

(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
3. Mai 2012 (03.05.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/055972 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 220/06 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/068879
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2011 (27.10.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10189433.5 29. Oktober 2010 (29.10.2010) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BELLAND TECHNOLOGY AG** [DE/DE]; Kühlenfelder Str. 47, 91278 Pottenstein (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUGIERI, Juan-Carlos** [AR/FR]; Le Petit Balay, F-71460 Joncy (Rains) (FR). **LEDER, Herbert** [DE/DE]; Bergseestrasse 89, 76547 Sinzheim (DE). **OSAN, Frank** [DE/DE]; Fasanenstrasse 16, 65779 Kelkheim im Taunus (DE).
- (74) Anwalt: **PATENTANWÄLTE RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER**; 10 40 36, 70035 Stuttgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COPOLYMER THAT CAN BE DISSOLVED OR DISINTEGRATED IN WATER

(54) Bezeichnung : WASSERLÖSLICHES BZW. IN WASSER DESINTEGRIERBARES COPOLYMER

(57) Abstract: The invention relates to a copolymer based on an α - β -unsaturated monocarboxylic acid, preferably acrylic acid, said copolymer having a molar mass of $< 100,000$ g/mol, and a method for producing said copolymer. The invention further relates to a copolymer compound and a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Copolymer auf Basis einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise von Acrylsäure, wobei das Copolymer eine Molmasse $< 100\,000$ g/mol aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Copolymer. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Copolymercompound sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.



WO 2012/055972 A1

Beschreibung

Wasserlösliches bzw. in Wasser desintegrierbares Copolymer

- 5 Die Erfindung betrifft ein Copolymer auf Basis einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure und ein Copolymercompound, umfassend das Copolymer und einen Schlägzhmodifikator sowie Verfahren zu deren Herstellung.
- 10 Wasserlöslichen Polymeren kommt heutzutage als Rohmaterialien, Halbteile oder Fertigteile auf vielen technischen Gebieten eine besondere Bedeutung zu.

Grundsätzlich lassen sich wasserlösliche Polymere in natürliche Polymere wie beispielsweise Proteine und Polysaccharide, halbsynthetische Polymere (bearbeitete bzw. modifizierte natürliche Polymere) wie beispielsweise Cellulose- und Stärkederivate sowie in vollsynthetische Polymere unterteilen. Bei letzteren handelt es sich um Polymere, welche ausgehend von niedermolekularen Ausgangsstoffen, sogenannten Monomeren, synthetisiert werden.

15

20

Vollsynthetisch hergestellte, wasserlösliche Polymere sind vor allem auf dem Gebiet der Medizin, Pharmazie, Kosmetik, Papierverarbeitung, Wasseraufbereitung, Erdölförderung, Klebstoffe sowie der Polyelektrolyte von Bedeutung.

25

So werden beispielsweise Acrylpolymere wie Polyacrylsäure zur Herstellung von Hydrogelen und Superabsorbent verwendet. Polyacrylamid spielt eine wichtige Rolle bei der Wasserreinigung und Erdölförderung. Daneben kommt es auch als Flockungsmittel zum Einsatz. Polymethacrylsäure wird beispielsweise in der Kosmetik und als Gerbstoff verwendet.

30

Vinylpolymere wie beispielsweise Polyvinylalkohol werden insbesondere zur Herstellung von Klebstoffen und Emulgatoren verwendet. Daneben sind sie auch für die Papier- und Textilindustrie von Bedeutung.

5

Die Polymere Polyvinylamin, Polyvinylmethylether, Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere werden beispielsweise für Klebstoffe, Augentropfen sowie Blutplasmaersatz verwendet.

- 10 Polyvinylmethylacetamid und Polyvinylsulfonsäure werden hauptsächlich in der Haarkosmetik sowie als Katalysatormaterialien verwendet.

- Polyoxide, Polyimine, Polyethylenimine, Polyethylenamine stellen bevorzugte Ionenaustauschermaterialien dar und werden darüber hinaus bei der Papierverarbeitung eingesetzt. Polyoxyethylen ist Bestandteil zahlreicher Kosmetika und von Zahnpasta. Darüber hinaus wird Polyoxyethylen auch auf dem Gebiet der Biomedizin verwendet.

- 20 Polyethylenoxazolin wird in der Medizin sowie bei der Herstellung von Klebstoffen verwendet.

Polyamidsulfonate werden beispielsweise für Bohrspülungen und Zementierungen von Bohrlöchern eingesetzt.

- 25 Manche der vorstehend beschriebenen wasserlöslichen, vollsynthetischen Polymere haben jedoch den Nachteil, dass sie lediglich beschränkt oder überhaupt nicht in der Schmelze verarbeitbar sind, zumindest jedoch nicht ohne die Gefahr einer Zersetzung.

- 30 Ein in wässrigem Alkali auflösbares Co- bzw. Terpolymer sowie ein darauf basierendes Compound sind aus der EP 0 928 316 B1 bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein in der Schmelze im Wesentlichen ohne Zersetzungsphänomene verarbeitbares Polymer bereitzustellen, welches zudem insbesondere in wässrig neutraler Umgebung löslich ist, zumindest jedoch in wässrig neutraler Umgebung desintegriert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Copolymer auf Basis einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise von Acrylsäure, wobei das Copolymer eine Molmasse bzw. molare Masse (M) < (gesprochen: kleiner) 100 000 g/mol aufweist.

Unter einem Copolymer soll im Sinne der vorliegenden Erfindung grundsätzlich ein Polymer verstanden werden, welches aus zwei oder mehr verschiedenartigen Monomertypen bzw. Monomereinheiten zusammengesetzt ist.

