

(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  
23. November 2006 (23.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/122947 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08L 33/02 (2006.01) C08F 2/20 (2006.01)  
C08F 20/06 (2006.01) C09D 7/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062380
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Mai 2006 (17.05.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 023 799.1 19. Mai 2005 (19.05.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUKHERJEE, Pulakesh [IN/DE]; Sachsenstrasse 109, 68309 Mannheim (DE). NOWACK, Roland [DE/DE]; Peter-Paul-Rubens-str.17, 67134 Birkenheide (DE). BÖLTER, Henning [DE/DE]; Von-Blumencron-Ring 8, 67319 Wattenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE AND/OR WATER-SWELLABLE ANIONIC POLYMERS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN UND/ODER IN WASSER QUELLBAREN ANIONISCHEN POLYMERISATEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions of water-soluble and/or water-swella- ble anionic polymers, obtained by radical polymerisation of ethylenically-unsaturated anionic monomers in an aqueous medium in the presence of at least one stabilizer, whereby the polymerisation is carried out in the presence of at least one water-soluble polymer of the groups constituted by (a) graft polymers of vinyl acetate and/or vinyl propionate on (i) polyethylene glycols or (ii) polyethylene glycols or polypropylene glycols, the end groups of which are singly or doubly terminated by alkyl, carboxyl or amino groups, polyalkylene glycols, polyalkylene glycols, the end groups of which are singly or doubly terminated by alkyl, carboxyl or amino groups and (b) water-soluble copolymers of the group constituted by homo- and copolymers of anionic monomers, by copolymers of anionic and cationic and optionally neutral monomers, whereby the proportion of anionic monomers, incorporated by polymerisation, is higher than that of the cationic monomers and by copolymers of at least one anionic monomer and at least one monomer of the group constituted by esters of the anionic monomers with monovalent alcohols, styrene, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl imidazole, N-vinyl formamide, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate and vinyl propionate as stabilizers. Said invention also relates to a method for producing said aqueous dispersions by radical polymerisation of ethylenically-unsaturated anionic monomers in an aqueous medium in the presence of a stabilizer of the aforementioned groups (a) and (b), and to the use of said aqueous dispersions as thickening agents for paper coating mixtures, pigment printing pastes, printing pastes for transfer printing, dispersion printing, printing with acid and metallic complex dies, reactive printing, vat printing, for tertiary oil recovery, for nonwoven consolidation, for aqueous inks, pharmaceutical products, dental compositions, agrochemical products and extinguishing agents and as coating agents and additives in washing and cleaning products.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole und (b) wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren, Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und - Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat als Stabilisator durchführt, Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart eines Stabilisators der obengenannten Gruppen (a) und (b) sowie Verwendung der wässrigen Dispersionen als Verdickungsmittel für Papierstreichmassen,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/122947 A1



KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

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

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.

10

Aus der US-A 4 380 600 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man wasserlösliche Monomere, die wasserlösliche Polymere bilden, in einer wässrigen Lösung mindestens eines anderen Polymeren wie Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder Stärke, in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert. Die wässrige Lösung des anderen Polymeren, die bei der Polymerisation vorgelegt wird, enthält 3 bis 150 Gewichtsteile des wasserlöslichen Polymeren, bezogen auf 100 Gewichtsteile Wasser. Die Menge der bei der Polymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren wie Acrylsäure, Natriumacrylat oder Acrylamid, beträgt 10 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Wasser. Um die Stabilität der so erhältlichen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren zu erhöhen, kann man die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln und bei Bedarf auch noch in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen Salzen wie Natriumchlorid oder Kaliumsulfat durchführen.

15

20

25

Aus der EP-A 183 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man die wasserlöslichen Monomeren in einer wässrigen Lösung polymerisiert, die ein Salz z.B. Ammoniumsulfat, und ein polymeres Dispergiemittel enthält, z.B. Polyole, Polyethylenglykol und/oder Polypropylen glykol mit einem Molekulargewicht bis zu 600, kationische oder anionische Polyelektrolyte. Mit Ausnahme von Homopolymerisaten aus speziellen kationischen Monomeren können nach diesem Verfahren keine Homopolymerisate von ionischen Monomeren hergestellt werden, vgl. EP-A 183 466, Seite 5, Zeilen 2 bis 6. Wie die Beispiele zeigen, kann man jedoch Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure herstellen.

30

35

Aus der US-A 5,605,970 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von hochmolekularen anionischen Polymeren bekannt. Bei diesem Verfahren polymerisiert man eine wässrige Lösung von Acrylsäure unter Zusatz von 2 bis 20 Gew.-% Ammoniumsulfat, Glycerin, Ethylenglykol und eines niedrigmolekularen Terpolymeren

40

aus 66 Mol-% Acrylsäure, 22 Mol-% Natriumacrylat und 12 Mol-% Ethylhexylacrylat in Gegenwart von 3 bis 14 Mol-% Ethylhexylacrylat und einem Polymerisationsinitiator bei einem pH-Wert unterhalb von 4,5 unter Bildung einer wässrigen Dispersion eines hochmolekularen Terpolymerisates aus Acrylsäure, Natriumacrylat und Ethylhexylacrylat. Das Terpolymerisat wird nach dem Abkühlen isoliert. Bei dem bekannten Verfahren ist es unerlässlich, ein anorganisches Salz und ein hydrophobes Monomer wie Ethylhexylacrylat, einzusetzen. Dadurch werden aber die Eigenschaften der anionischen Polymerisate in unerwünschter Weise verändert.

