

(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

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005214 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 216/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/064652

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juni 2015 (29.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14176224.5 9. Juli 2014 (09.07.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: WEIDL, Christian Hubert; Heinrich-Narjes-Str. 31, 67346 Speyer (DE). HELD, Uwe; Emil-Schniewind-Str. 5, 42553 Velbert (DE). MAUSBERG, Thomas; Heideweg 57, 42781 Haan (DE). KÖHLER, Silke Annika; Max-Joseph-Strasse 13, 68167 Mannheim (DE). SCHNEIDER, Bernd; Schlesienstrasse 9, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). HOFMANN, Karolina; Arnulfstraße 4, 67061 Ludwigshafen (DE). WINKELMANN, Linda; Berliner Straße 42, 42781 Haan (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: REACTIVE MONOMERS AS COMONOMERS FOR THE PRODUCTION OF POLYMERS

(54) Bezeichnung : REAKTIVE MONOMERE ALS COMONOMERE FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of reactive monomers as plasticizers in copolymers. The invention further relates to copolymers that can be obtained using the reactive monomers. The invention additionally relates to methods for lowering the glass transition temperature of copolymers using the reactive monomers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von reaktiven Monomeren als Weichmacher in Copolymeren. Die Erfindung betrifft ferner Copolymere, welche durch die Verwendung der reaktiven Monomere erhältlich sind. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren unter Verwendung der reaktiven Monomere.



WO 2016/005214 A1

Reaktive Monomere als Comonomere für die Herstellung von Polymeren

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von reaktiven Monomeren als Weichmacher in Copolymeren. Die Erfindung betrifft ferner Copolymere, welche durch die Verwendung der reaktiven Monomere erhältlich sind. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren unter Verwendung der reaktiven Monomere.
- 10 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Wie für den Fachmann nachvollziehbar, sind die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils konkret angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar, ohne den Rahmen der
- 15 Erfindung zu verlassen. Bevorzugt beziehungsweise besonders bevorzugt sind insbesondere auch diejenigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen mehrere oder sogar alle Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes die bevorzugten beziehungsweise besonders bevorzugten Bedeutungen haben.
- 20 Reaktive Monomere wie Hydroxybutylvinylether (HBVE), Isoprenole, Allyl-Alkohole und deren Derivate können als Comonomere für die Synthese von Copolymeren eingesetzt werden.
- 25 JP2006160829 A2 beschreibt die Herstellung von Alkenylpolyethern, die als Ausgangsstoffe für Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation dienen können.
- 30 EP2457973 A1 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Copolymeren als Additive bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten. Solche Copolymere können Monomere enthalten, die durch Alkoxylierung von ethylenisch-ungesättigten Alkoholen, wie beispielsweise Hydroxybutylvinylether, optional gefolgt von einer Veretherung bereitgestellt werden.
- 35 EP1069139 A2 beschreibt die Herstellung wässriger Dispersionen durch Polymerisation olefinisch ungesättigter, wasserunlöslicher Verbindungen in Gegenwart von wasserlöslichen Allyl- oder Vinylether Makromonomeren. Weiterhin wird die Verwendung der Makromonomere in Emulsionspolymerisationen oder Suspensionspolymerisationen beschrieben.
- 40 In der DE3838030 A1 werden Copolymerisate, die hergestellt werden durch radikalische Copolymerisation von mindestens einem olefinisch ungesättigten Polyoxyalkylenalkohol- oder Polyesteralkoholaddukt und weiteren Monomeren beschrieben. Diese Copolymerisate

finden Verwendung als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe in Formulierungen zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

WO 03/062288 A1 beschreibt die Verwendung von im alkalischen Milieu löslichen assoziierenden Polymeren, die als assoziierende Monomere HBVE- oder Isoprenol-Alkoxylate enthalten.

DE10163258 A1 beschreibt Allylpolyalkylenglykoethercarboxylate und Vinylpolyalkylenglykoethercarboxylate sowie ihre Verwendung als copolymerisierbare Emulgatoren und hydrophile Monomere in der Emulsionspolymerisation.

WO 99/61494 A1 beschreibt die Herstellung von Copolymeren enthaltend allylische Monomere, beispielsweise Allylalkohole oder alkoxylierte Allylalkohole. Die Verwendung solcher Copolymere als reaktive Weichmacher in thermoplastischen Polymeren wird beschrieben. In der WO 99/61494 A1 wird jedoch kein Anwendungsbeispiel solcher reaktiver Weichmacher in spezifischen thermoplastischen Polymeren offenbart.

Wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden wurde, haben die erfindungsgemäß eingesetzten reaktiven Comonomere insbesondere die Funktion eines Weichmachers bei der Herstellung von Copolymeren.

Weichmacher sind Stoffe, die in großem Umfang Kunststoffen, Farben, Lacken, Gummi, Klebstoffen und Filmen zugesetzt werden, um diese weicher, flexibler, geschmeidiger und elastischer im Gebrauch oder der weiteren Verarbeitung zu machen. Sie können zum Beispiel schwerflüchtige Ester, fette Öle, Weichharze oder auch Campher sein.

Bei der sogenannten inneren Weichmachung wird der Weichmacher im Rahmen einer Copolymerisation eingeführt. Dadurch bleibt der Kunststoff dauerhaft weich und es kommt nicht zu einem Ausdiffundieren des Weichmachers. Beispielsweise wird Vinylchlorid mit bis zu 20 Prozent Vinylacetat polymerisiert. Andere zugesetzte Monomere für die Copolymerisation von Vinylchlorid sind Maleinsäure, Ethen, Methylvinylether oder Acrylsäuremethylester.

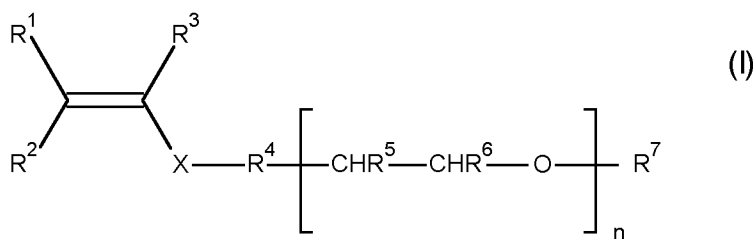
In der Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren werden oft (Meth)acrylsäureester wie Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat als weichmachende Monomere eingesetzt.

Bei einigen der oben genannten Weichmacher des Standes der Technik handelt es sich um Moleküle mit relativ geringem Molekulargewicht, die nach einiger Zeit aus dem Polymer austreten (VOC, volatile organic compounds). Dies führt einerseits dazu, dass die Polymere nach einiger Zeit brüchig werden und setzt auf der anderen Seite Stoffe (z.B. DEHP) frei, deren toxikologische Wirkung kontrovers diskutiert wird.

Es gibt also Bedarf an Verbindungen, welche bei der Herstellung und Anwendung von Copolymeren weichmachenden Einfluss durch Absenken der Glasübergangstemperatur ausüben, keine nennenswerte Diffusion aus dem Polymer aufweisen und idealerweise toxikologisch unbedenklich und biologisch abbaubar sind.