Die Molmasse bzw. molare Masse des Copolymers wird gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ausgedrückt als Gewichtsmittel. Das Gewichtsmittel stellt allgemein neben dem Zahlen-, dem Zentrifugen- und dem Viskositätsmittel eine der wichtigsten Kenngrößen eines Polymers bzw. makromolekularen Stoffes dar. Für seine Beschreibung wird zunächst der sogenannte Gewichtsbruch w_i definiert:

$$w_i = (N_i M_i) / [\sum (N_i M_i)]$$

25

Der Gewichtsbruch w_i gibt den Gewichtsanteil an Polymermolekülen bzw. Makromolekülen in einer Probe an, die aus i Repetiereinheiten (z.B. Monomerbausteinen) bestehen, die Molmasse M_i besitzen und in der Probe N_i -mal vorkommen. Für das Gewichtsmittel der Molmasse $M_w = \sum w_i M_i$ gilt damit:

$$M_w = [\sum (N_i M_i^2)] / [\sum (N_i M_i)].$$

Es zeigt sich, dass das Gewichtsmittel einer Polymerprobe bei derjenigen Molmasse liegt, dessen Polymermoleküle den hinsichtlich ihrer Masse größten relativen Anteil in der Probe stellen.

5

Die Molmasse des erfindungsgemäßen Copolymers wird vorzugsweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Überraschenderweise stellte sich heraus, dass ein Copolymer, welches
10 auf einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure basiert bzw. hauptsächlich aus Monomeren einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure synthetisiert bzw. hergestellt ist, bevorzugt mittels Lösungspolymerisation, und eine Molmasse $< 100\,000$ g/mol besitzt, ohne Probleme thermoplastisch
15 verarbeitet werden kann, und insbesondere in neutral wässriger Umgebung löslich, zumindest jedoch desintegrierbar, ist.

Unter einem wasserlöslichen Copolymer soll im Sinne der vorliegenden Erfindung ein in Wasser vollständig, überwiegend oder nur teilweise lösliches Copolymer verstanden werden.

20

Unter einem in Wasser desintegrierbaren Copolymer soll im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere ein Copolymer verstanden werden, welches in Wasser quellbar, suspendierbar, dispergierbar oder mittels Wasser entfernbar, beispielsweise fortspülbar, abwaschbar oder
25 dergleichen, ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer ein vollständig, zumindest jedoch überwiegend, wasserlösliches Copolymer.

30 Das Copolymer ist in einer weiteren Ausführungsform in Wasser löslich bzw. in Wasser desintegrierbar, das einen pH-Wert von 5 bis 13, bevorzugt 6 bis 8, weiter bevorzugt 6,5 bis 7,5, besonders bevorzugt von ca.

7, aufweist. Mit anderen Worten ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn das Copolymer in einer wässrig neutralen pH-Umgebung löslich bzw. desintegrierbar ist. Ergänzend oder alternativ hierzu kann das Copolymer aber auch in wässrig saurer und/oder in wässrig alkalischer bzw. basischer Umgebung löslich oder wenigstens desintegrierbar sein.

Vorzugsweise ist das Copolymer bei Raumtemperatur in Wasser löslich oder in Wasser desintegrierbar. Um die Löslichkeit in Wasser zu unterstützen bzw. zu beschleunigen oder zu vervollständigen, kann es erfindungsgemäß von Vorteil sein, das Copolymer in Wasser zu erwärmen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform liegt die molare Masse bzw. Molmasse des Copolymers zwischen 25 000 g/mol und 90 000 g/mol, insbesondere 30 000 g/mol und 85 000 g/mol, bevorzugt 35 000 g/mol und 75 000 g/mol.

Wie vorstehend bereits erwähnt, basiert das Copolymer auf einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure. Der Ausdruck „Copolymer auf Basis einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure“ meint im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure die Hauptkomponente des Copolymers darstellt und vorzugsweise einen Gewichtsanteil von > (gesprochen: größer) 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, aufweist.

25

Die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure weist in einer weitergehenden Ausführungsform einen Gewichtsanteil zwischen 60 Gew.-% und 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt 75 Gew.-% und 85 Gew.-%, auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

30

Wie bereits erwähnt, basiert das Copolymer vorzugsweise auf Acrylsäure (Propensäure bzw. nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): Prop-2-ensäure).

- 5 Bevorzugt weist das Copolymer neben der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure ein Comonomer auf. Unter einem Comonomer soll im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Monomer verstanden werden, welches neben der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure am Aufbau des Copolymers beteiligt ist bzw. zur Synthese des Copolymers verwendet wird.

10

Das Comonomer ist vorzugsweise ein Ester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure. Insoweit stellte sich erfindungsgemäß weiterhin überraschend heraus, dass durch Copolymerisieren einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure und eines Esters einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise in Lösung, ein Copolymer erhalten wird, dessen Glasübergangstemperatur (T_g) so weit erniedrigt ist, dass ein Schmelzen des Copolymers unterhalb seiner Zersetzungstemperatur möglich ist. Dadurch lässt sich das Copolymer mit besonderem Vorteil thermoplastisch verarbeiten und ist insbesondere mittels Formgebungsverfahren wie beispielsweise Extrusion, Spritzguss oder dergleichen weiter verarbeitbar.

15

20

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Ester um einen Alkyl- und/oder Alkoxyalkylester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure.

25

Erfindungsgemäß kann es insbesondere vorgesehen sein, dass der Ester einen Alkoholrest, bevorzugt einen linearen Alkoholrest, besonders bevorzugt einen linearen und aliphatischen Alkoholrest, mit einer Kohlenstoffanzahl von 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, aufweist.

