

(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

28. September 2017 (28.09.2017)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/162545 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 303/06 (2006.01) C07C 309/15 (2006.01)

C08F 20/58 (2006.01) C09K 8/588 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/056481

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. März 2017 (20.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16162337.6 24. März 2016 (24.03.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: HICKMANN, Volker; Jakob-Binder-Strasse
22, 67063 Ludwigshafen (DE). VOITL, Tobias; Zollgasse
47, 77731 Willstätt (DE). RUEDENAUER, Stefan; Marc-
Aurel-Weg 42, 69469 Weinheim (DE). LANGLOTZ,
Bjoern; Bergstr. 15, 83308 Trostberg (DE). STEINER,
Jochen; Buschernweg 7, 64625 Bensheim (DE).
MAURER, Stephan; Im Diepelsatz 16, 67435 Neustadt
(DE).

(74) Anwalt: BÜCHEL, Edwin; Isenbruck Bösl Hörschler
LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer
Landstraße 4, 68163 Mannheim (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, DJ, 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, KH,
KN, KP, KR, KW, 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: METHOD FOR PRODUCING ATBS AND COPOLYMERS THEREFROM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ATBS UND COPOLYMEREN DARAUS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acrylamido tertiary-butyl sulfonic acid by determining the water content of a water-containing acrylonitrile and mixing the water-containing acrylonitrile with oleum, the dissolved sulfur trioxide quantity of which is selected such that the sulfur trioxide completely reacts with the water contained in the acrylonitrile in order to form sulfuric acid and a residual water content of 0.01 wt.% to 0.2 wt.%, based on the sum of the quantities of water-containing acrylonitrile and oleum, remains in the mixture; and simultaneously or subsequently mixing gaseous isobutene in order to convert into acrylamido tertiary-butyl sulfonic acid, wherein acrylonitrile is used in molar excess compared to isobutene. The invention further relates to a method for producing a copolymer from the acrylamido tertiary-butyl sulfonic acid produced in the aforementioned manner and at least one additional unsaturated monomer, such as acrylamide.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-tert.-butyl-sulfonsäure durch Bestimmen des Wasseranteils eines wasserhaltigen Acrylnitrils und Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum, dessen gelöste Menge an Schwefeltrioxid derart gewählt ist, dass dieses vollständig mit dem im Acrylnitril enthaltenen Wasser zu Schwefelsäure reagiert und ein Restwassergehalt in der Mischung von 0,01 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen an wasserhaltigem Acrylnitril und Oleum verbleibt; sowie gleichzeitigem oder nachträglichem Zumischen von gasförmigem Isobuten zur Umsetzung zu Acrylamido-tert.-butyl-sulfonsäure, wobei Acrylnitril im molaren Überschuss zu Isobuten eingesetzt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers aus der derart hergestellten Acrylamido-tert.-butyl-sulfonsäure sowie mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer, wie Acrylamid.



WO 2017/162545 A1

Verfahren zur Herstellung von ATBS und Copolymeren daraus

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers mit derart hergestellter Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure und mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer.

Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure (ATBS, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, AMPS®) ist ein wichtiges Comonomer zur Herstellung von hochmolekularen, verdickend wirkenden Polymeren auf Basis von Acrylamid. Derartige Polymere können beispielsweise ca. 48 Gew.-% Acrylamid, ca. 50 Gew.-% ATBS-Natriumsalz und ca. 2 Gew.-% eines hydrophob assoziierenden Monomers umfassen. So beschreibt beispielsweise WO 2010/133527 A2 solche ATBS enthaltende Copolymere, die unter anderem bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten verwendet werden können.

Insbesondere beim Einsatz in der tertiären Erdölförderung werden an die eingesetzten Copolymere hohe Anforderungen gestellt. Bei dem so genannten Polymerfluten werden solche Polymere als wässrige Lösungen durch Injektionsbohrungen gepresst, um Erdöl aus Gesteinsporen der Erdölformation in Richtung von Produktionsbohrungen zu verdrängen, durch die das Erdöl dann gefördert werden kann. Neben ihrer Viskositätseigenschaft, die ihre Wirkung als Verdicker begründet, ist es ebenso bedeutend, dass möglichst keinerlei Gelpartikel in der wässrigen Injektionslösung enthalten sind, da bereits kleine Gelpartikel Poren in der Formation verstopfen und somit die Injizierbarkeit des Polymers erschweren können.

Für die Qualität von hochmolekularen, ATBS umfassenden Copolymeren für die tertiäre Erdölförderung ist die Qualität des ATBS ganz entscheidend. Schon geringe Mengen an vernetzend wirkender Komponenten sowie anderer Nebenprodukte können die Qualität des Polymers verschlechtern. ATBS wird üblicherweise aus Acrylnitril, Oleum oder Schwefeltrioxid und Isobuten hergestellt. Als häufig auftretende Nebenprodukte bei der Herstellung von ATBS sind insbesondere Acrylamid, *tert.*-Butylacrylamid, Isobutensulfonsäure und Isobutendisulfonsäure zu nennen. Während die beiden erstgenannten Nebenprodukte Konkurrenzmonomere bei der Polymerisation von ATBS darstellen und somit ebenfalls copolymerische Nebenprodukte bilden können, wirken die beiden letztgenannten Nebenprodukte Isobutensulfonsäure und Isobutendisulfonsäure als Kettenabbruch-Reagenzien und beeinträchtigen die Qualität des gebildeten Polymers entsprechend. Es ist wünschenswert, dass insbesondere der Gehalt dieser beiden Komponenten minimiert wird.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von ATBS bekannt. Ein Zweistufenverfahren mit Hilfe eines sulfonierten Zwischenproduktes ist aus US 3,506,707 A bekannt. Weitere Verfahren sind in DE 21 05 030 A, DE 25 23 616 A, JP 2000-128854 A, US 6,504,050 B1, US 8,247,601 B2, JP 2010-229250 A, JP 2011-046612 A sowie CN 102952044 A beschrieben.

2

Hierbei wird in CN 102952044 A darauf hingewiesen, dass bei der ATBS Herstellung kleinste Mengen an Wasser im Acrylnitril zur Nebenproduktbildung und damit einhergehend zu einer geringeren Reinheit führen und daher wird vorgeschlagen, diese Wassermenge zu entfernen.

- 5 US 8,247,601 B2 beschreibt eine direkte Abhängigkeit der Qualität des ATBS in Abhängigkeit der Kontrolle der Nebenprodukte in der Synthese. Insbesondere beschrieben ist, dass eine genaue Kontrolle des leichten Überschusses an SO_3 notwendig ist, um die Nebenkomponenten entsprechend zu reduzieren. Dies wird durch Verlängerung der Reaktionszeit und/oder durch ein kurzzeitiges Stoppen der SO_3 -Zufuhr erreicht. Die beschriebene Vorgehensweise ist daher
10 in der industriellen Praxis als sehr aufwendig anzusehen, da eine stete Kontrolle und ein stetes Anpassen der Reaktionsbedingungen notwendig sind, um die Zielqualität zu erreichen.

- Die aufgeführten Verfahren liefern ATBS in unterschiedlichen Qualitäten, und es wurden ebenfalls Verfahren zur Aufreinigung von ATBS beschrieben. Hierbei sei beispielsweise auf US
15 4,337,215 A, WO 92/21652 A1 und US 6,331,647 B1 verwiesen.

- Es wäre jedoch vorteilhaft, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass bereits im Reaktionsschritt Nebenprodukte minimiert werden, wodurch ein aufwändiger Reinigungsschritt entfallen oder zumindest in einfacherer Weise durchgeführt werden könnte.

- 20 Es besteht daher ein Bedarf an Verfahren zur Herstellung von ATBS und darüber hinaus zur Herstellung von Copolymeren mit ATBS, die die oben geschilderte Nebenproduktbildung zumindest teilweise reduzieren, so dass zumindest die erhaltenen Eigenschaften von Copolymeren den Anforderungen für die tertiäre Erdölförderung genügen können. Zudem soll auch die
25 Bildung von analytisch schwer greifbaren Spurenkomponenten vermieden werden, die beispielsweise löslichkeitsvermindernd wirken können.

- Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt daher in der Bereitstellung verbesserter Verfahren zur Herstellung von ATBS sowie von Copolymeren, die die oben aufgeführten Anforderungen
30 zumindest teilweise erfüllen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure die Schritte enthaltend

- 35 (a) Bestimmen des Wasseranteils eines wasserhaltigen Acrylnitrils und Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum, dessen gelöste Menge an Schwefeltrioxid derart gewählt ist, dass dieses vollständig mit dem im Acrylnitril enthaltenen Wasser zu Schwefelsäure reagiert und ein Restwassergehalt in der Mischung von 0,01 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen an wasserhaltigem Acrylnitril und Oleum verbleibt;

- 40 (b) gleichzeitiges oder nachträgliches Zumischen von gasförmigem Isobuten zur Umsetzung zu Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure, wobei Acrylnitril im molaren Überschuss zu Isobuten eingesetzt wird.

Die Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers aus Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure sowie mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer die Schritte enthaltend

5

(a') Herstellen von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure nach einem der hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren und gegebenenfalls Überführen der Säure in ein Salz und

(b') radikalische Polymerisation mit mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer.

