

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 20/04, 4/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/18249 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. August 1994 (18.08.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00299 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Februar 1994 (02.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 04 014.4 11. Februar 1993 (11.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SITZ, Hans-Dieter [DE/DE]; Nettesheimer Weg 12a, D-41569 Rommerskirchen (DE). RITTER, Wolfgang [DE/DE]; Am Bandenfeld 74, D-42781 Haan (DE). SCHÄFER, Martin [DE/DE]; In het Veld 5, D- 47608 Geldern (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PREPARATION OF POLYACRYLATES (54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYACRYLATEN (57) Abstract The invention concerns a method of continuous preparation of polyacrylates from acrylic acid, methacrylic acid, their alkali salts and corresponding water-soluble esters in an aqueous system, wherein a mixture of hydroperoxide, preferably in a concentration of less than 1 % by wt., and hydroxylammonium salt is used as redox initiator system. Polymers with molecular weights (Mm) of 200 to 15,000 are obtained even without control substances. Moreover, they are distinguished by: targeted variable nonuniformity, weak coloration, odorlessness as well as low peroxide number and low residual monomer content. Owing to these properties the polymers are particularly well-suited for binders and dispersions of color pigments.		
(57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacrylaten aus Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Alkalisalze und den entsprechenden wasserlöslichen Estern im wässrigen System beschrieben, wobei als Redoxinitiatorsystem eine Mischung von Hydroperoxid, vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 1 Gew.-%, und Hydroxylammoniumsalz verwendet wird. Auch ohne Reglersubstanzen werden Polymerisate mit Molekulargewichten (Mn) von 200 bis 15 000 erhalten. Darüber hinaus zeichnen sie sich aus durch: gezielt veränderbare Uneinheitlichkeit, schwache Färbung, Geruchlosigkeit sowie geringe Peroxidzahl und niedrigen Restmonomergehalt. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die Polymerisate insbesondere zur Herstellung von Dispersionen farbiger Pigmente und von Bindemitteln.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Herstellung von Polyacrylaten"

Die Erfindung betrifft die kontinuierliche Herstellung von Polyacrylaten mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht durch Homo- oder Co-Polymerisation wasserlöslicher Acrylverbindungen. Es kommen hier in Betracht die Acrylsäure und Methacrylsäure bzw. ihre wasserlöslichen Salze, insbesondere Alkalisalze, sowie wasserlösliche Acrylsäure- oder Methacrylsäureester.

Ein derartiges Verfahren ist bekannt. So werden in der DE 24 61 164 A Polyacrylsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 3 000 durch Polymerisation von Acrylsäure in einer wäßrigen Lösung von mehr als 30 Gew.-% in Gegenwart von Perverbindungen wie z.B. Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid beschrieben. Die niedrigen Molekulargewichte werden aufgrund von Reglersubstanzen wie Thioglykolsäure, Mercaptoethanol, Butylmercaptan oder auch durch schwefelfreie Reglersubstanzen wie Isobutylmethylketon erhalten. Derartige niedermolekulare Polyacrylsäuren haben den Nachteil, daß sie wegen der Reglersubstanzen üblicherweise starke Gerüche entwickeln und bei der Endanwendung der niedermolekularen Polyacrylsäuren zu Problemen aufgrund der meistens S-haltigen Endgruppen führen.

Es ist auch bekannt, relativ niedermolekulare Polyacrylsäuren durch Auswahl von speziellen Reaktionsparametern in Abwesenheit von Reglern herzustellen. So werden in der DE 29 47 622 C Polyacrylsäuren mit einem Molekulargewicht von 3 000 bis 300 000 durch kontinu-