30

Der Ester der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure ist in einer weitergehenden Ausführungsform ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkylacrylate, Alkoxyalkylacrylate, Epoxyalkylacrylate, Alkylmethacrylate, Alkoxyalkylmethacrylate, Epoxyalkylmethacrylate und Mischungen davon.

5

Beispielsweise kann der Ester der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, Methoxyethylacrylat, Ethoxyethylacrylat, Ethoxybutylacrylat, Glycidylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxybutylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und Mischungen davon.

10

Alkylacrylate, insbesondere Butylacrylat, sind als Comonomer besonders bevorzugt, da das Copolymer hierdurch weicher wird, was für viele Verwendungszwecke, insbesondere für die im Folgenden noch aufgeführten Verwendungszwecke, von Vorteil ist.

15

Der Ester der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure weist in einer weiteren Ausführungsform einen Gewichtsanteil zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymer.

20

In einer vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich bei dem Copolymer der vorliegenden Erfindung um ein Copolymer aus der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, bei welcher es sich bevorzugt um Acrylsäure handelt, und einem weiteren Monomer bzw. einem Comonomer. Mit anderen Worten ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn das Copolymer aus lediglich zwei verschiedenartigen Monomereinheiten zusammengesetzt bzw. aufgebaut ist, wovon eine Monomereinheit die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure, bevorzugt Acrylsäure, darstellt.

25

30

Besonders bevorzugt ist ein Copolymer aus der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und einem Ester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure. Bezüglich weiterer Merkmale und Einzelheiten zu dem Ester der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure wird vollumfänglich auf die bisherige Beschreibung Bezug genommen.

Das Copolymer liegt in einer weiteren Ausführungsform als Lösungscopolymer bzw. Lösungscopolymerisat vor. Unter einem Lösungscopolymer bzw. Lösungscopolymerisat soll im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Copolymer verstanden werden, welches mittels Lösungspolymerisation synthetisiert bzw. hergestellt ist. Der Vorteil einer Lösungspolymerisation liegt insbesondere darin, dass sich das hieraus resultierende Copolymer durch eine enge Molmassenverteilung und insbesondere durch eine niedrige Molmasse auszeichnet. Durch die niedrigere Molmasse besitzt das Copolymer mit besonderem Vorteil eine bessere Wasserlöslichkeit bzw. Desintegrierbarkeit in Wasser, wodurch die Verarbeitbarkeit und insbesondere Verwendungsmöglichkeiten des Copolymers erheblich verbessert werden.

Das Copolymer ist in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform amorph, vorzugsweise vollständig amorph.

Wie bereits erwähnt, ist das Copolymer mit besonderem Vorteil ein in der Schmelze verarbeitbares Copolymer. Vorzugsweise ist das Copolymer thermoplastisch verarbeitbar, insbesondere bis zu einer Temperatur von 200°C, bevorzugt bis zu einer Temperatur von 220°C, besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 240°C. Dadurch ist insbesondere auch eine Verarbeitung des Copolymers in konventionellen Kunststoffverarbeitungsmaschinen in der Regel ohne Schwierigkeiten möglich.

Mit besonderem Vorteil weist das Copolymer eine Glasübergangstemperatur (T_G) zwischen 60 °C und 140 °C, insbesondere 80 °C und 120 °C, vorzugsweise 100 °C und 120 °C, auf. Erfindungsgemäß ist grundsätzlich eine Glasübergangstemperatur > 100 °C bevorzugt.

5

Um die thermoplastische Verarbeitbarkeit des Copolymers zu begünstigen, ist es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, wenn das Copolymer einen möglichst hohen Schmelzflussindex besitzt, da durch die thermische Belastung die Fließfähigkeit des Copolymers generell verschlechtert wird.

10

Der Schmelzflussindex (Melt Flow Index, MFI), gemessen in g/10 min, dient allgemein der Charakterisierung des Fließverhaltens eines Thermoplasten bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen. Der Schmelzflussindex stellt allgemein ein Maß für die Viskosität einer Polymerschmelze dar, woraus insbesondere auf die Molmassenverteilung, beispielsweise ausgedrückt als Gewichtsmittel, des Polymers geschlossen werden kann. Der Schmelzflussindex wird in der Regel mittels eines Kapillarrheometers bestimmt, wobei das Polymer, gewöhnlich als Granulat oder Pulver vorliegend, in einem beheizbaren Zylinder aufgeschmolzen und unter einem durch eine Auflagelast entstehenden Druck durch eine definierte Düse bzw. Kapillare gedrückt wird. Bestimmt wird hierbei das austretende Volumen bzw. die austretende Masse der Polymerschmelze (des sogenannten Extrudats) als Funktion der Zeit.

15

20

25

Das Copolymer gemäß der vorliegenden Erfindung weist bevorzugt einen Schmelzflussindex zwischen 5 g/10 min und 50 g/10 min, insbesondere 10 g/10 min und 45 g/10 min, vorzugsweise 15 g/10 min und 30 g/10 min, auf.

30

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das Copolymer eine molekulare Uneinheitlichkeit zwischen 2 und 5, insbesondere 2 und 4, vorzugsweise 2

und 3, aufweist. Unter der molekularen Uneinheitlichkeit (Breite der Molekulargewichtsverteilung) soll im Sinne der vorliegenden Erfindung der Quotient aus dem Gewichtsmittel der Molmasse des Copolymers und dem Zahlenmittel der Molmasse des Copolymers verstanden werden.

- 5 Die molekulare Uneinheitlichkeit stellt dabei ein Maß für die viskoelastischen Eigenschaften bzw. für die Fließfähigkeit des Copolymers dar.

