

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 11/193, C08F 2/24, C08B 11/187</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/26982</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07268</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. November 1998 (13.11.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 51 712.9 21. November 1997 (21.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder: DÖNGES, Reinhard; Kelkheimer Strasse 115a, D-65812 Bad Soden (DE). EHRLER, Rudolf; Ringstrasse 22d, D-65439 Flörsheim (DE). WURM, Horst; Reiher- strasse 12, D-65201 Wiesbaden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, ID, JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: CELLULOSE ETHERS CONTAINING BUTENYL GROUPS, AND THEIR USE AS PROTECTIVE COLLOIDS FOR POLYMERISATION</p> <p>(54) Bezeichnung: BUTENYLGRUPPEN ENTHALTENDE CELLULOSEETHER UND DEREN VERWENDUNG ALS SCHUTZKOL- LOIDE BEI POLYMERISATIONEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to aqueous non-ionic cellulose ethers from the group of alkyl celluloses and hydroxyalkyl celluloses. The cellulose ethers are additionally substituted with butenyl groups. The invention also relates to their use as protective colloids in the production of aqueous polymer dispersions.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wasserlösliche, nichtionische Celluloseether aus der Gruppe der Alkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen, die zusätzlich mit Butenylgruppen substituiert sind, werden bei der Herstellung wäßriger Polymerdispersionen als Schutzkolloide eingesetzt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 Butenylgruppen enthaltende Celluloseether und deren Verwendung als
Schutzkolloide bei Polymerisationen

Die Herstellung von Vinylpolymeren durch radikalische Polymerisation in wäßrigem,
10 lösemittelfreiem Medium macht eine Emulgierung der hydrophoben Monomeren und
nach erfolgter Polymerisation die Stabilisierung des Polymers erforderlich. Bei der
Polymerisation von Monomersystemen, die wasserunlösliche Vinylmonomere
enthalten, in wäßrigen Systemen werden daher neben Tensiden auch
15 Schutzkolloide benötigt, die einerseits hydrophilen Charakter besitzen, andererseits
auch eine dispergierende Wirkung aufweisen sollen.

Die Qualität einer Kunststoffdispersion wird entscheidend durch die Wahl des
Schutzkolloids beeinflusst. Wichtige Qualitätskriterien, die durch die Schutzkolloide
beeinflusst werden können sind beispielsweise die Stabilität, Viskosität, Rheologie,
20 die Teilchengröße der Polymerpartikel der Dispersion sowie die Koagulatmenge, die
bei der Filtration der Dispersion durch ein Sieb zurückbleibt. Auch das
Molekulargewicht wird durch das Schutzkolloid beeinflusst. Ein weiteres
Qualitätskriterium ist die Wasseraufnahme eines Filmes, der nach Ausbringen und
Trocknung einer Dispersion hergestellt wurde. Auch diese Eigenschaft wird durch
25 das Schutzkolloid beeinflusst. Bei der Suspensionspolymerisation steuert das
Schutzkolloid die Teilchengröße des gebildeten Polymerisats.

Es ist seit langem bekannt, daß polymere Kohlenhydrate wie Stärke, Dextrane und
wasserlösliche Cellulosederivate geeignete Schutzkolloide für wasserhaltige
30 Polymerisationssysteme darstellen. Das in der kommerziellen Herstellung von
Polyvinylacetat-Dispersion am häufigsten eingesetzte Schutzkolloid ist
Hydroxyethylcellulose (Cellulose and its Derivates, Kap. 26, Ellis Horwood Limited
1985), die in technischem Maßstab aus Zellstoff und Ethylenoxid hergestellt wird.

Als entscheidender Vorgang beim Einsatz von Schutzkolloiden in der Emulsionspolymerisation wird die Radikalbildung am Schutzkolloid und anschließende Pfropfung des Monomers auf das Kolloid angesehen. Die Pfropfrate hängt von der Wahl des Radikalinitiators ab. Als Radikalstarter werden üblicherweise

5 Diazoverbindungen, Redox-Initiatoren, organische oder anorganische Peroxoverbindungen eingesetzt. Andererseits ist die Pfropfrate auch von der Natur des Schutzkolloids abhängig. Ist die Pfropfrate gering, muß die Konzentration des Schutzkolloids entsprechend hoch gewählt werden, um eine ausreichende Wirkung zu erzielen. Eine hohe Schutzkolloid-Konzentration ist jedoch einerseits aus

10 Kostengründen unerwünscht, andererseits führt sie auch zu einer erhöhten Hydrophilie des zu einem Film ausgezogenen Polymers, verbunden mit einer erhöhten Wasseraufnahme.

In der US-A 4,845,175 wird gezeigt, daß durch Einsatz von hydrophob mit

15 Arylalkylgruppen modifizierter Hydroxyethylcellulose die Menge des Schutzkolloids reduziert werden kann. Jedoch erfordert die Herstellung hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose teure Reagenzien, die teilweise über mehrere Stufen synthetisiert werden müssen.

20 In der US-A 5,049,634 wird aufgezeigt, daß Kohlenhydrate für radikalische Pfropfungen besser zugänglich werden, wenn 2-Propenylgruppen am Polymer gebunden sind. Durch Vorbehandlung von Stärke mit Allylglycidylether werden allylgruppenhaltige Stärkederivate und deren Pfropfung mit Acetal- oder Aldehyd-

25 von Acrylamid auf nach einem speziell in Dioxan-Suspension hergestellten Allylgruppen-haltigen Kohlenhydratpolymeren.

