

(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
9. Dezember 2010 (09.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/139683 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/18 (2006.01) **D21H 21/16** (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) **C08F 2/28** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057615

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2010 (01.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09161929.6 4. Juni 2009 (04.06.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SONG, Anja**
[DE/DE]; Eichendorffstr.15a, 68167 Mannheim (DE).
KERN, Holger [DE/DE]; Brunnenbergring 3, 74912
Kirchardt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: FINE-PARTICLE, CATIONIC, AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : FEINTEILIGE, KATIONISCHE, WÄSSRIGE POLYMERDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to fine-particle, cationic, aqueous polymer dispersions, which can be obtained by emulsion polymerization of ethylenically unsaturated monomers in an aqueous solution of a cationic prepolymer as a dispersant, wherein first the cationic prepolymer is produced in a solution polymerization in a solvent partially or completely miscible with water in the presence of polymerization initiators by polymerizing (a) 15 to 40 wt% of a mixture of at least two different (meth)acrylate esters, each having an amino group and/or quaternary ammonium group, and/or (meth)acrylamides, each carrying an amino group and/or quaternary ammonium group, (b) 40 to 85 wt% of at least one optionally substituted styrene, (c) 0.5 to 5 wt% of at least one ethylenically unsaturated monomer containing acid groups, and (d) 0 to 20 wt% of at least one non-ionic, ethylenically unsaturated monomer different from (b), wherein the sum of (a) + (b) + (c) + (d) = 100 wt%, the solution/dispersion of the prepolymer is then mixed with water, and subsequently in the aqueous solution of the prepolymer an emulsion polymerization of a monomer mixture of (i) 0 to 29 wt% of at least one optionally substituted styrene, (ii) 50 to 100 wt% of at least one C₁ to C₁₈ (meth)acrylate ester, (iii) 0 to 30 wt% of at least one vinyl ester of linear or branched C₁-C₃₀ carboxylic acids, and (iv) 0 to 30 wt% of at least one non-ionic, ethylenically unsaturated monomer different from (i), (ii), and (iii), wherein the sum of (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 wt%, is carried out in the presence of polymerization initiators, and the solution polymerization and/or emulsion polymerization is carried out in the presence of 0 to 10 wt% of at least one polymerization regulator.

(57) Zusammenfassung: Feinteiligen, kationischen, wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer wässrigen Lösung eines kationischen Vorpolymerisats als Dispergiermittel, wobei zunächst das kationische Vorpolymerisat in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisieren von (a)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/139683 A1



15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen, (b) 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, (c) 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomers und (d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von (b) verschiedenen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers, wobei die Summe aus (a) + (b) + (c) + (d) = 100 Gew.-% ergibt, in einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel hergestellt wird, die Lösung/Dispersion des Vorpolymerisats dann mit Wasser versetzt wird und anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats eine Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren eines Monomerengemisches aus (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, (ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters, (iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter C₁-C₃₀-Carbonsäuren und (iv) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers, wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt, und die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.

Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersionen, die durch eine zweistufige Polymerisation erhältlich sind, wobei man in der ersten Polymerisationsstufe ein kationisches Vorpolymerisat als Dispergiermittel herstellt und anschließend in einer wässrigen Lösung dieses Vorpolymerisats in Gegenwart von ethylenisch ungesättigten Monomeren eine Emulsionspolymerisation durchführt, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

15 Aus der DE 24 52 585 A1 sind wässrige Copolymerisat-Dispersionen bekannt, die durch eine zweistufige Polymerisation in wässriger Phase erhältlich sind, wobei man zunächst ein Copolymerisat aus einem säuregruppenhaltigen Monomer und einem ethylenisch ungesättigten Monomer mit einer tertiären oder quaternären Aminogruppe oder einer Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Gruppe in wässriger Phase copolymerisiert und dann unter weiterer Copolymerisation Styrol und/oder Acrylnitril und gegebenenfalls (Meth)acrylsäureester sowie gegebenenfalls weitere olefinisch ungesättigte Monomere zufügt und auspolymerisiert. Die so hergestellten Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel für Papier verwendet.

25 Aus der DE 24 54 397 A1 sind kationische wässrige Copolymerisat-Dispersionen bekannt, die durch Emulsions-Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart kationischer polymerer Dispergiermittel/Schutzkolloide hergestellt werden. Dazu wird ein Vorpolymerisat durch Lösungspolymerisation von hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Monomeren, die quaternäre oder ternäre Stickstoffe enthalten, in mit Wasser mischbaren Lösemitteln, vorzugsweise Alkohole oder Aceton, synthetisiert. Nach Zugabe von Wasser und Ameisensäure, um tertiäre Aminogruppen zu protonieren, werden anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats nach Art einer Emulsionspolymerisation hydrophobe Monomere wie Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylsäureester und/oder Butadien, gegebenenfalls mit bis zu 10 Gew.-% an α,β -monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren copolymerisiert. Die Monomere werden so gewählt, dass die Glastemperatur des Copolymerisates zwischen -15 und $+60$ °C liegt. Die so erhältlichen Dispersionen werden als Überzugsmittel für Papier, Leder oder textile Flächengebilde und als Leimungsmittel für Papier verwendet.

40 In der EP 0 051 144 A1 werden amphotere, feinteilige, wässrige Polymerdispersionen beschrieben, die durch eine zweistufige Polymerisation hergestellt werden. In der ersten Stufe der Herstellung wird in einer Lösungscopolymerisation in einem mit Wasser mischbaren Lösemittel ein niedermolekulares Vorpolymerisat synthetisiert, wobei die verwendete Monomermischung neben weiteren Monomeren, jeweils pro Mol eines

stickstoffhaltigen Monomers, das eine Aminogruppe und/oder eine quartäre Aminogruppe trägt, 0,5 Mol bis 1,5 Mol einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure enthält. Das Vorpolymerisat wird anschließend in Wasser dispergiert und in einer Emulsionspolymerisation mit nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Verwendung üblicher wasserlöslicher Initiatoren umgesetzt. Die erhaltenen Dispersionen werden als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet.

Aus der EP 0 058 313 A1 sind kationische Leimungsmittel für Papier bekannt, die dadurch erhältlich sind, dass man zunächst ein wasserlösliches kationisches Terpolymer bestehend aus N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, Styrol und Acrylnitril durch Lösungspolymerisation in einem Alkohol herstellt. Nach einer sich anschließenden Quarternisierungsreaktion sollen mindestens 10 % der enthaltenen N,N-Dimethylaminogruppen quaternisiert und die restlichen protoniert vorliegen. Dieses Terpolymerisat wird als Emulgator bei der sich daran anschließenden radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches von Acrylnitril/Methacrylnitril und (Meth)acrylsäureestern eingesetzt.