Das im vorherigen Absatz erwähnte Zahlenmittel (M_n) der Molmasse stellt, wie bereits erwähnt, eine weitere wichtige Kenngröße für ein Polymer bzw. einen makromolekularen Stoff dar und lässt sich durch die
10 folgende Formel definieren:

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i,$$

- 15 wobei N_i die Zahl der Polymer- bzw. Makromoleküle in einer Probe mit genau i Repetiereinheiten und der Molmasse M_i ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist das Copolymer frei von intramolekularen Anhydridstrukturen oder im Wesentlichen frei von
20 intramolekularen Anhydridstrukturen. In diesem Zusammenhang ist es besonders vorteilhaft, wenn es sich bei der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure gemäß der vorliegenden Erfindung um Acrylsäure handelt, da die Carboxylgruppen der Acrylsäure erst oberhalb der für Polyacrylsäure typischen Verarbeitungstemperaturen, insbesondere erst bei einer Tem-
25 peratur von ca. 270 °C, zu einer intramolekularen Anhydridbildung neigen.

Um das Copolymer zu flexibilisieren bzw. um die Flexibilität des Copolymers zu erhöhen, kann es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein,
30 dass das Copolymer mit einem Schlagzähmodifikator bzw. Schlagzähmodifizierer versehen bzw. compoundiert ist.

Der Schlagzähmodifikator beeinflusst in der Regel die Glasübergangstemperatur des Copolymers nicht, zumindest jedoch nicht wesentlich.

Für gewöhnlich bewirkt der Schlagzähmodifikator eine Erniedrigung des
5 MFI des Copolymers.

Abhängig von der Natur des Schlagzähmodifikators kann dieser die Wasserlöslichkeit des Copolymers bzw. die Desintegrierbarkeit des Copolymers in Wasser erhöhen.

10

Vorzugsweise ist das Copolymer mit einem gegenüber Carboxylgruppen reaktiven Schlagzähmodifikator versehen bzw. compoundiert.

15

Der Schlagzähmodifikator weist in einer weitergehenden Ausführungsform gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen auf, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Epoxygruppen, Aminogruppen, primäre Aminogruppen, sekundäre Aminogruppen, tertiäre Aminogruppen und Kombinationen davon. Bevorzugt ist ein Epoxy- und/oder Aminogruppen, besonders bevorzugt ein Epoxygruppen, aufweisender
20 Schlagzähmodifikator.

25

Der Schlagzähmodifikator weist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Epoxygruppen tragende Monomereinheiten wie beispielsweise Glycidylacrylat- und/oder Glycidylmethacrylatmonomereinheiten auf.

30

Der Schlagzähmodifikator kann weiterhin einen Gewichtsanteil an Epoxygruppen tragenden Monomereinheiten von maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 6 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-%, aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlagzähmodifikators.

Der Schlagzähmodifikator ist in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wenigstens teilweise, insbesondere nur teilweise, kovalent mit

Carboxylgruppen des Copolymers, insbesondere mit Carboxylgruppen der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, verknüpft. Die kovalente Verknüpfung basiert vorzugsweise auf der Ausbildung von Ester- und/oder Amidgruppen.

5

Der Schlagzähmodifikator ist in der Regel ein Polymer, insbesondere ein Co- oder Terpolymer. Bevorzugt ist der Schlagzähmodifikator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Blockcopolymere, Styrol-Blockterpolymere, Copolymere mit einer Core-Shell-Struktur (Kern-Hülle-Struktur), Terpolymere mit einer Core-Shell-Struktur (Kern-Hülle-Struktur), Epoxygruppen aufweisende Copolymere, Epoxygruppen aufweisende Terpolymere, Maleinsäureanhydridgruppen aufweisende Copolymere, Maleinsäureanhydridgruppen aufweisende Terpolymere, Ethylen-Copolymere, Butadien-Blockterpolymere, thermoplastische Polyester, Polybutadien bzw. Co- oder Terpolymere davon, Nitril-Butadien-Kautschuk und Mischungen, insbesondere Blends, davon.

Geeignete Styrol-Blockcopolymere bzw. Styrol-Blockterpolymere können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Styrol-Butadien-Copolymer, Styrol-Ethylen-Butadien-Terpolymer, Styrol-Butadien-Styrol-Blockterpolymer, Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und Mischungen, insbesondere Blends, davon.

Geeignete Co- bzw. Terpolymere mit einer Core-Shell-Struktur bzw. Kern-Hülle-Struktur können beispielsweise aus der Gruppe umfassend Styrol-Butylacrylat-Copolymer, Styrol-Butadien-Methylmethacrylat-Terpolymer und Mischungen, insbesondere Blends, davon ausgewählt sein. Bevorzugt sind Co- und/oder Terpolymere mit einer Kern-Hülle-Struktur, deren Kern Polybutadien und/oder ein Copolymer, umfassend Butadien und/oder Styrol, aufweist.

Geeignete Maleinsäureanhydridgruppen aufweisende Copolymere sind beispielsweise aus der Gruppe umfassend Methylacrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und Mischungen, insbesondere Blends, davon ausgewählt.

5

Weitere geeignete Schlagzähmodifikatoren stellen beispielsweise Copolymere dar, welche Ethoxyethylacrylat, Ethoxybutylacrylat, Ethoxymethacrylat oder Mischungen davon (als Monomereinheiten) umfassen.

- 10 Ein besonders bevorzugter Schlagzähmodifikator ist ein Terpolymer, umfassend Ethylen-, Acrylsäurebutylester- (Butylacrylat-) und Glycidylmethacrylatmonomereinheiten.

- Ein weiterer bevorzugter Schlagzähmodifikator stellt ein Terpolymer dar, welches Ethylen-, Vinylacetat- und Glycidylmethacrylatmonomereinheiten umfasst.

- Der Schlagzähmodifikator weist in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform einen Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des mit dem Schlagzähmodifikator versehenen bzw. compoundierten Copolymers.