10

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von ATBS dieses in sehr hoher Qualität erzielen kann, wenn der oben angegebene eng gewählte Wassergehalt eingehalten wird. Dadurch wird die Menge an den besonders kritischen Nebenprodukten Isobutensulfonsäure und Isobutendisulfonsäure stark reduziert, wobei der damit einhergehende Anstieg an den Nebenprodukten Acrylamid und *tert.*-Butylacrylamid überraschenderweise nur gering ausfällt und die Gesamtausbeute an ATBS gut ist. Das so einsetzbare ATBS im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Copolymers ergibt überraschenderweise Copolymere mit hoher Viskosität und niedrigem Gelwert, so dass sich die erhaltenen Copolymere insbesondere in Formulierungen für die tertiäre Erdölförderung eignen.

20

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS erfolgt das Mischen von Acrylnitril und Oleum. Gleichzeitig oder in zeitlicher Folge anschließend erfolgt das Zumischen von gasförmigem Isobuten (Schritt (b)), so dass eine Reaktion zu ATBS erfolgen kann. Dementsprechend erfolgt das gleichzeitige Zusammenmischen von Acrylnitril, Oleum und Isobuten in einem Reaktionsbereich. Demgegenüber kann das nachgeschaltete Zumischen im selben Reaktionsbereich oder in einem oder mehreren anderen Bereichen erfolgen. So könnte für das Mischen von Oleum und Acrylnitril ein erster Reaktionsbereich, das Zumischen von Isobuten ein zweiter, von dem ersten Bereich unterschiedlicher Reaktionsbereich vorgesehen sein, und es kann eine Reaktionsdurchführung bis zum Ende der Reaktion ebenfalls in diesem zweiten Bereich oder in einem weiteren dritten oder gegebenenfalls mehreren weiteren Bereichen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Zumischen in Schritt (b) nachträglich. Jeder dieser Bereiche kann batchweise oder kontinuierlich gefahren werden.

30

Um jedoch den Restwassergehalt auf den oben angegebenen Bereich einstellen zu können, muss dem Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum die Bestimmung des Wasseranteils des wasserhaltigen Acrylnitrils in Schritt (a) vorausgehen, da je nach eingesetztem Acrylnitril der Wassergehalt variieren kann.

35

Vorzugsweise erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von ATBS zumindest teilweise kontinuierlich. Besonders bevorzugt erfolgen sowohl die Mischvorgänge als auch die Umsetzung zu ATBS in kontinuierlicher Fahrweise. Kontinuierliche Verfahren, die mit Rührkesselskaskaden arbeiten, sind im Stand der Technik, beispielsweise in WO 00/34233 A1, beschrie-

40

ben. Dementsprechend kann es sich bei den Reaktionsbereichen um Rührkesselkaskaden handeln, jedoch sind auch andere Reaktortypen einsetzbar.

Vorteilhafterweise kann das erfindungsgemäße Verfahren in einer ersten beispielhaften Fahrweise derart ausgestaltet sein, dass in einem ersten Reaktor Acrylnitril und Oleum gemischt und das Gemisch in einen zweiten Reaktor überführt, beispielsweise gepumpt, wird. In diesem zweiten Reaktor wird Isobuten zugemischt und die Reaktion erfolgt zu ATBS. Die Fahrweise erfolgt zweckmäßigerweise kontinuierlich.

- 10 In einer zweiten beispielhaften Fahrweise werden Acrylnitril, Oleum und Isobuten gleichzeitig in einen Reaktor zugegeben, und die Reaktion erfolgt in einem einzigen Reaktor. Die Fahrweise kann ebenfalls kontinuierlich durchgeführt werden.

- 15 In einer dritten beispielhaften Fahrweise werden Acrylnitril und Oleum kontinuierlich in einem statischen Mischer gemischt und in einen Reaktor überführt, wobei dann in Analogie zur ersten beispielhaften Fahrweise ein Zumischen und Umsetzen von/mit Isobuten in diesem zweiten Reaktor erfolgt. Diese Fahrweise kann teilweise im Batch- oder kontinuierlichem Betrieb gefahren werden.

- 20 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur ATBS Herstellung wird wasserhaltiges Acrylnitril eingesetzt. Dies ermöglicht es, handelsübliches Acrylnitril einzusetzen, da dieses üblicherweise nicht wasserfrei vorliegt. Es kann beispielsweise einen Wassergehalt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% aufweisen. Normalerweise weist es einen Wassergehalt von ca. 0,4 Gew.-% auf und schwankt typischerweise im Bereich von 0,35 Gew.-% bis 0,6 Gew.-%. Der Gewichtsanteil be-
25 zieht sich dabei auf die Summe aller Bestandteile des Acrylnitrils. Das eingesetzte Acrylnitril weist typischerweise einen Gesamtreinheitsgrad ohne Wasseranteil im Bereich von 97 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 98 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% auf.

- Der in diesem wasserhaltigen Acrylnitril enthaltene Wasseranteil ist in der Regel zu hoch, um
30 ATBS in hoher Qualität zu erhalten. Es ist daher erforderlich, den Wasseranteil zu reduzieren. Dies wird durch teilweise Umsetzung des Wassers mit Schwefeltrioxid erreicht, das in Oleum enthalten ist, wobei vorher der Wasseranteil des wasserhaltigen Acrylnitrils bestimmt wurde.

- Aus der Bestimmung des Wasseranteils in dem wasserhaltigen Acrylnitril kann die Menge an
35 SO_3 in Oleum ermittelt werden, die erforderlich ist, um den gewünschten Restwassergehalt durch das Mischen in Schritt (a) einzustellen. Ändert sich der Wasseranteil im eingesetzten Acrylnitril, muss entsprechend auch die SO_3 -Menge im Oleum angepasst werden. Erhöht sich beispielsweise der Restwassergehalt, beispielsweise durch Einsatz einer anderen Handelsware an Acrylnitril oder bei kontinuierlicher Fahrweise durch Einspeisung von rückgewonnenem Acryl-
40 nitril aus dem Prozess, kann der Anteil des SO_3 ebenfalls erhöht werden. Bei geringerer Wassermenge kann der Anteil an SO_3 entsprechend verringert werden. Hierbei ist es jedoch prozesstechnisch günstiger, den Wasseranteil durch Zugabe von Wasser zu erhöhen, um den SO_3 -Anteil beibehalten zu können. Grundsätzlich kann immer ein SO_3 -Anteil im Oleum gewählt

5

werden, welcher so hoch ist, dass immer eine Anpassung des Wassergehaltes durch Zugabe von Wasser erfolgen muss, so dass das verwendete Oleum im SO_3 -Anteil gleich bleiben kann. Dies ist prozesstechnisch beispielsweise günstig, da der dann konstant gehaltene Wasseranteil beispielsweise durch IR Messung gut überwacht werden kann.

5

Bei Oleum (auch als rauchende Schwefelsäure bezeichnet) handelt es sich um eine Lösung von Schwefeltrioxid in Schwefelsäure. Oleum ist kommerziell erhältlich und führt häufig Bezeichnungen wie „Oleum 15“. Hierbei gibt die Ziffer „15“ den SO_3 -Bestandteil an (85 Gew.-% H_2SO_4 und 15 Gew.-% SO_3). Ebenfalls wird häufig der SO_3 -Bestandteil bei der Schwefelsäure als zu 100% hinzu addierter Wert angegeben, beispielsweise 115 % Schwefelsäure (= Oleum 15). Kommerziell verfügbar sind beispielsweise Oleum 24, 32 und 65.

10

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS erfolgt nach Bestimmen des Wassergehaltes ein Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum. Dies kann nach für den Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Das Mischen von Acrylnitril und Oleum sollte unter Vermeidung von Nebenreaktionen dadurch bewirkt werden, dass Oleum unter sehr guter Durchmischung und Kühlung in einen Strom Acrylnitril oder in vorgelegtes Acrylnitril eingemischt wird.

15

Die Mengen an Acrylnitril und rauchender Schwefelsäure werden derart bemessen, dass im Reaktionsgemisch das molare Verhältnis von reinem Acrylnitril zu reiner Schwefelsäure im Bereich von 5:1 bis 25:1, vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 20:1, liegt.

20

Hierbei ist unter „reinem“ Acrylnitril der tatsächliche Anteil an Acrylnitril im Ausgangsstoff (wasserhaltiges Acrylnitril) zu verstehen. Dieser lässt sich über den Reinheitsgrad des Acrylnitrils berechnen. Dieser ist entweder angegeben, sofern es sich um kommerzielle Ware handelt oder über übliche Verfahren, z.B. GC-Analytik, bestimmbar. Unter „reiner Schwefelsäure“ ist hierbei der Schwefelsäureanteil in Oleum zuzüglich des gebildeten Anteils der durch Umsetzung des Schwefeltrioxids mit Wasser gebildeten Schwefelsäure zu verstehen. Für diese Berechnung kann davon ausgegangen werden, dass 1 Mol Schwefeltrioxid spontan mit 1 Mol Wasser zu 1 Mol Schwefelsäure reagiert. Eine teilweise Rückreaktion (Gleichgewicht) kann hierbei vernachlässigt werden.