- 2 -

ierliche Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von mindestens 5 Gew.-% an Alkylacrylaten in einer 20 bis 50 %igen wäßrigen Lösung beschrieben. Es werden 2 bis 30 Gew.-% an Initiatoren zugesetzt, bezogen auf die Monomeren. Die bevorzugten freiradikalischen Katalysatoren sind die Redoxkatalysatoren, die gewöhnlich ein Gemisch eines wasserlöslichen Persulfats und eines wasserlöslichen Bisulfits darstellen. Es können aber auch Hydroperoxide und Azo-Katalysatoren als freiradikalische Katalysatoren verwendet werden. Die Reaktion verläuft unter einem Druck von 2,5 bis 24,5 bar und einer im Reaktor gemessenen Temperatur zwischen 80 und 205 °C. Die Verweilzeit liegt bei 1 bis 24 min.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß das Molekulargewicht von bis zu 300 000 noch zu hoch ist oder daß aufgrund der adiabatischen Fahrweise und der damit verbundenen hohen Temperaturspitzen die Verfärbung der Polyacrylate zu intensiv ist, so daß sie für viele Anwendungsgebiete nicht brauchbar sind, z.B. als Dispergiermittel für anorganische Pigmente.

Kosock verwendete in seiner Diplomarbeit "Polymerisation in einem Rohrreaktor bei hohen Temperaturen" (Fachbereich Chemie der Fachhochschule Niederrhein/Krefeld im Dezember 1990) zahlreiche Startersysteme zur Polymerisation von Acrylsäure in einem wäßrigen System, unter anderem auch Wasserstoffperoxid/Hydroxylaminsulfat. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration variierte im Bereich von 1,0 bis 5,0 bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. So hergestellte Polyacrylate enthalten jedoch noch bedeutende Mengen an restlichem Peroxid.

Daraus ergibt sich die erfindungsgemäße Aufgabe, ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für Poly-Acrylate- und -Methacrylate mit einem Molekulargewicht von deutlich unter 300 000 in

- 3 -

Abwesenheit von Reglersubstanzen zu finden, das weitgehend farblose und im wesentlichen peroxidfreie niederviskose Polyacrylate liefert und möglichst auch die übrigen Nachteile vermeidet.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung des Redox-Initiator-Systems aus einem Hydroperoxid und einem Hydroxylammoniumsalz, wobei die Konzentration des Hydroperoxids kleiner als 5,0 und im Falle von Wasserstoffperoxid kleiner als 1,0 ist.

Unter der Bezeichnung "Hydroperoxid" werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R - O - OH$ zusammengefaßt, wobei R Wasserstoff oder eine Alkyl-, Cyclo-Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen symbolisiert. Von besonderem Interesse sind Wasserstoffperoxid und tertiäres Butylhydroperoxid. Darüber hinaus sind aber auch noch andere Hydroperoxide möglich, z.B. Methyl-, n-Propyl-, Iso-propyl- und Pinan-hydroperoxid sowie Methylethylketondihydroperoxid. Das Hydroperoxid sollte in einer Konzentration von weniger als 5,0, insbesondere von 0,1 bis 0,9 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 bis 0,7 vorhanden sein, bezogen auf die Monomerlösung. Außerhalb dieses Bereiches liegende Konzentrationen sind auch möglich, wenn man folgende Nachteile in Kauf nimmt: Nachreaktion, starke Färbung der Produkte, höhere Molekulargewichte, Restperoxidgehalt. Falls das Hydroperoxid Wasserstoffperoxid ist, sollte seine Konzentration kleiner als 1,0 sein.

Unter "Hydroxylammoniumsalz" sind Salze des Hydroxylamins zu verstehen mit der allgemeinen Formel $(NH_2OH)_n \cdot H_nX$, wobei H_nX eine ein- oder mehrwertige Säure symbolisiert und n die Wertigkeit von 1 bis 3 wiedergibt. Bevorzugte Säuren sind Salzsäure und Schwefelsäure. Darüber hinaus sind aber auch andere Säuren möglich, wenn an

- 4 -

die Handhabung des Salzes weniger Anforderungen gestellt werden. Das Hydroxylammoniumsalz sollte in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0, insbesondere von 0,5 bis 0,9 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf die Monomerlösung. Außerhalb dieses Bereiches liegende Konzentrationen sind auch möglich. Sie führen jedoch zu folgenden Nachteilen: Verfärbung, deutlicher Anstieg der Viskosität und des Molekulargewichtes sowie des Restmonomergehaltes.