- Grundsätzlich kann das Copolymer mit weiteren Additiven wie beispielsweise Weichmachern, Dispergiermitteln, Gleitmitteln, Füllstoffen, Stabilisatoren, Farbstoffen oder dergleichen versehen bzw. compoundiert sein.

- Geeignete Weichmacher sind beispielsweise aus der Gruppe umfassend Dialkylphthalate, Cycloalkylphthalate, Benzyl- und/oder Arylphthalate, Alkoxyphthalate, Alkyl- und/oder Arylphosphate, Carboxylsäure-

reester, Polyglykolester, Adipinsäureester, Zitronensäureester, Glycerinester und Mischungen davon ausgewählt.

5 In einer grundsätzlich möglichen Ausführungsform ist das Copolymer abgesehen von einem Schlagzähmodifikator mit keinen weiteren Additiven, insbesondere mit keinem Dispergier- und/oder Gleitmittel, versehen bzw. compoundiert.

10 Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Copolymers, bei welchem eine α - β -ungesättigte Monocarbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und ein Comonomer, vorzugsweise ein Ester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, in Lösung copolymerisiert werden. Mit anderen Worten wird das Copolymer mittels einer Lösungspolymerisation hergestellt. Die Lösungspolymerisation hat neben dem
15 Erhalt von Copolymeren mit einer niedrigeren Molmasse den allgemeinen Vorteil, dass die entstehende Reaktionswärme leicht abgeführt werden kann und zudem eine kontinuierliche Prozessführung möglich ist. Außerdem lassen sich mittels der Lösungspolymerisation mit besonderem Vorteil Umsätze zwischen 90% und 100% erzielen.

20

Zur Copolymerisation werden die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure und das Comonomer bevorzugt in einem Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel ist zweckmäßigerweise ein niedrig siedendes Lösungsmittel, insbesondere ein Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unterhalb von
25 100 °C (bei Normal- oder Standardbedingungen). Lösungsmittelgemische können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole wie beispielsweise Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Butanol oder Gemische davon.

30 Um die Copolymerisation zu starten, weist die Lösung in der Regel einen geeigneten Polymerisationsstarter, insbesondere einen Radikalstar-

ter wie beispielsweise Dilaurylperoxid oder Dibenzoylperoxid (DBPO) auf.

Um den Polymerisationsgrad des entstehenden Copolymers zu begrenzen und/oder die Polymerisationsgeschwindigkeit zu bremsen, kann es
5 weiterhin von Vorteil sein, wenn die Lösung eine Reglersubstanz (Regler) aufweist. Geeignete Reglersubstanzen können beispielsweise aus der Gruppe umfassend Merkaptane wie beispielsweise 1-Dodecanthiol, Halogenmethane wie beispielsweise Trichlormethan
10 und/oder Tetrachlormethan, Aldehyde, Acetale, α -Methylstyrol-Dimer und Mischungen davon ausgewählt sein.

Die Copolymerisation wird in einer weiteren Ausführungsform bei einer Temperatur durchgeführt, die im Wesentlichen dem Siedepunkt des ver-
15 wendeten Lösungsmittels entspricht, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen 45 °C und 130 °C, bevorzugt 50 °C und 120 °C, besonders bevorzugt 60 °C und 100 °C.

Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile, insbesondere in Bezug auf
20 die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure und/oder das Comonomer, wird vollständig auf die bisherige Beschreibung Bezug genommen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Copolymer-
compound, welches das erfindungsgemäße Copolymer sowie einen
25 Schlagzähmodifikator umfasst.

Unter einem Copolymercompound soll im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Mischung des Copolymers mit wenigstens einem Schlagzäh-
modifikator verstanden werden. Erfindungsgemäß kann es daher durch-
30 aus vorgesehen sein, dass das Compound neben dem Schlagzähmodifikator noch mit weiteren Additiven, insbesondere mit Additiven der bereits beschriebenen Art, versehen bzw. compoundiert ist.

Das Copolymercompound ist in einer bevorzugten Ausführungsform zweiphasig ausgebildet. Die Zweiphasigkeit des Compounds liegt in der Regel daran, dass das Copolymer und der Schlagzähmodifikator als
5 Schmelzen nicht miteinander verträglich, d.h. nicht miteinander mischbar, sind.

Bevorzugt liegt das Copolymer als kontinuierliche Phase und der Schlagzähmodifikator als diskontinuierliche, vorzugsweise feindisperse,
10 Phase vor. Durch die Erzeugung einer Dispersion des geschmolzenen Schlagzähmodifikators in einer kontinuierlichen Phase des Copolymers werden mit besonderem Vorteil lediglich begrenzte Berührungsflächen zwischen den beiden Schmelzen erzeugt. Bei Aufrechterhaltung einer solchen begrenzten Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen
15 wird gewährleistet, dass nur im Grenzbereich Interaktionen, insbesondere Verknüpfungsreaktionen, zwischen dem Copolymer und dem Schlagzähmodifikator möglich sind.

Der Schlagzähmodifikator weist vorzugsweise einen Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% und 30
20 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Compounds.

Bevorzugt weist das Copolymer in dem Copolymercompound eine Glasübergangstemperatur auf, die gleich oder im Wesentlichen gleich ist der Glasübergangstemperatur des nicht compoundierten Copolymers. Der Ausdruck „im Wesentlichen gleich“ bedeutet an dieser Stelle, dass eine Temperaturabweichung von - 5 °C bis + 5 °C grundsätzlich möglich sein kann.