In der US 4,659,431 wird ein kationisches Leimungsmittel für Papier beschrieben, das ebenfalls nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt wird. Zunächst wird ein Terpolymerisat hergestellt, indem man eine Monomermischung bestehend aus N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, Styrol und Acrylnitril nach Art einer Lösungspolymerisation in einem Alkohol polymerisiert. Nachfolgend werden mindestens 10 % der N,N-Dimethylamino-Gruppen quaternisiert, während die restlichen in protonierter Form vorliegen. Das Terpolymerisat wird als Emulgator bei der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation einer Monomermischung verwendet, die bis zu 90 Gew.-% Acrylnitril und /oder Methacrylnitril, 5 bis 95 Gew.-% Styrol und 5 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäureester enthält.

Aus der EP 1 180 527 A1 sind kationische, feinteilige, wässrige Polymerdispersionen bekannt, die als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet werden. Die Herstellung der Dispersion erfolgt ebenfalls in einem zweistufigen Verfahren, bei dem zunächst in einer gesättigten C₁- bis C₆-Carbonsäure ein Lösungspolymerisat synthetisiert wird, das anschließend in einer Emulsionspolymerisation eines gegebenenfalls substituierten Styrols und eines (Meth)acrylsäureesters eingesetzt wird. Die Emulsionspolymerisation wird unter Verwendung üblicher, wasserlöslicher Initiatoren, z.B. Peroxide zusammen mit Redox-Systemen, durchgeführt.

Aus der WO 05/121195 A1 sind weitere feinteilige, amphotere, wässrige Polymerdispersionen bekannt, die sich als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton eignen. Diese Dispersionen werden ebenfalls in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. Zunächst wird ein Vorpolymerisat aus einem (Meth)acrylsäureester und/oder (Meth)acrylamid mit einer freien, protonierten und/oder quaternisierten Aminogruppe, einem gege-

benenfalls substituierten Styrol, gegebenenfalls Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, ein Säuregruppen enthaltendes ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie gegebenenfalls ein davon verschiedenes nichtionisches ethylenisch ungesättigtes Monomer hergestellt. Eine wässrige Lösung des so erhaltenen Vorpolymerisats wird anschließend einer Emulsionspolymerisation mit mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer unterworfen. Diese mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomer kann ein gegebenenfalls substituiertes Styrol, ein C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters und gegebenenfalls davon verschiedenen nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren sein.

WO 08/071690 A1 beschreibt eine weitere feinteilige, kationische Polymerdispersion, die ebenfalls als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton eingesetzt wird. In dem zweistufigen Verfahren wird zunächst ein Vorpolymerisat aus einem (Meth)acrylsäureester, einem gegebenenfalls substituierten Styrol, gegebenenfalls Acrylnitril oder (Meth)acrylnitril, eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid und gegebenenfalls ein davon verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer hergestellt. Eine wässrige Lösung des Vorpolymerisats wird anschließend in einer Emulsionspolymerisation mit Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, einem C₁- bis C₄-Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, einem C₆- bis C₁₄-Acrylsäure- oder Methacrylsäureester und gegebenenfalls davon verschiedenen, nichtionischen Monomeren umgesetzt.

Es besteht jedoch ein kontinuierlicher Bedarf in der Papierindustrie an neuen, wirksameren Masse- und Oberflächenleimungsmitteln für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, weitere Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bekannten Polymerdispersionen eine verbesserte Wirksamkeit als Leimungsmittel für Papier haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit feinteiligen, kationischen, wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer wässrigen Lösung eines kationischen Vorpolymerisats als Dispergiermittel, wobei zunächst das kationische Vorpolymerisat in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisieren von

- a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen,
- b) 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- c) 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomers und

- d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von (b) verschiedenen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (a) + (b) + (c) + (d) = 100 Gew.-% ergibt,

5

in einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel hergestellt wird, die Lösung/Dispersion des Vorpolymerisats dann mit Wasser versetzt wird und anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats eine Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren eines Monomerengemisches aus

10

- (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
(ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters,
(iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter
15 C₁-C₃₀-Carbonsäuren und
(iv) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt,

20

und die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.

Die molare Menge der kationischen und/oder basischen Monomeren (a), die in das Vorpolymerisat eingebaut wird, ist selbstverständlich immer höher als die Menge der anionischen Monomeren (c), damit das Vorpolymerisat kationisch ist.

25

Das kationische Vorpolymerisat, das als Dispergiermittel bzw. Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation fungiert, wird in einer ersten Stufe der Polymerisation hergestellt. Es handelt sich hierbei um ein Lösungspolymerisat, das gegebenenfalls längere Zeit gelagert werden kann. Üblicherweise verwendet man es unmittelbar nach seiner Herstellung in der zweiten Stufe der Polymerisation als Dispergiermittel.

30

Das kationische Vorpolymerisat ist erhältlich durch Polymerisieren der obengenannten Monormischungen (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

35

Für die Herstellung des Vorpolymerisats verwendet man als Monomere der Gruppe (a) eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen, kationischen oder basischen (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder verschiedenen, kationischen oder basischen (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen.

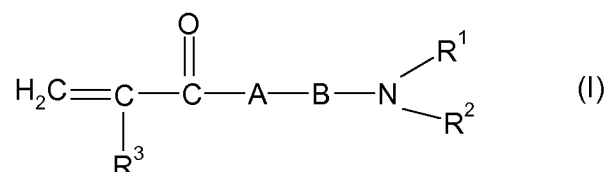
40

Selbstverständlich können sowohl nur Mischungen von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylsäureestern als auch von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylamiden eingesetzt werden. Es ist auch möglich, dass eine Mischung von mindestens einem (Meth)acrylsäureester und mindestens einem (Meth)acrylamid verwendet wird.

5

Das Vorpolymerisat, das in der ersten Polymerisationsstufe hergestellt wird, enthält als Komponente (a) stickstoffhaltige Monomere, die eine Aminogruppe und/oder eine quartäre Ammoniumgruppe tragen.