25

30

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS wird Oleum (rauchende Schwefelsäure) eingesetzt, deren gelöste Menge an Schwefeltrioxid derart gewählt ist, dass diese vollständig mit dem in Acrylnitril enthaltenden Wasser zu Schwefelsäure reagiert und ein Restwassergehalt in der Mischung von 0,01 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% verbleibt. Vorzugsweise liegt der Restwassergehalt im Bereich von 0,03 Gew.-% bis 0,19 Gew.-%, weiter bevorzugt ist ein Bereich von 0,04 Gew.-% bis 0,18 Gew.-%, weiter bevorzugt ist ein Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,17 Gew.-%, weiter bevorzugt ist ein Bereich von 0,07 Gew.-% bis 0,16 Gew.-%, weiter bevorzugt ist ein Bereich von 0,08 Gew.-% bis 0,15 Gew.-%, weiter bevorzugt ist der Bereich 0,09 Gew.-% bis 0,12 Gew.-%. Insbesondere beträgt der Restwassergehalt 0,12

35

40

Gew.-%. Hierbei bezieht sich jeweils der Anteil auf die Summe der Mengen an wasserhaltigem Acrylnitril und Oleum.

5 Hierfür ist üblicherweise Oleum (rauchende Schwefelsäure) einsetzbar, deren gelöste Menge an Schwefeltrioxid in der rauchenden Schwefelsäure von 1 Gew.-% bis 32 Gew.-%, vorzugsweise von 8 Gew.-% bis 24 Gew.-% beträgt.

10 Um den Restwassergehalt in der Mischung einstellen zu können, werden zweckmäßigerweise rauchende Schwefelsäure (beispielsweise Oleum 24 bzw. 32) und konzentrierte Schwefelsäure (beispielsweise 96-98 %-ig) gemischt. Das gegebenenfalls erforderliche Abmischen ergibt sich vorteilhafterweise nach Bestimmung des Wassergehaltes sowie der Art und Weise, wie die Einstellung des Restwassergehaltes erfolgen soll. Möglich ist jedoch auch die Verwendung von reinem Schwefeltrioxid, das so lange in konzentrierte Schwefelsäure eingelöst wird, bis die gewünschte Oleum-Konzentration erreicht ist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden dementsprechend vor dem Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum und nach dem Bestimmen des Wassergehaltes in Schritt (a) Oleum mit einer höheren als der gewählten gelösten Menge an Schwefeltrioxid oder Schwefeltrioxid mit konzentrierter Schwefelsäure abgemischt, bis die gewählte gelöste Menge an
20 Schwefeltrioxid erreicht ist.

Konzentrierte Schwefelsäure weist dabei typischerweise eine Konzentration von mindestens 90 Gew.-% auf, vorzugsweise von mindestens 95 Gew.-% und insbesondere von mehr als 95 Gew.-% auf, z.B. 96-98 Gew.-%.

25 Dementsprechend erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform, vorzugsweise nach Bestimmen des Wasseranteils im wasserhaltigen Acrylnitril, ein Abmischen von Oleum mit einer höheren als der gewählten gelösten Menge an Schwefeltrioxid oder Schwefeltrioxid mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die gewählte gelöste Menge an Schwefeltrioxid erreicht ist.

30 Demzufolge kann vorteilhafterweise die gewünschte Konzentration an gelöstem Schwefeltrioxid zum einen dadurch eingestellt werden, dass Oleum mit höherem SO_3 -Anteil mit konzentrierter Schwefelsäure „verdünnt“ wird. Andererseits ist es auch möglich, konzentrierte Schwefelsäure mit SO_3 „anzureichern“, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist.

35 Um in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS den gewünschten Restwassergehalt einstellen zu können, bestehen mehrere Bestimmungsverfahren. So kann während des Mischvorgangs von Oleum und Acrylnitril eine regelmäßige oder kontinuierliche Messung des Wassergehaltes erfolgen. Dies kann beispielsweise durch entsprechende Probenahme erfolgen. Online-Messverfahren, wie z.B. IR-Messungen, sind jedoch in Gegenwart
40 von Schwefelsäure nur schwer durchführbar.

Daher wird vor dem Mischen von Oleum und Acrylnitril der Wasseranteil im wasserhaltigen Acrylnitril bestimmt.

5 Vorteilhafterweise wird daher während des Mischens auf die Wasserbestimmung verzichtet. Es wird dann vorzugsweise die rechnerische Menge an Schwefeltrioxid der Schwefelsäure zugesetzt.

10 Dementsprechend ist es bevorzugt, dass nach der Bestimmung des Wasseranteils im wasserhaltigen Acrylnitril die rechnerische Menge an Schwefeltrioxid der Schwefelsäure zugesetzt wird.

Da der Wasseranteil im Acrylnitril variieren kann, bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Durchführung. Zum einen kann für einen gegebenen Wasseranteil die rechnerische Menge an Schwefeltrioxid der Schwefelsäure zugegeben werden. Verändert sich der Wasseranteil
15 hierzu, kann die Schwefeltrioxidzugabe erhöht oder erniedrigt werden. Wie bereits ausgeführt wurde, ist es jedoch vorteilhafter, wenn nach Bestimmung des Wasseranteils im Acrylnitril dieser auf einen vorgegebenen Wert, beispielsweise auf einen Wert von 0,4-0,6 Gew.-%, durch entsprechendes Zudosieren von Wasser eingestellt wird. Dies hat den Vorteil, dass die erforderliche Menge an gelöstem Schwefeltrioxid in der Schwefelsäure konstant bleiben kann. Dem-
20 entsprechend erfolgt vorteilhafterweise nach der Wassergehaltsbestimmung das Einstellen eines vorgegebenen Wassergehaltes, bevor die rechnerische Menge, die erforderlich ist, um den Wasseranteil in der Mischung einzustellen, an Schwefeltrioxid der Schwefelsäure zugegeben wird. Auf diese Weise kann die Oleumkonzentration konstant gehalten werden. Die Bestimmung des Wassergehaltes in Acrylnitril kann anhand bekannter Methoden, wie beispielsweise
25 der IR-Spektroskopie, in Abwesenheit von Schwefelsäure durchgeführt werden. Der Wassergehalt kann auch durch Probennahme und Karl-Fischer-Titration bestimmt werden.

Dementsprechend ist bevorzugt, dass nach Bestimmung des Wasseranteils im wasserhaltigen Acrylnitril dieser Anteil auf einen bestimmten Wert eingestellt wird, so dass die rechnerische
30 Menge an Schwefeltrioxid sich auf diesen bestimmten Wert bezieht. Vorzugsweise liegt dieser Wert im Bereich von 0,4 bis 0,6 Gew.-% Wasser.

Die Temperatur in Schritt (a) liegt vorzugsweise im Bereich von -15 °C bis +25 °C, mehr bevorzugt im Bereich von -10 °C bis +15 °C und insbesondere bei -5 °C. Die Temperaturführung
35 kann durch Vorkühlung und entsprechender Dosierungsmengensteuerung erfolgen. Während des Mischvorgangs in Schritt (a) erfolgt vorzugsweise eine Kühlung der Mischung. Die mittlere Verweilzeit der Mischung in einem zur Durchführung von Schritt (a) verwendeten technischen Apparat beträgt vorzugsweise von 5 Sekunden bis 1 Stunde.

40 In einem zweiten Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS erfolgt die Umsetzung der Mischung mit gasförmigem Isobuten. Dies kann beispielsweise in einem Rührkesselreaktor erfolgen. Wie bereits ausgeführt wurde, können die Schritte (a) und (b) in einem Reaktionsbereich durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgen Schritt (a) und Schritt

(b) in unterschiedlichen Reaktionsbereichen. Die unterschiedlichen Reaktionsbereiche können unterschiedliche Zonen eines Reaktors oder unterschiedliche Reaktoren darstellen, die über eine entsprechende Zuführung, wie beispielsweise eine oder mehrere Rohrleitungen, verfügen, z.B. eine Rührkessel-Kaskade. Das gasförmige Isobuten kann selbst geringe Mengen an Wasser aufweisen. Dieses muss jedoch nicht bei der Berechnung des Wasseranteils berücksichtigt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von ATBS wird Acrylnitril im molaren Überschuss eingesetzt. Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis von reinem Acrylnitril zu Isobuten im Bereich von 10:1 bis 25:1, mehr bevorzugt im Bereich von 13:1 bis 22:1, mehr bevorzugt im Bereich von 15:1 bis 20:1.

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ATBS erfolgt bevorzugt in einem Temperaturbereich von Bereich von +20 °C bis +65 °C, mehr bevorzugt in einem Bereich von +30 °C bis +45 °C, insbesondere bei +40 °C. Vorzugsweise ist die Temperatur in Schritt (b) höher als in Schritt (a). Daher ist bevorzugt, dass das Zumischen von Isobuten nicht gleichzeitig mit Schritt (a) erfolgt.

Das Produkt fällt nach der Reaktion als Feststoff an, der anhand bekannter Methoden der Fest-Flüssig-Trennungen abgetrennt werden kann. Insbesondere ist eine Abtrennung durch Abfiltrieren oder Zentrifugieren zweckmäßig. Demzufolge betrifft eine bevorzugte Ausführungsform ein Verfahren, das weiterhin nach Schritt (b) den Schritt (c) enthält:

(c) Fest-Flüssig-Trennung der gebildeten festen Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure von Acrylnitril.

Üblicherweise beinhaltet dieser Trennvorgang auch einen Wasch- und Trockenschritt, um ATBS zu erhalten. Zweckmäßigerweise dient als Waschflüssigkeit Acrylnitril. Das so erhaltene ATBS muss anschließend nicht aufgereinigt werden, um für eine Copolymerisation eingesetzt werden zu können.