Die zugrunde liegende objektive technische Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen wie hier dargestellt und beschrieben gelöst.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder $-\text{CH}_3$,
 X O oder C_1 - C_4 -Alkoxyl,
 R^4 Einfachbindung, lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl,
 R^5, R^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, C_1 - C_5 Alkyl oder Aryl,
 R^7 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H oder, C_1 - C_6 -Alkyl, und
 n ganze Zahl von 0 bis 200

sind,

als Weichmacher in Copolymeren.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich im Folgenden alle Definitionen und Bezüge auf $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{X}$ und n auf die entsprechenden Positionen und Angaben in Formel (I).

Die $[-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O}]_n$ Einheit der allgemeinen Formel (I) kann erfindungsgemäß Blockstruktur und/oder eine statistische Zusammensetzung aufweisen, wobei es sich bevorzugt um Propylenoxid- (PO)-Einheiten handelt. Die Einheiten $[-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O}]_n$ der Formel (I) können, müssen aber nicht identisch sein. Beispielsweise ist es auch möglich, dass es sich hierbei um eine homogene PO- oder Ethylenoxid (EO)-Kette mit n PO bzw. EO Einheiten handelt, oder aber dass es sich hierbei um eine heterogene Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Kette mit n (EO+PO) Einheiten handelt, wobei die

EO/PO-Verteilung block, alternierend oder random sein kann. In einer Ausführungsform sind die Einheiten $[-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O}-]_n$ der Formel (I) identisch, beispielsweise PO.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß prinzipiell als Weichmacher in Copolymeren verwendet werden, welche in der radikalischen, anionischen und kationischen Polymerisation hergestellt werden, bevorzugt in der radikalischen. Die entsprechende Polymerisationsreaktion kann erfindungsgemäß in Emulsion, in Lösung oder in Bulk erfolgen, beispielsweise in Emulsion. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden also Verbindungen nach Formel (I) als Weichmacher in Copolymeren verwendet, welche in einer radikalischen Emulsionspolymerisationsreaktion hergestellt werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) liegt darin, dass sie die Viskosität der Polymerdispersion herabsetzen können wie hier beschrieben und beispielhaft gezeigt. Dies ermöglicht es z.B., Dispersionen mit höherem Feststoffgehalt herzustellen. Dadurch können Logistikkosten (Verpackung, Transport) eingespart werden, da die Produkte weniger Wasser und mehr Aktivsubstanz enthalten. Bislang war das wegen der zunehmenden Viskosität bei steigendem Feststoffgehalt nur begrenzt möglich.

Die Begriffe „Polymerisation“ oder spezielle Polymerisationen wie bspw. „Emulsionspolymerisation“ werden auch verwendet, wenn zwei oder mehr verschiedene Monomere eingesetzt werden und umfassen daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Copolymerisation bzw. Emulsionscopolymerisation.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden bzw. zu verwendenden Verbindungen haben weichmachenden Effekt auf mit ihnen hergestellte Copolymere, indem sie die Glasübergangstemperatur der Copolymere absenken, wie hierin beschrieben und in den Beispielen gezeigt. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung ist hierbei, dass die verwendeten Verbindungen nicht flüchtig und gut biologisch abbaubar sind. Zudem weisen sie keine oder nur eine sehr geringe Diffusion aus dem Copolymer auf.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind sowohl R^1 , R^2 als auch R^3 H. In einer weiteren Ausführungsform sind R^1 und R^2 H, und R^3 ist $-\text{CH}_3$.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist X O. In einer weiteren Ausführungsform ist X C_2 -Alkoxy.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^4 ein lineares C_4 -Alkyl (Butyl). In einer weiteren Ausführungsform ist R^4 eine Einfachbindung.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^5 oder R^6 H, aber nicht R^5 und R^6 H. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R^5 oder R^6 -CH₃. Beispielsweise ist entweder R^5 oder R^6 H, und der jeweils andere Rest R^5 oder R^6 ist -CH₃. Zum Beispiel kann R^5 H, und R^6 -CH₃ sein.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^7 H.

n kann jede Zahl ≥ 1 sein, beispielsweise eine Zahl zwischen 4 und 21, zwischen 5 und 20, zwischen 7 und 17, oder zwischen 8 und 12. Beispielsweise kann n = 10 sein.

10

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind sowohl R^1 , R^2 als auch R^3 H, ist X O, ist R^4 ein lineares C₄-Alkylen (Butyl), ist R^5 H, ist R^6 -CH₃, und ist R^7 H. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung nach Formel (I) ein Hydroxybutylvinylether.

15

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R^1 und R^2 H, ist R^3 -CH₃, ist X C₂-Alkoxy, und ist R^4 eine Einfachbindung, also ein Isoprenol Derivat.

20

Die erfindungsgemäß einzusetzende Verbindung nach Formel (I) kann eine OH-Zahl von 2 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, bevorzugt 20 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, besonders bevorzugt 50 mg KOH/g bis 120 mg KOH/g aufweisen. Die OH-Zahl kann hierbei mit dem Fachmann bekannten Verfahren ermittelt werden, z.B. nach DIN 53240 (Naßzahl) oder, bevorzugt, mittels TAI-NMR wie dem Fachmann bekannt und hier beispielhaft beschrieben.

25

Die Polydispersität der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindung nach Formel (I) kann 1,0 bis 2,0, bevorzugt 1,0 bis 1,5, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,2, ganz besonders bevorzugt etwa 1,1 betragen. Die Polydispersität kann hierbei mit dem Fachmann bekannten Verfahren ermittelt werden, bevorzugt mittels GPC wie dem Fachmann bekannt und hier beispielhaft beschrieben.

30

Die Verbindung nach Formel (I) kann erfindungsgemäß beispielsweise mit einer oder mehreren olefinisch ungesättigten Verbindungen (Comonomeren) copolymerisiert werden. Hierbei können unter anderem Verbindungen (Comonomere) eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vinyl-aromatische Verbindungen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, C₁-C₁₀-alkyl-Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat, Ethen, Propen, 1,3-Butadien, Isopren, und α -Olefine mit 10 bis 250 C-Atomen, jeweils in reiner Form oder als Isomerenmischung. Weitere mögliche Verbindungen (Comonomere) können erfindungsgemäß in diesem Zusammenhang auch SO₄-haltige Monomere wie bspw. Arylamidopropansulfonsäure und/oder PO₄-haltige Monomere wie bspw. Vinylphosphonsäure sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können hierbei jeweils

35

40

eine oder mehrere der Comonomere mit der Verbindung nach Formel (I) copolymerisiert werden. Verfahren zur Copolymerisierung sind dem Fachmann bekannt und umfassen unter anderem radikalische Copolymerisation, bspw. Emulsionspolymerisation.