Außerdem sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt. Sie werden gemäß der Lehre der WO 03/046024 durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von polymeren Stabilisatoren wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylimidazol oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid, hergestellt oder durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigen Lösungen erhalten, die hohe Konzentrationen an anorganischen Salzen aufweisen, vgl. die Beispiele in der EP-B 0 984 990.

Aus der WO 97/34933 sind wässrige Dispersionen von hochmolekularen nichtionischen oder anionischen Polymeren bekannt, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten wässrigen Salzlösung unter Zusatz eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und/oder Acrylsäure. Geeignete Polymerstabilisatoren sind beispielsweise anionisch geladene wasserlösliche Polymere mit einer Molmasse von 100 000 bis 5 Millionen wie Polymere der Acrylamidomethylpropansulfonsäure. Sie werden in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Dispersion, eingesetzt. Während der Polymerisation muß ein pH-Wert in dem Bereich von 2 bis 5 eingehalten werden.

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren, die anorganische Salze in gelöster Form enthalten, können beispielsweise nicht als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, verwendet werden, weil die anorganischen Salze die Viskosität des zu verdickenden Systems stark erniedrigen. Diese Eigenschaft ist als "salt poisoning effect" bekannt.

Aus der DE-A 103 38 828 sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen, anionischen Polymerisaten bekannt, die durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators erhältlich sind, wobei als Stabilisator mindestens ein wasserlösliches Polymer aus den Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000

und

10

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

15

eingesetzt wird. Die wässrigen Dispersionen werden als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, Pigmentdruckpasten und Lederbehandlungsmittel, eingesetzt.

20

Aus der älteren Anmeldung DE-A 10 2004 038 983.7 sind ebenfalls wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten bekannt, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymers der Gruppen

25

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Polyalkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

30

35 und

(b) wasserlösliche Copolymere aus

(b1) nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

(b2) kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls

(b3) anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten kationischen Monomeren größer ist als der der anionischen Monomeren,

5 als Stabilisator durchführt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, bei deren Herstellung keine stabilisierend wirkenden anorganischen Salze eingesetzt werden müssen, so dass die  
10 entstehenden Dispersionen praktisch frei von solchen Salzen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Mono-  
15 meren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymers der Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Polyalkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen  
20 endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

25 und

(b) wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe der

- Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
- Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls  
30 neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
- Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-  
35 Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat

als Stabilisator durchführt.

Als ethylenisch ungesättigte, anionische Monomere für die Herstellung der wässrigen Dispersionen kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Itaconsäure und/oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchgeführt werden. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylaminopropyl(meth)-acrylate, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylformamid, Vinylimidazol und quaterniertes Vinylimidazol und teilweise oder vollständig neutralisierte oder quaternierte Dialkylamininoalkyl(meth)acrylamide. Basische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder in vollständig neutralisierter oder in beispielsweise mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylhalogeniden quaternierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Comonomeren werden bei der Herstellung der anionischen Polymerisate beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymeren wasserlöslich sind und eine anionische Ladung aufweisen. Bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren beträgt die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comonomeren z.B. 0 bis 99, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%.

Bevorzugte Copolymere sind beispielsweise Copolymerisate aus 25 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 75 bis 10 Gew.-% Acrylamid. Besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von Acrylsäure, die durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren erhältlich sind sowie Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die durch Copolymerisieren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Pentaerythrittrialylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Methylenbisacrylamid, Ester aus zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 8 C-Atomen und C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, ethoxyliertes Trimethy-

lolpropantrimethacrylat, Pentaerythrit-triacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Triallylmethylammoniumchlorid, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern, mindestens zwei Vinylgruppen aufweisende Vinylether oder Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen herstellbar sind.

5

Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt werden. Man erhält dann Copolymere mit einer höheren Molmasse als beim Polymerisieren der anionischen Monomeren in Abwesenheit eines Vernetzers. Der Einbau eines Vernetzers in die Polymeren führt außerdem zu einer verringerten Löslichkeit der Polymeren in Wasser. In Abhängigkeit von der Menge an einpolymerisiertem Vernetzer werden die Polymeren wasserunlöslich, sind jedoch in Wasser quellbar. Zwischen vollständiger Löslichkeit der Polymeren in Wasser und dem Quellen der Polymeren in Wasser gibt es fließende Übergänge. Vernetzte Copolymere haben aufgrund ihres Quellvermögens in Wasser ein hohes Wasseraufnahmevermögen. Sie sind beispielsweise als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, einsetzbar.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Verbindungen werden beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Polyacrylsäuren wie superabsorbierenden Polymeren eingesetzt, vgl. EP-A 858 478, Seite 4, Zeile 30 bis Seite 5, Zeile 43. Beispiele für Vernetzer sind Triallylamin, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether oder mindestens zwei Vinylgruppen aufweisende Vinylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Sorbitol, 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Diethylenglykol und von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 300 bis 600, ethoxylierte Trimethylolpropantriacrylate oder ethoxylierte Trimethylolpropan-trimethacrylate, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanoltrimethacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und Triallylmethylammoniumchlorid. Falls bei der Herstellung der anionischen Dispersionen Vernetzer eingesetzt werden, so betragen die jeweils verwendeten Mengen an Vernetzer beispielsweise 0,0005 bis 5,0, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren. Bevorzugt verwendete Vernetzer sind Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose oder Mannose und Triallylamin und/oder ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat sowie Mischungen dieser Verbindungen.