10 Derartige Verbindungen mit einer Aminogruppe sind solche der allgemeinen Formel (I):



in der

15 A = O, NH,

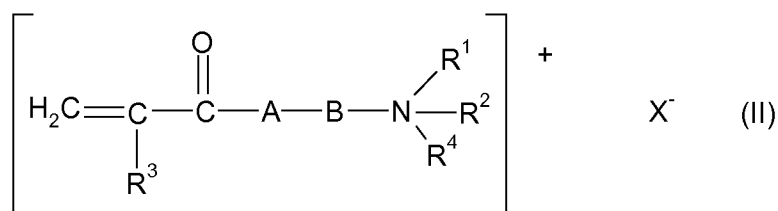
B = C_nH_{2n}, mit n = eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8,

R¹, R² = C_mH_{2m+1}, m = eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4 und

R³ = H, CH₃

20 bedeuten.

Die Verbindungen mit quartären Ammoniumgruppen können mit Hilfe der folgenden Formel (II) charakterisiert werden:



25

in der

X⁻ = OH⁻, Cl⁻, Br⁻, CH₃-OSO₃⁻,

R₄ = C_mH_{2m+1}, m = eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4, und

30 die übrigen Substituenten die zuvor genannte Bedeutung haben,

bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (II) werden in der Regel als kationische Monomere, die der Formel (I) als basische Monomere bezeichnet. Basische, ethylenisch ungesättigte

35

- Monomere sind beispielsweise Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Aminoalkoholen, z.B. N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Dibutylaminopropylacrylat, N,N-Dibutylaminopropylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoneopentylacrylat, Aminogruppen enthaltende Derivate des Acrylamids oder Methacrylamids, wie N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid
- 10 Die quartären Verbindungen der Formel (II) werden erhalten, indem man die basischen Monomere der Formel (I) mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt, z.B. mit Methylchlorid, Benzylchlorid, Ethylchlorid, Butylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat oder Epichlorhydrin. Diese Monomere verlieren in der quartären Form ihren basischen Charakter. Als Beispiele seien genannt: N,N,N-Trimethylammoniumethylacrylat-
- 15 Chlorid, N,N,N-Trimethylammoniumethylmethacrylat-Chlorid, N,N,N-Trimethylammoniumethylmethacrylamid-Chlorid, N,N,N-Trimethylammoniumpropylacrylamid-Chlorid, N,N,N-Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Chlorid, N,N,N-Trimethylammoniumethylacrylamid-Chlorid, sowie die entsprechenden Methosulfate und Sulfate.
- 20 Vorzugsweise sind die Monomere der Gruppe (a) aus gewählt aus N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N,N-Dimethylaminoethylacrylat, jeweils in Form des Salzes mit mindestens einer Mineralsäure oder Carbonsäure und/oder in quartärer Form eingesetzt. Bevorzugt in Betracht kommendes Quaternisierungsmittel ist Methylchlorid.
- 25 Die Monomere der Gruppe (a) werden bei der Herstellung des Vorpolymerisats in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung (a) bis (d), eingesetzt.
- 30 Für die Herstellung des Vorpolymerisats verwendet man als Monomere der Gruppe (b) gegebenenfalls substituierte Styrole wie Styrol, α -Methylstyrol oder Ethylstyrol. Die Monomere der Gruppe (b) sind zu 40 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, in der Monomermischung aus (a) bis (d) enthalten.
- 35 Beispiele für Monomere der Gruppe (c) sind ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Monoester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Monomethylmaleinat, Monomethylfumarat, Monoethylmaleinat, Monoethylfumarat Monopropylmaleinat, Monopropylfumarat, Mono-n-butylmaleinat und Mono-n-butylfumarat sowie Styrolcarbonsäuren und ethylenisch ungesättigte Anhydride wie Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. In Abhängigkeit vom Wassergehalt des in der ersten Polymerisationsstufe eingesetzten Lösemittels werden die Anhydridgruppen der
- 40

Monomere zu Carboxylgruppen hydrolysiert. Die Anhydridgruppen werden in jedem Fall vor der zweiten Polymerisationsstufe hydrolysiert, wenn nämlich die in der ersten Polymerisationsstufe erhaltene Polymerlösung mit Wasser verdünnt wird. Außerdem eignen sich als Monomere (c) Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Vinylphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomere können in Form der freien Säuregruppen sowie in teilweise oder vollständig mit Alkalimetallbasen, Erdalkalimetallbasen, Ammoniak und/oder Aminen neutralisierter Form eingesetzt werden. Zur Neutralisation der Säuregruppen der Monomere verwendet man beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Diethylentriamin. Es ist selbstverständlich möglich, zwei oder mehrere Basen als Neutralisierungsmittel einzusetzen. Vorzugsweise werden aus dieser Monomergruppe Acrylsäure und Methacrylsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure in beliebigem Verhältnis eingesetzt. Die Monomere der Gruppe (c) sind in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,7 bis 3,5 Gew.-% in der Monomermischung aus (a) bis (d) enthalten.

Die zur Herstellung des Vorpolymerisats verwendeten Monomermischungen können gegebenenfalls nichtionische, ethylenisch ungesättigte Monomere (d) enthalten, die von den Monomere (b) verschieden sind. Beispiele für solche Monomere sind Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid und N-Ethylmethacrylamid; Vinylverbindungen wie Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylformamid; C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureester wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylacrylat, n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, n-Decylacrylat, Decylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat oder Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die durch Umsetzung mindestens einer Ethylenoxeinheit hergestellt wurden, beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder Diethylenglykolmonomethacrylat. Es ist selbstverständlich möglich, auch Mischungen der genannten Monomere zu verwenden. Falls die Monomere der Gruppe (d) verwendet werden, so sind sie in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, meistens in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (a) bis (d) in der Monomermischung enthalten.

Die Summe der Angaben in Gew.-% für die Monomere (a) bis (d) beträgt immer 100.

Bevorzugt werden feinteilige, kationische Polymerdispersionen, worin das kationische Vorpolymerisat durch Polymerisieren von

- (a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung aus mindestens zwei Verbindungen ausgewählt aus N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N,N-Dimethylaminoethylacrylat,
(b) 40 bis 85 Gew.-% Styrol, und
5 (c) 0,5 bis 5 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

erhältlich ist.