Die Herstellung und die Polymerisierbarkeit Allylgruppen-haltiger Cellulosederivate in Lösung wurde bereits in der Literatur beschrieben. Aus der DE-A 14 18 271 ist zu

30 entnehmen, daß Lösungen von allylgruppenhaltigen Polymeren durch Zusatz von Radikalstartern Gele bilden. In der EP-A 0 541 939 werden allylglycidyletherhaltige polymere Cellulosederivate beansprucht, die bei einem Substitutionsgrad von 0,05

bis 0,5 Allylglycidylgruppen pro monomere Kohlenhydrateinheit ebenfalls polymerisierbar sind. Der Zusatz derart modifizierter Kohlenhydrate erhöht die Scheuerfestigkeit von Dispersionsfarben. Die US-A 5,504,123 beschreibt Celluloseether mit einem ungesättigten (C₄-C₂₀)-Alkylrest als Additive für Dispersionsfarben. Als Vorteil werden verbesserte Filmbildeigenschaften genannt.

Polymerisierbare Alkenylgruppen-haltige Methylhydroxypropylcelluloseether und deren Verwendung bei der Herstellung von Folien und Beschichtungen werden in der EP-B 0 457 092 beschrieben. Der molare Substitutionsgrad wird mit 0,05 bis 1,0 angegeben.

In der SU-A 1 484 814 ist beschrieben, daß allylgruppenhaltige Cellulosederivate, die einen Substitutionsgrad an Allylethergruppen von 0,04 bis 0,3 und einen Polymerisationsgrad von 1000 bis 1200 aufweisen, mit Vinylacetat gepropft werden können. Für den praktischen Einsatz in Polymerisationssystemen sind Schutzkolloide mit sehr hohen Polymerisationsgraden weniger günstig, da sie hohe Viskositäten, verbunden mit Rühr- und Förderproblemen verursachen.

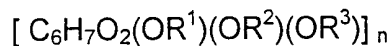
Die Aufgabe der Erfindung war es, neuartige Schutzkolloide für Polymerisationen in wäßrigen Systemen zu entwickeln, die bei reduzierter Einsatzmenge und guter Verarbeitbarkeit die gleiche oder bessere Qualität der hergestellten Kunststoffdispersionen oder -suspensionen gewährleisten.

Es wurde gefunden, daß die neuartigen hydrophilen butenylgruppenhaltige nichtionische Cellulosederivate hervorragend als Schutzkolloide in der Emulsionspolymerisation geeignet sind, wenn der Substitutionsgrad bezüglich Butenylgruppen 0,1 Butenylgruppen pro Monomereinheit nicht übersteigt. Bei Verwendung derartiger Schutzkolloide ist eine wesentlich geringere Einsatzmenge gegenüber herkömmlichen keine Butenylgruppen enthaltenden Schutzkolloiden erforderlich.

Gegenstand der Erfindung sind daher wasserlösliche, nichtionische Celluloseether aus der Gruppe der Alkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen, die zusätzlich mit Butenylgruppen substituiert sind.

- 5 Aus Y.Avny, R.Rahman und A.Zilkha, J. Macromol. Sci. A6(7),1427-1434 (1972) sind Umsetzungsprodukte von Alkalicellulose mit Crotylbromid bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch um hochsubstituierte und somit hydrophobe, wasserunlösliche Derivate.

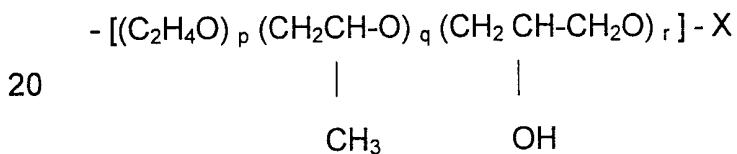
- 10 Bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Celluloseether der allgemeinen Formel



wobei $C_6H_7O_2$ eine Anhydroglucoseeinheit,

- 15 n 50 - 1700, insbesondere 100 - 300,

und R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Polyalkylenoxidentkette der allgemeinen Formel



mit $X = H, CH_3, C_2H_5$ oder $CHR^4CR^5 = CHR^6$

- 25 darstellt, worin

p, q und r unabhängig voneinander in R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig Werte von 0 bis 4 annehmen können, die Summe aller ($p+q+r$) addiert über R^1, R^2 und R^3 pro Anhydroglucoseeinheit durchschnittlich größer als 1,3 und kleiner als 4,5,

- 30 vorzugsweise 1,5 bis 3,0, ist und wobei die Reihenfolge der Oxyalkyleneinheiten in der Polyalkylenoxidentkette beliebig ist und die durchschnittliche Anzahl der $CHR^4CR^5 = CHR^6$ -Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (DS Butenyl) 0,003 bis 0,5, vorzugsweise 0,02 bis 0,06, beträgt.

R^4 , R^5 und R^6 sind ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe, wobei nur einer der Reste eine CH_3 -Gruppe ist und die anderen beiden jeweils ein H-Atom sind.

Erfindungsgemäße bevorzugte Celluloseether sind beispielsweise die Butenylether

5 von

Hydroxyethylcellulose ($1,3 < p < 4,5$; $q = 0$; $r = 0$),

Hydroxypropylcellulose ($p = 0$; $1,3 < q < 4,5$; $r = 0$),

Dihydroxypropylcellulose ($p = 0$; $q = 0$; $1,3 < r < 4,5$),

sowie Mischether der Celluloseether mit den genannten Hydroxyalkylsubstituenten.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Celluloseether durch Veretherung von Cellulose mit einem Veretherungsmittel aus der Gruppe der Alkylhalogenide und der Alkylenoxide und Veretherung mit einem Alkenylhalogenid oder Alkenylglycidylether unter

15

Baseneinfluß oder durch Veretherung von Celluloseethern aus der Gruppe der Alkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen mit einem Alkenylhalogenid oder einem Alkenylglycidylether unter Baseneinfluß, vorzugsweise

A) durch Veretherung von Cellulose mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Glycidalkohol und mit Butenylhalogenid unter Baseneinwirkung oder mit Butenylglycidylether unter Basenkatalyse, vorzugsweise in einem Suspensionsmittel;

20

B) durch Veretherung von Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Dihydroxypropylcellulose oder einem Celluloseether mit mehreren der genannten Hydroxyalkylsubstituenten mit einem Butenylhalogenid unter Baseneinwirkung oder mit Butenylglycidylether unter Basenkatalyse, vorzugsweise in einem Suspensionsmittel.