Das in der Reaktion gemäß Schritt (b) nicht umgesetzte Acrylnitril kann gegebenenfalls aufgereinigt und im erfindungsgemäßen Verfahren wiederverwendet werden. Hierbei ist zu beachten, dass bei Wiederverwendung des Acrylnitrils in einem Schritt (a) vorgelagerten Schritt und/oder bei Wiederverwendung des Acrylnitrils in Schritt (a) und/oder bei Wiederverwendung des Acrylnitrils in Schritt (b), der gewünschte Konzentrationsbereich von Wasser in der Mischung aus Acrylnitril mit Oleum bei Zugabe des gasförmigen Isobutens eingehalten wird.

Dementsprechend beinhaltet das erfindungsgemäße Verfahren optional nach Schritt (c) den Schritt

(c₊₁) Rückführung zumindest eines Teils der flüssigen Phase, Acrylnitril enthaltend, aus der Fest-Flüssig-Trennung zu zumindest einem Schritt ausgewählt aus den Schritten (a), (b) oder einem Schritt (a) vorgelagerten Schritt.

- 5 Die Aufarbeitung des überschüssigen Acrylnitrils ist beispielsweise in WO 88/01263 A1 beschrieben. Sofern eine Aufreinigung des nicht umgesetzten Acrylnitrils erfolgen soll, kann diese ohne vorherige Neutralisation erfolgen. Die Aufreinigung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise kann die abgetrennte Acrylnitrilphase destillativ aufgearbeitet werden, wobei Acrylnitril abdestilliert wird.

10

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Copolymers aus Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure sowie mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer die Schritte enthaltend

- 15 (a') Herstellen von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von ATBS und gegebenenfalls Überführen der Säure in ein Salz und

(b') Radikalische Polymerisation mit mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer.

20

Vorzugsweise erfolgt zwischen Schritt (a') und Schritt (b') keine Aufreinigung, insbesondere keine Umkristallisation, von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure. Vorzugsweise handelt es sich bei dem mindestens einem weiteren Monomer um ein monoethylenisches Monomer, wie Acrylamid.

25

In Schritt (a') des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des Copolymers wird zunächst ATBS nach einem hierin beschriebenen Verfahren zu dessen Herstellung bereitgestellt und gegebenenfalls in dessen Salz überführt. Dies geschieht zweckmäßig nach bekannten Methoden durch Umsetzung mit einer Base, vorzugsweise in wässrigem Medium. Als Basen dienen vorzugsweise Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Jedoch sind auch andere Basen wie Amine oder dergleichen einsetzbar. Dementsprechend ist das Natriumsalz von ATBS bevorzugt. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Salze von ATBS eingesetzt werden. Insofern umfasst der Begriff Salz auch ein Salz in Form eines Gemisches mit unterschiedlichen Kationen und ATBS als Anion.

35

In Schritt (b') erfolgt die radikalische Polymerisation von ATBS oder dessen Salz mit mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer. Diese Polymerisation ist für den Fachmann bekannt.

40

Wenngleich die Copolymerisation von ATBS mit Acrylamid bevorzugt ist, können auch andere Copolymere gebildet werden, wobei ATBS bzw. dessen Salz nach dem hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Herstellverfahren eingesetzt werden muss.

So können neben ATBS allgemein weitere hydrophile Monomere (A1) eingesetzt werden.

Die monoethylenischen Monomere (A1) sind hydrophil. Der Begriff „hydrophil“ im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die Monomere (A1) in einer zur Polymerisation zweckmäßigerweise einzusetzenden wässrigen Lösung, d.h. einer 25 bis 45 Gew.-% Monomere (A1) enthaltenden Lösung, bei der gewünschten Einsatzkonzentration löslich sein sollten. Es ist also nicht zwingend erforderlich, dass einzusetzende Monomere (A) lückenlos mit Wasser mischbar sind, sondern es ist ausreichend, wenn sie der genannten Mindestanforderung genügen. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit der hydrophilen Monomere (A) in Wasser bei Raumtemperatur mindestens 50 g/l, bevorzugt mindestens 100 g/l und besonders bevorzugt mindestens 150 g/l betragen.

Monomere (A1a)

Bei hydrophilen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren (A1) kann es sich um neutrale Monomere (A1a) handeln. Die Monomere (A1a) umfassen hydrophile Gruppen, welche den Monomeren zumindest eine gewisse Wasserlöslichkeit verleihen. (Meth)acrylamid ist ein Monomer (A1a). Beispiele weiterer Monomere (A1a) umfassen Derivate des (Meth)acrylamids wie N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid oder N-Methylol(meth)acrylamid.

Weitere Beispiele umfassen Hydroxy- und/oder Ethergruppen umfassende Monomere, wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Allylalkohol, Hydroxyvinylethylether, Hydroxyvinylpropylether, Hydroxyvinylbutylether, Polyethylenglykol(meth)acrylat, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam sowie Vinylester, wie beispielsweise Vinylformiat oder Vinylacetat. N-Vinylderivate können nach Polymerisation zu Vinylamin-Einheiten, Vinylester zu Vinylalkohol-Einheiten hydrolysiert werden.

Dementsprechend können herzustellende Copolymere aus ATBS und einem oder mehreren weiteren Monomeren (A1a) gebildet sein.

Monomere (A1b)

Bei hydrophilen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren (A1) kann es sich um hydrophile, anionische Monomere (A1b) handeln, welche mindestens eine saure Gruppe bzw. deren Salze umfassen. Zu dieser Gruppe zählt ebenfalls ATBS. Dementsprechend können neben ATBS auch ein oder mehrere andere Monomere (A1b) im Copolymer, beispielsweise mit einem oder mehreren der Monomere (A1a), auftreten.

Bei den sauren Gruppen handelt es sich bevorzugt um saure Gruppen ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ bzw. deren Salze. Bevorzugt sind COOH -Gruppen und/oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umfassende Monomere, besonders bevorzugt $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umfassende Monomere. Selbstverständlich kann es sich auch um die Salze der sauren Monomere handeln. Geeignete Gegenionen umfassen insbesondere Alkalimetallionen wie Li^+ , Na^+ oder K^+ sowie Ammoniumionen wie NH_4^+ oder Ammoniumionen mit organischen Resten. Beispiele von

Ammoniumionen mit organischen Resten umfassen $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3]^{2+}$ oder $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

- 5 Beispiele COOH-Gruppen enthaltender Monomere (A1b) umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Bevorzugt ist Acrylsäure.

- Beispiele Sulfonsäuregruppen enthaltender Monomere (A1b) umfassen neben ATBS bzw. dessen Salz, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methyl-butansulfonsäure oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure.
- 10

- Beispiele Phosphonsäuregruppen enthaltender Monomere (A1b) umfassen Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, N-(Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren oder (Meth)acryloyloxyalkylphosphonsäuren, bevorzugt ist Vinylphosphonsäure.
- 15

- Bevorzugt kann Monomer (A1b) zusammen mit ATBS bzw. dessen Salz ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure, 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, N-(Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren und (Meth)acryloyloxyalkylphosphonsäuren bzw. deren Salzen.
- 20

25 Monomere (A1c)

- Bei weiteren, monoethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomeren kann es sich um hydrophile, kationische Monomere (A1c) handeln. Geeignete kationische Monomere (A1c) umfassen insbesondere Ammoniumgruppen aufweisende Monomere, insbesondere Ammoniumderivate von N-(ω -Aminoalkyl)(meth)acrylamiden oder ω -Aminoalkyl(meth)acrylestern.
- 30

- Insbesondere kann es sich bei Ammoniumgruppen aufweisenden Monomeren (A1c) um Verbindungen der allgemeinen Formeln $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}^4)_3^+ \text{X}^-$ (Ia) und/oder $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}^4)_3^+ \text{X}^-$ (Ib) handeln. Hierbei steht R^1 für H oder Methyl, R^2 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder Methyl und R^3 für eine bevorzugt lineare C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe, beispielsweise eine 1,2-Ethylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder eine 1,3-Propylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Bei den Resten R^4 handelt es sich unabhängig voneinander um C_1 - bis C_4 -Alkylreste, bevorzugt Methyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{R}^5-\text{SO}_3\text{H}$, wobei R^5 für eine bevorzugt lineare C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe oder eine Phenylgruppe steht, mit der Maßgabe, dass es sich im Regelfalle bei nicht mehr als einem der Substituenten R^4 um einen Sulfonsäuregruppen aufweisenden Substituenten handelt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den drei Substituenten R^4 um Methylgruppen, d.h. das Monomer weist eine Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ auf. X^- steht in obiger Formel für ein einwertiges Anion, beispielsweise Cl^- .
- 35
- 40

Selbstverständlich kann X⁻ auch für einen entsprechenden Bruchteil eines mehrwertigen Anions stehen, obwohl dies nicht bevorzugt ist. Beispiele bevorzugter Monomere (A1c) der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) umfassen Salze von 3-Trimethylammonium-propyl(meth)acrylamiden oder 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylaten, beispielsweise die entsprechenden Chloride wie 3-Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid (DIMAQUAT) und 2-Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid (MADAME-QUAT).

Amphiphile Monomere (A2)

Bei den amphiphilen Monomeren (A2) handelt es sich um monoethylenisch ungesättigte, Monomere, welche mindestens eine hydrophile Gruppe und mindestens eine, bevorzugt terminale hydrophobe Gruppe aufweisen. Derartige Monomere dienen dazu, den Copolymeren hydrophob assoziierende Eigenschaften zu verleihen.