Wie bereits dargestellt und wie hierin weiter gezeigt, ist es durch die erfindungsgemäße Verwendung bzw. durch die erfindungsgemäßen Verfahren unter Einsatz von Verbindungen nach Formel (I) möglich, weichmachende Effekt zu erzielen. Mit „Weichmacher“ bzw. „weichmachender Effekt“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Fähigkeit verstanden, die Glasübergangstemperatur einer Verbindung nach Formel (I) enthaltenden Copolymers zu erniedrigen. Beispielsweise ist es erfindungsgemäß möglich, durch Einsatz von Verbindungen nach Formel (I) bei der Herstellung von Copolymeren deren Glasübergangstemperatur um 5 bis 70 K zu erniedrigen. Der Grad der Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ist abhängig von der Glasübergangstemperatur der anderen eingesetzten Comonomere und der eingesetzten Menge des Comonomers nach Formel (I). Die Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ist umso stärker, je tiefer die Glasübergangstemperatur (des entsprechenden Homopolymeren) eines verwendeten Comonomers ist. Die Glasübergangstemperatur des Copolymeren wird außerdem stärker herabgesetzt, je mehr von dem Comonomer mit tiefer Glasübergangstemperatur verwendet wird.

Verfahren zur Messung der Glasübergangstemperatur sind dem Fachmann bekannt und auch hierin beschrieben. Vorzugsweise wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Glasübergangstemperatur mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen wie auch hierin beispielhaft gezeigt.

Analog zur beschriebenen erfindungsgemäßen Verwendung von Verbindungen nach Formel (I) als Weichmacher in Copolymeren bzw. zur Herabsenkung der Glasübergangstemperatur in Copolymeren stellt die vorliegende Erfindung ferner Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur bereit. Alle genannten Definitionen und Beschreibungen bezüglich der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen nach Formel (I) beziehen sich daher analog ebenso auf das Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur mittels der Verbindungen nach Formel (I) und umgekehrt, wie für den Fachmann ohne Weiteres ersichtlich ist. Ein solches Verfahren ist eine Copolymerisation und dem Fachmann bekannt. Sie kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden. Zunächst werden Monomere, welche eine relativ höhere Glasübergangstemperatur besitzen, mit einer Verbindung der Formel (I) wie hierin beschrieben copolymerisiert. Das entstandene Copolymer wird erfindungsgemäß eine niedrigere Glasübergangstemperatur besitzen als das Homo- oder Copolymer der entsprechenden Monomere ohne Verbindung nach Formel (I). Üblicherweise wird erfindungsgemäß die Glasübergangstemperatur der Copolymeren zwischen den entsprechenden Werten der Einzelmonomere liegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren wird bei der Polymerisation eine effektive Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew% einer Verbindung nach Formel (I) zugesetzt, bezogen auf die Gesamtmasse an eingesetzten Monomeren. Dadurch wird erfindungsgemäß eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur des Copolymers bewirkt, bevorzugt um 5 bis 70 K.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise über radikalische Copolymerisation erfolgen. Die radikalische Co-polymerisation kann hierbei in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln oder deren Mischungen erfolgen. Auch eine Herstellung über lösungsmittelfreie Co-Polymerisation ist möglich. Als ein spezifisches Herstellungsverfahren der Copolymere kann die radikalische Emulsionspolymerisation eingesetzt werden. Als Comonomere lassen sich beispielsweise eine oder mehrere olefinisch ungesättigten Verbindungen (Comonomere) einsetzen. Hierbei können unter anderem Verbindungen (Comonomere) eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vinyl-aromatische Verbindungen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, C₁-C₁₀-alkyl-Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat, Ethen, Propen, 1,3-Butadien, Isopren, und α -Olefine mit 10 bis 250 C-Atomen, jeweils in reiner Form oder als Isomerenmischung. Weitere mögliche Verbindungen (Comonomere) können erfindungsgemäß in diesem Zusammenhang auch SO₄-haltige Monomere wie bspw. Arylamidopropansulfonsäure und/oder PO₄-haltige Monomere wie bspw. Vinylphosphonsäure sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können hierbei jeweils eine oder mehrere der Comonomere mit der Verbindung nach Formel (I) copolymerisiert werden.

Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Herstellung von Copolymeren unter Verwendung von Verbindungen nach Formel (I). Beispielsweise werden dabei 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew% der Verbindung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmasse an Monomeren. In einer Ausführungsform wird hierbei eine radikalische Polymerisation durchgeführt, bspw. eine radikalische Emulsionspolymerisation. Als Comonomere lassen sich beispielsweise eine oder mehrere olefinisch ungesättigten Verbindungen (Comonomere) einsetzen. Hierbei können unter anderem Verbindungen (Comonomere) eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vinyl-aromatische Verbindungen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, C₁-C₁₀-alkyl-Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat, Ethen, Propen, 1,3-Butadien, Isopren, und α -Olefine mit 10 bis 250 C-Atomen, jeweils in reiner Form oder als Isomerenmischung. Weitere mögliche Verbindungen (Comonomere) können erfindungsgemäß in diesem Zusammenhang auch SO₄-haltige Monomere wie bspw. Arylamidopropansulfonsäure und/oder PO₄-haltige Monomere wie bspw. Vinylphosphonsäure sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können hierbei

jeweils eine oder mehrere der Comonomere mit der Verbindung nach Formel (I) copolymerisiert werden.

Die vorliegende Erfindung umfasst ferner Copolymere, welche nach dem hier dargestellten und beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren bzw. durch die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen nach Formel (I) herstellbar sind bzw. hergestellt werden. In einer Ausführungsform enthalten diese Copolymere 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew% der Verbindung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, bezogen auf die Gesamtmasse an Monomeren.

Die durch Emulsionspolymerisation hergestellten Copolymere lassen sich beispielsweise als Bindemittel in Farben und Lacken oder als Haftklebstoffe einsetzen. Andere erfindungsgemäße Copolymere können auch als Komponenten von Kautschuken und polymeren Werkstoffen eingesetzt werden.

Neben dem beschriebenen weichmachenden Effekt durch Absenkung der Glasübergangstemperatur haben die erfindungsgemäß zu verwendenden Comonomere auch einen Einfluss auf die Viskosität der Polymerdispersion. Wie in den Beispielen gezeigt, führt der Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Comonomere in speziellen Rezepturen auch zu einer Absenkung der Dispersionsviskosität. Dies bietet dem Anwender die Möglichkeit, den Feststoffgehalt einer Dispersion (bei gleicher Viskosität) zu erhöhen.

Die Verbindungen nach Formel (I) können nach dem Fachmann bekannter Art und Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Alkoxylierung von ungesättigten Alkoholen (wie bspw., aber nicht nur, Hydroxybutylvinylether oder Isoprenol). Ein solches Verfahren ist dem Fachmann bekannt und bspw. in DE 10 2007 057 927 A1 beschrieben.

Sämtliche hierin gemachten Angaben von Normen (z.B. DIN, EN) beziehen sich jeweils auf die Fassungen, wie sie am 07. Juli 2014 gültig und aktuell waren.

Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung, ohne diese auf die darin beschriebenen Ausführungsformen zu beschränken.

Beispiele

Beispiele für die Erfindung

1. Synthese der Alkoxylate

1.1 HBVE + 5 PO

In einem 10-Liter Autoklav mit Propeller Rührer wurden 1161,6g (10 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 20,3g K-Methylat (30%ig in Methanol) vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Evakuieren (<20mbar) und Beaufschlagen mit Stickstoff evakuiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (100 UpM) auf 75 °C aufgeheizt und zur Entfernung des Methanols erneut viermal auf <20mbar (für jeweils 20 min) evakuiert und mit Stickstoff entspannt. Jetzt wurde auf eine Temperatur von 110 °C aufgeheizt, mit Stickstoff ein Vordruck von 0,5 bar eingestellt und die Dosierung von Propylenoxid (PO) gestartet, wobei ein Gesamtüberdruck von 5 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 23 Stunden war alles PO (2904g, 50 mol) zudosiert und man ließ noch weitere 24 Stunden nachreagieren. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt, zur Entgasung evakuiert und das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur ab und gab zur Stabilisierung 0,4 g (100 ppm) BHT (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol) zu.