25

Als Suspensionsmittel werden vorzugsweise niedere Alkohole oder Ketone, beispielsweise Isopropanol, tert.-Butanol oder Aceton im Gewichtsverhältnis zur Cellulose von 3:1 bis 30:1, vorzugsweise 8:1 bis 15:1 eingesetzt. Als Base finden üblicherweise wäßrige Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, insbesondere Natriumhydroxid, Verwendung. Das Molverhältnis Base/Anhydroglucoseeinheit wird durch das eingesetzte Kohlenhydrat(derivat) vorgegeben. Für den Einsatz von

30

Cellulose (Verfahren I) beträgt das Molverhältnis vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,5, für bereits veretherte Produkte (Verfahren II) vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 Mol Base pro Anhydroglucoseeinheit.

- 5 Der Wassergehalt der Reaktionsmischung liegt vorzugsweise zwischen 5 und 30, insbesondere zwischen 8 und 20 Mol Wasser pro Anhydroglucoseeinheit.

- Nach Vorlegen des Suspensionsmittels, Zugabe der Cellulose (bzw. des Celluloseethers) und Alkalisierung mit der wäßrigen Base wird der Ansatz gut
- 10 homogenisiert und ohne Wärmezufuhr, gegebenenfalls unter Kühlung, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden gerührt. Danach werden die Veretherungsreagentien (Epoxyalkane, Alkylhalogenide, Alkenylhalogenide, Alkenylglycidylether) gemeinsam oder nacheinander zugegeben. Der Ansatz wird dann auf die bevorzugte Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere 80 bis 100°C gebracht und
- 15 vorzugsweise 2 bis 6 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen wird mit einer Säure, vorzugsweise Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure vorzugsweise auf pH 6 bis 8 neutralisiert. Das Suspensionsmittel wird durch Dekantieren oder Filtrieren entfernt, der rohe Cellulosemischether kann durch Extraktion mit wäßrigen
- 20 Alkoholen oder Ketonen mit einem bevorzugten Wasseranteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere Isopropanol, Ethanol und Aceton, von den anhaftenden Nebenprodukten, beispielsweise Polyglykolen, Glykolethern und Salzen befreit werden. Durch Trocknen im Vakuum oder bei Normaldruck bei 50 bis 120°C erhält man den gewünschten Cellulosemischether als farbloses bis leicht gelbliches Pulver.
- 25 Bei Bedarf kann der erfindungsgemäß gewünschte Polymerisationsgrad des Celluloseethers vor oder im Laufe seines Herstellungsprozesses durch Zugabe einer Peroxoverbindung, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder eines Peroxodisulfatsalzes oder eines anderen Oxidationsmittels, beispielsweise Natriumchlorit, eingestellt werden. Die genannten Methoden zum
- 30 Molekulargewichtsabbau und ihre jeweilige technische Durchführung sind Stand der Technik (T. M. Greenway in „Cellulosic Polymers, Blends and Composites“, Herausg. R. D. Gilbert, Carl Hanser Verlag München, 1994, S.178ff.).

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Celluloseether als Schutzkolloide bei der Herstellung von wäßrigen Polymerdispersionen durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Emulsion.

5

Der Anteil der erfindungsgemäßen Celluloseether bei der Herstellung von derartigen Polymerdispersionen beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- 10 Geeignete Monomere sind ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die an sich wasserunlöslich sind, beispielsweise einfache ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylen und Propylen; Ester mit Kettenlängen zwischen 2 und 12 Kohlenstoffatomen der Acryl-, Methacryl-,
15 Malein-, Fumar- oder Itaconsäure, vorzugsweise Ethyl-, Propyl- und Butylester; Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und Versaticsäurevinylester; ethylenisch ungesättigte aromatische Verbindungen, vorzugsweise Styrol; ethylenisch ungesättigte Aldehyde und Ketone mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen,
20 vorzugsweise Acrolein, Methacrolein und Methylvinylketon, halogenhaltige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Vinylchlorid.

Besonders bevorzugt sind Gemische aus den genannten Monomeren, bei denen mindestens eine Komponente ein Vinylester, vorzugsweise Vinylacetat ist. Es

- 25 können auch Gemische aus einer oder mehrerer der genannten Monomeren mit hydrophilen Monomeren, beispielsweise Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden.

- 30 Vorzugsweise enthält eine wäßrige Polymerisationsrezeptur, in der die erfindungsgemäßen Celluloseether als Schutzkolloide eingesetzt werden, 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, der oben genannten Monomeren, sowie 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren. Als Radikalstarter werden

üblicherweise Diazoverbindungen, Redox-Initiatoren, organische oder anorganische Peroxoverbindungen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, eingesetzt. Weitere Hilfsstoffe, beispielsweise Puffersubstanzen oder Konservierungsstoffe, können
5 zugesetzt werden.