40

Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Kettenüberträgers durchgeführt werden. Man erhält dann Polymere, die eine niedrigere Molmasse besitzen als ohne Kettenüberträger hergestellte Polymere. Beispiele für Kettenüberträger sind Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten wie Dodecylmercaptan, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Diisopropyldisulfid, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioessigsäure und Thioharnstoff, Aldehyde, organische Säuren wie Ameisensäure, Natriumformiat oder Ammoniumformiat, Alkohole wie insbesondere Isopropanol sowie Phosphorverbindungen, z.B. Natriumhypophosphit. Man kann einen einzigen oder mehrere Kettenüberträger bei der Polymerisation einsetzen. Falls man sie bei der Polymerisation verwendet, setzt man sie beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 5,0, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, ein. Die Kettenüberträger werden vorzugsweise zusammen mit mindestens einem Vernetzer bei der Polymerisation eingesetzt. Durch Variation der Menge und des Verhältnisses von Kettenüberträger und Vernetzer ist es möglich, die Rheologie der entstehenden Polymerisate zu steuern. Kettenüberträger und/oder Vernetzer können bei der Polymerisation beispielsweise im wässrigen Polymerisationsmedium vorgelegt oder zusammen oder getrennt von den Monomeren je nach Fortschreiten der Polymerisation zum Polymerisationsansatz dosiert werden.

Bei der Polymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidin) dihydrochlorid, 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid. Die Initiatoren werden in den bei der Polymerisation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azo-starter als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlung mit UV-Licht initiieren.

Die wässrigen Dispersionen der wasserlöslichen anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration an anionischen Polymeren von beispielsweise 1 bis 70 Gew.-%, meistens 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%. Sie enthalten erfindungsgemäß mindestens zwei unterschiedliche Gruppen der oben genannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 1 bis 40 Gew.-%, meistens 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei

einem pH-Wert von 2,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 100 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 20 000 mPas, bevorzugt 200 bis 10 000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 6, 100 UpM).

- 5 Zu den Stabilisatoren der Gruppe (a) gehören Ppropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, sowie außerdem Polyalkylenglykole und ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole.
- 10

Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO 03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Die darin beschriebenen Polyalkylenglykole können entweder direkt als Stabilisator der Gruppe (a) eingesetzt oder dahingehend modifiziert werden, dass man auf 100 Gewichtsteile der Polyalkylenglykole beispielsweise 10 bis 15 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat und/oder Vinylpropionat ppropft. Bevorzugt setzt man als Ppropfgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 1000 bis 100 000 ein und ppropft darauf Vinylacetat.

- 20 Weitere geeignete Stabilisatoren (a) sind die oben bereits erwähnten Polyalkylenglykole sowie die ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykole. Die vorstehend genannten Polymeren haben beispielsweise Molmassen  $M_N$  von 100 bis 100 000, bevorzugt von 300 bis 80 000, besonders bevorzugt von 600 bis 50 000 und insbesondere von 1 000 bis 50 000. Solche
- 25 Polymere werden beispielsweise in der oben zitierten WO 03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Blockcopolymeren können Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten. Die OH-
- 30 Endgruppen der Polyalkylenglykole können gegebenenfalls ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppe vorzugsweise eine Methylgruppe in Betracht kommt.

Besonders bevorzugt eingesetzte Stabilisatoren der Gruppe (a) sind Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Insbesondere bevorzugt sind Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Molmasse  $M_N$  von 500 bis 20 000 g/mol und einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 10 bis 80 mol-%.

35

Die wasserlöslichen Polymere der Gruppe (a) werden beispielsweise in Mengen von 1 bis 39,5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis

40

25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, bei der Herstellung der Dispersionen eingesetzt.

Als Polymere der Gruppe (b) verwendet man wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe der

- 5
- Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
  - Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
  - 10 - Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcapolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat.

15

Als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) verwendet man beispielsweise mindestens ein Homopolymerisat aus einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, deren partiell oder vollständig mit Alkalimetall- und/oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder mindestens ein Copolymer aus diesen Monomeren einsetzt. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wurden oben bereits bei den anionischen Monomeren genannt, die für die Herstellung der wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden. Diese anionischen Monomeren können ebenfalls für die Herstellung der Polymeren der Komponente (b) der Stabilisatormischungen eingesetzt werden. Bevorzugt kommen hierfür Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und/oder der Gemische in beliebigen Verhältnissen in Betracht.

20

25

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) der Stabilisatormischung sind wasserlösliche Copolymerisate aus

30

- (i) mindestens einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze,
- (ii) mindestens einem kationischen Monomer aus der Gruppe von partiell oder vollständig neutralisierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, partiell oder vollständig quaternierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide in quaternierter oder neutralisierter Form, Dialkyldiallylammoniumhalogenide und quaterniertem N-Vinylimidazol und gegebenenfalls
- 35 (iii) mindestens eines neutralen Monomeren,

wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren.

Beispiele für anionische Monomere (i) wurden bereits oben genannt. Als kationische Monomere (ii) kommen beispielsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und Diethylaminopropylmethacrylat, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, N-Vinylimidazol, quaterniertes N-Vinylimidazol und Dialkylaminoalkylacrylamide wie Dimethylaminoethylacrylamid oder Dimethylaminoethylmethacrylamid in Betracht. Basische Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder vollständig mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure und p-Toluolsulfonsäure neutralisierter Form eingesetzt werden. Die basischen Monomeren können außerdem teilweise oder vollständig mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylhalogeniden und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylarylhalogeniden quaterniert sein und in dieser Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die vollständig mit Methylchlorid quaternierten Dimethylaminoethyl(meth)acrylate wie Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid oder Dimethylaminoethylmethacrylat-methochlorid. Die Polymeren der Gruppe (b) können als kationische Gruppe auch Vinylamineinheiten enthalten. Solche Polymeren sind z.B. dadurch erhältlich, dass man N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem anionischen wasserlöslichen Monomer polymerisiert und die Polymeren anschließend unter teilweiser Abspaltung von Formylgruppen zu Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren hydrolysiert.