Es werden insgesamt 3960 g ausgetragen.

Charakterisierung:

pH-Wert (EN 1262, Lösung C) = 11,8

OH-Zahl (DIN 53240) = 139,7 mg KOH/g

Polydispersität (GPC) = 1,07

Wassergehalt (EN 13267) = 0,08 %

1.2 HBVE + 10 PO (einstufige Synthese)

In einem 20-Liter Autoklav mit Propeller Rührer wurden 2700g (23,244 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 16,9g K-Methylat (32%ig in Methanol) – entspricht 2000 ppm (basiert auf Startalkohol) vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Evakuieren (<20 mbar) und Beaufschlagen mit Stickstoff evakuiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (100 UpM) auf 75 °C aufgeheizt und zur Entfernung des Methanols erneut dreimal auf <20 mbar (für jeweils 10 min) evakuiert und mit Stickstoff entspannt. Jetzt wurde auf eine Temperatur von 135-140 °C aufgeheizt, mit Stickstoff ein Vordruck von 0,5 bar eingestellt und die Dosierung von Propylenoxid (PO) gestartet, wobei ein Gesamtüberdruck von 5 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 33 Stunden war alles PO (13500g) zudosiert und man ließ noch weitere 5 Stunden nachreagieren. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt, zur Entgasung evakuiert und das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben. Anschließend neutralisierte man mit 4,6 g Essigsäure (100%) und gab zur Stabilisierung 0,7 g (100 ppm) BHT (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol) zu.

Charakterisierung:

pH-Wert (EN 1262, Lösung C) = 6,9

OH-Zahl (DIN 53240) = 85,9 mg KOH/g

OH – Zahl (nach TAI-NMR) = 81,5 mg KOH/g

Polydispersität (GPC) = 1,077

Farbzahl (Hazen, EN 1557) = 44

Wassergehalt (EN 13267) = 0,2%

5 1.3 HBVE + 8 PO (zweistufige Synthese)

10 In einem 1-Liter Autoklav mit Kreuzbalken-Rührer wurden 75g (0,65 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 0,47g K-Methylat (32%ig in Methanol) – entspricht 0,20 Gew% (bezogen auf Startalkohol) vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Evakuieren (<100mbar) und Beaufschlagen mit Stickstoff inertisiert.

15 Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (300 UpM) auf 80 °C aufgeheizt und für 1 h Methanol abdestilliert. Danach wurde mit Stickstoff belüftet, auf eine Temperatur von 135-140 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ein Stickstoff-Vordruck von 0,7 bar eingestellt. Die Dosierung von Propylenoxid (PO) wurde gestartet und so zudosiert, dass ein Gesamtüberdruck von 3,1 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 10 Stunden war die

20 erste Menge PO (182ml; 4mol-Äquivalent bezogen auf HBVE) zudosiert und noch 1 Stunden nachreagieren gelassen. Anschließend wurde die Heizung ausgeschaltet und für 12h nachgerührt. Der Ansatz wurde auf Normaldruck entspannt und weitere 3,2g K-Methylat (32%ig in Methanol) – entspricht 0,45 Gew% (bezogen auf Ansatz) zugegeben. Der Autoklav wurde erneut durch dreimaliges Evakuieren (<100mbar) und Beaufschlagen mit Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (300 UpM) auf 80°C aufgeheizt und für 1 h Methanol abdestilliert. Nach Belüftung mit Stickstoff wurde auf eine Temperatur von 135-140 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ein Stickstoff-Vordruck von 0,7bar eingestellt. Die Dosierung von Propylenoxid (PO) wurde erneut gestartet wobei ein Gesamtüberdruck von 3 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 9

25 Stunden ist die zweite Menge PO (275 ml; 3,9 mol) zudosiert und man lässt noch weitere 4 Stunden nachreagieren. Im Anschluss wurde auf 80 °C abgekühlt und bei <100 mbar für 1 h gestrippt. Danach wurde der Ansatz mit Stickstoff belüftet, auf 60 °C abgekühlt und 1,0 g Essigsäure (90%) sowie 0,045 g BHT zur Stabilisierung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min gerührt und ausgetragen.

30

Charakterisierung:

pH-Wert (DIN 19268; 5% in Ethanol/dest.Wasser (1:1), 23°C) = 5,0

OH-Zahl (DIN 53240)= 94 mg KOH/g

35 1.4 HBVE + 10 PO (zweistufige Synthese)

40 In einem 4,4 m³ Reaktor mit Kreuzbalken-Rührer wurden 580kg (4,99 kmol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 4,4kg K-Methylat (32%ig in Methanol) – entspricht 0,24 Gew% (bezogen auf Startalkohol) vorgelegt. Der wurde auf <100 mbar evakuiert und dabei auf 80 °C Innentemperatur aufgeheizt. Anschließend wurde unter Rühren während 30 min ca. 3 kg Methanol abdestilliert. Danach wurde das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben und so oft evakuiert und mit Stickstoff beaufschlagt bis der Sauerstoffgehalt <0,3% erreicht hat. Danach wurde auf eine Temperatur von 135-140 °C aufgeheizt und bei

dieser Temperatur ein Stickstoff-Vordruck von 0,3 bar eingestellt. Die Dosierung von Propylenoxid (PO) wurde gestartet und so zudosiert, dass ein Gesamtüberdruck von 1,4 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 14,5 Stunden war die erste Menge PO (830 kg, 14,39 kmol; 3mol-Äquivalent bezogen auf HBVE) zudosiert und noch 2 Stunden nachreagieren gelassen. Anschließend wurde auf 75 °C abgekühlt und gleichzeitig entspannt. Dann wurden weitere 57 kg K-Methylat (32%ig in Methanol) – entspricht 1,29 Gew% (bezogen auf Ansatz) zugegeben. Der Reaktor wurde auf <100 mbar evakuiert und auf 140 °C aufgeheizt. Währenddessen wurden in ca. 1 h ca. 39 kg Methanol abdestilliert. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben und ein Überdruck von 0,05 bar eingestellt. Danach wurde die Dosierung von Propylenoxid (PO) erneut gestartet wobei ein Gesamtüberdruck von 1,4 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 13 Stunden war die zweite Menge PO (1910 kg, 32,89 kmol; 7 mol-Äquivalent bezogen auf HBVE) zudosiert und man ließ noch weitere 2 Stunden nachreagieren. Im Anschluss wurde auf 90 °C abgekühlt und bei <100 mbar und einem Stickstoffdurchfluss von 15 m³/h für 2 h gestrippt. Danach wurde der Ansatz mit Stickstoff belüftet, auf 50 °C abgekühlt und 16,8 kg (0,28 kmol) Essigsäure (100%) sowie 3,5 kg BHT zur Stabilisierung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min gerührt und ausgetragen.