Alle Komponenten können zu Beginn der Reaktion gemeinsam vorgelegt sein, wobei das Monomer, bzw. Monomergemisch durch Rührung oder andere Mischaggregate emulgiert wird. Durch Erhöhen der Temperatur wird der
10 Polymerisationsvorgang in Gang gesetzt. Die erforderlichen Temperaturen sind abhängig vom verwendeten Initiatorsystem und betragen zwischen 40 und 120°C. Nach Anspringen der Reaktion kann durch die Exothermie der Reaktion auch eine Kühlung erforderlich werden. Das Ende der Reaktion ist an einem Abklingen der Exothermie zu erkennen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird wahlweise eine
15 Nachreaktion durch äußere Wärmezufuhr nachgeschaltet. Nach Abkühlen können Hilfsstoffe zur Einstellung eines pH-Wertes, wie zum Beispiel Puffer, Säuren oder Basen oder zur Stabilisierung, beispielsweise Konservierungsstoffe, zugegeben werden. Wahlweise kann die Polymerisation auch mit einem Bruchteil, beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% der Monomer- und Radikalstartermenge, gestartet
20 werden und nach Anspringen der Reaktion weiter Monomer und Radikalstarter zudosiert werden, vorzugsweise derart, daß die gewünschte Polymerisationstemperatur durch die Zugabe gesteuert wird. Die erfindungsgemäß erhaltenen Dispersionen werden mit folgenden Eigenschaften charakterisiert:

25

Viskosität der Dispersionen bei niedrigem Schergefälle ($1,0 \text{ s}^{-1}$):

Für eine gute Verarbeitbarkeit und Stabilität der Dispersion ist vorzugsweise eine Viskosität zwischen 10.000 und 30.000 mPa·s, insbesondere 15.000 bis 25.000 mPa·s, erwünscht.

30

Viskosität der Dispersionen bei hohem Schergefälle ($>250 \text{ s}^{-1}$):

Für eine gute Förderbarkeit der Dispersionen soll die Viskosität bei hohem Schergefälle vorzugsweise $< 450 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (bei 250 s^{-1}), insbesondere 200 bis 420 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, sein.

- 5 Mittlere Teilchengröße der Dispersion:
Die mittlere Teilchengröße der Dispersion sollte vorzugsweise 200 bis 300 nm (gemessen bei einer Wellenlänge von 435 nm) sein, um ein unerwünschtes Absetzen der Dispersion (Serumbildung) zu verhindern.

- 10 Koagulatmenge nach Filtrieren der Dispersion durch ein 100 μm - und 40 μm -Sieb, ausgedrückt in mg Koagulat pro 1000 g Dispersion:
Die Dispersionen haben einen Koagulatanteil von vorzugsweise $< 1000 \text{ mg/kg}$ Dispersion bei 40 μm -Filtration.

- 15 Wasseraufnahme der getrockneten Polymerfilme:
Die Dispersion wird auf eine Platte ausgegossen und zu einem Film getrocknet. Nach Behandlung mit Wasser wird durch die Gewichtszunahme die 1. Wasseraufnahme (in Gew.-% des Eigengewichts des Polymerfilms) ermittelt. Nach erneutem Trocknen wird die 2. Wasseraufnahme ermittelt. Die 1. Wasseraufnahme ist in der Regel größer als die 2. Wasseraufnahme, da beim ersten Bewässern des Filmes die hydrophilen Komponenten (Emulgatoren, Schutzkolloid) herausgewaschen werden. Sie sollte vorzugsweise unter 25%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%, liegen.

- 25 Zusätzlich zu den aufgeführten anwendungstechnischen Parametern spielt die Pfropfausbeute des eingesetzten Schutzkolloids eine wichtige Rolle. Eine hohe Pfropfausbeute signalisiert eine hohe Effizienz des Schutzkolloids. Zu hohe Pfropfausbeuten führen allerdings zu Vernetzungen der Polymerpartikel, verbunden mit hohen Koagulatanteilen und dilatantem Fließverhalten der Dispersion. Die

- 30 Pfropfausbeute liegt vorzugsweise zwischen 15 und 30%, insbesondere zwischen 20 und 25%.

- Der Einsatz der erfindungsgemäßen butenylgruppenhaltigen Hydroxyethylcellulose bei der Herstellung von Vinyldispersionen besitzt den Vorteil, daß nur die Hälfte einer konventionellen, handelsüblichen Hydroxyethylcellulose eingesetzt werden muß, und daß die Dispersionen, die mit den erfindungsgemäß eingesetzten
- 5 Schutzkolloiden hergestellt werden, von besserer Qualität sind.

Beispiele

- 10 Die Angaben der Substitutionsgrade beziehen sich bei Hydroxyethylgruppen auf den molaren Substitutionsgrad (MS), bei den Butenylgruppen auf den Grad der Substitution (DS). In beiden Fällen bringen diese Werte zum Ausdruck, wie hoch der Substitutionsgrad der betreffenden Gruppe pro Anhydroglucoseeinheit ist.
- Der reine Wirkstoffgehalt wird durch Abzug der Wasserfeuchte und des
- 15 Restsalzgehaltes des Produktes bestimmt.
- Tylose[®] H 10 ist eine Hydroxyethylcellulose der Clariant AG mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad $n = 180$, deren 2%ige Lösung in Wasser eine Viskosität von ca. 10 mPa·s (nach Höppler bei 20 °C) ausbildet.
- Tylose[®] H 20 ist eine Hydroxyethylcellulose der Clariant AG mit einem
- 20 durchschnittlichen Polymerisationsgrad $n = 220$, deren 2%ige Lösung in Wasser eine Viskosität von ca. 20 mPa·s (nach Höppler bei 20 °C) ausbildet.
- Tylose[®] H 200 ist eine Hydroxyethylcellulose der Clariant AG mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad $n = 480$, deren 2%ige Lösung in Wasser eine Viskosität von ca. 200 mPa·s (nach Höppler bei 20 °C) ausbildet.
- 25 Emulsogen[®]-Emulgatoren sind nichtionische Tenside der Clariant AG auf Basis oxethylierter Fettalkohole.

- Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt. Der Feststoffgehalt der in den folgenden
- 30 Beispielen hergestellten Dispersionen beträgt ca. 55 %.

Beispiel 1

Herstellung von Butenyl-hydroxyethylcellulose nach Verfahren I.

In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer werden 75 g Fichtenzellstoff (97 %ig) in 593
5 g nahezu wasserfreiem Isopropanol suspendiert. Nach Inertisieren mit Stickstoff läßt
man unter Rühren bei 25 °C eine Lösung von 19,4 g Natriumhydroxid in 152,2 g
Wasser zulaufen. Es wird 60 min bei 25 °C gerührt. Man läßt 91 g Ethylenoxid
zulaufen, hält die Temperatur 1 h lang bei 40 °C und anschließend 1 h bei 80°. Dann
gibt man bei ca. 50°C die gewünschte Menge eines Butenylchlorids gelöst in 50 g
10 Isopropanol zu und verethert 2 Stunden bei 115°C. Nach dem Abkühlen auf
Raumtemperatur wird mit 20%iger Salzsäure neutralisiert. Das Produkt wird
abgesaugt und mit 80 %igem wäßrigem Aceton bis zu einem Salzgehalt < 0,5%
gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 75 °C im Vakuumtrockenschrank.
In Tabelle 1 sind Einzelbeispiele zusammengestellt.

15

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Einsatzmengen (g)							Produkt			Viskosität mPas 2%ig	
	Zellstoff		Isopro- panol	H ₂ O	NaOH	Butenyl- chlorid		Ethylen- oxid	Aus- beute (g)	MS HE		DS Butenyl
	Typ	g				Typ	g					
Ver- gleich	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	A	0,0	91,0	114,7	2,12		10000
1a	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	A	4,1	91,0	111,0	2,65	0,035	11900
1b	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	A	8,2	91,0	112,8	2,63	0,075	10900
1c	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	A	20,5	91,0	118,1	2,47	0,189	10300
Ver- gleich	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	A	0,0	91,0	116,1	2,48	0,000	130
1d	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	A	4,1	91,0	117,4	2,34	0,036	140
1e	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	A	8,2	91,0	119,8	2,36	0,072	145
1f	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	A	20,5	91,0	111,9	2,61	0,132	160
Ver- gleich	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	B	0,0	91,0	114,7	2,12	0,000	10000
1g	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	B	4,1	91,0	120,0	2,52	0,017	7140
1h	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	B	8,2	91,0	118,6	2,49	0,035	7680
1i	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	B	20,5	91,0	122,6	2,19	0,085	5780
1k	Nadelholz I	75,0	643	152,2	19,4	B	40,5	91,0	121,8	2,58	0,171	4460
1l	Nadelholz I	75,0	643	152,2	28,7	B	61,0	91,0	117,7	2,08	0,224	3950
Ver- gleich	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	B	0,0	91,0	118,9	2,14	0,000	156
1m	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	B	4,1	91,0	120,0	2,11	0,014	136
1n	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	B	8,2	91,0	118,4	2,30	0,033	133
1o	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	B	20,5	91,0	118,4	2,09	0,083	143
1p	Nadelholz II	75,0	643	152,2	19,4	B	40,5	91,0	116,3	2,26	0,154	142

A = 1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)

B = 3-Chlor-1-buten (α -Methyl-allylchlorid)

HE = Hydroxyethyl

5

Beispiel 2

Herstellung von Butenyl-hydroxyethylcellulose nach Verfahren II.

- 10 In einem 2 l Glasreaktor mit Blattührer werden 80 g Hydroxyethylcellulose Tylose[®] in 520 g 87%igem wäßrigem Isopropanol suspendiert. Nach dem Evakuieren und Inertisieren mit Stickstoff gibt man 50%ige Natronlauge zu und spült mit ca. 15 ml Wasser nach. Bei 25°C wird 2 Stunden alkalisiert, die gewünschte Menge eines Butenylchlorids gelöst in 50 g Isopropanol zugegeben und 2 h bei 110°C verethert.
- 15 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 20%iger Salzsäure neutralisiert. Das Produkt wird abgesaugt und mit 80%igem wäßrigem Aceton bis zu einem Salzgehalt < 0,5% gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 75 °C im Vakuumtrockenschrank.

In Tabelle 2 sind Einzelbeispiele zusammengestellt.

20

Tabelle 2

Beispiel Nummer	Einsatzmengen (g)							Produkt-			Viskosität mPas	
	Eingesetzte HEC		Iso- propanol	NaOH		H ₂ O	Butenylchlorid		Ausbeute (g)	MS HE		DS Butenyl
	Typ	g		(g)	(%)		Typ	g			2%ig	
2a		80,0	500	3,1	50	88	A	2,9	72,0	1,65	0,033	29
2b	Tylose [®]	80,0	500	6,2	50	87	A	5,8	72,1	1,64	0,083	29
2c	H 20	80,0	500	9,1	50	85	A	8,7	73,2	1,61	0,144	25
2d	MS: 1,59	80,0	500	15,2	50	82	A	14,4	69,4	1,58	0,245	27
2e	Feuchte: 5,7	80,0	500	3,1	50	88	B	2,9	73,0	1,50	0,006	18
2f	Salzgeh.: 2,6	80,0	500	6,2	50	87	B	5,8	72,6	1,61	0,019	18
2g	Viskosität: 21	80,0	500	9,1	50	85	B	8,7	73,5	1,64	0,033	23
2h		80,0	500	15,2	50	82	B	14,4	73,1	1,59	0,066	22
2i		80,0	500	3,1	50	88	A	2,9	73,1	1,71	0,033	20
2k	Tylose [®]	80,0	500	6,2	50	87	A	5,8	72,4	1,74	0,088	14
2l	H 10	80,0	500	9,1	50	85	A	8,7	72,8	1,62	0,141	15

