe Reihe mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad vor. Der mittlere Ethoxylierungsgrad der Komponente (A) beträgt 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 80 und besonders bevorzugt 8 bis 50.

- 5 Komponente (B) ist ein Benzylalkoholalkoxylat, hergestellt durch Alkoxylierung von Benzylalkohol mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Das Benzylalkoholalkoxylat kann sowohl als Ethoxylat, Propoxylat oder als Mischalkoxylat aus Ethylenoxid und Propylenoxid vorliegen, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid blockweise oder statistisch an den Benzylalkohol angelagert werden können. Die Alkoxylierung
10 erfolgt durch anionische, sauer oder alkalisch katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, wobei der mittlere Alkoxylierungsgrad 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 beträgt.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Gehalt der erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösung an Wasser ad 100 Gew.-%.

- Die erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösungen sind bei Raumtemperatur von 25 °C transparente Flüssigkeiten von niedriger Viskosität und lassen sich mittels Pumpen einfach dosieren und fördern. Weiterhin lassen sich die
20 erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösungen einfach mit Wasser weiter verdünnen.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation, indem man 1,0 bis 70,0 Gew.-% mindestens eines
25 olefinisch ungesättigten Monomers mittels radikalischer Polymerisation in Gegenwart von 0,01 bis 5,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösung und gegebenenfalls 0 bis 5,0 Gew.-% eines anionischen Tensides umsetzt.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,01 bis 5,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen wässrigen Tensidlösung und gegebenenfalls 0 bis 5,0 Gew.-% eines anionischen Tensides als Emulgator in der radikalischen Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.

Die Angaben zu Gewichtsprozenten bei Verfahren und Verwendung beziehen sich auf das Gewicht des zur Emulsionspolymerisation fähigen Reaktionsgemischs.

- 5 Unter olefinisch ungesättigten Monomeren versteht man Verbindungen, die eine oder mehrere, bevorzugt eine olefinische Doppelbindung enthalten, und die der radikalischen Polymerisation zugänglich sind. Bevorzugte olefinisch ungesättigte Monomere sind
- 10 - Vinylmonomere, wie Carbonsäureester des Vinylalkohols, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether der Isononansäure oder der Isodecansäure, die auch als C₉ und C₁₀-Versätsäuren bezeichnet werden,
- Arylsubstituierte Olefine, wie Styrol und Stilben,
- olefinisch ungesättigte Carbonsäureester, wie Methylacrylat, Ethylacrylat,
- 15 Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Tridecylacrylat, Stearylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylsäureester,
- olefinisch ungesättigte Dicarbonsäureester, wie Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Dipentylmaleinat,
- 20 Dihexylmaleinat und Di-2-ethylhexylmaleinat,
- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze,
- olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren und ihre Alkali-
- 25 und Ammoniumsalze, wie Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und ihre Alkali- und Ammonium-, Alkylammonium- und Hydroxyalkylammoniumsalze, Allylsulfonsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Acryloyloxethylphosphonsäure und ihre Ammonium- und Alkalisalze sowie die entsprechenden
- 30 Methacrylsäurederivate,
- olefinisch ungesättigte Amine, Ammoniumsalze, Nitrile und Amide, wie Dimethylaminoethylacrylat, Acryloyloxethyltrimethylammoniumhalide, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid,

N-Propylacrylamid, N-Methylolacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate und Vinylmethyleacetamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben genannten Monomere mit weiteren Comonomeren, vorzugsweise Olefinen oder halogenierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylen, Propen, Butene, Pentene, 1,3-Butadien, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen polymerisiert.

Beispiele 1 - 13 (Vergleichsbeispiele) und Beispiele 14 - 16

Tensidlösungen

Festpunkt wässriger Lösungen eines linearen, gesättigten C₁₂/C₁₄-Fettalkoholethoxylates mit 30 Mol Ethylenoxid

Lösevermittler

PEG 1000 Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 g/mol (Vergleichsbeispiel)

PEG 4000 Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol (Vergleichsbeispiel)

Dodekandiol + 8 EO 1,2-Dodekandiol umgesetzt mit 8 Mol Ethylenoxid (Vergleichsbeispiel)

Polyglykol P 31/300 Pentaerythritol-Mischalkoxylat mit einem molaren Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 4:1 und einem mittleren Molekulargewicht von ca. 5000 g/mol (Vergleichsbeispiel)

Genapol BA 040 Benzylalkohol umgesetzt mit 4 Mol Ethylenoxid mit einem Gehalt an leicht flüchtigen Verbindungen, insbesondere nichtumgesetztem Benzylalkohol von < 1%