Als neutrale Monomere (iii) können beispielsweise die Ester aus anionischen Monomeren, insbesondere aus C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen wie insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-, sek.- und tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat und n-, sek.- und tert.-Butylmethacrylat, sowie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol eingesetzt werden.

Bei den als Komponente (b) in Betracht kommenden amphoteren Copolymeren ist der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren immer größer ist als der der kationischen Monomeren. Diese Copolymeren tragen somit immer eine anionische Ladung.

Als Copolymere der Gruppe (b) kommen außerdem wasserlösliche Copolymerisate aus

- 5 (i) mindestens einem anionischen Monomer und  
(ii) mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat

10 in Betracht, z.B. Copolymere aus Acrylsäure, Methylacrylat und N-Vinylpyrrolidon oder Copolymere aus Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Methylacrylat und Vinylimidazol.

15 Die wasserlöslichen Polymere (b) können die in Betracht kommenden Monomeren in beliebigen Verhältnissen einpolymerisiert enthalten, wobei lediglich die amphoteren Copolymerisate so aufgebaut sind, dass sie immer eine anionische Ladung tragen. Die mittlere Molmasse  $M_w$  der Polymeren der Gruppe (b) der Stabilisatormischung beträgt beispielsweise bis zu 1,5 Millionen, meistens bis 1,2 Millionen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 1 Million, meistens 1500 bis 100 000 und insbesondere  
20 2000 bis 70 000 (bestimmt nach der Methode der Lichtstreuung).

Die Polymeren (b) können auch mit Hilfe des K-Wertes charakterisiert werden. Sie haben beispielsweise einen K-Wert von 15 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150 und besonders bevorzugt 45 bis 110 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13,  
25 58 – 64 und 71 – 74 (1932) in 3.gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einem pH-Wert von 7).

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten die Polymere der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

30

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

- 35 (a) mindestens einem Blockcopolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid

und

- (b) mindestens einem Copolymerisat aus Methacrylsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Copolymerisat aus Methylacrylat, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und quaterniertem Vinylimidazol mit einer insgesamt anionischen La-  
40

derung, wasserlösliches Copolymerisat aus Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylat und Styrol, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polyacrylamidomethylpropansulfonsäure.

- 5 Das Verhältnis der Komponenten (a) und (b) in den Stabilisatormischungen kann in einem weiten Bereich variiert werden. Es kann beispielsweise 50 : 1 bis 1 : 10 betragen. Vorzugsweise wählt man ein Verhältnis von (a) : (b) von mindestens 1,5 : 1, insbesondere von 7 : 1 bis 10 : 1.
- 10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen
- 15 Polymeren der Gruppen
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole
- 20
- und
- 25 (b) wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe
- Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
  - Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
  - 30 - Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat
- 35 als Stabilisator durchführt.

Man erhält stabile wässrige Dispersionen von anionischen Polymerisaten mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 70  $\mu\text{m}$ . Die Teilchengröße

40 kann z. B. durch optische Mikroskopie, Lichtstreuung oder Gefrierbruchelektronen-

mikroskopie bestimmt werden. Die wässrigen Dispersionen werden beispielsweise bei pH-Werten von 0,5 bis 9, vorzugsweise 1 bis 5 hergestellt. Bei pH-Werten unterhalb von 9 haben Dispersionen mit einem Gehalt an anionischen Polymeren von etwa 5 bis 35 Gew.-% eine relativ niedrige Viskosität. Verdünnt man sie aber auf einen Gehalt an anionischen Polymeren weniger als 4 Gew.-%, so steigt die Viskosität der Mischung stark an.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der wässrigen Dispersionen als Verdickungsmittel für wässrige Systeme, z.B. als Verdickungsmittel für Papierstreichmassen, Pigmentdruckpasten, Druckpasten für den Transferdruck, den Dispersionsdruck, den Druck mit Säure- und Metallkomplexfarbstoffen, den Reaktivdruck, den Kündruck, zur tertiären Erdölförderung, zur Verfestigung von Faservliesen, für wässrige Farben, für Dentalmassen, für pharmazeutische Erzeugnisse, Agrochemikalien und Löschmittel. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können darüber hinaus auch als Beschichtungsmittel für Substrate wie Papier, Holz, Glas, Metall und Keramikartikel sowie als Zusatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Sie eignen sich außerdem als Matrix für die kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen in pharmazeutischen Formulierungen sowie von Agrochemikalien.

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren werden vorzugsweise als Verdickungsmittel, beispielsweise als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten, Druckpasten für den Transferdruck, den Dispersionsdruck, den Druck mit Säure- und Metallkomplexfarbstoffen, den Reaktivdruck, den Kündruck und als Zusatz zu wässrigen Farben wie Fassadenfarben und zur Verfestigung von Vliesen eingesetzt, sowie für die Oberflächenbehandlung von Leder. Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren können allgemein als Reologie-modifizierer von Präparationen wie beispielsweise Pigmentdruckpasten verwendet werden.

Eine spezielle Anwendungsform der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren liegt in der Herstellung von bedruckten flexiblen Substraten und insbesondere bedrucktem Textil. Verfahren zum Bedrucken von textilen Materialien werden beispielsweise in der WO 02/012378, Seite 12, Zeile 4, bis Seite 16, Zeile 34 ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen gelten entsprechend für die Anwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen zum Bedrucken von textilen Materialien.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren Polymeren werden außerdem zusammen mit mindestens einem Neutralisationsmittel als Zusatz zu wässrigen Löschmitteln verwendet. Unter einem

wässrigen Löschmittel soll in erster Linie Wasser verstanden werden, das gegebenenfalls zusätzlich mindestens ein Flammschutzmittel, einen Farbstoff und/oder ein Netzmittel enthalten kann. Als Flammschutzmittel kommt beispielsweise Ammoniumpolyphosphat in Betracht. Als Netzmittel eignen sich alle oberflächenaktiven Stoffe wie

5 ethoxylierte Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül, ethoxylierte Phenole und/oder ethoxylierte Polyole wie Glycerin oder Polyethylenglykole.