- 10 In der ersten Polymerisationsstufe werden die Monomere (a) bis (d) nach Art einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel, das bis zu 15 Gew.-% Wasser enthalten kann, polymerisiert. Vorzugsweise setzt man praktisch wasserfreie Lösemittel ein. Die Lösemittel enthalten meistens bis zu ca. 1 Gew.-% Wasser. Beispiele für geeignete Lösemittel sind C₁- bis C₃-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, Alkohole wie Methanol, Ethanol,
15 Propanol und Isopropanol, Ketone wie Aceton und Methylethylketon, Amide wie Dimethylformamid sowie Dimethylsulfoxid, Carbonate wie Propylen- oder Ethylencarbonat und Tetrahydrofuran. Falls man säuregruppenfreie Lösemittel einsetzt, neutralisiert man die Säuregruppen enthaltenden Monomere (c) vorzugsweise vor der Polymerisation. In der ersten Polymerisationsstufe verwendet man vorzugsweise wasserfreie Ameisensäure, wasserfreie Essigsäure oder Isopropanol. Die übrigen Reaktionsteilnehmer werden dann bevorzugt ebenfalls in wasserfreier Form eingesetzt.
20

- Die Lösungspolymerisation in der ersten Polymerisationsstufe erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden,
25 bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 160 °C, vorzugsweise 60 bis 120 °C. Falls die Polymerisationstemperatur oberhalb des Siedepunktes des eingesetzten Lösemittels liegen sollte, führt man die Polymerisation unter erhöhtem Druck beispielsweise in einem mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven durch. Vorzugsweise verwendet man solche Initiatoren, die sich in dem organischen, mit Wasser mischbaren Lösemittel
30 lösen, beispielsweise Azoisobuttersäuredinitril, tert.-Butylperoxoat, tert.-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, Lauroylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid sowie Wasserstoffperoxid gegebenenfalls in Gegenwart von Schwermetallkationen wie beispielsweise Kationen von Eisen, Cer oder Mangan.

- 35 Die Monomere werden in der ersten Polymerisationsstufe in Bezug auf das Lösemittel in einer solchen Menge eingesetzt, dass man Polymerlösungen mit einem Polymergehalt von 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% erhält. Die Polymere sind in dem organischen, mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel vorzugsweise klar löslich. Die in der ersten Stufe hergestellten Lösungspolymerisate werden als Dispergiermittel/Schutzkolloid oder evtl. als Saat für die nachfolgende Emulsionspolymerisation benutzt. Dazu ist es erforderlich, zur Lösung des Vorpolymerisats
40 Wasser hinzuzugeben bzw. die Polymerlösung in Wasser einzubringen. Man erhält

eine wässrige Polymerlösung, die auch disperse Anteile enthalten kann (kolloidale Lösung), aus der das organische, mit Wasser teilweise bis vollständig mischbare Lösemittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abdestilliert werden kann.

- 5 Die in der ersten Stufe hergestellten kationischen Vorpolymerisate haben eine relativ niedrige Molmasse, z.B. Mw von 1000 bis 100000, vorzugsweise 5000 bis 50000 (bestimmt durch Lichtstreuung). Die Bestimmung der Molgewichtsverteilung und des massenmittleren Molgewichtes kann durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie, Lichtstreuung oder Ultrazentrifugation
10 durchgeführt werden.

- Die Konzentration des in der ersten Polymerisationsstufe hergestellten Lösungspolymerisats in der mit Wasser versetzten Polymerlösung beträgt beispielsweise 2 bis 35, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%. Die mit Wasser versetzte Lösung des Vorpolymerisats
15 wird dann in der zweiten Stufe der Polymerisation als Vorlage bzw. Emulgator/Schutzkolloid oder evtl. als Saat für die Emulsionspolymerisation verwendet.

- In der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats erfolgt in einer zweiten Polymerisationsstufe die Herstellung des Emulsionspolymerisats. Hierfür polymerisiert man ein Monomergemisch aus
20

- (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
(ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters,
(iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter
25 C₁-C₃₀-Carbonsäuren und
(iv) 0 bis 30 Gew.-% eines von den Monomeren (i), (ii) und (iii) verschiedenen nicht-ionischen Monomers,

- wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt.
30

Die Monomere der Gruppe (i) entsprechen denen der Gruppe (b) aus dem kationischen Vorpolymerisat.

- Zu den Monomeren der Gruppe (ii) gehören (Meth)acrylsäureester von
35 C₁- bis C₁₈- Alkoholen. Monomere (ii) sind beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, sek.-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, Cyclohexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Tetradecylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat und Tetradecylmethacrylat.
40 Aus dieser Gruppe von Monomeren setzt man vorzugsweise n-Butylacrylat und

tert.-Butylacrylat jeweils allein oder in beliebigen Mischungen ein. In solchen Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat beträgt das Gewichtsverhältnis üblicherweise 3:1 bis 1:3. Aber auch Ethylhexylacrylat und Ethylhexylmethacrylat kommen in Betracht.

5

Monomere der Gruppe (iii) sind Vinylester linearer oder verzweigter C₁-C₃₀-Carbonsäuren. Derartige Carbonsäuren sind gesättigt und unverzweigt, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (Hexansäure), Heptansäure, Caprylsäure (Octansäure), Pelargonsäure, Caprinsäure (Decansäure),
10 Undecansäure, Laurylsäure (Dodecansäure), Tridecansäure, Myristinsäure (Tetradecansäure), Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure (Tetracosansäure), Cerotinsäure, Melissinsäure (Triacontansäure). Erfindungsgemäß eignen sich auch gesättigte, verzweigte Carbonsäure wie beispielsweise Isobuttersäure, Isovaleriansäure (3-Methylbuttersäure) und Tuberculostearinsäure sowie stark verzweigte gesättigte Carbon-
15 säure. Letztere sind unter dem Begriff Versatic-Säuren bekannt, wie beispielsweise Pivalinsäure, Neohexansäure, Neoheptansäure, Neooctansäure, Neononansäure und Neodecansäure. Geeignete Vinylester von linearen oder verzweigten C₁-C₃₀-Carbonsäuren sind beispielsweise Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester, Vinylacetat, Propylheptansäurevinylester, Neodecansäurevinylester (VeoVa® 10
20 der Firma Hexion Specialty Chemicals), Neononansäurevinylester (VeoVa® 9 der Firma Hexion Specialty Chemicals) sowie Vinylpelargonat.

Als Monomere der Gruppe (iv) eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid,
25 N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-C₁- bis C₁₈-Alkylacrylamide, N-C₁- bis C₁₈-Alkylmethacrylamide, N-Vinylamide, C₁- bis C₁₈-Alkylvinylether, Hydroxyalkyl-ester sowie Ester von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₄-Polyalkylenglykolen.