Charakterisierung:

pH-Wert (DIN 19268; 5% in Ethanol/dest.Wasser (1:1), 23 °C) = 6,8

OH-Zahl (DIN 53240) = 93,6 mg KOH/g

OH – Zahl (nach TAI-NMR) = 81,2 mg KOH/g

Farbzahl (Hazen, EN 1557) = 3,1

Polydispersität (GPC) = 1,098

Wassergehalt (EN 13267) = 0,73 %

Viskosität (23°C, Stabinger, kinematisch) = 55 mm²/sec

1.5 HBVE + 10 BuO

In einem 5-Liter Autoklav mit Ankerrührer wurden 348,9 g (3,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 7,5g K-tert.-butylat vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Beaufschlagen mit Stickstoff (bis auf einen Druck von 5 bar) und anschließendes Entspannen inertisiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (150 UpM) auf 120 °C aufgeheizt und 2160 g (30,0 mol) Butylenoxid über insgesamt 1730 min zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde bei konstanten Druck noch 4 Stunden nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C abgekühlt, und zur Entgasung 30 min mit Stickstoff gespült. Das Produkt wurde abgelassen (Ausbeute 2478g) und zur Neutralisation/Entsalzung mit 3Gew.% Ambosol versetzt und über eine Druckfilternutsche filtriert.

Charakterisierung:

pH-Wert (EN 1262, Lösung B) = 6,1

OH – Zahl (nach TAI-NMR) = 76 mg KOH/g

Polydispersität (GPC) = 1,08

1.6 HBVE + 10 PeO

In einem 5-Liter Autoklav mit Ankerrührer wurden 348,9 g (3,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) und 8,8g K-tert.-butylat vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Beaufschlagen mit Stickstoff (bis auf einen Druck von 5 bar) und anschließendes Entspannen inertisiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (150 UpM) auf 120 °C aufgeheizt und 2580 g (30,0 mol) Pentenoxid über insgesamt 1210 min zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde bei konstanten Druck noch 10 Stunden nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C abgekühlt, und zur Entgasung 30 min mit Stickstoff gespült. Das Produkt wird abgelassen und am Rotationsverdampfer restliches Pentenoxid abgezogen. Zur Neutralisation/Entsalzung wurde mit 3 Gew.% Ambosol versetzt und über eine Druckfilternutsche filtriert. Die Ausbeute betrug 2985 g.

Charakterisierung:

pH-Wert (EN 1262, Lösung B) = 6,6

OH – Zahl (nach TAI-NMR) = 69 mg KOH/g

1.7 HBVE + 11 EO

In einem 5-Liter Autoklav mit Ankerrührer wurden 755,95 g (6,5 mol) und 6,1 g K-Methylat (30%ig in Methanol) vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen und durch dreimaliges Evakuieren (<20 mbar) und Beaufschlagen mit Stickstoff evakuiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren (100 UpM) auf 75 °C aufgeheizt und zur Entfernung des Methanols erneut viermal auf <20 mbar (für jeweils 20 min) evakuiert und mit Stickstoff entspannt. Jetzt wurde auf eine Temperatur von 150 °C aufgeheizt, mit Stickstoff ein Vordruck von 0,5 bar eingestellt und die Dosierung von Ethylenoxid (EO) gestartet wobei ein Gesamtüberdruck von 5 bar nicht überschritten wurde. Nach ca. 5 Stunden war alles EO (3146 g, 71,5 mol) zudosiert und man ließ noch 1 Stunde nachreagieren. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt, zur Entgasung evakuiert und das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur ab. Zur Neutralisation/Entsalzung wurde mit 3 Gew.% Ambosol versetzt und über eine Druckfilternutsche filtriert. Es wurden insgesamt 3850g ausgetragen.

Charakterisierung:

pH-Wert (EN 1262, Lösung B) = 6,1

OH-Zahl (DIN 53240) = 97,0 mg KOH/g

Polydispersität (GPC) = 1,07

Allgemeine Analytik:

Gelpermeationschromatographie (GPC): Grundlage DIN 55672-1

Geräte

Trennsäulen: Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, GB

Pumpe: Merck GmbH, 64239 Darmstadt

UV - Detektor: L4000 (254 nm), Merck GmbH, 64239 Darmstadt

Ri-Detektor: ERC 7515 B, ERC GmbH, 93087 Alteglofsheim

5 Auswertung: Polymer Standard Service (PSS), 55023 Mainz

Einspritzung: Autosampler S 5200, Fa.Duratec, 68799 Reilingen

Degaser: S 7505 (Vakuumentgasung), Fa.Duratec, 68799 Reilingen

Säulensätze für verschiedene Molekülgrößenbereiche:

10 Säulensatz A: 4 St. 300 x 7,5 mm; 5 µm, 2 x 500 Å, 100 Å, 50 Å

1 St. Analyt. Vorsäule; 5 µm; Mixed – Gel

Säulensatz B: 4 St. 300 x 7,5 mm; 5 µm, 2 x 10000 Å, 2 x 1000 Å

1 St. Analyt. Vorsäule; 5 µm; Mixed – Gel

Temperierung: Beide Sätze befinden sich in Temperieröfen bei 30 °C

15 Pumpe / Fluss: L-6200 / 1ml/min

Reagenzien

Eluent: Tetrahydrofuran zur Chromatographie (Vorlage in 2,5 l Braunglasflasche mit Aktivkohlefilter)

Probenvolumen: 20 µl

20 Probenkonzentration: 1 % in interner Standardlösung

Interne Standardlsg: Tetrahydrofuran dot. mit 0,1 % Toluol p.A.

Kalibrierung: ReadyCal-Kits (Polystyrol, Fa. PSS)

1. Mp 266 bis 67.500 g/mol (Säulensatz A)

2. Mp 376 bis 2.570.000 g/mol (Säulensatz B)

25 Durchführung

Die wasserfreie Probe (Gehalt < 1 %) wird 1%ig in interner Standardlösung gelöst, evtl. filtriert und über einen Autosampler auf die Trennsäulen aufgespritzt. Ausgewertet wird Intensität und Lage der detektierten Peaks.

30 Berechnung

Datenerfassung / Auswertung: WINGPC (Fa. PSS)

Unter anderem werden im Ausdruck folgende Angaben gemacht:

- Verteilungskurve

- Mn Zahlenmittelwert

35 - Mw Gewichtsmittelwert

- D Polydispersität(Uneinheitlichkeit)

- Mp Molmasse im Peakmaximum

Bestimmung der OHZ nach TAI-NMR:

400 Mhz ^1H -NMR in CDCl_3 und TAI (Trichloracetylisocyanat)

5 Die Methode ist beschrieben u.a. in V.W. Goodlett, Analytical Chemistry, Vol. 37, Nr. 3, Seite 431 und 432

I. Emulsionspolymerisationsprozeß

10 II.1 Emulsionspolymerisation einer Styrol/Acrylat Rezeptur zu Bestimmung der Glastemperatur

Apparatur: 1.7 Liter Reaktionsgefäß aus Glas, welches mit einem Ankerrührer ausgestattet ist und zur Temperaturkontrolle in ein Wasserbad eingetaucht wird. Zusätzlich zwei Vorratsgefäße für die Zuläufe (ein gerührtes für den Monomer Premix und ein nicht gerührtes für die Initiatorlösung). Die Zulaufgefäße hängen an einem Wägemodul mit dem die zudosierte Menge exakt bestimmt werden kann. Die Zudosierung erfolgt mittels eines leichten Überdrucks im Zulaufgefäß, gesteuert über Druckluftventile. Reaktorinnentemperatur, Wasserbadtemperatur und Zuläufe werden über ein Computerprogramm kontrolliert.