Überraschend ist auch die Erkenntnis, daß bei vorgegebener Hydroperoxid-Konzentration die Möglichkeit besteht, durch Veränderung der Konzentration an Hydroxylammoniumsalz die Molgewichtsverteilung zu beeinflussen (vgl. Beispiele 2 f - i). Die Uneinheitlichkeit läßt sich im Bereich von 1,3 bis 5 gezielt steuern.

Das Hydroperoxid und das Hydroxylammoniumsalz wirken als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel und stellen somit den Redox-Initiator für die radikalische Polymerisation in einem wäßrigen System dar.

Mit "Polymerisation in wäßrigem System" werden Lösungspolymerisationen, Suspensionspolymerisationen und Fällungspolymerisationen zusammengefaßt. Allen diesen Polymerisationsarten ist gemeinsam, daß keine oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden. Vorzugsweise wird aber auch kein organisches Lösungsmittel als Lösungsvermittler zugesetzt. Es ist jedoch aber möglich, ein solches Lösungsmittel zuzusetzen, z.B. bis zu 30 Gew.-% an Isopropanol.

Dagegen sollen keine Reglersubstanzen hinzugefügt werden, also keine Verbindungen mit einer hohen Übertragungskonstante, z.B. Mercaptane, Halogenmethane, Aldehyde oder Acetale.

Bei den zu polymerisierenden Monomeren handelt es sich um wasserlösliche Acrylverbindungen, insbesondere um Acrylsäure und

- 5 -

Methacrylsäure, ihre wasserlöslichen Salze, insbesondere Alkalisalze, sowie deren wasserlösliche Ester, und zwar sowohl alleine als auch im Gemisch. Vorzugsweise wird Acrylsäure alleine polymerisiert. Unter "Alkalisalzen" sind auch Ammoniumsalze zu verstehen. Die Monomeren sind bei den Reaktionsbedingungen in dem wäßrigen Reaktionssystem löslich oder zumindest suspendierbar in einem Ausmaß von > 5 Gew.-%. Die Konzentration der Monomeren in Wasser beträgt im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%. Die optimale Konzentration hängt jedoch weitgehend von der Konstruktion des kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktors ab. Die bevorzugte Monomerkonzentration beträgt 25 bis 45 Gew.-%.

Ein Gemisch der obengenannten Stoffe wird kontinuierlich in einem geeigneten Reaktor polymerisiert. Der Aufbau des Reaktors ist der Prinzipsskizze zu entnehmen (siehe Fig. 1). Die Monomerlösung wird zusammen mit dem Reduktionsmittel aus dem Behälter 1 gewünschtenfalls zunächst mit Wasser aus dem Behälter 2 und dann mit der Initiatorlösung aus dem Behälter 3 zusammengebracht, was mit den Pumpen 4 und 5 geschieht. Die Monomerlösung mit dem Reduktionsmittel und dem Wasser wird durch die Heizung 6 und 7 erwärmt. Der Statikmischer 8 ist temperiert. Der Rohrreaktor 9 kann wie in Fig. 1 in Form einer Wendel, welche durch Eintauchen in ein Ölbad auf Reaktionstemperatur temperiert wird, ausgeführt werden. Auch andere Ausführungen, z.B. die eines Doppelmantel-Rohrreaktors sind möglich.

Die Monomerlösung wird auf bis zu 60 °C vorgewärmt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von > 100 bis 210 °C. Der Druck sollte so gewählt werden, daß alle Komponenten in der flüssigen Phase bleiben. Bevorzugt wird eine Reaktionstemperatur von 120 bis 190 °C.

- 6 -

Die Verweilzeit beträgt im allgemeinen 2 bis 30 Minuten, vorzugsweise jedoch 5 bis 15 min.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisate mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht von deutlich unter 300 000, insbesondere unter 15 000 erhalten. Das Molekulargewicht wird bestimmt durch GPC; als Standard wurde PEG/PEO verwendet. Die Viskosität (nach Brookfield) einer 35 %igen Lösung in Wasser beträgt bei 25 °C 50 bis 200 mPa·s.