30

In einer weitergehenden Ausführungsform weist das Copolymercompound wenigstens zwei, insbesondere zwei, Glasübergangstemperatu-

ren auf, wovon eine Glasübergangstemperatur auf das Copolymer und die andere Glasübergangstemperatur auf den Schlagzähmodifikator zurückgeht.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymercompound einen niedrigeren Schmelzflussindex auf als das nicht compoundierte Copolymer. So kann das Copolymercompound einen Schmelzflussindex zwischen 1,5 g/10 min und 20 g/10 min, insbesondere 2 g/10 min und 17 g/10 min, bevorzugt 2 g/10 min und 12 g/10 min,
10 aufweisen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist das Copolymercompound in einer wässrigen, pH-neutralen Umgebung und/oder wässrigen, alkalischen Umgebung eine bessere Löslichkeit auf als das nicht
15 compoundierte Copolymer.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung des Copolymercompounds, bei welchem ein erfindungsgemäßes Copolymer in der Schmelze mit einem Schlagzähmodifikator unter
20 Einwirkung von Scherkräften vermischt wird, wobei das Mengenverhältnis von Copolymer und Schlagzähmodifikator vorzugsweise derart gewählt wird, dass das Copolymer die kontinuierliche Phase und der Schlagzähmodifikator die diskontinuierliche Phase bildet.

- 25 Bevorzugt werden hierzu Copolymer und Schlagzähmodifikator in festem Zustand, beispielsweise in Granulatform, vorgemischt und anschließend gemeinsam aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen kann dabei bereits unter gegenseitiger Vermischung erfolgen. Für die Vermischung können beispielsweise Zwei-Schnecken-Extruder, insbesondere solche
30 mit gleichlaufenden Schnecken, verwendet werden. Die Teilchengröße des Schlagzähmodifikators kann durch Wahl der Mischtemperatur, der Mischdauer und der auf die Schmelze einwirkenden Scherkräfte einge-

stellt werden. Die Scherkräfte hängen insbesondere ab von der Geometrie eines Mixers, beispielsweise von der Schnecken geometrie eines Extruders, von der Drehzahl eines Mixers und/oder der Temperatur und damit der Viskosität der Schmelze. Die Zugabe eines Dispergiermittels wie beispielsweise eines Silikonöls kann die Scherung verstärken und zu einer Verkleinerung der Partikelgrößen des Schlagzähmodifikators führen. Ein weiterer wichtiger Faktor stellt die Zeit dar, die vorzugsweise möglichst kurz gehalten wird und in der Regel unter 10 Minuten liegt. Üblicherweise weist der Schlagzähmodifikator eine niedrigere Schmelztemperatur auf als das Copolymer und beginnt deshalb beim Aufheizen zuerst zu schmelzen.

Bevorzugt erfolgt das Vermischen von Copolymer und Schlagzähmodifikator bei einer Temperatur im Bereich zwischen 170 °C und 240 °C, insbesondere 180 °C und 230 °C, vorzugsweise 190 °C und 210 °C. Nach einer anfänglichen Grobdispergierung kann, wie vorstehend erwähnt, ein Dispergiermittel zugegeben werden, um eine Feindispergierung zu beschleunigen. Katalysatoren werden vorzugsweise nicht zugegeben, um den Umfang der Reaktion zwischen dem Copolymer und dem Schlagzähmodifikator zu begrenzen. Zur Begrenzung einer solchen Reaktion kann jedoch ein Gleitmittel, insbesondere gegen Ende des Mischvorganges, zugegeben werden.

Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile, insbesondere in Bezug auf das Copolymer und/oder den Schlagzähmodifikator, wird vollumfänglich auf die bisherige Beschreibung Bezug genommen.

Das Copolymercompound bzw. das dem Compound zugrundeliegende Copolymer kann grundsätzlich als Pulver, Granulat, Halbtteil, Fertigteil, Tiefziehteil, Spritzgussteil, Extrusionsgegenstand, Strang, Profil oder Folie, beispielsweise Verpackungsfolie, vorliegen. Besonders bevorzugt liegt das Copolymer als wasserlösliches Stützmaterial bzw. wasserlösli-

che Stützmatrix, insbesondere zur Verwendung auf dem Gebiet des Rapid Prototyping (schneller Prototypenbau), insbesondere zur Anwendung bei dreidimensionalen Druckprozessen (3D Printing), vor. Unter dreidimensionalen Druckprozessen versteht man allgemein die Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen ausgehend von Polymeren, wobei die Dreidimensionalität der Gegenstände mittels auf Computern gespeicherten CAD-Daten (Computer-Aided Design-Daten) erzeugt wird.

Weitere Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können einzelne Merkmale jeweils für sich alleine oder zu mehreren in Kombination miteinander bei einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein.

1. Beispiel: Copolymerisation von Acrylsäure und Butylacrylat

Ein Dreihals-Kolben mit einem Fassungsvermögen von 2 Liter, ausgestattet mit einem Glasthermometer, einem Schlangenkühler und einem Rührer, wurde in ein Thermobad gestellt. Danach wurde der Kolben mit 200 g Ethanol, 40 g Butylacrylat, 160 g Acrylsäure und 1,5 g α -Methylstyrol-Dimer befüllt. Das Thermobad wurde auf eine Temperatur von ca. 83°C und der Rührer auf eine Rührgeschwindigkeit von 160 Umdrehungen/min. (UPM) eingestellt. Bei einer Massetemperatur von ca. 77°C erfolgte die Zugabe von 3 g Perkadox LB 75 (Initiator). Die Massetemperatur stieg in den folgenden 30 Minuten auf maximal 83°C und sank danach wieder auf eine Temperatur von 77°C. Nach vier Stunden wurde die Polymerisation beendet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuumofen bei 100°C verdampft. Anschließend wurde die erhaltene Probe während einer halben Stunde im Ofen bei ca. 220°C getrocknet. Das auf diese Weise hergestellte Copolymer besaß die folgenden Eigenschaften:

Anteil an freien Carboxylgruppen: 40,8 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers

M: 46 000 g/mol

M_n: 17 000 g/mol

5 T_g: 108°C

Brabender Drehmoment bei 220 °C, 60 UPM nach 15 min : 580 kpm (Kilopondmeter)

Schmelzindex bei 200°C/5 kg: 8,3 g/10 min.