20 Comonomer System: Styrol, n-Butylacrylat (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2)) Methacrylsäure (Screening 1, Karolina)

Durchführung:

25 Herstellung des Comonomer-Premix:

Styrol (A g), n-Butylacrylate (B g) (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2) C g), Methacrylsäure (15 g), entionisiertes Wasser (450 g) und anionischer Emulgator (Disponil® FES 32 von BASF SE - wässrige Lösung eines $\text{C}_{12}\text{C}_{14}$ Fettalkoholethersulfat mit 4 EO - entsprechend 20 g Wirksubstanz) werden gemischt und in das gerührte Zulaufgefäß 1 gegeben.

30 Zu den genauen Mengen A, B und C siehe Tabelle 1

Herstellung der Initiatorlösung:

35 4g Natriummetabisulfit (Na_2SO_5) werden in 100 g entionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird in das zweite, nicht gerührte, Zulaufgefäß 2 gefüllt.

Reaktion:

40 Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Lösung von 4g Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) in 250 g entionisiertem Wasser befüllt und aus dem Zulaufgefäß 1 wurden 225g der Präemulsion zudosiert. Diese Mischung wurde auf 60 °C aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur werden 8 g Initiatorlösung aus dem Zulaufgefäß 2 zudosiert. Nach 5 minütigem Rühren bei

60 °C begann die parallele Dosierung der Präemulsion aus Zulaufgefäß 1 und des Initiators aus Zulaufgefäß 2. Die Präemulsion wurde über einen Zeitraum von 150 min, der Initiator über einen Zeitraum von 160 min zudosiert. Während der gesamten Dosierzeit wurde die Innentemperatur bei 60 °C gehalten. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Innentemperatur auf 65°C erhöht und dort für 60 min gehalten. Zur zusätzlichen Stabilisierung der Dispersion wurden innerhalb dieser Nachreaktionsphase – nach etwa 30 Minuten – 26 g eines C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylates (mit 18 EO) zugegeben. Jetzt wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 25%iger wässriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7 – 8 eingestellt.

Aufarbeitung und Analytik:

Die Dispersion wurde über einen 150 Mikrometer Filter in Gebinde abgefüllt.

Tabelle 1

Einwaage [g]				Glastemperatur (T _g) [°C]
Styro I (A)	n-Butylacrylat (B)	HBVE+10PO (C)	Methacrylsäure	
800	0	0	15	92
600	200	0	15	56
400	400	0	15	20
200	600	0	15	-15
0	800	0	15	-46
600	0	200	15	51
400	0	400	15	16
200	0	600	15	-67

II.2 Emulsionspolymerisation einer Styrol/Acrylat Rezeptur zur Bestimmung der Emulsionseigenschaften

Apparatur: 1.7 Liter Reaktionsgefäß aus Glas, welches mit einem Ankerrührer ausgestattet ist und zur Temperaturkontrolle in ein Wasserbad eingetaucht wurde. Zusätzlich zwei Vorratsgefäße für die Zuläufe (ein gerührtes für den Monomer Premix und ein nicht gerührtes für die Initiatorlösung). Die Zulaufgefäße hingen an einem Wägemodul, mit dem die zudosierte Menge exakt bestimmt werden kann. Die Zudosierung erfolgte mittels eines leichten Überdrucks im Zulaufgefäß, gesteuert über Druckluftventile. Reaktorinnentemperatur, Wasserbadtemperatur und Zuläufe wurden über ein Computerprogramm kontrolliert.

Comonomer System: Styrol, n-Butylacrylat (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2)) Methacrylsäure (Screening 1, Linda)

Durchführung:

Herstellung des Comonomer-Premix:

Styrol (A g), n-Butylacrylate (B g) (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2) C g),
Methacrylsäure (15 g), entionisiertes Wasser (450 g) und anionischer Emulgator (Disponil®
FES 77 von BASF SE - wässrige Lösung eines C₁₂C₁₄ Fettalkoholethersulfat mit 30 EO -
entsprechend 20 g Wirksubstanz) wurden gemischt und in das gerührte Zulaufgefäß 1
gegeben.

Zu den genauen Mengen A, B und C siehe Tabelle 2

Herstellung der Initiatorlösung:

4g Natriummetabisulfit (Na₂SO₅) wurden in 100 g entionisiertem Wasser gelöst. Diese
Lösung wurde in das zweite, nicht gerührte, Zulaufgefäß 2 gefüllt.

Reaktion:

Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Lösung von 4 g Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈) in 250
g entionisiertem Wasser befüllt und aus dem Zulaufgefäß 1 wurden 225 g der Präemulsion
zudosiert. Diese Mischung wurde auf 60 °C aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur
wurden 8 g Initiatorlösung aus dem Zulaufgefäß 2 zudosiert. Nach 5 minütigem Rühren bei
60 °C begann die parallele Dosierung der Präemulsion aus Zulaufgefäß 1 und des Initiators
aus Zulaufgefäß 2. Die Präemulsion wurde über einen Zeitraum von 150min, der Initiator
über einen Zeitraum von 160 min zudosiert. Während der Gesamten Dosierzeit wurde die
Innentemperatur bei 60 °C gehalten. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die
Innentemperatur auf 65 °C erhöht und dort für 60 min gehalten.

Jetzt wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 25%iger wässriger
Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7 – 8 eingestellt.

Aufarbeitung und Analytik:

Die Dispersion wurde über einen 80 Mikrometer Filter in Gebinde abgefüllt.

Koagulatbestimmung. Das im Filter aufgefangene Koagulat wurde mit entionisiertem
Wasser gewaschen und für 24 h bei 50 °C getrocknet. Zusammen mit dem von Rührer und
Thermometer abgekratzten Koagulat, welches in einem Tuch trockengetupft wurde, wurde
es gewogen. Die Menge Koagulat wurde als % des gesamten theoretischen
Trockengehaltes angegeben.

Umsatz: Der Trockengehalt der Dispersion wurde durch Trocknen von ca. 5 g in einem
„Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer HR 83“ bei 150 °C für 20 min bestimmt. Der
Quotient aus dem bestimmten Trockengehalt und dem theoretischen Trockengehalt wurde
als Umsatz (in%) angegeben.

Teilchengröße: Die Teilchengröße wurde mittels Laserbeugung in einem „Beckman Coulter
LS 13320 Diffraction Particle Size Analyzer“ bestimmt. Der vom Geräte ermittelte d₅₀-Wert
wurde als Teilchengröße (in nm) angegeben.

Viskosität: Die dynamische Viskosität wurde mit einem Brookfield DV-II+ Viskosimeter mit RV Spindelsatz (Spindel 1) bestimmt und in [mPas] angegeben.