Tabelle 1

Beispiel		1	2	3	4
Fettalkoholethoxylat	[%]	65	60	55	50
PEG 1000	[%]	0	5	10	15
Wasser	[%]	35	35	35	35
Summe	[%]	100	100	100	100
Festpunkt	[° C]	30	25	15	10
Brookfield - Viskosität bei 25°C	[mPas]	n.b.	n.b.	1635	920

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 2

Beispiel		5	6	7	8	9	10
Fettalkoholethoxylat	[%]	60	55	50	60	55	50
PEG 4000	[%]	5	10	15	-	-	-
Dodekandiol + 8 EO	[%]	-	-	-	5	10	15
Wasser	[%]	35	35	35	35	35	35
Summe	[%]	100	100	100	100	100	100
Festpunkt	[° C]	15	10	10	20	10	6
Brookfield - Viskosität bei 25°C	[mPas]	2125	1390	1320	3050	860	515

5

Tabelle 3

Beispiel		11	12	13	14	15	16
Fettalkoholethoxylat	[%]	60	55	50	60	55	50
Polyglykol P31/300	[%]	5	10	15	-	-	-
Genapol BA 040	[%]	-	-	-	5	10	15

Wasser [%]	35	35	35	35	35	35
Summe [%]	100	100	100	100	100	100
Festpunkt [° C]	20	10	10	20	8	6
Brookfield - Viskosität bei 25°C [mPas]	2800	1264	920	1480	1333	355

Beispiel 17

Emulsionspolymerisation

5

Es werden 1060 g einer Monomeremulsion bestehend aus folgenden Komponenten durch Zugabe in ein Glasgefäß und unter Rühren hergestellt.

215,4 g vollentsalztes Wasser,

10 25,0 g einer 27 %igen Lösung eines Alkylpolyethylenglykolethersulfates, Natriumsalz mit 7 Ethylenoxideinheiten (Emulsogen® EPA 073, Fa. Clariant),

32,1 g der erfindungsgemäßen, wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 15,

7,5 g Acrylsäure (Monomer),

15 15,0 g Methacrylsäure (Monomer),

15,0 g Methacryamid (Monomer),

412,0 g 2-Ethylhexylacrylat (Monomer),

338,0 g Styrol (Monomer).

20 Parallel wird eine Initiatorlösung bestehend aus 2,6 g Ammoniumperoxodisulfat und 71,7 g vollentsalztem Wasser hergestellt. In einem 2 Liter Reaktionsgefäß werden folgende Komponenten vorgelegt:

374,0 g vollentsalztes Wasser und

25 2,8 g einer 27 %igen Lösung eines Alkylpolyethylenglykolethersulfates, Natriumsalz mit 7 Ethylenoxideinheiten (Emulsogen® EPA 073, Fa. Clariant).

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wird die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80 °C erwärmt und 23,0 g der Monomeremulsion und 14,9 g der Initiatorlösung zugegeben. Sobald die radikalische Polymerisationsreaktion beginnt, steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an und die Reaktionswärme wird durch Kühlung des Reaktionsgefäßes abgeführt. Die restliche Monomeremulsion und 29,7 g Initiatorlösung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 80 °C dosiert. Anschließend werden weitere 29,7 g Initiatorlösung hinzugegeben und eine Stunde bei 80 °C gerührt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wird auf 60 °C abgekühlt, 21,4 g einer 7 %igen tert.-Butylhydroperoxidlösung hinzugegeben und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt, um nicht umgesetzte Monomeren möglichst vollständig zu polymerisieren. Aus demselben Grund werden anschließend 30,0 g einer 5 %igen Natriumdisulfitlösung dosiert und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Danach wird die wässrige Polymerdispersion abgekühlt und der pH-Wert mit 37,5 g einer 10 %igen Natriumhydroxidlösung auf 7 - 8 eingestellt.

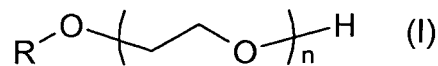
Die Polymerdispersion ist eine stabile, milchige Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Test	Ergebnis
Feststoffgehalt	50,1 Gew.-%
Koagulat	312 ppm
Teilchengröße	144 nm
Viskosität	1066 mPas
Gefrier-Tau-Stabilität	Nach 5 Zyklen stabil
Lagerstabilitätstest	stabil
Elektrolytbeständigkeit	stabil

Patentansprüche:

1. Wässrige Tensidlösungen, enthaltend

- 5 (A) 50,0 bis 90,0 Gew.-% eines Ethoxylates linearer, gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole der Formel (I),

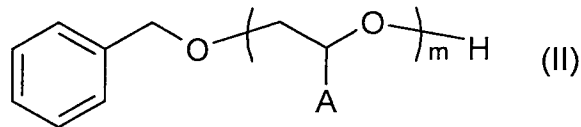


worin

- 10 R ein linearer, Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
 n eine ganze Zahl von 3 bis 100,
 ist,

- (B) 0,01 bis 20,0 Gew.-% eines Benzylalkoholalkoxylates der Formel (II),

15



worin

- A ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,
 m eine Zahl von 3 bis 10 darstellt, und

20

- (C) Wasser.