Die Polymerisate zeichnen sich durch eine Molekulargewichtsverteilung aus, welche durch die Hydroxylammoniumsalz-Konzentration signifikant beeinflusst werden kann. Die Uneinheitlichkeit $M_w : M_n - 1$ läßt sich mittels der Hydroxylammoniumsalzkonzentration von 1,3 bis 5 variieren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Polymerisate weitgehend farblos. Die Farbwerte liegen nach der Neutralisation zwischen 5 bis 300, vorzugsweise zwischen 90 und 150, gemessen nach APHA.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polymerisate ist, daß sie weitgehend frei von Peroxiden sind, so daß Nachreaktionen nicht zu befürchten sind. Die Peroxidzahl ist sehr viel kleiner als 10, insbesondere kleiner als 5. In den meisten Fällen sind Peroxide nicht nachweisbar. Die Peroxidzahl wird nach Sully bestimmt.

Schließlich ist auch noch der geringe Gehalt an Restmonomeren in den erfindungsgemäßen Polymerisaten von großer Bedeutung. Der Gehalt an Restmonomeren beträgt max. 5 %, vorzugsweise max. 3 % und insbesondere weniger als 1 %.

- 7 -

Alle obigen Angaben beziehen sich auf die Polymerisate vor der Neutralisation, wenn nichts anderes gesagt wurde.

Beansprucht werden aber nicht nur die unmittelbaren Reaktionsprodukte gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, sondern auch die daraus herstellbaren Neutralisationsprodukte. Die Neutralisation wird insbesondere mit Alkalihydroxid - in der Regel mit konzentrierter NaOH bei 20 bis 25 °C - in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen und führt zu einem pH-Wert von 7 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,0.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können ohne Reinigung auch für kritische Anwendungszwecke eingesetzt werden, insbesondere als Dispergiermittel für farbige Pigmente.

Darüber hinaus können sie aber auch das Bindemittel und als Rohstoff für Klebstoffe verwendet werden. Weitere Einsatzgebiete sind Verdickungsmittel und Flockungshilfsmittel.

- 8 -

Die Erfindung wird anhand von folgenden Beispielen im einzelnen erläutert:

I Aufbau und Fahrweise des Reaktors

In dem Behälter 1, einem 5 l-Glasgefäß, wurde Acrylsäure, das Reduktionsmittel und eine entsprechende Menge Wasser vorgelegt. Über eine Kolbenmembranpumpe wurde die Monomer/Wasser/Reduktionsmittel-Mischung in den Statikmischer gefördert. Die Wasser/Initiator-Mischung wurde über eine zweite Membranpumpe ebenfalls in den Statik-Mischer gefördert und mit der Monomer-Lösung gemischt. Die Initiator- und Monomer-Lösungen wurden so angesetzt, daß die Volumenströme der Pumpen 1 und 2 bei jeder Verweilzeit 12 : 1 betrugen. Die Monomer-Vorlage, die Rohrleitungen zum Statikmischer, der Statikmischer und die Leitungen zum Rohrreaktor sind mit Wasser auf 60 °C vorgeheizt, um die Aufheizphase im Rohrreaktor zu verkürzen. Sowohl die Monomervorlage als auch die Initiator-Vorlage und die Probenvorlagen wurden mit Stickstoff während der gesamten Versuchsdauer gespült. Der Rohrreaktor bestand aus einer mittels eines Heizbades temperierten Rohrwendel. Das jeweilige genaue beheizte Reaktionsvolumen wurde durch Eichung mit Wasser ermittelt und betrug bei dieser Rohrschlange 840 ml. Die Beheizung erfolgte über Wärmeträgeröl mit elektrischer Heizung. Zusätzlich wurde zur besseren Abführung der Reaktionswärme und zur besseren Temperaturkonstanz eine kurze Kühlschlange in das gerührte Ölbad eingebaut. Der Druck wurde mit einem temperaturbeständigen Nadelventil reguliert. Die verwendeten Druckbereiche lagen je nach Reaktionstemperatur zwischen 1 und 12 bar. Der Druck wurde vor dem Statikmischer gemessen. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperatur am Reaktorausgang bzw. des Ölbad.