Tabelle 2

Einwaage [g]				Umsatz	Koagulat	Teilchen- größe	Viskosität
Styrol (A)	n-Butyl- acrylat (B)	HBVE+10 PO (C)	Methacryl- säure	[%]	[%]	[nm]	[mPas]
400	400	0	15	97,8	0,7	175	200
400	0	400	15	94,7	2,2	105	75
400	200	200	15	98,1	0,4	135	75
600	0	200	15	97,5	0,8	135	100

5

Tabelle 3

Einwaage [g]				Umsatz	Koagulat	Teilchen- größe	Viskosität
Styrol (A)	n-Butyl- acrylat (B)	HBVE+10 PO (C)	Methacryl- säure	[%]	[%]	[nm]	[mPas]
400	400	0	15	97,8	0,7	175	200
400	0	400	15	94,7	2,2	105	75
400	200	200	15	98,1	0,4	135	75
600	0	200	15	97,5	0,8	135	100

10

II.3 Emulsionspolymerisation einer Vinylacetat Copolymer Rezeptur

Apparatur: 1.7 Liter Reaktionsgefäß aus Glas, welches mit einem Ankerrührer ausgestattet ist und zur Temperaturkontrolle in ein Wasserbad eingetaucht wurde. Zusätzlich zwei Vorratsgefäße für die Zuläufe (ein gerührtes für den Monomer Premix und ein nicht gerührtes für die Initiatorlösung). Die Zulaufgefäße hingen an einem Wägemodul, mit dem die zudosierte Menge exakt bestimmt werden konnte. Die Zudosierung erfolgte mittels eines leichten Überdrucks im Zulaufgefäß, gesteuert über Druckluftventile. Reaktorinnentemperatur, Wasserbadtemperatur und Zuläufe wurden über ein Computerprogramm kontrolliert.

15

20

Comonomer System: Vinylacetat, VeoVA 10® from Momentive Specialty Chemicals Inc. (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2)) Acrylsäure (Screening 4, Karolina)

25

Durchführung:

Herstellung des Comonomer-Premix:

Vinylacetat (A g), VeoVA 10® (B g) (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2) C g), Acrylsäure (9 g), entionisiertes Wasser (355 g), Dinatriumtetraborat (4 g), anionischer Emulgator (Disponil® FES 32 von BASF SE - wässrige Lösung eines C₁₂C₁₄ Fettalkoholethersulfat mit 4 EO - entsprechend 2 g Wirksubstanz) und nichtionischer Emulgator (Disponil® A 3065 von BASF SE - wässrige Lösung eines modifizierten C₁₂C₁₄ Fettalkoholethoxylats mit 30 EO - entsprechend 20 g Wirksubstanz) wurden gemischt und in das gerührte Zulaufgefäß 1 gegeben.

Zu den genauen Mengen A, B und C siehe Tabelle 2

Herstellung der Initiatorlösung:

3,2 g wurden in 70 g entionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in das zweite, nicht gerührte, Zulaufgefäß 2 gefüllt.

Reaktion:

Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Lösung von 0,8 g Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈), 0,4 g Dinatriumtetraborat (Na₂B₄O₇) und anionischem Emulgator (Disponil® FES 32 von BASF SE - wässrige Lösung eines C₁₂C₁₄ Fettalkoholethersulfat mit 4 EO - entsprechend 2,6 g Wirksubstanz) in insgesamt 395 g entionisiertem Wasser. Diese Mischung wurde auf 80 °C aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur wurde die parallele Dosierung der Präemulsion aus Zulaufgefäß 1 und des Initiators aus Zulaufgefäß 2 gestartet. Die Präemulsion wurde über einen Zeitraum von 180 min, der Initiator über einen Zeitraum von 190 min zudosiert. Während der Gesamten Dosierzeit wird die Innentemperatur bei 80 °C gehalten. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Innentemperatur noch für weitere 60 min unter Rühre auf 80°C gehalten. Zur zusätzlichen Stabilisierung der Dispersion wurden innerhalb dieser Nachreaktionsphase – nach etwa 30 Minuten – 27 g eines C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylates (mit 18 EO) zugegeben.

Jetzt wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 25%iger wässriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7 – 8 eingestellt.

Aufarbeitung und Analytik:

Die Dispersion wurde über einen 150 Mikrometer Filter in Gebinde abgefüllt.

Die Glastemperatur wurde mittels Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Dazu wurde die Dispersion ausgegossen und über Nacht verfilmt, anschließend 1 h bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Vermessen wurden ca. 9 mg die vor der eigentlichen Messung schnell von 150 °C abgekühlt wurden. Die anschließende Messung wurde bei einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt.

Tabelle 4

Einwaage [g]			
Vinylacetat (A) [g]	VeOVA 10® (B) [g]	HBVE+10PO (C) [g]	Glastemperatur (Tg) [°C]
670	170	0	23
500	340	0	14
333	507	0	4
0	840	0	-5
840	0	0	31
670	0	170	10
500	0	340	-22
333	0	507	-56

Tabelle 5

Einwaage [g]				
Vinyl- acetat (A) [g]	VeOVA 10® (B) [g]	HBVE+10PO (C) [g]	Acrylsäure	Glastemperatur (Tg) [°C]
670	170	0	9	23
500	340	0	9	14
333	507	0	9	4
0	840	0	9	-5
840	0	0	9	31
670	0	170	9	10
500	0	340	9	-22
333	0	507	9	-56

5

II.3 Emulsionspolymerisation in einer Reinacrylat Rezeptur

Apparatur: 1.7 Liter Reaktionsgefäß aus Glas, welches mit einem Ankerrührer ausgestattet ist. Die Temperatursteuerung erfolgte über den Doppelmantel des Gefäßes mittels Thermostat. Zusätzlich zwei Vorratsgefäße für die Zuläufe (ein gerührtes für den Monomer Premix und ein nicht gerührtes für die Initiatorlösung). Die Zulaufgefäße hingen an einem Wägemodul mit dem die zudosierte Menge exakt bestimmt werden konnte. Die Zudosierung erfolgte mittels eines leichten Überdrucks im Zulaufgefäß, gesteuert über Druckluftventile. Reaktorinnentemperatur, Wasserbadtemperatur und Zuläufe wurden über ein Computerprogramm kontrolliert.

Comonomer System: Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat (alternativ HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2)), Methacrylsäure

Durchführung:

Herstellung des Comonomer-Premix:

Methylmethacrylat (A g), 2-Ethylhexylacrylat (B g), HBVE+10 PO (gemäß Beispiel 1.2) C g, Methacrylsäure (15 g), entionisiertes Wasser (268,44 g) und anionischer Emulgator (Disponil® FES 32 von BASF SE - wässrige Lösung eines C₁₂C₁₄ Fettalkoholethersulfat mit 4 EO - entsprechend 5 g Wirksubstanz) wurden gemischt und in das gerührte Zulaufgefäß 1 gegeben.

Zu den genauen Mengen A, B und C siehe Tabelle 1

Herstellung der Initiatorlösung:

3g Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈) wurden in 60g entionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in das zweite, nicht gerührte, Zulaufgefäß 2 gefüllt.