30 Zu den Monomeren der Gruppe (iv) zählen weiterhin die schon unter (a) genannten monoethylenisch ungesättigte Monomere, die wenigstens eine im wässrigen Medium protonierbare Aminogruppe und/oder eine quartäre Ammoniumgruppe aufweisen.

Außerdem können als Monomere (iv) auch vernetzend wirkende Monomere eingesetzt
35 werden. Beispiele für solche Vernetzer sind Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Diacrylate und Dimethacrylate von alkoxylierten zweiwertigen Alkoholen, Divinylnharnstoff und/oder konjugierte Diolefine wie Butadien oder Isopren.

40

Je nach Anwendungszweck können die Monomeren der Gruppe (iv) auch sogenannte funktionale Monomere umfassen, d.h. Monomere, die neben einer polymerisierbaren

C=C-Doppelbindung auch noch eine reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, beispielsweise eine Oxirangruppe, eine reaktive Carbonylgruppe, z.B. eine Acetoacetylgruppe, eine Isocyanat-Gruppe, eine N-Hydroxymethylgruppe, eine N-Alkoxy-methylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe, eine Trialkoxysilylgruppe oder eine sonstige, gegenüber Nucleophilen reaktive Gruppe.

Bevorzugt wird ein Monomerengemisch aus

- (i) 0 bis 29 Gew.-% Styrol,
- (ii) 71 bis 100 Gew.-% n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat oder Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3.

Die Polymerisation der Monomeren (i), (ii), gegebenenfalls (iii) und gegebenenfalls (iv) erfolgt nach der Methode einer Emulsionspolymerisation, d.h. die zu polymerisierenden Monomeren liegen in der Polymerisationsmischung als wässrige Emulsion vor. Zum Stabilisieren der Monomeremulsionen verwendet man die oben beschriebenen kationischen Vorpolymerisate.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt meistens in dem Temperaturbereich von 40 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 °C in Gegenwart üblicher Mengen an vorzugsweise wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren. Meistens setzt man 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines Initiators, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, ein. Als Initiatoren kommen beispielsweise Azoverbindungen, Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, anorganische Peroxide und Redox-Systeme wie Kombinationen von Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure oder tert.-Butylhydroperoxid und Ascorbinsäure in Betracht. Die Redox-Systeme können außerdem zur Aktivierung noch Schwermetallkationen wie Cer- Mangan- oder Eisen(II)-Ionen enthalten.

Bei der Emulsionspolymerisation kann man die Monomere entweder direkt in die Vorlage dosieren oder man kann sie in Form einer wässrigen Emulsion oder Miniemulsion dem Polymerisationsansatz zuführen. Um die Monomere in Wasser zu emulgieren kann man beispielsweise einen Teil des mit Wasser verdünnten Vorpolymerisates aus der ersten Polymerisationsstufe als Emulgator benutzen oder man emulgiert die Monomere mit Hilfe üblicher nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Emulgatoren in Wasser.

Übliche Emulgatoren werden nur gegebenenfalls eingesetzt. Die angewendeten Mengen betragen beispielsweise 0,05 bis 3 Gew.-% und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-%. Übliche Emulgatoren sind in der Literatur eingehend beschrieben, siehe beispielsweise M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, Third Edition, Synapse Information Resources. Inc.. Beispiele für übliche Emulgatoren sind die Umsetzungsprodukte von langkettigen einwertigen Alkoholen (C₁₀- bis C₂₂-Al-

kanole) mit 4 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol oder ethoxylierte Phenole oder mit Schwefelsäure veresterte alkoxylierte Alkohole, die meistens in mit Alkalilaugen neutralisierter Form verwendet werden. Weitere übliche Emulgatoren sind beispielsweise Natriumalkylsulfonate, Natriumalkylsulfate, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, quartäre Alkylammoniumsalze, Alkylbenzylammoniumsalze, wie Dimethyl-C₁₂- bis C₁₈-alkylbenzylammoniumchloride, primäre, sekundäre und tertiäre Fettaminsalze, quartäre Amidoaminverbindungen, Alkylpyridiniumsalze, Alkylimidazoliniumsalze und Alkyloxazoliniumsalze. Bevorzugt werden jedoch keine Emulgatoren eingesetzt.

10

Die Dosierung der Monomere zur Durchführung der Emulsionspolymerisation kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bei Verwendung einer Monomerenmischung kann die Dosierung der Monomere als Mischung oder getrennt bzw. in der Art einer Stufen- oder Gradientenfahrweise erfolgen. Dabei kann die Zugabe über den Dosierzeitraum gleichmäßig oder ungleichmäßig, d.h. mit wechselnder Dosiergeschwindigkeit erfolgen. Durch Zugabe einer Teilmenge des Monomers in die wässrige Lösung/Dispersion des Vorpolymerisates enthaltende Vorlage ist die Dosierung mittels einer Quelfahrweise möglich.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Lösungspolymerisation und/oder die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptane wie Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure oder Kohlenstofftetrabromid. Des Weiteren sind geeignete Regler aus der Klasse der Terpene, bevorzugt aus der Klasse der monozyklischen Terpene, und besonders bevorzugt aus der Gruppe der Menthadiene. Unter den genannten Reglern der Gruppe der Menthadiene ist Terpinolen ganz besonders bevorzugt. Falls Polymerisationsregler eingesetzt werden, so betragen die Mengen an Regler beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

25

30

Der pH-Wert des Reaktionsgemisches liegt in der zweiten Polymerisationsstufe beispielsweise in dem Bereich von 1 bis 5 meistens beträgt er 2 bis 4.