Die erhaltenen Proben wurden sowohl in der sauren als auch in neutralisierter Form hinsichtlich ihrer Viskosität (nach Brookfield) bei 25 °C und der Farbe (nach APHA) analysiert.

- 9 -

Der Peroxidgehalt wurde gemäß der Peroxidzahl nach Sully bestimmt.

Der Feststoffgehalt wurde bei 50 °C und 1 mbar im Vakuumtrockenschrank bestimmt. Das Molekulargewicht wurde durch GPC (PEG/PEO als Standard) und der Restmonomergehalt durch eine geeignete GC-Methode bestimmt.

Anschließend wurden die Proben mit 35 %iger Natronlauge bei 25 °C unter Stickstoff neutralisiert, und zwar bis zu einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0. Von den neutralisierten Produkten wurden die Viskosität und die Farbe bestimmt.

Beispiel 1: Redox-Initiator-System tert.-Butylhydroperoxid/Hydroxylammoniumsulfat
 Rezeptur: 35 % Acrylsäure Neutralisation: 35 % NaOH
 1 % tert.-Butylhydroperoxid Temperatur 20 bis 25 °C
 0,9 % Hydroxylammoniumsulfat N₂-Atmosphäre
 N₂-Atmosphäre pH: 7,5 - 8

Lfd. Nr.	Verweil-zeit	Tem-peratur	Druck	Viskosi-tät vor der Viskosi-tät nach der	Farbe vor der	Farbe nach der	Feststoff-gehalt	Mn	Mw	Restmono-mere	
	min	°C	bar	mPas Neutr.	Neutra.	APHA	%	g/mol	g/mol	%	
a)	5	140		290	370	< 5	G 3	36,5	12300	41200	0,6
b)	7,5	140		220	270	< 5	G 2	36,6	11100	32200	0,3
c)	10	100		220	280	< 5	G 2-3	36,4	11700	32300	0,8
d)	10	120		240	300	< 5	175	36,3	12300	33300	0,8
e)	10	140		120	160	< 5	125	35,8	10400	28600	1,2
f)	10	160	6	100	140	< 5	200	35,8	8700	26300	2,7
g)	10	180	12	60	90	70	125	34,7	7500	19800	2,8
h)	15	140		90	120	10	60	35,4	7900	21700	1,5

Beispiel 2: Redox-Initiator-System Wasserstoffperoxid/Hydroxylammoniumsulfat (HAS)

Rezeptur: 35 % Acrylsäure

Neutralisation: 35 % NaOH

N₂-Atmosphäre

Temperatur 20 bis 25 °C

Polymerisationsparameter: Temperatur: 140 °C

N₂-Atmosphäre

Verweilzeit: 15 min

pH: 7,5 - 8

Druck: 5 - 6 bar

Lfd. Nr.	H ₂ O ₂ -Konzentration %	HAS-Konzentration %	Viskosität vor der Neutralisation mPas	Viskosität nach der Neutralisation mPas	Farbe vor der Neutralisation	Farbe nach der Neutralisation	Feststoffgehalt	Peroxid-Zahl	M _w /M _n
	%	%	mPas	mPas	APHA	APHA	%	ppm	
a)	2,0	0,9	50	70	< 5	< 5	34,7	479	
b)	1,5	0,9	70	90	< 5	< 5	34,7	264	
c)	1,0	0,9	60	80	< 5	< 5	34,1	176	
d)	0,5	0,9	60	90	70	70	34,4	0	
e)	0,25	0,9	40	80	20	100	32,1	0	
f)	0,5	0,9	60	90	70	70	34,4	0	2,58
g)	0,5	0,8	70	100	50	50	34,9	0	3,24
h)	0,5	0,7	90	130	< 5	10	34,5	0	3,43
i)	0,5	0,6	90	140	< 5	< 5	34,1	0	3,59
j)	0,5	0,5	100	130	< 5	< 5	34,1	130	