Die Herstellung der Löschmittel kann diskontinuierlich nach einem Batch-Verfahren oder auch kontinuierlich erfolgen. Beispielsweise verdünnt man eine wässrige Disper-

10 sion eines wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren mit Wasser auf eine Polymerkonzentration von höchstens 5 Gew.-% und stellt die entstehende wässrige Lösung durch Zugabe mindestens eines wasserlöslichen Neutralisationsmittels auf einen pH-Wert von mindestens 5,5 ein. Vorzugsweise verdünnt man die

15 wässrige Polymerdispersion, indem man sie gleichzeitig aber getrennt von der Zugabestelle der Polymerdispersion mit dem Neutralisationsmittel in Wasser einbringt und die entstehende Mischung rührt. Das Neutralisationsmittel kann jedoch auch in dem zum Verdünnen eingesetzten Wasser vorgelegt oder nach Zugabe der Polymerdispersion dosiert werden. Man kann jedoch die Polymerdispersion beispielsweise kontinuierlich in einer Mischkammer oder in einer Mehrstoffdüse unter Einwirkung eines Scher-

20 felde mit Wasser verdünnen und gleichzeitig mindestens ein wasserlösliches Neutralisierungsmittel zufügen. Der pH-Wert des wässrigen Löschmittels liegt vorzugsweise in dem Bereich von 6 bis 13, insbesondere bei 7 bis 12.

Die Polymerkonzentration des wässrigen Löschmittels beträgt meistens 0,01 bis

25 2,5 Gew.-%. Sie liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,1 bis 2,0 Gew.-%. Diese Löschmittel haben beispielsweise eine Viskosität von mindestens 1000 mPas bis zu 100 000 mPas, meistens liegt die Viskosität der Löschmittel oberhalb von 5 000 mPas, vorzugsweise oberhalb von 8 000 mPas und insbesondere oberhalb von 15 000 mPas. Diese Viskositätsangaben beziehen sich auf die Messung mit einem Brookfield R/S

30 Rheometer, Spindel V40203T01, bei 20 UpM und einer Temperatur von 23°C.

Die Löschmittel können beispielsweise bei der Bekämpfung von Bränden mit wässrigen Löschmitteln in der Weise eingesetzt werden, dass man eine wässrige Dispersion mindestens eines wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polyme-

35 ren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung einen Polymergehalt von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,0 Gew.-% und einen pH-Wert von mindestens 5,5, vorzugsweise 7,5 bis 11 hat. Solche Mischungen werden dann unmittelbar zur Brandbekämpfung eingesetzt.

Als Neutralisationsmittel kommen beispielsweise eine Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumbase in Betracht. Besonders bevorzugte Neutralisationsmittel sind Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin. Außerdem können alle anderen Amine oder auch Polyamine wie Diethylentriamin, 5 Triethylentetramin, Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine als Neutralisationsmittel verwendet werden.

Die Menge an Neutralisationsmittel, die eingesetzt wird, richtet sich im Wesentlichen nach der gewünschten Viskosität, die das Löschmedium haben soll. Diese Viskosität 10 ist abhängig vom pH-Wert des Löschmittels, der vorzugsweise in dem Bereich von 7,5 bis 11 liegt. Eine bevorzugte Anwendungsform besteht darin, dass man eine wässrige Dispersion von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymeren und mindestens ein wasserlösliches Neutralisationsmittel jeweils kontinuierlich so mit Wasser mischt, dass die Mischung, d.h. das Löschmittel, einen Polymergehalt von 15 höchstens 5 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%, meistens 1,0 bis 2,0 Gew.-%, und einen pH-Wert von mindestens 5,5 und eine Viskosität von höchstens 100 000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel V40203T01, 20 UpM 23°C) hat.

Die so erhältlichen Löschmittel stellen klare, pumpbare Gele dar, die auch bei höheren 20 Temperaturen lagerstabil sind. Sie haften bei der Brandbekämpfung an senkrechten Flächen und behindern wirksam eine zu schnelle Verdunstung des Löschwassers. Sie eignen sich insbesondere in Löschwasser, das aus einer größeren Höhe auf einen Brandherd ausgebracht wird, z.B. aus einem Hubschrauber.

25 Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 – 64 und 71 – 74 (1932) in 3 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, und einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bestimmt.

Die im Folgenden angegebenen Viskositäten der Dispersionen und Lösungen wurden 30 jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in % Gewichtsprozent, die Teile bedeuten Gewichtsteile.

## Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen Azostarter haben folgende Zusammensetzung:

- 5 Azostarter VA-044: 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid

Azostarter V-70: 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

## Beispiel 1

10

In einem Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff und ständigem Rühren mit einer Drehzahl von 200 UpM 489 g vollständig entsalztes Wasser, 175 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem

15 Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylenglykolblocks und 120 g einer 20%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 59 Teilen Acrylamidomethylpropansulfonsäure, 20 Teilen Methylacrylat, 20 Teilen Acrylsäure und 1 Teil Styrol vorgelegt.