35

40

Um die restlichen Monomeren möglichst weitgehend aus der Polymerdispersion zu entfernen, führt man nach Abschluss der eigentlichen Polymerisation zweckmäßigerweise eine Nachpolymerisation durch. Hierfür setzt man der Polymerdispersion nach Beendigung der Hauptpolymerisation beispielsweise einen Initiator aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide und/oder Azostarter zu. Die Kombination der Initiatoren mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Ascorbinsäure oder Natriumbisulfit, ist ebenfalls möglich. Bevorzugt werden öllösliche, in Wasser schwerlösliche Initiatoren verwendet, z. B. übliche organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid oder Bis-

- cyclohexylperoxidicarbonat eingesetzt. Zur Nachpolymerisation wird das Reaktionsgemisch beispielsweise auf eine Temperatur erhitzt, die der Temperatur entspricht, bei der die Hauptpolymerisation durchgeführt wurde oder die um bis zu 20 °C, vorzugsweise bis zu 10 °C niedriger liegt. Die Hauptpolymerisation ist beendet, wenn der Polymerisationsinitiator verbraucht ist bzw. der Monomerumsatz beispielsweise mindestens 98 %, vorzugsweise mindestens 99,5 % beträgt. Zur Nachpolymerisation wird vorzugsweise tert.-Butylhydroperoxid eingesetzt. Die Polymerisation wird beispielsweise in einem Temperaturbereich von 40 bis 110 °C, meistens 50 bis 105 °C durchgeführt.
- 10 In der zweiten Polymerisationsstufe erhält man feinteilige, wässrige Polymerdispersionen, die aufgrund der Zusammensetzung des Vorpolymerisats kationische Eigenschaften haben. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen beträgt beispielsweise 5 bis 250 nm, vorzugsweise <100 nm, besonders bevorzugt 10 bis 60 nm. Die mittlere Teilchengröße kann durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise
- 15 Laserkorrelationsspektroskopie, Ultrazentrifugation oder CHDF bestimmt werden. Ein weiteres Maß für die Teilchengröße der dispergierten Polymerteilchen ist der LD-Wert. Zur Bestimmung des LD-Wertes (Lichtdurchlässigkeit) wird die jeweils zu untersuchende Polymerdispersion in 0,1 Gew.-%iger wässriger Einstellung in einer Küvette mit einer Kantenlänge von 2,5 cm mit Licht der Wellenlänge 600 nm vermessen. Aus den
- 20 Messwerten kann die mittlere Teilchengröße errechnet werden, vgl. B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prag 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.
- Die Polymerkonzentration der bei der Emulsionspolymerisation anfallenden wässrigen
- 25 Dispersionen beträgt beispielsweise 15 bis 45, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%.
- Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen feinteiligen, kationischen, wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer
- 30 wässrigen Lösung eines kationischen Vorpolymerisats als Dispergiermittel, wobei zunächst das kationische Vorpolymerisat in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisieren von
- (a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen
- 35 (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen,
- (b) 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (c) 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden ethylenisch
- 40 ungesättigten Monomers und
- (d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von (b) verschiedenen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (a) + (b) + (c) + (d) = 100 Gew.-% ergibt,

in einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel hergestellt wird, die Lösung/Dispersion des Vorpolymerisats dann mit Wasser versetzt wird und anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats eine Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren eines Monomerengemisches aus

- (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters,
- (iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter C₁-C₃₀-Carbonsäuren und
- (iv) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt,

und die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.

Die oben beschriebenen feinteiligen, kationischen wässrigen Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton verwendet. Sie können für die Herstellung sämtlicher Papiersorten verwendet werden, z.B. von Schreib- und Druckpapieren sowie Verpackungspapieren und Papieren für die Verpackung von Flüssigkeiten. Sie eignen sich dabei insbesondere für die Oberflächenleimung von Papierprodukten. Dabei können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit allen bei der Oberflächenleimung geeigneten Verfahrensmethoden verarbeitet werden, sie können jedoch auch zur Masseleimung eingesetzt werden. Für die Anwendung als Leimungsmittel verdünnt man die wässrigen Polymerdispersionen durch Zugabe von Wasser meistens auf einen Polymergehalt von beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%. Die Menge an Polymerdispersion richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere oder Papierprodukte. Solche Präparationslösungen können gegebenenfalls weitere Stoffe enthalten z.B. Stärke, Farbstoffe, optische Aufheller, Biozide, Verfestiger für Papier, Fixiermittel, Entschäumer, Retentionsmittel und/oder Entwässerungsmittel.

Die Leimungsmitteldispersion kann auf Papier, Pappe oder Karton mittels einer Leimpresse oder anderen Auftragsaggregaten wie Filmpresse, Speedsizer oder Gate-roll aufgebracht werden. Die Menge an Polymer, die so auf die Oberfläche von Papierprodukten aufgetragen wird, beträgt beispielsweise 0,005 bis 1,0 g/m², vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/m².

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen zeigen bereits bei sehr geringer Dosierung eine exzellente Leimungswirkung auf allen Papieren, hergestellt mit unterschiedlichen Fasertypen von ungebleichtem Nadelholz, ungebleichtem Laubholz, ungebleichtem Hartholz, gebleichtem Nadelholz, gebleichtem Laubholz, gebleichtem Hartholz, Deinking-Fasern oder Mischungen aus verschiedenen Fasertypen. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen eine sehr gute Verträglichkeit mit den üblichen Stärken, zum Beispiel Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Tapiokastärke. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen eine vollständige Leimungsausbildung unmittelbar nach der Herstellung und Trocknung der Papierbahn.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Beispiel 1

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol und 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert und auf 70°C abgekühlt. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Es erfolgte eine erneute Zugabe von 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 20 min nachgerührt. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afrasil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,4 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 92,2 % erhalten.

Beispiel 2

5

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

15 Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1.5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol und 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Anschließend wurde 25 das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afrasil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

30 Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,3 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 93,7 % erhalten.

Beispiel 3

35 In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 5 g Acrylsäure sowie 2,5 g Terpinolen in einem Zeitraum von 45 min bei 105°C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C 40 für 60 min nachpolymerisiert.

- Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol und 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.
- Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,1 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 85,8 % erhalten.

Beispiel 4

- In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

- Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol, 225 g tert.-Butylacrylat sowie 2,5 g Terpinolen über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,5 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 86,7 % erhalten.

Beispiel 5

5

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 155 g Styrol, 55 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 10 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

15 Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt und anschließend auf 75 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 5 g einer 20 Gew.-%igen Reduktionsmittellösung (Brüggolit® FF6 der Firma Brüggemann) wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 75 °C zugegeben. Danach erfolgte die Zugabe von 35 g Styrol und sofort wurde der Monomerzulauf bestehend aus einer Mischung von 20 g Styrol und 220 g tert.-Butylacrylat gestartet und über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Parallel hierzu wurden 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min in einem getrennten Zulauf zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 60 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 20 Gew.-%igen Reduktionsmittellösung (Brüggolit® FF6 der Firma Brüggemann) sowie 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) zugegeben und für 30 min nachgerührt. Anschließend wurden erneut 5 g der 20 Gew.-%igen Reduktionsmittellösung (Brüggolit® FF6 der Firma Brüggemann) zugegeben, für 30 min nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,3 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 91,1 Gew.-% erhalten.