10

2. Wasserlösliche Acrylat-Polymere

Acrylat-Polymer	T _g [°C]	Verhalten bei thermoplastischer Verarbeitung
PAA	170-188	instabil
PAS	131-150	instabil
PMAS	180-200	instabil

Tabelle 1

15 Legende zu Tabelle 1:

PAA: Polyacrylamid

PAS: Polyacrylsäure

PMAS: Polymethacrylsäure

T_g: Glasübergangstemperatur

20

Die Tabelle 1 zeigt, dass aus dem Stand der Technik bekannte wasserlösliche Acrylat-Polymere den Nachteil besitzen, dass sie bei ihren Verarbeitungstemperaturen instabil sind. Demgegenüber zeichnen sich erfindungsgemäße Copolymere mit besonderem Vorteil dadurch aus, dass sie ohne Probleme thermoplastisch verarbeitbar und zusätzlich wasserlöslich, jedoch zumindest in Wasser desintegrierbar sind (vergleiche hierzu auch die noch folgenden Tabellen 2 und 3).

25

3. Glasübergangstemperatur und Löslichkeit von erfindungs- gemäßen Copolymeren in Wasser

5

Copolymer	Monomerzusammensetzung	Gewichtsanteil der Monomere	Löslichkeit in neutralem Wasser bei 20°C	T _g [°C]
1	MEA-AS	20:80	Q	142
2	BA-AS	20:80	Q	112
3	MA-AS	20:80	LK	117
4	BMA-AS	20:80	LK	128
5	IBMA-AS	20:80	LK	127
6	EMA-AS	20:80	LK	126
7	MMA-AS	20:80	LK	128
8	PAS	100	LK	131-150
9	PMAS	100	U	180-200

Tabelle 2

10 Legende zu Tabelle 2:

Q: in Wasser quellbar bzw. mittels Wasser abwaschbar

LK: klare Lösung

U: unlöslich

MEA: Methoxyethylacrylat

15 BA: Butylacrylat

AS: Acrylsäure

MA: Methylacrylat

BMA: Butylmethacrylat

IBMA: iso-Butylmethacrylat

20 EMA: Ethylmethacrylat

MMA: Methylmethacrylat

PAS: Polyacrylsäure
PMAS: Polymethacrylsäure
T_g: Glasübergangstemperatur

- 5 Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen zum Einen, dass die erfindungsgemäßen Copolymere (Copolymere 1 bis 7) überwiegend in Wasser löslich, zumindest jedoch in Wasser quellbar bzw. mittels Wasser abwaschbar sind. Zum Anderen zeigen die Ergebnisse auch, dass sich die erfindungsgemäßen Copolymere durch eine Glasübergangs-
- 10 temperatur auszeichnen, die weit unter ihren Zersetzungstemperaturen liegt, wodurch ihre thermoplastische Bearbeitbarkeit wie beispielsweise Extrudierfähigkeit verbessert bzw. überhaupt erst möglich wird. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Copolymere mehrheitlich durch eine Glasübergangstemperatur aus, die niedriger ist als die Glas-
- 15 übergangstemperatur von herkömmlichen Homoacrylpolymeren (Homopolymere 8 und 9), wodurch ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit gegenüber diesen Homoacrylpolymeren entscheidend verbessert wird.

4. weitere wasserlösliche Copolymere

Co-polymer	Mono- merzu- sam- men- set- zung	Gewichtsanteil der Monomere	COOH %	M _w (g/mol) /d(M _w /M _n)	MFI 200°C/10 kg	T _g [°C]	Löslichkeit. in H ₂ O bei RT
1	MEA/AS	20/80		80.000/ 2.9	14	142	S, K
	EMA/AS	20/80	37	65.000/ 4.6	8	123	K
2	MMA/AS	20/80	36	35.000/ 2.5	6	123	K
3	MA/AS	20/80		70.000/ 2.4		105	S
4	BA/AS	20/80	40	61.000/ 3.4	14	106	T
	BA/AS(b)	20/80	43	56.000/ 2.8	15	110	T
5	BA/AS	40/60	32	44.000/ 2.6	42	82	T _w

5

Tabelle 3

Legende zu Tabelle 3:

L löslich

M_w: Molmasse

S schnell löslich

M_n: zahlenmittlere Molmasse

10 K Lösung klar

d: Breite der Molmassenverteilung

T leicht trübe Lösung

RT: Raumtemperatur

T_w Teilweise gelöst

MFI: Schmelzflussindex

T_g: Glasübergangstemperatur

15 Der in oben stehender Tabelle 3 in Prozent angegebene Anteil an freien Carboxylgruppen bezieht sich auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

Die in oben stehender Tabelle 3 angegebene Breite der Molekulargewichtsverteilung d ist das Verhältnis aus Molmasse bzw. Molekulargewicht und zahlenmittlere Molmasse bzw. zahlenmittleres Molekulargewicht.

20

Der in oben stehender Tabelle 3 angegebene Schmelzflussindex MFI wurde bei einer Temperatur von 200°C und einer Auflagelast von 10 kg gemessen.

5

Auch die in der Tabelle 3 wiedergegebenen Daten belegen, dass die erfindungsgemäßen Copolymere vollständig wasserlöslich oder wenigstens in Wasser desintegrierbar sind und gleichzeitig eine Glasübergangstemperatur aufweisen, die ein Aufschmelzen unterhalb der Stabilitätsgrenze ermöglicht.