- 20 Anschließend wurde unter Rühren (200 UpM) eine Mischung aus 174 g Acrylsäure und 1,5 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) innerhalb von 5 Minuten zugetropft und die entstehende Emulsion auf 40°C erwärmt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,2 g Azostarter VA-044 in 10 g Wasser und Nachspülen der Dosiervorrichtung mit 10 g Wasser wurde
- 25 das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 40°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach dosierte man eine Lösung von 0,3 g Azostarter VA-044 in 10 g vollständig entsalztem Wasser, spülte mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch dann noch 1 Stunde zur Nachpolymerisation bei 40°C. Man erhielt eine milchig weiße Dispersion mit einer Viskosität von 18 800 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung hatte bei pH 7 eine Viskosität von
- 30 26 600 mPas.

## Beispiel 2

- In einem Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff und ständigem Rühren mit einer Drehzahl von 200 UpM 489 g vollständig entsalztes Wasser, 175 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid und 120 g einer 20%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 59 Teilen Acrylamidomethylpropansulfonsäure, 20 Teilen Methylacrylat, 20 Teilen Acrylsäure und 1
- 40 Teil Styrol vorgelegt.

Anschließend wurde unter Rühren (200 UpM) eine Mischung aus 174 g Acrylsäure und 1,5 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) innerhalb von 5 Minuten zugetropft und die entstehende Emulsion auf 40°C erwärmt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,2 g Azostarter VA-044 in 10 g Wasser und Nachspülen mit 10 g Wasser wurde das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 40°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert. Danach dosierte man eine Lösung von 0,3 g Azostarter VA-044 in 10 g vollständig entsalztem Wasser, spülte mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch dann noch 1 Stunde zur Nachpolymerisation bei 40°C. Man erhielt eine milchig weiße Dispersion mit einer Viskosität von 19 600 mPas. Eine 0,5%ige wässrige Lösung hatte bei pH 7 eine Viskosität von 22 400 mPas.

### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man im Polymerisationsreaktor 359 g vollständig entsalztes Wasser, 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylenglykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid, und 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 90 Mol-% Methacrylsäure und 10 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure vorlegte. Man erhielt eine weiße Dispersion mit einer Viskosität von 1 000 mPas. Eine daraus hergestellte 0,5%ige wässrige Lösung hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 30 000 mPas.

### Beispiel 4

Beispiel 3 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Copolymerisates aus 90 Mol-% Methacrylsäure und 10 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure jetzt ein Copolymerisat der Zusammensetzung 10 Mol-% Methacrylsäure und 90 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 500 mPas. Eine auf 0,5% verdünnte wässrige Lösung der Dispersion hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 25 000 mPas.

### Beispiel 5

Beispiel 3 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Copolymerisates aus 90 Mol-% Methacrylsäure und 10 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure jetzt ein Copolymerisat der Zusammensetzung 50 Mol-% Methacrylsäure und 50 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 200 mPas.

Eine auf 0,5% verdünnte wässrige Lösung der Dispersion hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 35 000 mPas.

#### Beispiel 6

5

Beispiel 3 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Copolymerisates aus 90 Mol-% Methacrylsäure und 10 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure jetzt ein Copolymerisat der Zusammensetzung 80 Mol-% Methacrylsäure und 20 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 300 mPas. Eine auf 0,5% verdünnte wässrige Lösung der Dispersion hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 33 000 mPas.

10

#### Beispiel 7

15

Beispiel 3 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Copolymerisates aus 90 Mol-% Methacrylsäure und 10 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure jetzt ein Copolymerisat der Zusammensetzung 70 Mol-% Methacrylsäure und 30 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 100 mPas. Eine auf 0,5% verdünnte wässrige Lösung der Dispersion hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 29 000 mPas.

20

#### Beispiel 8

25

In einem Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff und ständigem Rühren mit einer Drehzahl von 200 UpM 359 g vollständig entsalztes Wasser, 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen glykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid und 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 80 Mol-% Methacrylsäure und 20 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure vorgelegt.

30

35

Anschließend wurde unter Rühren (200 UpM) eine Mischung aus 174 g Acrylsäure und 1,5 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) innerhalb von 5 Minuten zugetropft und die entstehende Emulsion auf 50°C erwärmt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,2 g Azostarter VA-044 in 10 g Wasser und Nachspülen der Dosiervorrichtung mit 10 g Wasser wurde das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50°C erwärmt und 4 Stunden bei die-

40

ser Temperatur polymerisiert. Danach dosierte man eine Lösung von 0,3 g Azostarter VA-044 in 10 g vollständig entsalztem Wasser, spülte die Dosiervorrichtung mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch dann noch 1 Stunde zur Nachpolymerisation bei 50°C. Man erhielt eine milchig weiße Dispersion mit einer Viskosität von 1 600 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 29 000 mPas.

#### Beispiel 9

- 10 In einem Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff und ständigem Rühren mit einer Drehzahl von 200 UpM 359 g vollständig entsalztes Wasser, 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen-  
15 lenglykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid und 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 80 Mol-% Methacrylsäure und 20 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure vorgelegt.
- 20 Anschließend wurde unter Rühren (200 UpM) eine Mischung aus 174 g Acrylsäure und 1,5 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) innerhalb von 5 Minuten zugetropft und die entstehende Emulsion auf 35°C erwärmt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,2 g Azostarter V-70 in 10 g Wasser und Nachspülen der Dosiervorrichtung mit 10 g Wasser wurde  
25 das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert. Danach dosierte man eine Lösung von 0,3 g Azostarter V-70 in 10 g vollständig entsalztem Wasser, spülte die Dosiervorrichtung mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch dann noch 1 Stunde zur Nachpolymerisation bei 35°C. Man erhielt eine milchig weiße Dispersion mit einer Viskosität von 1 400 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion  
30 hatte bei pH 7 eine Viskosität von 32 000 mPas.