2. Wässrige Tensidlösungen nach Anspruch 1, enthaltend weitere übliche Nebenprodukte ausgewählt aus folgenden Komponenten:

- 25 Diethylenglykol,
 Polyethylenglykole,
 Propylenglykol,
 Dipropylenglykol,
 Polypropylenglykole,

Mischpolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Natrium-, Kalium-, Calciumsalze der Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder höherer Carbonsäuren.

- 5 3. Wässrige Tensidlösung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin der Anteil von Wasser ad 100 Gew.-% ist.
4. Wässrige Tensidlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, worin n eine Zahl von 8 bis 50 ist.
- 10 5. Wässrige Tensidlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, worin R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 - 18 Kohlenstoffatomen ist.
6. Wässrige Tensidlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, worin A für Wasserstoff steht.
- 15 7. Wässrige Tensidlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, worin m für 4 bis 8 steht.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung einer Polymeremulsion, indem man mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer mittels radikalischer Polymerisation in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, einer wässrigen Tensidlösung nach einem oder mehrere der Ansprüche 1 - 7, umsetzt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Menge olefinisch ungesättigter Monomere zwischen 1 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, liegt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8 und/oder 9, worin zusätzlich bis zu 5 Gew.-% eines anionischen Tensids zugegen sind.
11. Verfahren nach einem oder mehrere der Ansprüche 9 bis 11, worin die

olefinisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus Vinylmonomeren, Arylsubstituierten Olefinen, olefinisch ungesättigten Carbonsäureestern, olefinisch ungesättigten Dicarbonsäureester, olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, und ihren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen, olefinisch ungesättigten Sulfonsäuren und Phosphonsäuren und ihren Alkali- und Ammoniumsalzen, olefinisch ungesättigten Aminen, Ammoniumsalzen, Nitrilen und Amiden, und Vinylmethylacetamid.

12. Verwendung von 0,01 bis 5,0 Gew.-% der wässrigen Tensidlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7, und gegebenenfalls 0 bis 5,0 Gew.-% eines anionischen Tensides, als Emulgator in der radikalischen Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/000967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D1/72 B01F17/00 C08F2/26 C08F2/30
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F B01F C11D

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 2009/032069 A1 (WILSON NEIL [US] ET AL) 5 February 2009 (2009-02-05) claims; examples; tables -----	1-7
Y	US 5 346 973 A (FEUSTEL DIETER [DE] ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13) cited in the application claims -----	1-12
Y	WO 2012/123082 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; AHRENS HENDRIK [DE]; SCHAEFER CARSTEN [DE]) 20 September 2012 (2012-09-20) page 11, line 11 - line 17 claims -----	1-12
A	US 2010/041577 A1 (TIPPETTS DENETTE M [US] ET AL) 18 February 2010 (2010-02-18) claims ----- -/-	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2014