Beispiel 6

35

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopro-

40

panol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol und 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afrasil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,3 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 93,7 % erhalten.

20

Beispiel 7

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, 5 g Acrylsäure sowie 2,5 g Terpinolen in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoxoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol und 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum

Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von
5 28,6 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 82,5 % erhalten.

Beispiel 8

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g
10 wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopro-
15 panol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g
20 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol, 225 g tert.-Butylacrylat sowie 2,5 g Terpinolen über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben.
25 Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wurden innerhalb von 5 min 20 g einer 5%-igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 30 min nachgerührt, wobei auf 70 °C abgekühlt wurde. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE)
30 sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,5 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 88,4 % erhalten.

35 Beispiel 9

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat,
40 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopro-

panol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 40 g Styrol, 225 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Danach wurden erneut 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung hinzugesetzt und für 20 min nachgerührt. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,9 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 84, 8% erhalten.

20

Beispiel 10

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20g 5%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 53 g Styrol und 212 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Danach wurden erneut 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung hinzugesetzt und für 20 min nachgerührt. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der

BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von
5 30,4 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 82,4 % erhalten.

Beispiel 11

10 In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 165 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min
15 zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g
20 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 53 g Styrol und 212 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des
25 Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert und auf 70°C abgekühlt. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Es erfolgte eine erneute Zugabe von 10 g einer 10%-igen Ascorbinsäurelösung. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 20 min nachgerührt. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afrasil® T der BASF SE)
30 sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,8 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 93,1 % erhalten

35 Beispiel 12

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 155 g Styrol, 30 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat,
40 5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 30 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopro-

panol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 55 g Styrol und 220 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Danach wurden erneut 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung hinzugesetzt und für 20 min nachgerührt. Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 31,3 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 74,6 % erhalten.

Beispiel 13

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 155 g Styrol, 10 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 55 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 60 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 85 °C mit 870 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g 10 Gew.-%iger Eisen-(II)sulfatlösung und 10 g 10 Gew.-%iger Ascorbinsäurelösung wurden 20 g 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min bei 80 °C zugegeben. Danach wurde bei 80 °C eine Mischung aus 55 g Styrol und 220 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 30 min nachpolymerisiert und auf 70 °C abgekühlt. Anschließend wurden 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben und für 20 min nachgerührt. Es erfolgte eine erneute Zugabe von 10 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 20 min nachgerührt,

Zum Schluss wurden 5 g eines handelsüblichen Entschäumers (Afranil® T der BASF SE) sowie 65 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von
5 30,4 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 72,6 % erhalten

Vergleichsbeispiel 1 , gemäß Beispiel 6 aus WO 05/121195 A1

10 In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 133 g Styrol, 57 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde
15 de anschließend bei 105 °C für 30 min nachpolymerisiert.

Die homogene Polymermasse wurde dann bei 60 °C innerhalb von 30 min mit 971,5 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 7,5 g einer 1 Gew.-%igen Eisen(II)sulfatlösung und 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung wurden 20 g
20 5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min zugegeben. Danach wurde bei 60 °C eine Mischung aus 119,2 g Styrol und 119,2 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 60 min bei 60 °C nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch anschließend abgekühlt.
25

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,5 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 87,5 % erhalten.

30 Vergleichsbeispiel 2, gemäß Beispiel 8 aus WO 05/121195 A1

In einem 2l-Planschilffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 101,4 g wasserfreie Essigsäure (Eisessig) vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 105 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden 133 g Styrol, 57 g N,N-Dimethylaminoethylacrylat
35 sowie 5 g Acrylsäure in einem Zeitraum von 45 min bei 105 °C zudosiert. Zeitgleich mit dem Monomerzulauf wurde der Zulauf von 8,8 g tert.-Butylperoctoat in 18,2 g Isopropanol gestartet und innerhalb von 60 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 105 °C für 30 min nachpolymerisiert.

40 Die homogene Polymermasse wurde anschließend bei 60 °C innerhalb von 30 min mit 971,5 g vollentsalztem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 7,5 g einer 1 Gew.-%igen Eisen(II)sulfatlösung und 5 g einer 10 Gew.-%igen Ascorbinsäurelösung wurden 20 g

5 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 30 min zugegeben. Danach wurde bei 60 °C eine Mischung aus 119,2 g Styrol und 119,2 g tert.-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 min zudosiert. Zeitgleich wurden in einem getrennten Zulauf 80 g einer 5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem Zeitraum von 150 min zugegeben. Nach Ende des Initiatorzulaufs wurde für 60 min bei 60 °C nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch anschließend abgekühlt.

Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,9 Gew.-% und einem LD-Wert (0,1 %) von 56,6 % erhalten.

10

Anwendungstechnische Prüfungen der nach den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymerdispersionen

15 Zur anwendungstechnischen Prüfung der Oberflächenleimungswirkung wurden die erfindungsgemäßen Dispersionen sowie die Vergleichsdispersionen mittels einer Laborleimpresse auf das Prüfpapier (100 % Altpapier, 80 g/m² Flächenmasse, ungeleimt) aufgetragen. Eine wässrige Lösung einer abgebauten Maisstärke wurde auf die gewünschte Konzentration eingestellt. Zu der Stärkelösung wurden dann die zu prüfenden Dispersionen dosiert, so dass die Leimpresenflotte 60 g/l einer abgebauten Maisstärke sowie 0,1 – 1,5 g/l der Dispersionen enthielt.

20

Die Leimungswirkung der Dispersionen, die gemäß den Beispielen 1 – 13 sowie den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten wurden, wurde anschließend durch Oberflächenapplikation auf das ungeleimte Prüfpapier ermittelt. Dazu wurde das Papier zweimal durch die Leimpresse geführt, wobei im Mittel eine Zunahme des Gewichts von ca. 65 % erreicht wurde.

25

Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder bei 90 °C. Anschließend wurden die Papiere über Nacht im Klimaraum (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) aufbewahrt, bevor der Leimungsgrad bestimmt wurde.