#### Beispiel 10

- 35 Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man eine Lösung aus 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen-  
glykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid, 53,4 g einer 45%igen wässrigen Polyacrylsäure der Molmasse  $M_w$  50 000 und 555,7 g vollständig entsalztes Wasser vorlegte. Man erhielt eine wässrige Disper-

sion mit einer Viskosität von 2 000 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 26 000 mPas.

#### Beispiel 11

5

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man eine Lösung aus 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylenglykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen  
10 Ethylenoxid, 120 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Poly-Acrylamidomethylpropansulfonsäure und 555,7 g vollständig entsalztes Wasser vorlegte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 900 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 28 000 mPas.

#### 15 Beispiel 12

Beispiel 11 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man in der Vorlage die Poly-Acrylamidomethylpropansulfonsäure durch dieselbe Menge an 20%iger wässriger Polymethacrylsäure der Molmasse  $M_w$  40 000 ersetzte. Man erhielt eine wässrige Dis-  
20 persion mit einer Viskosität von 1 900 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 36 000 mPas.

#### Beispiel 13

25 Beispiel 6 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von Pentaerythrittriallylether jetzt als Vernetzer 1,75 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Trimethylolpropantriacylats einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 900 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dis-  
30 sion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 34 000 mPas.

#### Beispiel 14

Beispiel 6 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von Pentaerythrittriallylether jetzt als Vernetzer 4,35 g einer 10%igen wässrigen Lösung von  
35 Triallylamin einsetzte. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 1 000 mPas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 38 000 mPas

## Beispiel 15

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man als Vorlage eine Lösung aus 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen glykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid, 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 60 Mol-% Methacrylsäure, 20 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure und 20 Mol-% eines mit Methylchlorid quaternierten Vinylimidazols und 359 g vollständig entsalztem Wasser einsetzte. Man erhielt eine Dispersion mit einer Viskosität von 2 000 m Pas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 20 000 mPas.

## Beispiel 16

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man als Vorlage eine Lösung aus 87,5 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen glykolblocks, 87,5 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid, 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 20 Mol-% Methylacrylat, 69 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure, 10 Mol-% eines mit Methylchlorid quaternierten Vinylimidazols und 1 Mol-% Styrol und 359 g vollständig entsalztem Wasser einsetzte. Man erhielt eine Dispersion mit einer Viskosität von 900 m Pas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 22 000 mPas.

## Beispiel 17

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man als Vorlage eine Lösung aus 175 g Polyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  1500, 250 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 80 Mol-% Methacrylsäure und 20 Mol-% des Na-Salzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure und 359 g vollständig entsalztem Wasser einsetzte. Man erhielt eine Dispersion mit einer Viskosität von 2 500 m Pas. Eine 0,5%-ige wässrige Lösung dieser Dispersion hatte bei pH 7 eine Viskosität von 34 000 mPas.

## Beispiel 18

In einem Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff und ständigem Rühren mit einer Drehzahl von 200 UpM 479,8 g vollständig entsalztes Wasser, 106,7 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem Gehalt an EO von 20 % und einer Molmasse von 1750 g/mol des Polypropylen glykolblocks, 53,3 g eines Copolymerisates aus 20,3 Teilen Propylenoxid und 14,2 Teilen Ethylenoxid und 110 g einer 20%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates aus 59 Teilen Acrylamidomethylpropansulfonsäure, 20 Teilen Methylacrylat, 20 Teilen Acrylsäure und 1 Teil Styrol vorgelegt.

Anschließend wurde unter Rühren (200 UpM) eine Mischung aus 139,2 g Acrylsäure und 69,55 g einer 50%igen wässrigen Lösung eines mit Diethylsulfat quaternierten Dimethylaminoethylmethacrylats und 1,5 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) innerhalb von 5 Minuten zugetropft und die entstehende Emulsion auf 40°C erwärmt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,2 g Azostarter VA-044 in 10 g Wasser und Nachspülen der Dosiervorrichtung mit 10 g Wasser wurde das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 40°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach dosierte man eine Lösung von 0,3 g Azostarter VA-044 in 10 g vollständig entsalztem Wasser, spülte die Dosiervorrichtung mit 10 g vollständig entsalztem Wasser nach und rührte das Reaktionsgemisch dann noch 1 Stunde zur Nachpolymerisation bei 40°C. Man erhielt eine milchig weiße Dispersion mit einer Viskosität von 1 850 mPas. Eine 0,5%ige wässrige Lösung hatte bei pH 7 eine Viskosität von 12 150 mPas.

25

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymers der Gruppen
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole
- und
- (b) wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe
- Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
  - Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
  - Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat
- als Stabilisator durchführt.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 100 bis 100 000 und/oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 100 bis 100 000 einsetzt.
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Blockcopolymere aus Ethylen-

oxid und Propylenoxid mit einer Molmasse  $M_N$  von 500 bis 20 000 g/mol und einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 10 bis 80 mol-% einsetzt.

4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) mindestens ein Homopolymerisat aus einer ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, deren partiell oder vollständig mit Alkalimetall- und/oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder mindestens ein Copolymer aus diesen Monomeren einsetzt.
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) Copolymerisate aus
- (i) mindestens einer ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze,
  - (ii) mindestens einem kationischen Monomer aus der Gruppe von partiell oder vollständig neutralisierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, partiell oder vollständig quaternierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide in quaternierter oder neutralisierter Form, Dialkyldiallammoniumhalogenide und quaterniertem N-Vinylimidazol und gegebenenfalls
  - (iii) mindestens eines neutralen Monomeren,
- einsetzt, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren.
6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) Copolymerisate aus
- (i) mindestens einem anionischen Monomer und
  - (ii) mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat
- einsetzt.