- 12 -

Patentansprüche

- 1) Verwendung einer Mischung von Hydroperoxid und Hydroxylammoniumsalz als Redoxinitiatorsystem für die radikalische Polymerisation von wasserlöslichen Acrylverbindungen im wäßrigen System zu Polyacrylaten, gekennzeichnet durch eine Konzentration des Hydroperoxids von kleiner als 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomerlösung, wobei die Konzentration kleiner als 1 Gew.-% ist, wenn das Hydroperoxid Wasserstoffperoxid ist.
- 2) Verwendung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Wasserstoffperoxid oder insbesondere tertiäres Butylhydroperoxid als Hydroperoxid, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 0,9, insbesondere von 0,5 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf die Monomerlösung.
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Hydroxylammonium-Sulfat als Hydroxylammonium-Salz, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0, insbesondere von 0,5 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf die Monomerlösung.
- 4) Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch das Gewichtsverhältnis von Hydroxylammoniumsalz zu Hydroperoxid von 0,3 bis 3,0 zu 1, so daß eine Uneinheitlichkeit von 1,3 bis 5 erreicht wird.
- 5) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Acryl- und Methacrylsäure, deren wasserlösliche Alkalisalze sowie deren wasserlösliche Ester.
- 6) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten mit einem Molekulargewicht (M_n) bis 15 000 durch Homo- oder

ERSATZBLATT

- 13 -

Co-Polymerisation von wasserlöslichen Acrylverbindungen, insbesondere den Monomeren nach Anspruch 5 in einer 5 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 80 bis 210 °C, gekennzeichnet durch die Gegenwart des Initiatorsystems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4.