Unter „hydrophob assoziierenden Copolymeren“ versteht der Fachmann wasserlösliche Copolymere, welche neben hydrophilen Einheiten (in einer ausreichenden Menge, um die Wasserlöslichkeit zu gewährleisten) seiten- oder endständig hydrophobe Gruppen aufweisen. In wässriger Lösung können die hydrophoben Gruppen miteinander assoziieren. Aufgrund dieser assoziativen Wechselwirkung erhöht sich die Viskosität der wässrigen Polymerlösung im Vergleich zu einem gleichartigen Polymer, welches lediglich keine assoziativen Gruppen aufweist.

Geeignete Monomere (A2) weisen insbesondere die allgemeine Formel $H_2C=C(R^{5a})-R^6-R^7$ (IIa) auf, wobei R^{5a} für H oder Methyl, R^6 für eine verknüpfende hydrophile Gruppe und R^7 für eine terminale hydrophobe Gruppe steht. In einer weiteren Ausführungsform kann das Monomer (A2) die allgemeine Formel $H_2C=C(R^{5a})-R^6-R^7-R^8$ (IIb) aufweisen, wobei R^{5a} , R^6 und R^7 die geschilderte Bedeutung haben und es sich bei R^8 um eine hydrophile Gruppe handelt.

Bei der verknüpfenden, hydrophilen Gruppe R^6 kann es sich um eine Alkylenoxideinheiten umfassende Gruppe, beispielsweise eine 5 bis 50 Alkylenoxideinheiten umfassende Gruppe handeln, welche auf geeignete Art und Weise, beispielsweise mittels einer Einfachbindung oder einer geeigneten verknüpfenden Gruppe mit der $H_2C=C(R^{5a})$ -Gruppe verbunden ist, wobei es sich bei zumindest 70 mol %, bevorzugt mindestens 90 mol % der Alkylenoxideinheiten um Ethylenoxid-einheiten handelt. Weiterhin kann es sich um eine quartäre Ammoniumgruppen umfassende Gruppe handeln.

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der hydrophoben Gruppe R^7 um aliphatische und/oder aromatische, geradkettige oder verzweigte C_{8-40} -Kohlenwasserstoffreste R^{7a} , bevorzugt C_{12-32} -Kohlenwasserstoffreste. In einer weiteren Ausführungsform kann es sich bei der hydrophoben Gruppe R^7 um eine Gruppe R^{7b} umfassend Alkylenoxideinheiten mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mindestens 4 Kohlenstoffatomen handeln.

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Monomeren (A2) um Monomere der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^{5a})-O-(-CH_2-CH(R^{8a})-O)_k-R^{7a}$ (IIc) oder



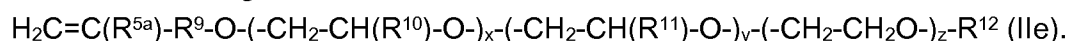
In den Formeln (IIc) und (IIId) hat R^{5a} die oben geschilderte Bedeutung, und die Gruppen $-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{8a})-\text{O})_k-$ bzw. $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{8a})-\text{O})_k-$ sind spezielle verknüpfende Gruppen R^6 , d.h. es handelt sich bei (IIc) um einen Vinylether und bei (IIId) um einen Acrylsäureester.

Bei der Anzahl der Alkylenoxideinheiten k handelt es sich um eine Zahl von 10 bis 80, bevorzugt 12 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 50 und beispielsweise 20 bis 40. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Alkylenoxide ist klar, dass es sich bei den genannten Werten um Mittelwerte handelt.

Bei den Resten R^{8a} handelt es sich unabhängig voneinander für H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 70 mol % der Reste R^{8a} um H handelt. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 80 mol % der Reste R^{8a} um H, besonders bevorzugt bei mindestens 90 mol % und ganz besonders bevorzugt ausschließlich um H. Bei dem genannten Block handelt es sich also um einen Polyoxyethylenblock, der optional noch gewisse Anteile Propylenoxid- und/oder Butylenoxideinheiten aufweisen kann, bevorzugt um einen reinen Polyoxyethylenblock.

R^{7a} steht für einen aliphatischen und/oder aromatischen, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 32 C-Atomen. In einer Ausführungsform handelt es sich um aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 bis 22, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele derartiger Gruppen umfassen n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl oder n-Octadecylgruppen. In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich um aromatische Gruppen, insbesondere substituierte Phenylreste, insbesondere Distyrylphenylgruppen und/oder Tristyrylphenylgruppen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Monomeren (A2) um Monomere der allgemeinen Formel



Bei den Monomeren (A2) der Formel (IIe) ist eine ethylenische Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})-$ über eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe $-\text{R}^9-\text{O}-$ mit einem Polyoxyalkylenrest mit Blockstruktur verbunden, wobei die Blöcke $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_x-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{11})-\text{O})_y-$, sowie optional $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_z-\text{R}^{12}$ in der in Formel (IIe) dargestellten Reihenfolge angeordnet sind. Der Übergang zwischen den beiden Blöcken kann abrupt oder auch kontinuierlich erfolgen.

In Formel (IIe) hat R^{5a} die bereits definierte Bedeutung, d.h. R^{5a} steht für H oder eine Methylgruppe.

R^9 steht für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ [Gruppe R^{9a}], $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ [Gruppe R^{9b}] und $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'})-$ [Gruppe R^{9c}]. In den genannten Formeln steht n jeweils für eine natürliche Zahl von 1 bis 6, n' und n'' jeweils für eine natürliche Zahl von 2 bis 6. Mit anderen Worten gesagt han-

delt es sich bei der verknüpfenden Gruppe um geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenwasserstoffatomen, welche entweder direkt, über eine Ethergruppe –O– oder über eine Esterguppe –C(O)–O– mit der ethylenischen Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})$ - verknüpft sind. Bevorzugt handelt es sich bei den Gruppen $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ -, $-(\text{C}_n'\text{H}_{2n'})$ - und $-(\text{C}_n''\text{H}_{2n'')}$ - um lineare aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen.

Bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe R^{9a} um eine Gruppe ausgewählt aus $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, besonders bevorzugt ist eine Methylengruppe $-\text{CH}_2$ -.

10 Bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe R^{9b} um eine Gruppe ausgewählt aus $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - und $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, besonders bevorzugt ist $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -.

Bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe R^{9c} um eine Gruppe ausgewählt aus $-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - und $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, besonders bevorzugt sind $-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ - und $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - und ganz besonders bevorzugt ist $-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe R^9 um eine Gruppe R^{9b} , ganz besonders bevorzugt um $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -.

20 Im Block $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^{10})\text{O})_x$ stehen die Reste R^{10} unabhängig voneinander für H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 70 mol % der Reste R^{10} um H handelt. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 80 mol % der Reste R^{10} um H, besonders bevorzugt bei mindestens 90 mol % und ganz besonders bevorzugt ausschließlich um H. Bei dem genannten Block handelt es sich also um einen Polyoxyethylenblock, der optional noch gewisse Anteile Propylenoxid- und/oder Butylenoxideinheiten aufweisen kann, bevorzugt um einen reinen Polyoxyethylenblock.

30 Bei der Anzahl der Alkylenoxideinheiten x handelt es sich um eine Zahl von 10 bis 50, bevorzugt 12 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 35, ganz besonders bevorzugt 20 bis 30 und beispielsweise ca. 22 bis 25. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkylenoxide ist klar, dass es sich bei den genannten Zahlen um Mittelwerte von Verteilungen handelt.

35 Beim dem zweiten Block $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^{11})\text{O})_y$ stehen die Reste R^{11} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoffreste von mindestens 2 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen. Es kann sich hierbei um einen aliphatischen und/oder aromatischen, linearen oder verzweigten Kohlenstoffrest handeln. Bevorzugt handelt es sich um aliphatische Reste.

40 Beispiele geeigneter Reste R^{11} umfassen Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl sowie Phenyl. Beispiele bevorzugter Reste umfassen Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und besonders bevorzugt sind Ethyl- und/oder n-Propylreste. Bei dem

15

Block $-(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{11})\text{-O})_y-$ handelt es sich also um einen Block, der aus Alkylenoxideinheiten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen besteht.

Bei der Anzahl der Alkylenoxideinheiten y handelt es sich um eine Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 8 bis 25.

In Formel (Ile) steht z für eine Zahl von 0 bis 5, beispielsweise 1 bis 4, d.h. der terminale Block aus Ethylenoxideinheiten ist also nur optional vorhanden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann ein Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (A2) der Formel (Ile) eingesetzt werden, wobei die Reste R^{5a} , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} sowie die Indices x und y jeweils gleich sind, lediglich bei dem einen der Monomere ist $z = 0$ während bei dem anderen $z > 0$, bevorzugt 1 bis 4 ist.

Bei dem Rest R^{12} handelt es sich um H oder einen bevorzugt aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen. Bevorzugt handelt es sich bei R^{12} um H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt um H oder Methyl und ganz besonders bevorzugt um H.

Die hydrophob assoziierende Monomere (A2) der Formeln (IIc), (IId) und (Ile), Acrylamid-Copolymere umfassend diese Monomere und deren Herstellung sind dem Fachmann prinzipiell bekannt, beispielsweise aus WO-A 2010/133527 und WO-A 2012/069478.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem assoziativen Monomer (A2) um ein kationisches Monomer der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})\text{-C(=O)O-R}^{13}\text{-N}^+(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16}) \text{X}^-$ (IIlf) oder $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})\text{-C(=O)N(R}^{17})\text{-R}^{13}\text{-N}^+(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16}) \text{X}^-$ (IIlg).