Beispiel	Einsatzmengen (g)									Produkt-			Viskosität mPas
	Eingesetzte HEC			Iso- propanol	NaOH		H ₂ O	Butenylchlorid		Ausbeute	MS	DS	
2m	MS:	1,58	80,0		500	15,2		50	82				A
2n	Feuchte:	5,7	80,0	500	3,1	50	88	B	2,9	71,5	1,71	0,003	16
2o	Salzgeh.:	3,1	80,0	500	6,2	50	87	B	5,8	70,9	1,68	0,020	15
2p	Viskosität:	15	80,0	500	9,1	50	85	B	8,7	72,8	1,69	0,037	16
2q			80,0	500	15,2	50	82	B	14,4	70,7	1,71	0,067	15

A = 1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)

B = 3-Chlor-1-buten (α -Methyl-allylchlorid)

HE = Hydroxyethyl

5

Beispiel 3 (Vergleich)

Herstellung einer Vinylester-Polymerdispersion unter Verwendung von Hydroxyethylcellulose.

- 10 Das verwendete Monomergemisch besteht aus 25 % Veova[®] 10 (Vinylester α -verzweigter C₁₀-Carbonsäuren, Shell) und 75 % Vinylacetat. In einem 2-Liter-Reaktor mit Planschliff und Deckel werden 423,09 g entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 14 g Hydroxyethylcellulose (Tylose[®] H 20, entsprechend 1,06 % bezogen auf die fertige Polymerdispersion), bei Raumtemperatur zugegeben und
- 15 gelöst. Danach werden der Reihe nach zugesetzt:

3,5 g Borax

11,5 g Emulsogen[®] EPA 073

20,0 g Emulsogen[®] EPN 287

0,7 g Kaliumperoxidisulfat

- 20 1,4 g Essigsäure (99 - 100 %)

59,4 g Initiatorlösung (1,17 %ige Kaliumperoxodisulfat-Lösung)

70,0 g Monomergemisch

- Die Emulsion wird innerhalb von 30 Minuten auf eine Temperatur von 74 bis 77 °C
- 25 erhitzt, die 15 Minuten gehalten wird. Danach werden 630 g Monomergemisch mit einer Dosiergeschwindigkeit von 4,49 ml/min und 85,61 g Initiatorlösung (1,17 %ig)

mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,51 ml/min aus zwei getrennten Dosimaten zugegeben. Die Polymerisationstemperatur stellt sich bei 80 °C ein. 630 g Monomergemisch werden über eine Zeitspanne von 2 h 40 min hinzugefügt, die Initiatorlösung über 2 h 50 min.

5

Nach beendeter Zugabe der Chemikalien wird die Reaktionstemperatur von 80 °C über 2 h beibehalten. Danach wird die Dispersion abgekühlt und bei 40 °C mit 2 g Mergal® K 9 N, (Riedel de Haën) konserviert. Die physikalischen Eigenschaften der Polymerdispersionen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

10

Beurteilung: Die Viskosität der Dispersion bei niedrigem Schergefälle ist mit 11.700 mPa·s an der unteren tolerierbaren Grenze. Der Koagulatanteil (Sieb 40 µm) ist sehr hoch (Tabelle 4).

15 Beispiel 4 (Vergleich)

Anstelle von 14 g Tylose® H 20 wurden nur 7,0 g eingesetzt.

Die Viskosität der Dispersion ist viel zu niedrig (Tabelle 3).

Beispiel 5 (Vergleich)

20

Anstelle von 14 g Tylose® H 20 (Viskositätsstufe 20 mPa·s bei 2 %) wurden 14 g Tylose® H 200 (Viskositätsstufe 200 mPa·s bei 2 %) eingesetzt.

Die Dispersion ist generell als gut brauchbar zu beurteilen, jedoch ist die Viskosität bei hohem Schergefälle an der Obergrenze des gewünschten Bereichs.

25 Beispiel 6 (Vergleich)

Anstelle von 14 g Tylose® H 20 (Viskositätsstufe 20 mPa·s bei 2 %) wurden 7,0 g Tylose® H 200 (Viskositätsstufe 200 mPa·s bei 2 %) eingesetzt.

Die Viskosität der Dispersion bei niedrigem Schergefälle ist zu niedrig, die Teilchengröße zu hoch (Tabelle 4).

30

Beispiel 7

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 wurden 7,0 g einer Butenylhydroxyethylcellulose nach Verfahren I mit einem DS (Buten) von 0,014 verwendet.

- Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Test zufriedenstellende Resultate (Tabellen 3 und 4) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

Beispiel 8

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 wurden 7,0 g einer Butenyl-HEC nach Verfahren I mit einem DS (Buten) von 0,033 eingesetzt.

- Die Polymerdispersion zeigt günstige rheologische Resultate sowie niedrige Wasseraufnahmen des Polymerfilms (Tabellen 3 und 4) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

15 Beispiel 9

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 werden 7,0 g einer Crotylhydroxyethylcellulose nach Verfahren II mit einem DS(Crotyl) von 0,033 verwendet.

- Die Rheologie der Dispersion ist als gut zu beurteilen (Tabelle 3). Die Wasseraufnahme der Polymerfilme ist als günstig zu betrachten. Der Celluloseethereinsatz ist dabei um die Hälfte reduziert, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

Beispiel 10

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 werden 7,0 g einer Butenyl-HEC nach Verfahren II mit einem DS(Buten) von 0,066 verwendet.

- Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests zufriedenstellende Resultate (Tabellen 3 und 4) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

30 Beispiel 11

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 werden 7,0 g einer Crotyl-HEC nach Verfahren II mit einem DS(Crotyl) von 0,083 verwendet.

Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests zufriedenstellende Resultate (Tabellen 3 und 4) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

5 Beispiel 12

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 werden 7,0 g einer Crotyl-HEC nach Verfahren II mit einem DS (Crotyl) = 0,088 verwendet.

Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests zufriedenstellende Resultate (Tabellen 3 und 4) bei um die Hälfte reduziertem

10 Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

Beispiel 13

Anstelle von 14 g Tylose[®] H 20 werden 7,0 g einer Crotyl-HEC nach Verfahren II mit einem DS(Crotyl) von 0,144 verwendet.

15 Die Dispersionsviskosität ist zu niedrig ausgefallen (Tabelle 3), die Teilchengröße ist grob disperser und die Koagulatmenge sehr niedrig (Tabelle 4) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 5.

Tabelle 3:

20 Viskositätsprofile der Beispielsdispersionen

Celluloseether	Beispiel Nr.	Einsatzmenge (%)	DS Buten	Typ	Viskosität (mPas) bei Schergefälle						
					1,00 (1/s)	2,50 (1/s)	6,30 (1/s)	16,0 (1/s)	40,0 (1/s)	100 (1/s)	250 (1/s)
Tylose [®] H 20	3	1,06			11700	5740	2360	1380	730	433	270
Tylose [®] H 20	4	0,53			876	496	323	218	148	109	75
Tylose [®] H 200	5	1,06			24600	10300	4520	2250	1170	653	399
Tylose [®] H 200	6	0,53			1790	1040	624	380	232	154	104
Butenyl - HEC	7	0,53	0,014	B	20120	8600	3850	1880	937	518	302
Butenyl - HEC	8	0,53	0,033	B	24000	10300	4590	2210	1110	604	346
Butenyl - HEC	9	0,53	0,033	A	22400	8910	3990	1930	968	526	303

Celluloseether	Beispiel Nr.	Einsatz- menge (%)	DS Buten	Typ	Viskosität (mPas) bei Schergefälle						
					1,00 (1/s)	2,50 (1/s)	6,30 (1/s)	16,0 (1/s)	40,0 (1/s)	100 (1/s)	250 (1/s)
Butenyl - HEC	10	0,53	0,066	B	20100	8420	3810	1850	944	530	309
Butenyl - HEC	11	0,53	0,083	A	23500	9640	4250	2050	1040	578	343
Butenyl - HEC	12	0,53	0,088	A	22000	9490	4310	2080	1060	589	348
Butenyl - HEC	13	0,53	0,144	A	10500	4630	2170	1130	629	385	254

A = hergestellt mit 1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)

B = hergestellt mit 3-Chlor-1-buten (α -Methyl-allylchlorid)

5 Tabelle 4:

Teilchengrößen, Koagulatanteile, Wasseraufnahme und Pfropfraten zu den Beispielsprodukten

Celluloseether	Bei- spiel Nr.	Einsatz- menge (%)	DS Buten	Typ	Teilchengröße (nm) gemessen bei		Koagulatmenge (mg/1000g Dispersion)		Wasserauf- nahme des getrockneten Films (%)		ge- pfropfte HEC (% vom Einsatz)
					435 nm	588 nm	100 μ m Sieb	40 μ m Sieb	1. Auf- nahme	2. Auf- nahme	
Tylose [®] H 20	3	1,06			235	255	262	> 1000	15,7	9,7	< 5
Tylose [®] H 20	4	0,53			318	406	361	418	18,8	12,7	< 5
Tylose [®] H 200	5	1,06			257	321	100	100	17,7	13,5	17,2
Tylose [®] H 200	6	0,53			397	475	158	196	14,6	10,3	12,4
Butenyl - HEC	7	0,53	0,014	B	217	229	266	789	15,1	10,7	9,5
Butenyl - HEC	8	0,53	0,033	B	221	237	484	900	14,4	9,9	14,0
Butenyl - HEC	9	0,53	0,033	A	211	226	603	910	12,9	10,6	24,7
Butenyl - HEC	10	0,53	0,066	B	252	274	128	389	16,7	9,9	22,5
Butenyl - HEC	11	0,53	0,083	A	247	267	196	597	14,5	10,6	39,5
Butenyl - HEC	12	0,53	0,088	A	255	255	184	520	16,5	11,3	35,8
Butenyl - HEC	13	0,53	0,144	A	309	349	107	82	21,0	11,0	44,1

A = hergestellt mit 1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)

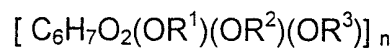
B = hergestellt mit 3-Chlor-1-buten (α -Methyl-allylchlorid)

Patentansprüche

5 1. Wasserlösliche, nichtionische Celluloseether aus der Gruppe der Alkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen, die zusätzlich mit Butenylgruppen substituiert sind.