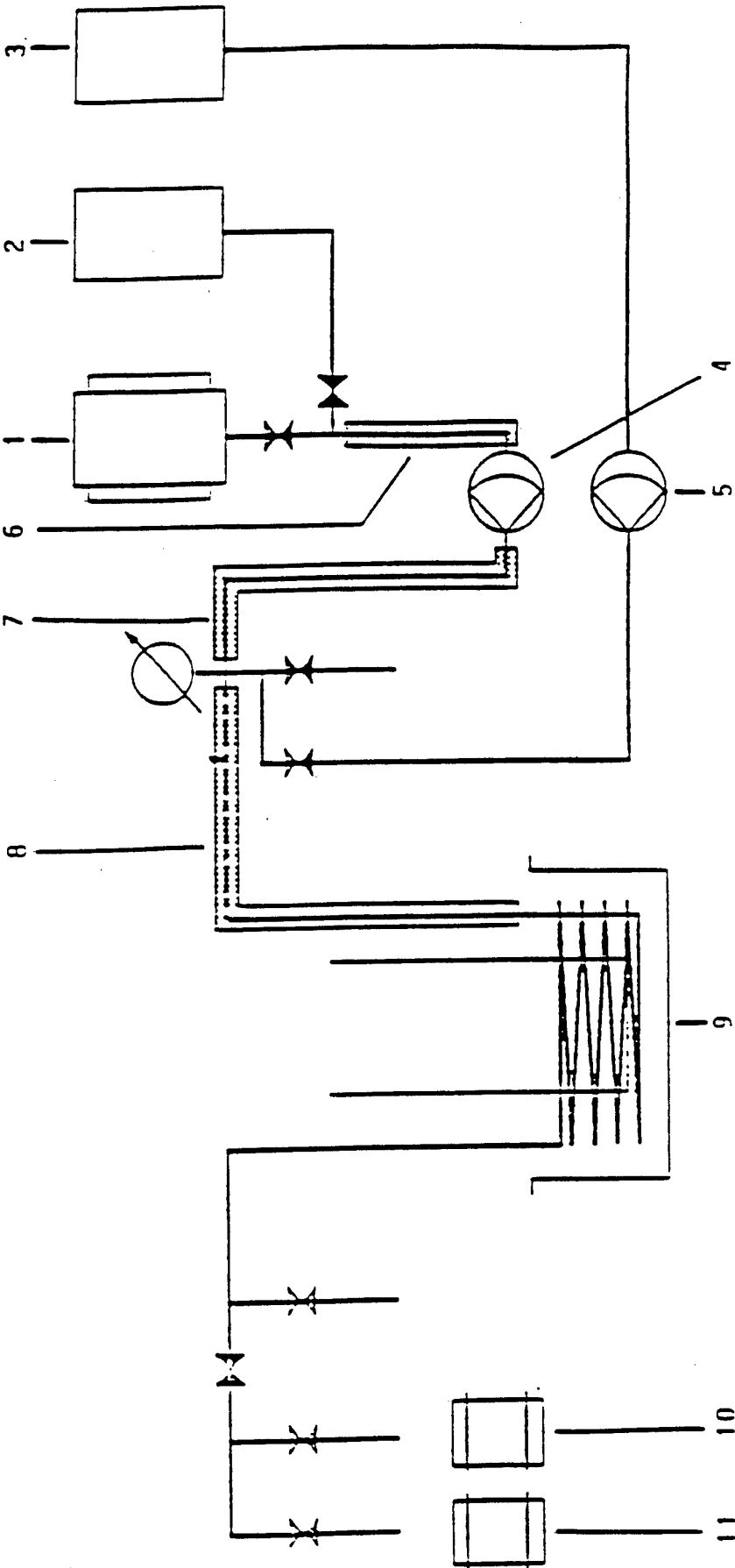
- 7) Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur von > 100 bis 210 °C, insbesondere von 120 bis 190 °C.
- 8) Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch die Abwesenheit eines Reglers.
- 9) Polymerisate, herstellbar nach mindestens einem der Verfahren gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, gekennzeichnet durch ein Molekulargewicht (M_n) von 200 bis 15 000, insbesondere von 300 bis 9 000.
- 10) Polymerisate, herstellbar nach mindestens einem der Verfahren gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, gekennzeichnet durch eine gezielt veränderbare Unheitlichkeit im Bereich von 1,3 bis 5.
- 11) Polymerisate nach mindestens einem der Ansprüche 9 und 10, gekennzeichnet durch Farbwerte von 5 bis 300, vorzugsweise von 90 bis 150 (APHA-Farbzahlen) nach der Neutralisation.
- 12) Polymerisate nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, gekennzeichnet durch eine Peroxid-Zahl deutlich kleiner als 10, insbesondere kleiner als 5.

ERSATZBLATT

- 14 -

- 13) Polymerisate nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Restmonomeren kleiner als 10, insbesondere kleiner als 5 Gew.-%.
- 14) Verwendung der Polymerisate nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13 bzw. deren Alkalisalze als Dispergiermittel für farbige Pigmente sowie als Bindemittel, Verdickungsmittel, Flokkungsmittel und Klebstoff.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/00299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C08F20/04 C08F4/30

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)

IPC 5 C08F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,586 988 (I.C.I.) 9 April 1947 see claim 1 see column 4, line 27 - column 4, line 42 see example 1	1,5,7-13
X	DE,C,952 472 (BASF) 13 November 1952 see claim 1	1,2,5-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

11 May 1994

Date of mailing of the international search report

20.05.94

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

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00299

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-586988		NONE	
DE-C-952472		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00299

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08F20/04 C08F4/30

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08F

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,586 988 (I.C.I.) 9. April 1947 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 4, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 42 siehe Beispiel 1 ---	1,5,7-13
X	DE,C,952 472 (BASF) 13. November 1952 siehe Anspruch 1 -----	1,2,5-13

☐ 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 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

11. Mai 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20.05.94

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

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00299

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-586988		KEINE	
DE-C-952472		KEINE	