30

Zur Bestimmung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden der Cobb₆₀- sowie der Cobb₁₂₀-Wert nach DIN 53 132 bestimmt. Als Cobb₆₀-Wert ist die Wasseraufnahme des Papierblattes in g/m² nach einem Kontakt mit Wasser und einer Kontaktzeit von 60 s (bzw. 120 s bei Cobb₁₂₀-Wert) definiert. Je niedriger der Cobb-Wert, desto besser ist die Leimungswirkung der eingesetzten Dispersion. Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

35

Tabelle

	Cobb ₆₀ -Wert [g/m ²]			Cobb ₁₂₀ -Wert [g/m ²]
Auftragsmenge [g/l]	0,6	0,8	1,1	1,1
Beispiel 1	51	32	28	44
Beispiel 2	39	34	29	43
Beispiel 3	40	35	30	44
Beispiel 4	45	30	29	48
Beispiel 5	111	70	28	46
Beispiel 6	116	82	32	40
Beispiel 7	76	35	29	47
Beispiel 8	83	38	28	46
Beispiel 9	112	96	40	57
Beispiel 10	48	33	27	34
Beispiel 11	41	29	26	33
Beispiel 12	40	30	27	40
Beispiel 13	47	29	25	34
Vergleichsbeispiel 1	140	120	110	126
Vergleichsbeispiel 2	140	125	62	126

Patentansprüche

1. Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer wässrigen Lösung eines kationischen Vorpolymerisats als Dispergiermittel, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das kationische Vorpolymerisat in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisieren von
- (a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen,
- (b) 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (c) 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomers und
- (d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von (b) verschiedenen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers,
- wobei die Summe aus (a) + (b) + (c) + (d) = 100 Gew.-% ergibt,
- in einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel hergestellt wird, die Lösung/Dispersion des Vorpolymerisats dann mit Wasser versetzt wird, und dass anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats eine Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren eines Monomereingemisches aus
- (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters,
- (iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter C₁-C₃₀-Carbonsäuren und
- (iv) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt,
- und die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.

2. Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Vorpolymerisat durch Polymerisieren von
- 5 (a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung aus mindestens zwei Verbindungen ausgewählt aus N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N,N-Dimethylaminoethylacrylat,
- (b) 40 bis 85 Gew.-% Styrol, und
- (c) 0,5 bis 5 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
- 10 erhältlich ist.
3. Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersion nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Polymerisationsstufe ein Monomeregemisch aus
- 15 (i) 0 bis 29 Gew.-% Styrol,
- (ii) 71 bis 100 Gew.-% n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat oder Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3
- 20 der Emulsionspolymerisation unterwirft.
4. Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersion nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.
- 25 5. Feinteilige, kationische, wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerisationsregler Terpinolen eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung der feinteiligen, kationischen, wässrigen Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch eine zweistufige Polymerisationsreaktion, dass zunächst das kationische Vorpolymerisat in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisieren von
- 35 (a) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen (Meth)acrylsäureestern, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, und/oder (Meth)acrylamiden, die jeweils eine Aminogruppe und/oder quartäre Ammoniumgruppe tragen,
- (b) 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- 40 (c) 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomers und

- (d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von (b) verschiedenen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (a) + (b) + (c) + (d) = 100 Gew.-% ergibt,

5

in einer Lösungspolymerisation in einem mit Wasser teilweise bis vollständig mischbaren Lösemittel hergestellt wird, die Lösung/Dispersion des Vorpolymerisats dann mit Wasser versetzt wird, und dass anschließend in der wässrigen Lösung des Vorpolymerisats eine Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren eines Monomergemisches aus

10

- (i) 0 bis 29 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,

- (ii) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁- bis C₁₈-(Meth)acrylsäureesters,

- (iii) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Vinylesters linearer oder verzweigter

15

C₁-C₃₀-Carbonsäuren und

- (iv) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei die Summe aus (i) + (ii) + (iii) + (iv) = 100 Gew.-% ergibt,

20

und die Lösungspolymerisation und/oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.

7. Verwendung der feinteiligen, kationischen, wässrigen Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/057615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/18 C08F257/02 D21H21/16 C08F2/28
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 D21H

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/071690 A2 (BASF SE [DE]; BROCKMEYER ANDREAS [DE]; LEMAN TITUS [ID]; ETTL ROLAND []) 19 June 2008 (2008-06-19) cited in the application examples 1-7	1-7
A	WO 2005/121195 A1 (BASF AG [DE]; KUKULA HILDEGARD [DE]; ETTL ROLAND [DE]; DYLLICK-BRENZIN) 22 December 2005 (2005-12-22) cited in the application examples 1-8	1-7

☐ 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

19 August 2010

Date of mailing of the international search report

26/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gold, Josef

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/057615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008071690 A2	19-06-2008	CA 2670115 A1 CN 101558086 A EP 2102249 A2 JP 2010513582 T US 2010022701 A1	19-06-2008 14-10-2009 23-09-2009 30-04-2010 28-01-2010
WO 2005121195 A1	22-12-2005	AT 380206 T BR PI0511717 A CA 2565710 A1 CN 1965005 A DE 102004027735 A1 EP 1756179 A1 ES 2294714 T3 JP 2008501830 T US 2008039598 A1	15-12-2007 22-01-2008 22-12-2005 16-05-2007 22-12-2005 28-02-2007 01-04-2008 24-01-2008 14-02-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057615

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F220/18 C08F257/02 D21H21/16 C08F2/28
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F D21H

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.
A	WO 2008/071690 A2 (BASF SE [DE]; BROCKMEYER ANDREAS [DE]; LEMAN TITUS [ID]; ETTL ROLAND []) 19. Juni 2008 (2008-06-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-7	1-7
A	WO 2005/121195 A1 (BASF AG [DE]; KUKULA HILDEGARD [DE]; ETTL ROLAND [DE]; DYLLICK-BRENZIN) 22. Dezember 2005 (2005-12-22) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-8	1-7

☐ 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" 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. August 2010	26/08/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2008071690 A2		19-06-2008	CA	2670115 A1	19-06-2008
			CN	101558086 A	14-10-2009
			EP	2102249 A2	23-09-2009
			JP	2010513582 T	30-04-2010
			US	2010022701 A1	28-01-2010
WO 2005121195 A1		22-12-2005	AT	380206 T	15-12-2007
			BR	PI0511717 A	22-01-2008
			CA	2565710 A1	22-12-2005
			CN	1965005 A	16-05-2007
			DE	102004027735 A1	22-12-2005
			EP	1756179 A1	28-02-2007
			ES	2294714 T3	01-04-2008
			JP	2008501830 T	24-01-2008
			US	2008039598 A1	14-02-2008