2. Celluloseether nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

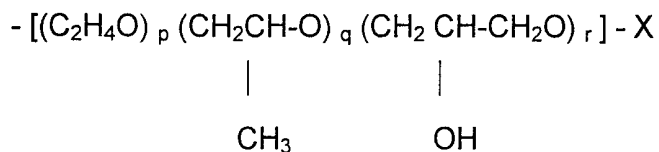
10



wobei $C_6H_7O_2$ eine Anhydroglucoseeinheit,

n 50 - 1700, insbesondere 100 - 300,

15 und R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Polyalkylenoxiddkette der allgemeinen Formel



20

mit $X = H, CH_3, C_2H_5$ oder $CHR^4CR^5 = CHR^6$

darstellt, worin

25 p, q und r unabhängig voneinander in R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig Werte von 0 bis 4 annehmen können, die Summe aller ($p+q+r$) addiert über R^1, R^2 und R^3 pro Anhydroglucoseeinheit durchschnittlich größer als 1,3 und kleiner als 4,5, vorzugsweise 1,5 bis 3,0, ist und wobei die Reihenfolge der Oxyalkyleinheiten in der Polyalkylenoxiddkette beliebig ist und die durchschnittliche Anzahl der

30 $CHR^4CR^5 = CHR^6$ -Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (DS Butenyl) 0,003 bis 0,5, beträgt, und R^4, R^5 und R^6 ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe sind, wobei nur einer der Reste eine CH_3 -Gruppe ist und die anderen beiden jeweils ein H-Atom sind.

3. Celluloseether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Anzahl der $\text{CHR}^4\text{CR}^5 = \text{CHR}^6$ -Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (DS Butenyl) 0,02 bis 0,06 beträgt.
- 5 4. Celluloseether nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Butenylether von Hydroxyethylcellulose mit $1,3 < p < 4,5$; $q = 0$; $r = 0$ oder von Hydroxypropylcellulose mit $p = 0$; $1,3 < q < 4,5$; $r = 0$ oder von Dihydroxypropylcellulose mit $p = 0$; $q = 0$; $1,3 < r < 4,5$ sind.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung der Celluloseether nach Anspruch 1 durch Veretherung von Cellulose mit einem Veretherungsmittel aus der Gruppe der Alkylhalogenide und der Alkylenoxide und Veretherung mit einem Butenylchlorid oder einem Butenylglycidylether unter Baseneinfluß.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung der Celluloseether nach Anspruch 1 durch Veretherung von Celluloseethern aus der Gruppe der Alkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen mit einem Butenylchlorid oder einem Butenylglycidylether unter Baseneinfluß.
- 20 7. Verwendung der Celluloseether gemäß Anspruch 1 als Schutzkolloide bei der Herstellung von wäßrigen Polymerdispersionen.
- 25 8. Wäßrige Polymerdispersion, hergestellt durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Emulsion in Gegenwart von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, Celluloseether gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08B11/193 C08F2/24 C08B11/187

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 6 C08B 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	US 5 166 332 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 24 November 1992 see column 3, line 20-28; claims 1,2; example 1 ---	1-5
X	US 2 082 797 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 8 June 1937 see page 1, line 34 - page 2, line 1; claim 1; examples 5,6 ---	1,2,4,6
P,X	EP 0 863 158 A (CLARIANT GMBH) 9 September 1998 see claims 1-10 ---	1-8
A	US 3 754 877 A (HERCULES INC.) 28 August 1973 see column 2, line 1-25; claim 1 ---	1,2,4,5
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 18 February 1999	Date of mailing of the international search report 04/03/1999
--	---

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 Radke, M
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07268

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 504 123 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP.) 2 April 1996 cited in the application see column 4, line 55-63; claims 1,2,7-9,14-16 -----	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07268

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5166332 A	24-11-1992	DE 4015158 A	14-11-1991
		AT 142649 T	15-09-1996
		DE 59108162 D	17-10-1996
		EP 0457092 A	21-11-1991
		JP 4227702 A	17-08-1992
US 2082797 A	08-06-1937	NONE	
EP 0863158 A	09-09-1998	DE 19708531 A	10-09-1998
		AU 5634698 A	03-09-1998
		CN 1194987 A	07-10-1998
		JP 10265502 A	06-10-1998
US 3754877 A	28-08-1973	CA 976753 A	28-10-1975
US 5504123 A	02-04-1996	BR 9505947 A	23-12-1997
		CA 2165577 A,C	21-06-1996
		EP 0718310 A	26-06-1996
		JP 8231918 A	10-09-1996
		US 5583214 A	10-12-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07268

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08B11/193 C08F2/24 C08B11/187		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08B 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	US 5 166 332 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 24. November 1992 siehe Spalte 3, Zeile 20-28; Ansprüche 1,2; Beispiel 1 ---	1-5
X	US 2 082 797 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 8. Juni 1937 siehe Seite 1, Zeile 34 - Seite 2, Zeile 1; Anspruch 1; Beispiele 5,6 ---	1,2,4,6
P,X	EP 0 863 158 A (CLARIANT GMBH) 9. September 1998 siehe Ansprüche 1-10 ---	1-8
A	US 3 754 877 A (HERCULES INC.) 28. August 1973 siehe Spalte 2, Zeile 1-25; Anspruch 1 --- -/--	1,2,4,5
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Februar 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/03/1999
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 Radke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07268

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 504 123 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP.) 2. April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 55-63; Ansprüche 1,2,7-9,14-16 -----	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07268

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5166332 A	24-11-1992	DE 4015158 A	14-11-1991
		AT 142649 T	15-09-1996
		DE 59108162 D	17-10-1996
		EP 0457092 A	21-11-1991
		JP 4227702 A	17-08-1992
US 2082797 A	08-06-1937	KEINE	
EP 0863158 A	09-09-1998	DE 19708531 A	10-09-1998
		AU 5634698 A	03-09-1998
		CN 1194987 A	07-10-1998
		JP 10265502 A	06-10-1998
US 3754877 A	28-08-1973	CA 976753 A	28-10-1975
US 5504123 A	02-04-1996	BR 9505947 A	23-12-1997
		CA 2165577 A, C	21-06-1996
		EP 0718310 A	26-06-1996
		JP 8231918 A	10-09-1996
		US 5583214 A	10-12-1996