In den Formeln (IIlf) und (IIlg) hat R^{5a} die oben definierte Bedeutung.

R^{13} steht für einen Alkylenrest, insbesondere für einen $1,\omega$ -Alyklenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen. Beispiele umfassen $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Besonders bevorzugt sind $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

R^{17} , R^{14} und R^{15} stehen unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für H oder Methyl. R^{17} steht bevorzugt für H und R^{14} und R^{15} stehen bevorzugt für Methyl. X^- steht für ein negativ geladenes Gegenion, insbesondere ein Halogenidion ausgewählt aus F^- , Cl^- , Br^- oder I^- , bevorzugt Cl^- und/oder Br^- .

R^{16} steht für eine aliphatische und/oder aromatische, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bei R^{16} kann es sich insbesondere um aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 18, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen handeln. Beispiele derartiger Gruppen umfassen n-Octyl-, n-Decyl-,

n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl oder n-Octadecylgruppen, bevorzugt sind n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl oder n-Octadecylgruppen.

Bevorzugt handelt es sich um ein Monomer der allgemeinen Formel (IIg). Beispiele derartiger Monomere umfassen N-(Meth)acrylamidopropyl-N,N-dimethyl-N-dodecylammoniumchlorid, N-(Meth)acrylamidopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecylammoniumchlorid, N-(Meth)acrylamidopropyl-N,N-dimethyl-N-hexadecylammoniumchlorid oder N-(Meth)acrylamidopropyl-N,N-dimethyl-N-octadecylammoniumchlorid bzw. die entsprechenden Bromide. Derartige Monomere sowie Acrylamid-Copolymere mit derartigen Monomeren sind bekannt und beispielsweise in US 7,700,702 B2 beschrieben.

Weitere Monomere (A3)

Neben den hydrophilen Monomeren (A1) und/oder assoziativen Monomeren (A2) können ATBS-Copolymere optional von den Monomeren (A1) und (A2) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere, bevorzugt monoethylenisch ungesättigte Monomere (A3) umfassen. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener Monomere (A3) eingesetzt werden. Derartige Monomere können zur Feinsteuerung der Eigenschaften von Acrylamid-Copolymeren verwendet werden.

Bei den Monomeren (A3) kann es sich beispielsweise um monoethylenisch ungesättigte Monomere handeln, welche einen hydrophoberen Charakter haben als die hydrophilen Monomere (A1) und die dementsprechend nur in geringem Maße wasserlöslich sind. Im Regelfalle beträgt die Löslichkeit der Monomere (A3) in Wasser bei Raumtemperatur weniger als 50 g/l, insbesondere weniger als 30 g/l. Beispiele derartiger Monomere umfassen N-Alkyl- und N,N'-Dialkyl(meth)acrylamide, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylresten zusammen mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 beträgt. Beispiele derartiger Monomere umfassen N-Butyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid oder N-Benzyl(meth)acrylamid.

Weiterhin kann es sich bei Monomeren (A3) auch um ethylenisch ungesättigte Monomere mit mehr als einer ethylenischen Gruppe handeln. Derartige Monomere können in Spezialfällen eingesetzt werden, um eine leichte Vernetzung der Acrylamid-Polymere zu erreichen.

Ihre Menge sollte im Regelfalle 2 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bezüglich der Summe aller Monomere nicht überschreiten. Besonders bevorzugt handelt es sich auch bei den Monomeren (A3) ausschließlich um monoethylenisch ungesättigte Monomere.

ATBS-Copolymere (P)

ATBS-Copolymere umfassen neben ATBS mindestens ein weiteres, von ATBS verschiedenes, monoethylenisch ungesättigtes Monomer. Es handelt sich hierbei um mindestens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe von –von ATBS verschiedenen– hydrophilen Monomeren (A1), am-

phiphilen Monomeren (A2) oder weiteren Monomeren (A3). Bevorzugte ATBS-Copolymere umfassen neben ATBS mindestens ein weiteres -davon verschiedenes- hydrophiles Monomer (A1). Andere bevorzugte ATBS-Copolymere umfassen neben ATBS mindestens ein weiteres -davon verschiedenes- hydrophiles Monomer (A1) sowie mindestens ein hydrophiles Monomer (A2).

Die Menge aller hydrophilen Monomere (A1) zusammen, d.h. einschließlich von ATBS beträgt mindestens 70 Gew.-% bezüglich der Menge aller Monomere, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%.

In ATBS-Copolymeren handelt es sich in der Regel bei mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-% und beispielsweise mindestens 30 Gew.-% der monoethylenisch ungesättigten Monomere (A) um ATBS, wobei sich die Mengenangabe auf die Summe aller Monomere bezieht.

Falls vorhanden kann die Menge amphiphiler Monomere (A2) bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere in Acrylamid-Copolymeren betragen, beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und beispielsweise 0,5 bis 2 Gew.-%.

Falls überhaupt vorhanden, kann die Menge optional vorhandener Monomere (A3) bis zu 15 Gew.-% betragen, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere. Eine Obergrenze für ethylenisch ungesättigte Monomere mit mehr als einer ethylenischen Gruppe wurde bereits genannt. Ganz besonders bevorzugt sind keine Monomere (A3) vorhanden.

Außer den Monomeren (A1), (A2) und (A3) sind im Regelfalle keine weiteren Monomere vorhanden, d.h. die Summe der Monomere (A1), (A2) und (A3) beträgt in der Regel 100%.

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Copolymer umfassend 85 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% hydrophile Monomere (A1) umfassend mindestens ATBS, bevorzugt 90 Gew.-% bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 Gew.-% bis 99,5 sowie 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% amphiphile Monomere (A2), bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wobei die Summe aller Monomere (A1) und (A2) 100 Gew.-% beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem ATBS-Polymer um ein Copolymer umfassend ATBS und mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes, hydrophiles Monomer (A1a).

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Acrylamid-Polymer P um ein Copolymer umfassend (Meth)acrylamid und ATBS (2-Acrylamido-2-methylpropan-1-

sulfonsäure, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ bzw. deren Salze. Es kann sich hierbei insbesondere um ein Copolymer handeln, welches 60 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylamid sowie 20 bis 40 Gew.-% ATBS umfasst. Optional kann das Copolymer mindestens ein amphiphiles Comonomer (A2) in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% umfassen. Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um ein amphiphiles Monomer der allgemeinen Formel (Ile) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})-\text{R}^9-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_x-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{11})-\text{O})_y-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_z-\text{R}^{12}$. Die Reste und Indices sowie deren bevorzugte Bereiche wurden bereits definiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem (Meth)acrylamid-Polymer um ein Copolymer umfassend (Meth)acrylamid und mindestens zwei anionische, monoethylenisch ungesättigte, hydrophile Monomere (A1b), wobei eines dieser Monomere (A1b) ATBS ist.

Insbesondere handelt es sich bei den Monomeren (A1b) um Monomere, welche mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ bzw. deren Salze, bevorzugt $-\text{COOH}$ und/oder $-\text{SO}_3\text{H}$ bzw. deren Salze umfassen.

Bevorzugt handelt es sich bei einem derartigen Acrylamid-Polymer um ein Copolymer, welches (Meth)acrylamid, ATBS und Acrylsäure umfasst. Es kann sich hierbei insbesondere um ein Copolymer handeln, welches 40 bis 60 Gew.-% (Meth)acrylamid sowie 20 bis 30 Gew.-% Acrylsäure sowie 20 bis 30 Gew.-% ATBS umfasst. Optional kann das Copolymer mindestens ein amphiphiles Comonomer (A2) in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% umfassen. Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um ein amphiphiles Monomer der allgemeinen Formel (Ile) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})-\text{R}^9-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_x-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{11})-\text{O})_y-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_z-\text{R}^{12}$. Die Reste und Indices sowie deren bevorzugte Bereiche wurden bereits definiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem ATBS-Polymer um Copolymer umfassend (Meth)acrylamid, zumindest ATBS und gegebenenfalls mindestens ein weiteres anionisches, monoethylenisch ungesättigtes, hydrophiles Monomer (A1b) sowie mindestens ein amphiphiles Monomer (A2) der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{13}-\text{N}^+(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16}) \text{X}^-$ (Ilf) oder $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{5a})-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^{17})-\text{R}^{13}-\text{N}^+(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16}) \text{X}^-$ (Ilg). Bevorzugt handelt es sich um ein Monomer der allgemeine Formel (Ilg). Die Reste und Indices sowie deren bevorzugte Bereiche wurden bereits definiert. Es kann sich hierbei insbesondere um ein Copolymer handeln, welches 60 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylamid sowie 10 bis 40 Gew.-% anionische Monomere (A1b) sowie 0,1 bis 10 Gew.-% des besagten Monomers (A2) der Formel (Ilf) und/oder (Ilg), bevorzugt (Ilg) umfasst.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäß herzustellende, ATBS umfassende Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von mindestens von $1 \cdot 10^6$ g/mol, insbesondere von $1 \cdot 10^6$ g/mol bis $30 \cdot 10^6$ g/mol, bevorzugt $5 \cdot 10^6$ g/mol bis $30 \cdot 10^6$ g/mol, beispielsweise 5 bis $25 \cdot 10^6$ g/mol, beispielsweise etwa $20 \cdot 10^6$ g/mol auf.