Reaktion:

Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Lösung von 0,4g Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈), 0,8 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) und 36,42 g anionischem Emulgator (Disponil® FES 32 von BASF SE - wässrige Lösung eines C₁₂C₁₄ Fettalkoholethersulfat mit 4 EO - entsprechend 11 g Wirksubstanz) in 405 g entionisiertem Wasser befüllt. Jetzt begann die parallele Dosierung der Präemulsion aus Zulaufgefäß 1 und des Initiators aus Zulaufgefäß 2. Die Präemulsion wurde über einen Zeitraum von 80 min, der Initiator über einen Zeitraum von 90 min zudosiert. Während der gesamten Dosierzeit wurde die Innentemperatur bei 85 °C gehalten. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Innentemperatur bei 85 °C gehalten und für 60 min nachgerührt.

Jetzt wurde die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 8,8 g Natriumhydrogencarbonat in 30 g entionisiertem Wasser zugegeben.

Aufarbeitung und Analytik:

Die Dispersion wurde über einen 80 Mikrometer Filter in Gebinde abgefüllt.

Koagulatbestimmung. Das im Filter aufgefangene Koagulat wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und für 24 h bei 50 °C getrocknet. Zusammen mit dem von Rührer und Thermometer abgekratzten Koagulat, welches in einem Tuch trockengetupft wurde, wurde es gewogen. Die Menge Koagulat wurde als % des gesamten theoretischen Trockengehaltes angegeben.

Umsatz: Der Trockengehalt der Dispersion wurde durch Trocknen von ca. 5 g in einem „Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer HR 83“ bei 150 °C für 20 min bestimmt. Der Quotient aus dem bestimmten Trockengehalt und dem theoretischen Trockengehalt wurde als Umsatz (in%) angegeben.

Teilchengröße: Die Teilchengröße wurde mittels Laserbeugung in einem „Beckman Coulter LS 13320 Diffraction Particle Size Analyzer“ bestimmt. Der vom Geräte ermittelte d₅₀-Wert wurde als Teilchengröße (in nm) angegeben.

Viskosität: Die dynamische Viskosität wurde bei Raumtemperatur mit einem Brookfield DV-II+ Viskosimeter bei 20 UpM mit RV Spindelsatz (Spindel 1) bestimmt und in [mPas] angegeben.

Tabelle 6

Einwaage [g]			Umsatz	Koagulat	Teilchen- größe	Viskosität
Methylmeth acrylat (A)	2-Ethylhexyl acrylat(B)	HBVE+10PO (C)	[%]	[%]	[nm]	[mPas]
410	360	0	100	1,6	80	4310
410	180	180	96,5	2,6	91	343
590	0	180	98,6	1,1	95	216

Tabelle 7

Einwaage [g]				Umsatz	Koagulat	Teilchen- größe	Viskosität
Methylmeth acrylat (A)	2-Ethyl- hexyl acrylate (B)	HBVE+ 10PO (C)	Meth- acryl- säure	[%]	[%]	[nm]	[mPas]
410	360	0	15	100	1,6	80	4310
410	180	180	15	96,5	2,6	91	343
590	0	180	15	98,6	1,1	95	216

5

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die zu untersuchende Probe/Dispersion wurde ausgegossen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Ca. 6-9 mg der getrockneten Probe wurden für die Messung verwendet. Vor der Messung wurde die Probe auf Temperaturen von 120°C – 150°C aufgeheizt und schnell abgekühlt. Danach wurde die Probe bei einer Heiz-/Kühlrate von 20K/min vermessen.

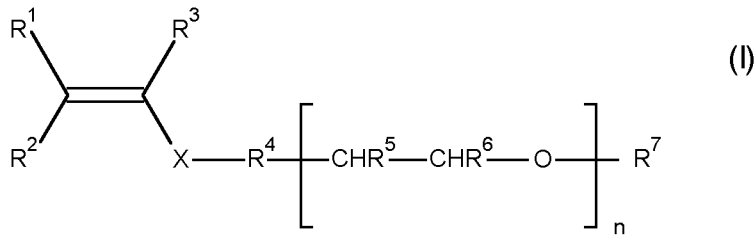
10

Das verwendete Gerät war eine DSC Q2000 der Firma TA Instruments.

Ansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

5



wobei

- 10 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder $-\text{CH}_3$,
 X O oder C_1 - C_4 -Alkoxyl,
 R^4 Einfachbindung, lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl,
 R^5, R^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, C_1 - C_5 Alkyl oder Aryl,
 R^7 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder, C_1 - C_6 -Alkyl, und
 n ganze Zahl von 0 bis 200

15

sind,

als Weichmacher in Copolymeren.

- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei R^1, R^2 und R^3 H sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei R^4 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R^5 H und R^6 $-\text{CH}_3$ ist.
- 25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^7 H ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei X O ist.
- 30 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Copolymere in einer radikalischen Emulsionspolymerisationsreaktion hergestellt werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Verbindung nach Formel (I) eine OH-Zahl von 2 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, bevorzugt 20 mg KOH/g bis 225 mg KOH/g, besonders bevorzugt 50 mg KOH/g bis 120 mg KOH/g aufweist.
- 35

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Verbindung nach Formel (I) eine Polydispersität von 1,0 bis 2,0, bevorzugt 1,0 bis 1,5, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,2 aufweist.
- 5 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Verbindung mit einer oder mehreren olefinisch ungesättigten Verbindungen copolymerisiert wird.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus vinyl-aromatische Verbindungen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, C₁-C₁₀-alkyl-Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat, Ethen, Propen, 1,3-Butadien, Isopren, α -Olefine mit 10 bis 250 C-Atomen, jeweils in reiner Form oder als Isomerenmischung, sowie SO₄-haltige Monomere und PO₄-haltige Monomere.
- 15 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymers um 5 bis 70 K erniedrigt wird.
- 20 13. Verfahren zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation eine effektive Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew% einer Verbindung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert zugesetzt wird, bezogen auf die Gesamtmasse an eingesetzten Monomeren.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren, wobei eine effektive Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew% einer Verbindung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert eingesetzt wird, bezogen auf die Gesamtmasse an eingesetzten Monomeren.
- 30 15. Copolymer herstellbar durch eine Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder durch ein Verfahren nach Anspruch 13 oder 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F216/14
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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/61494 A1 (ARCO CHEM TECH [US]; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE [NL]) 2 December 1999 (1999-12-02) cited in the application page 10, lines 5-9; claims 1,6; example 1 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2015

Date of mailing of the international search report

07/08/2015

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9961494	A1	02-12-1999	
		AU 4501099 A	13-12-1999
		EP 1095072 A1	02-05-2001
		JP 2002516362 A	04-06-2002
		US 5986031 A	16-11-1999
		US 6127500 A	03-10-2000
		WO 9961494 A1	02-12-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F216/14
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/61494 A1 (ARCO CHEM TECH [US]; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE [NL]) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeilen 5-9; Ansprüche 1,6; Beispiel 1 -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2015

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9961494	A1	02-12-1999	
		AU 4501099 A	13-12-1999
		EP 1095072 A1	02-05-2001
		JP 2002516362 A	04-06-2002
		US 5986031 A	16-11-1999
		US 6127500 A	03-10-2000
		WO 9961494 A1	02-12-1999