10

5. Bestimmung der Molmassen

Die Molmassen der erfindungsgemäßen Copolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei das Elutionsvolumen der in THF gelösten Copolymere mit dem Elutionsvolumen eines in THF gelösten Eichpolymers verglichen wurden. Als Chromatographiesäulen wurden GPC-Säulen von Shodex und ein Kontron HPLC UV-Detektor 430 verwendet (Standard: PSS Ready Cal. Standards, Hochmolekular von Polymer Standards Service, Mainz Molekularsieb Union Carbide Typ 4A, Auswertung PSS Win-GPC).

15

20

Patentansprüche

1. Copolymer auf Basis einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer eine Molmasse $< 100\,000$ g/mol aufweist.
2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse zwischen $25\,000$ g/mol und $90\,000$ g/mol, insbesondere $30\,000$ g/mol und $85\,000$ g/mol, bevorzugt $35\,000$ g/mol und $75\,000$ g/mol, liegt.
3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die α - β -ungesättigte Monocarbonsäure einen Gewichtsanteil zwischen 60 Gew.-% und 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt 75 Gew.-% und 85 Gew.-%, aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.
4. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer neben der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure als Comonomer einen Ester, insbesondere einen Alkyl- und/oder Alkoxyalkylester, einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure aufweist.
5. Copolymer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, Methoxyethylacrylat, Glycidyl-acrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und Mischungen davon.

6. Copolymer nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester einen Gewichtsanteil zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.
7. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ein Copolymer aus der α - β -ungesättigten Monocarbonsäure und einem Ester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure ist.
8. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer als Lösungscopolymerisat bzw. Lösungscopolymer vorliegt.
9. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer eine Glasübergangstemperatur zwischen 60 °C und 140 °C, insbesondere 80 °C und 120 °C, vorzugsweise 100 °C und 120 °C, aufweist.
10. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer einen Schmelzflussindex zwischen 5 g/10 min und 50 g/10 min, insbesondere 10 g/10 min und 45 g/10 min, vorzugsweise 15 g/10 min und 30 g/10 min, aufweist.
11. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in einer wässrigen, pH-neutralen Umgebung und/oder in einer wässrigen, alkalischen Umgebung desintegrierbar oder löslich oder im Wesentlichen löslich ist.

12. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer mit einem Schlagzähmodifikator, vorzugsweise mit einem gegenüber Carboxylgruppen reaktiven Schlagzähmodifikator, vorzugsweise mit einem Epoxy- und/oder Aminogruppen aufweisenden Schlagzähmodifikator, versehen bzw. compoundiert ist.
13. Copolymer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähmodifikator einen Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht des mit dem Schlagzähmodifikators versehenen bzw. compoundierten Copolymers.
14. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem eine α - β -ungesättigte Monocarbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und ein Comonomer, vorzugsweise ein Ester einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure, in Lösung copolymerisiert werden.
15. Copolymercompound, umfassend ein Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und einen Schlagzähmodifikator.
16. Verfahren zur Herstellung eines Copolymercompounds, insbesondere nach Anspruch 15, bei welchem ein Copolymer in der Schmelze mit einem Schlagzähmodifikator unter Einwirkung von Scherkräften vermischt wird, wobei das Mengenverhältnis von Copolymer und Schlagzähmodifikator vorzugsweise derart gewählt wird, dass das Copolymer die kontinuierliche Phase und der Schlagzähmodifikator die diskontinuierliche Phase bildet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/068879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/06 C08L33/02
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 C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/115739 A1 (OHNO TAKAO [JP] ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22)	1,2,4-11
Y	page 6; example 8	3,12-16
Y	----- GB 833 571 A (MONSANTO CHEMICALS) 27 April 1960 (1960-04-27) example 1	3
Y	----- EP 0 928 316 B1 (BELLAND AG [CH]) 21 March 2001 (2001-03-21) cited in the application paragraph [0010]; example 2 -----	12-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2011

Date of mailing of the international search report

05/12/2011

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/EP2011/068879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002115739	A1	22-08-2002	JP 3648704 B2 18-05-2005
			JP 2001228606 A 24-08-2001
			US 2002115739 A1 22-08-2002

GB 833571	A	27-04-1960	NONE

EP 0928316	B1	21-03-2001	AT 199927 T 15-04-2001
			DE 19639347 A1 26-03-1998
			DK 928316 T3 02-07-2001
			EP 0928316 A1 14-07-1999
			ES 2157559 T3 16-08-2001
			JP 2001500916 A 23-01-2001
			WO 9813423 A1 02-04-1998
			ZA 9708577 A 20-04-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F220/06 C08L33/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/115739 A1 (OHNO TAKAO [JP] ET AL) 22. August 2002 (2002-08-22)	1,2,4-11
Y	Seite 6; Beispiel 8	3,12-16
Y	----- GB 833 571 A (MONSANTO CHEMICALS) 27. April 1960 (1960-04-27) Beispiel 1	3
Y	----- EP 0 928 316 B1 (BELLAND AG [CH]) 21. März 2001 (2001-03-21) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0010]; Beispiel 2 -----	12-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. November 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/12/2011

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/EP2011/068879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002115739	A1	22-08-2002	JP	3648704 B2	18-05-2005
			JP	2001228606 A	24-08-2001
			US	2002115739 A1	22-08-2002

GB 833571	A	27-04-1960	KEINE		

EP 0928316	B1	21-03-2001	AT	199927 T	15-04-2001
			DE	19639347 A1	26-03-1998
			DK	928316 T3	02-07-2001
			EP	0928316 A1	14-07-1999
			ES	2157559 T3	16-08-2001
			JP	2001500916 A	23-01-2001
			WO	9813423 A1	02-04-1998
	ZA	9708577 A	20-04-1998		