Weiterhin ist bevorzugt, wenn das Copolymer nach dessen erfindungsgemäßem Herstellverfahren eine Viskosität von mehr als 1000 mPas aufweist.

5 Ebenso ist es bevorzugt, wenn das Copolymer nach dessen erfindungsgemäßem Herstellverfahren einen Gelanteil von weniger als 7 mL aufweist.

Beispiele

10 I Herstellung von ATBS

Beschreibung der Laboranlage zur ATBS-Herstellung

Die Synthese von ATBS wurde in einer kontinuierlich betriebenen und automatisch gesteuerten Laboranlage durchgeführt. Die Reaktoren R1 und R2 hatten jeweils ein Volumen von 250 mL.

15 Es konnte zwischen drei unterschiedlichen Fahrweisen gewählt werden. In allen Fahrweisen lief die in R2 erhaltene Produktsuspension in einen bei 10 °C temperierten Lagerbehälter ab.

Fahrweise A (Rührkessel-Kaskade): Acrylnitril und Oleum wurden in einem ersten Reaktor, R1, bei angegebener Temperatur und Stöchiometrie gemischt. Dieses Gemisch wurde dann in ei-
20 nen zweiten Reaktor, R2, gepumpt und dort mit Isobuten bei der angegebenen Temperatur und Stöchiometrie umgesetzt. Isobuten wurde dazu gasförmig unter der Flüssigkeitsoberfläche fein verteilt eingebracht.

Fahrweise B: Acrylnitril, Oleum und Isobuten wurden gleichzeitig in Reaktor R2 bei angegebener Temperatur und Stöchiometrie dosiert. In dieser Fahrweise war Reaktor R1 funktionslos.
25

Fahrweise C: Acrylnitril und Oleum wurden in einem statischen Mischer bei der angegebenen Temperatur und Stöchiometrie gemischt. Dieser Reaktor besaß ein Volumen von 2 mL. Das Gemisch wurde dann analog zu Fahrweise A in Reaktor R2 mit Isobuten bei der angegebenen
30 Temperatur und Stöchiometrie umgesetzt. In dieser Fahrweise war Reaktor R1 funktionslos.

Berechnung (Rest-)Wasser- bzw. SO₃-Gehalt

35 - Wasser im Acrylnitril:

Masse Acrylnitril * Wasseranteil / Molgewicht Wasser = Menge Wasser in Mol;

- SO₃ im Oleum:

Masse Oleum * SO₃-Gehalt / Molgewicht SO₃ = Menge SO₃ in Mol;
40

Unter der Annahme, dass 1 Mol Wasser mit 1 Mol SO₃ zu 1 Mol H₂SO₄ reagiert, wird dann von der Überschussskomponente die Unterschussskomponente abgezogen, beispielsweise Menge Wasser in Mol - Menge SO₃ in Mol = verbleibendes Wasser in Mol;

- Menge verbleibende Überschussskomponente in Mol * Molgewicht der Überschussskomponente und dies bezogen auf Gesamtmasse Acrylnitril + Oleum = Restgehalt der Überschussskomponente im Reaktionsgemisch.

5

Beispiel 1: Herstellung von ATBS nach Fahrweise A

In der oben beschriebenen Laboranlage wurde kontinuierlich Acrylnitril (195 g, 3,66 Mol, Wassergehalt 0,4 Gew.-%, d.h. 0,78 g H₂O, 43 mMol) mit Oleum 11,1 (23,3 g enthaltend 2,59 g SO₃, 32 mMol; 211 mMol H₂SO₄) in R1 bei -5 °C gemischt. Die Angaben beziehen sich auf die stündlich eingesetzten Mengen. Oleum 11,1 wurde vorher durch Abmischen von Oleum 24 mit konz. Schwefelsäure erhalten. Durch die eingestellte Oleum-Konzentration ergibt sich ein Wassergehalt des Reaktionsgemisches von 11 mMol, entspr. 198 mg, bzw. 0,09 Gew.-% bezogen auf die stündliche Gesamtmenge an wasserhaltigem Acrylnitril und Oleum. In Reaktor R2 wurde in dieses Gemisch Isobuten (12,9 g pro Stunde, 230 mMol) eingeleitet, wobei ATBS als Feststoff aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Die Anlage wurde kontinuierlich betrieben. Dabei lag die durchschnittliche Ausbeute an ATBS bezogen auf Isobuten bei 70,1 %. Nach 70 h wurden 567 g Feststoff aus der Produktsuspension abfiltriert, der Filterkuchen mit 250 mL Acrylnitril nachgewaschen und bei 40 °C für 14 h getrocknet.

20

Beispiel 2: Herstellung von ATBS nach Fahrweise B

In der oben beschriebenen Laboranlage wurde kontinuierlich bei 40 °C unter guter Durchmischung Acrylnitril (195 g, 3,66 Mol, Wassergehalt 0,4 Gew.-%, d.h. 0,78 g H₂O, 43 mMol) in R2 zeitgleich mit Oleum 9,7 (23,3 g enthaltend 2,26 g SO₃, 28 mMol; 215 mMol H₂SO₄) und Isobuten (12,3 g, 219 mMol) versetzt. Die Angaben beziehen sich auf die stündlich eingesetzten Mengen. Oleum wurde in das Reaktionsgemisch getropft, während Isobuten gasförmig unter der Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet wurde. Oleum 9,7 wurde vorher durch Abmischen von Oleum 24 mit konz. Schwefelsäure erhalten. Durch die eingestellte Oleum-Konzentration ergibt sich ein Wassergehalt des Reaktionsgemisches von 15 mMol, entspr. 270 mg, bzw. 0,12 Gew.-%. Die Anlage wurde 20 h kontinuierlich betrieben. Dabei wurde ATBS mit 95 % Ausbeute erhalten. Nach 18 h wurden 479 g Feststoff aus der Produktsuspension abfiltriert, der Filterkuchen mit 250 mL Acrylnitril nachgewaschen und bei 40 °C für 14 h getrocknet.

35

Beispiel 3: Herstellung von ATBS nach Fahrweise C

In der oben beschriebenen Laboranlage wurden kontinuierlich Acrylnitril (195 g, 3,66 Mol, Wassergehalt 0,4 Gew.-%, d.h. 0,78 g H₂O, 43 mMol) und Oleum 9,7 (23,3 g enthaltend 2,26 g SO₃, 28 mMol; 215 mMol H₂SO₄) in einem statischen Mischer bei 20 °C gemischt. Die Angaben beziehen sich auf die stündlich eingesetzten Mengen. Oleum 9,7 wurde vorher durch Abmischen von Oleum 24 mit konz. Schwefelsäure erhalten. Durch die eingestellte Oleum-Konzentration

40

ergibt sich ein Wassergehalt des Reaktionsgemisches von 15 mMol, entspr. 270 mg, bzw. 0,12 Gew.-%. Dieses Gemisch wurde im zweiten Reaktor, R2, bei 40 °C mit Isobuten versetzt (12,3 g pro Stunde, 219 mMol). Die Anlage wurde 24 h kontinuierlich betrieben. Dabei lag die durchschnittliche Ausbeute bei 84 %. Nach 24 h wurden 547 g Feststoff aus der Produktsuspension abfiltriert, der Filterkuchen mit 250 mL Acrylnitril nachgewaschen und bei 40 °C für 14 h getrocknet.

Beispiel 4: Rückführung des Acrylnitrils

a) Aufarbeitung des Acrylnitrils

Aus obigem Beispiel 1 wurden während des Betriebs 12,296 kg Filtrate gesammelt und in drei Chargen zu je ca. 4 kg ohne vorherige Neutralisation aufgearbeitet. Dazu wurde das Filtrat in einem Dünnschicht-Verdampfer („agitated thin-film evaporator“) destilliert (295 mBar, 55 - 57 °C). Der Sumpf wurde ggf. durch Zusatz von PEG 400 als Sumpfverdünner fließfähig gehalten. Zur Stabilisierung des destillierten Acrylnitrils wurde im Kondensator eine Lösung von MeHQ (Hydrochinonmonomethylether) in Acrylnitril zudosiert (in der Summe 530 g). Es wurden 12,145 kg Destillat mit einer Reinheit von > 99 GC-FI% erhalten (Destillationsausbeute ca. 95 %). Im Sumpf verblieben 635,9 g (5,2 %; ohne Einsatz von Sumpfverdünner). Der Wassergehalt des Destillats lag zwischen 0,1-0,2 Gew.-% und wurde durch Wasserzugabe auf 0,4 Gew.-% erhöht.

b) Verwendung von aufgearbeitetem Acrylnitril (Fahrweise A)

In der oben beschriebenen Laboranlage wurde kontinuierlich Acrylnitril (195 g, 3,66 Mol, Wassergehalt 0,4 Gew.-% d.h. 0,78 g H₂O, 43 mMol) mit Oleum 9,7 (23,3 g enthaltend 2,26 g SO₃, 28 mMol; 215 mMol H₂SO₄) in R1 bei -5 °C gemischt. Die Angaben beziehen sich auf die stündlich eingesetzten Mengen. Oleum 9,7 wurde vorher durch Abmischen von Oleum 24 mit konz. Schwefelsäure erhalten. Durch die eingestellte Oleum-Konzentration ergibt sich ein Wassergehalt des Reaktionsgemisches von 15 mMol, entspr. 270 mg, bzw. 0,12 Gew.-%. In Reaktor R2 wurde in dieses Gemisch Isobuten (12,8 g pro Stunde, 228 mMol) eingeleitet, wobei ATBS als Feststoff aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Die Anlage wurde 93 h kontinuierlich betrieben. Dabei lag die durchschnittliche Ausbeute an ATBS bei 76 %. Nach 45 h wurden 516 g Feststoff aus der Produktsuspension abfiltriert, der Filterkuchen mit 250 mL Acrylnitril nachgewaschen und bei 40 °C für 14 h getrocknet.