Date of mailing of the international search report

12/08/2014

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

Kaumann, Edgar

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/000967

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 39 090 A1 (HENKEL KGAA [DE]; PULCRA SA [ES]) 9 May 1996 (1996-05-09) claims -----	1-12
A	EP 1 808 223 A1 (ADEKA CORP [JP]) 18 July 2007 (2007-07-18) claims -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/000967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009032069	A1	05-02-2009	CA 2638506 A1
			US 2009032069 A1
			02-02-2009
			05-02-2009
US 5346973	A	13-09-1994	AT 121124 T
			AU 646839 B2
			CA 2077349 A1
			DE 4006391 A1
			DE 59105185 D1
			DK 0517718 T3
			EP 0517718 A1
			ES 2070491 T3
			GR 3015769 T3
			JP 3246912 B2
			JP H05504719 A
			US 5346973 A
			WO 9113140 A1
			05-09-1991
WO 2012123082	A1	20-09-2012	CN 103748181 A
			EP 2686390 A1
			US 2014005315 A1
			WO 2012123082 A1
			23-04-2014
			22-01-2014
			02-01-2014
			20-09-2012
US 2010041577	A1	18-02-2010	AU 2009281851 A1
			CA 2733979 A1
			CN 102159692 A
			EA 201170318 A1
			EC SP11010888 A
			EP 2324103 A2
			JP 2012500306 A
			KR 20110053451 A
			NZ 591170 A
			SG 193794 A1
			TW 201009069 A
			US 2010041577 A1
			US 2011287998 A1
			WO 2010019841 A2
			18-02-2010
			18-02-2010
			17-08-2011
			31-10-2011
			31-10-2011
			25-05-2011
			05-01-2012
			23-05-2011
			28-03-2013
			30-10-2013
			01-03-2010
			18-02-2010
			24-11-2011
			18-02-2010
DE 4439090	A1	09-05-1996	DE 4439090 A1
			EP 0789684 A1
			ES 2145931 T3
			WO 9614290 A1
			09-05-1996
			20-08-1997
			16-07-2000
			17-05-1996
EP 1808223	A1	18-07-2007	CN 101048223 A
			EP 1808223 A1
			JP 4744848 B2
			JP 2006130403 A
			KR 20070085775 A
			US 2007257233 A1
			WO 2006048984 A1
			03-10-2007
			18-07-2007
			10-08-2011
			25-05-2006
			27-08-2007
			08-11-2007
			11-05-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D1/72 B01F17/00 C08F2/26 C08F2/30 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F B01F C11D		
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 2009/032069 A1 (WILSON NEIL [US] ET AL) 5. Februar 2009 (2009-02-05) Ansprüche; Beispiele; Tabellen -----	1-7
Y	US 5 346 973 A (FEUSTEL DIETER [DE] ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-12
Y	WO 2012/123082 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; AHRENS HENDRIK [DE]; SCHAEFER CARSTEN [DE]) 20. September 2012 (2012-09-20) Seite 11, Zeile 11 - Zeile 17 Ansprüche -----	1-12
A	US 2010/041577 A1 (TIPPETTS DENETTE M [US] ET AL) 18. Februar 2010 (2010-02-18) Ansprüche ----- -/-	1-12
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. August 2014		12/08/2014
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 Kaumann, Edgar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 39 090 A1 (HENKEL KGAA [DE]; PULCRA SA [ES]) 9. Mai 1996 (1996-05-09) Ansprüche -----	1-12
A	EP 1 808 223 A1 (ADEKA CORP [JP]) 18. Juli 2007 (2007-07-18) Ansprüche -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/000967

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2009032069	A1	05-02-2009	CA	2638506 A1	02-02-2009
			US	2009032069 A1	05-02-2009

US 5346973	A	13-09-1994	AT	121124 T	15-04-1995
			AU	646839 B2	10-03-1994
			CA	2077349 A1	02-09-1991
			DE	4006391 A1	05-09-1991
			DE	59105185 D1	18-05-1995
			DK	0517718 T3	04-09-1995
			EP	0517718 A1	16-12-1992
			ES	2070491 T3	01-06-1995
			GR	3015769 T3	31-07-1995
			JP	3246912 B2	15-01-2002
			JP	H05504719 A	22-07-1993
			US	5346973 A	13-09-1994
			WO	9113140 A1	05-09-1991

WO 2012123082	A1	20-09-2012	CN	103748181 A	23-04-2014
			EP	2686390 A1	22-01-2014
			US	2014005315 A1	02-01-2014
			WO	2012123082 A1	20-09-2012

US 2010041577	A1	18-02-2010	AU	2009281851 A1	18-02-2010
			CA	2733979 A1	18-02-2010
			CN	102159692 A	17-08-2011
			EA	201170318 A1	31-10-2011
			EC	SP11010888 A	31-10-2011
			EP	2324103 A2	25-05-2011
			JP	2012500306 A	05-01-2012
			KR	20110053451 A	23-05-2011
			NZ	591170 A	28-03-2013
			SG	193794 A1	30-10-2013
			TW	201009069 A	01-03-2010
			US	2010041577 A1	18-02-2010
			US	2011287998 A1	24-11-2011
			WO	2010019841 A2	18-02-2010

DE 4439090	A1	09-05-1996	DE	4439090 A1	09-05-1996
			EP	0789684 A1	20-08-1997
			ES	2145931 T3	16-07-2000
			WO	9614290 A1	17-05-1996

EP 1808223	A1	18-07-2007	CN	101048223 A	03-10-2007
			EP	1808223 A1	18-07-2007
			JP	4744848 B2	10-08-2011
			JP	2006130403 A	25-05-2006
			KR	20070085775 A	27-08-2007
			US	2007257233 A1	08-11-2007
			WO	2006048984 A1	11-05-2006