7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Monomere mindestens eine monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren einsetzt.
8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren zusätzlich in Gegenwart mindestens eines anderen Monomeren aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylaminopropyl(meth)-acrylate, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylformamid, Vinylimidazol, quaterniertes Vinylimidazol, teilweise oder vollständig neutralisierten oder quaternierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten und teilweise oder vollständig neutralisierten oder quaternierten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden durchführt.
9. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchführt.
10. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Methylenbisacrylamid, Ester aus zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 8 C-Atomen und C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Triallylmethylammoniumchlorid, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern, mindestens zwei Vinylgruppen aufweisende Vinylether oder Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzt.
11. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Polymerisieren von Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren.
12. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Polymerisieren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin, Methylenbisacrylamid, Ester aus zweiwertigen

gen Alkoholen mit 2 bis 8 C-Atomen und ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat, ethoxyliertem Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrit-triacyrat, Pentaerythrittetraacyrat und/oder Triallylmethylammoniumchlorid.

5

13. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren anionischen Polymerisaten durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, anionischen Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

10

- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf (i) Polyethylenglykolen oder (ii) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Poly-alkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole

15

20

und

- (b) wasserlösliche Copolymere aus der Gruppe

- Homo- und Copolymerisate aus anionischen Monomeren,
- Copolymerisate aus anionischen und kationischen und gegebenenfalls neutralen Monomeren, wobei der Anteil der einpolymerisierten anionischen Monomeren größer ist als der der kationischen Monomeren und
- Copolymerisate aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Ester von anionischen Monomeren mit einwertigen Alkoholen, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat und Vinylpropionat

25

30

35

als Stabilisator durchführt.

14. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 12 als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die wäßrigen Dispersionen als Verdickungsmittel für Papierstreichmassen, Pigmentdruckpasten, Druckpasten für den Transferdruck, den Dispersionsdruck, den Druck mit Säure- und Metallkomplexfarbstoffen, den Reaktivdruck, den Kündendruck, zur tertiären Erdölförderung, zur Verfestigung von Faservliesen, für wässrige Farben, für Dentalmassen, für pharmazeutische Erzeugnisse, Agrochemikalien und Löschmittel sowie als Beschichtungsmittel und als Zusatz in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzt.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/062380

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08L33/02 C08F20/06 C08F2/20 C09D7/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08F C08L		
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, PAJ, IBM-TDB, INSPEC		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 38 828 A1 (BASF AG) 24. März 2005 (2005-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
X	WO 97/34933 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 25. September 1997 (1997-09-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
X	US 4 380 600 A (HOSODA ET AL) 19. April 1983 (1983-04-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
	----- -/--	
<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* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2006		31/08/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Gold, J

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2006/079632 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUKHERJEE, PULAKESH; MATHAUER, KLEMENS; WOOD,) 3. August 2006 (2006-08-03) das ganze Dokument -----	1-15
P,X	WO 2006/018113 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BRAIG, VOLKER; GAUWEILER, WERNER; MUKHERJEE,) 23. Februar 2006 (2006-02-23) das ganze Dokument -----	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062380

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10338828	A1	24-03-2005	KEINE	
WO 9734933	A	25-09-1997	AU 749602 B2	27-06-2002
			AU 2532997 A	10-10-1997
			CA 2267360 A1	23-09-1997
			CN 1214053 A	14-04-1999
			HK 1019070 A1	25-06-2004
			IN 190229 A1	05-07-2003
			JP 3767907 B2	19-04-2006
			JP 2001508473 T	26-06-2001
US 4380600	A	19-04-1983	DE 2924663 A1	20-12-1979
			FR 2429225 A1	18-01-1980
			JP 1439559 C	19-05-1988
			JP 55000721 A	07-01-1980
			JP 62005170 B	03-02-1987
WO 2006079632	A	03-08-2006	KEINE	
WO 2006018113	A	23-02-2006	DE 102004038983 A1	23-02-2006

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/062380

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L33/02 C08F20/06 C08F2/20 C09D7/00

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 C08L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 38 828 A1 (BASF AG) 24 March 2005 (2005-03-24) cited in the application the whole document	1-15
X	WO 97/34933 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application the whole document	1-15
X	US 4 380 600 A (HOSODA ET AL) 19 April 1983 (1983-04-19) cited in the application the whole document	1-15
	----- -/--	

 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 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

24 August 2006

Date of mailing of the international search report

31/08/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/062380

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2006/079632 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUKHERJEE, PULAKESH; MATHAUER, KLEMENS; WOOD,) 3 August 2006 (2006-08-03) the whole document -----	1-15
P,X	WO 2006/018113 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BRAIG, VOLKER; GAUWEILER, WERNER; MUKHERJEE,) 23 February 2006 (2006-02-23) the whole document -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/062380
---

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10338828	A1	24-03-2005	NONE	
WO 9734933	A	25-09-1997	AU 749602 B2	27-06-2002
			AU 2532997 A	10-10-1997
			CA 2267360 A1	23-09-1997
			CN 1214053 A	14-04-1999
			HK 1019070 A1	25-06-2004
			IN 190229 A1	05-07-2003
			JP 3767907 B2	19-04-2006
			JP 2001508473 T	26-06-2001
US 4380600	A	19-04-1983	DE 2924663 A1	20-12-1979
			FR 2429225 A1	18-01-1980
			JP 1439559 C	19-05-1988
			JP 55000721 A	07-01-1980
			JP 62005170 B	03-02-1987
WO 2006079632	A	03-08-2006	NONE	
WO 2006018113	A	23-02-2006	DE 102004038983 A1	23-02-2006