Vergleichsbeispiel 5: Umkristallisation

a) Herstellung von ATBS nach Fahrweise A

In der oben beschriebenen Laboranlage wurden Acrylnitril (195 g, 3,66 Mol, Wassergehalt 0,4 Gew.-%, d.h. 0,78 g H₂O, 43 mMol) und Oleum 15 (23,3 g enthaltend 3,49 g SO₃, 43 mMol; 202 mMol H₂SO₄) in R1 bei -5 °C gemischt. Die Angaben beziehen sich auf die stündlich eingesetzten Mengen. Oleum 15 wurde vorher durch Abmischen von Oleum 24 mit konz. Schwefelsäure erhalten. Durch die eingestellte Oleum-Konzentration ergibt sich ein wasserfreies Reaktionsgemisch. Dieses Gemisch wurde im zweiten Reaktor, R2, bei 40 °C mit Isobuten versetzt (11,3 g pro Stunde, 201 mMol). Die Anlage wurde 20 h kontinuierlich betrieben. Dann wurden 225 g Feststoff aus der Produktsuspension abfiltriert, der Filterkuchen mit Acrylnitril nachgewaschen und bei 80 °C über Nacht getrocknet.

b) Umkristallisation

Von dem oben hergestellten Material wurden 156,6 g in Eisessig (400 mL) bei 102 °C suspendiert. Dann wurde langsam Wasser zugegeben, bis das ATBS komplett in Lösung ging (52 mL). Anschließend wurde unter langsamem Rühren bis auf RT abkühlen gelassen. Ab 52 °C begann das Produkt auszufallen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit MeCN (2 x 70 mL) nachgewaschen und bei 80 °C für 12 h getrocknet. Es wurden 93,6 g ATBS erhalten (Ausbeute der Umkristallisation 60 %).

II Polymerisation

Die in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Produkte an ATBS wurden in jeweils eine 50 Gew.-%ige wässrige Natriumsalzlösung überführt und so in der nachfolgend beschriebenen Polymerisation eingesetzt.

a) Zur Herstellung von 1000 g einer 50 %igen wässrigen Lösung von NaATBS werden 373,35 g dest. Wasser vorgelegt und mit 75 mg MEHQ versetzt. Anschließend werden 174,67 g einer 50 %igen Natronlauge hinzugefügt. In die so hergestellte alkalische Lösung wird unter Kühlen langsam und in kleinen Portionen insgesamt 451,95 g ATBS hinzugefügt. Hierbei darf die Temperatur 30 °C nicht überschreiten. Während der Zugabe darf der pH-Wert nicht unter 6,5 fallen. Am Ende der Neutralisation liegt ein pH-Wert von 7 vor.

b) 110,00 g dest. Wasser wurden vorgelegt und jeweils 90,08 g NaATBS Lösung (50 % in Wasser) sowie 189,92 g Acrylamid-Lösung (50 % in Wasser) hinzugefügt. Anschließend wurden 0,5 g Trilon C (50 % in Wasser) zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6,0 mit einer 20 %igen bzw. 2 %igen Schwefelsäure- bzw. Natriumhydroxid-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der angestrebten Monomer-Konzentration von 35 Gew.-% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 0 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturaufzeichnung angebracht und 30 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 4,00 g einer 4 %igen Lösung von AIBN in Methanol, 0,12 ml einer 1 %igen t-BHPO-Lösung und 0,24 ml einer 1 %igen Natriumsulfit-Lösung die

Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur innerhalb von ca. 25 min auf 80 °C bis 90 °C. Es wurde ein festes Polymergel erhalten.

- 5 Nach der Polymerisation wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert. Das erhaltene Gel-Granulat wurde in einem Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Man erhielt dabei ein weißes, hartes Granulat, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

10 III Analytik

Bestimmung der Viskosität

- 15 Die Viskosität wurde jeweils bei einer Polymerkonzentration von 10.000 ppm in einer 1 %- igen Natriumchlorid-Lösung mit einem Brookfield LVDV-II Viskosimeter mit UL-Adapter bei 25 °C gemessen. Dabei kam eine Umdrehungszahl von 10 rpm zum Einsatz.

Bestimmung des Gelanteils

- 20 Jeweils 0,1 g der Acrylamid-Copolymere wurden in 1 l Leitungswasser durch Rühren bei 300 rpm für 1 h bei 25°C gelöst (Konzentration 1000 ppm). Die Lösung wurde durch ein 315 µm Sieb filtriert, mit 5 l Leitungswasser nachgewaschen und die Menge des auf dem Sieb verbleibenden Polymergels bestimmt.

25 IV Ergebnisse

ATBS aus Beispiel Nr.	Viskosität Acrylamid/ATBS-Copolymer in mPas	Gelanteil Acrylamid/ATBS-Copolymer in mL
1	1180	5
2	1070	---*)
3	1090	4
4	1210	3
V5a	270	120
V5b	1356	---*)

*) kein Gelanteil nachgewiesen

- 30 Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu besseren (höheren) Viskositätswerten und besseren (geringeren) Gelanteilen im Vergleich zur wasserfreien Fahrweise (V5a) führt, ohne dass eine aufwändige Reinigung von ATBS erforderlich wäre. Erst eine Aufreinigung des in V5a erhaltenen Produktes durch Umkristallisation führt zu akzeptablen Werten (Versuch 5b). Hierbei sollte die Viskosität einen Wert von über 1000 mPas aufweisen und der Gelanteil unter
- 35 7 mL betragen.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure die Schritte enthaltend
- (a) Bestimmen des Wasseranteils eines wasserhaltigen Acrylnitrils und Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum, dessen gelöste Menge an Schwefeltrioxid derart gewählt ist, dass dieses vollständig mit dem im Acrylnitril enthaltenen Wasser zu Schwefelsäure reagiert und ein Restwassergehalt in der Mischung von 0,01 Gew.-% bis 10 0,2 Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen an wasserhaltigem Acrylnitril und Oleum verbleibt;
- (b) gleichzeitiges oder nachträgliches Zumischen von gasförmigem Isobuten zur Umsetzung zu Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure, wobei Acrylnitril im molaren Überschuss zu Isobuten eingesetzt wird. 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zumischen in Schritt (b) nachträglich erfolgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserhaltige Acrylnitril einen Wassergehalt von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des wasserhaltigen Acrylnitrils aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von reinem Acrylnitril zu reiner Schwefelsäure nach Abreagieren von Schwefeltrioxid im Bereich von 5:1 bis 25:1 liegt.
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die gelöste Menge an Schwefeltrioxid in Oleum von 1 Gew.-% bis 32 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Oleum beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Restwassergehalt in der Mischung von 0,03 Gew.-% bis 0,19 Gew.-% liegt.
- 35 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zumindest teilweise in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt wird.
- 40 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Bestimmung des Wasseranteils im wasserhaltigen Acrylnitril die rechnerische Menge an Schwefeltrioxid der Schwefelsäure zugesetzt wird.

25

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen in Schritt (a) und Schritt (b) in unterschiedlichen Reaktionbereichen, insbesondere in Form einer Rührkesselkaskade, durchgeführt werden.
- 5 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von reinem Acrylnitril zu Isobuten im Bereich von 10:1 bis 25:1 liegt.
- 10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Mischen des wasserhaltigen Acrylnitrils mit Oleum und nach dem Bestimmen des Wassergehaltes in Schritt (a) Oleum mit einer höheren als der gewählten gelösten Menge an Schwefeltrioxid oder Schwefeltrioxid mit konzentrierter Schwefelsäure abgemischt werden, bis die gewählte gelöste Menge an Schwefeltrioxid erreicht ist.
- 15 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, weiterhin nach Schritt (b) den Schritt enthaltend
- 20 (c) Fest-Flüssig-Trennung der gebildeten festen Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure von Acrylnitril und gegebenenfalls anschließendem Waschen und Trocknen der Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure und
- (c₊₁) gegebenenfalls eine Rückführung zumindest eines Teils der flüssigen Phase, Acrylnitril enthaltend, aus der Fest-Flüssig-Trennung zu zumindest einem Schritt ausgewählt aus den Schritten (a), (b) oder einem Schritt (a) vorgelagerten Schritt.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers aus Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure sowie mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer die Schritte enthaltend
- 30 (a') Herstellen von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 und gegebenenfalls Überführen der Säure in ein Salz und
- (b') Radikalische Polymerisation mit mindestens einem weiteren ungesättigten Monomer.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt (a') und Schritt (b') kein Umkristallisieren von Acrylamido-*tert.*-butyl-sulfonsäure erfolgt.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Monomer Acrylamid ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C303/06 C08F20/58
ADD. C07C309/15 C09K8/588

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)

C07C 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, 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.
A	US 8 247 601 B2 (WAKAYAMA TOSHIYUKI [JP]) 21 August 2012 (2012-08-21) cited in the application claims; examples -----	1-15
A	DATABASE WPI Week 199131 1991 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-226447 XP002761778, & JP H03 145455 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD) 20 June 1991 (1991-06-20) abstract -----	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

11 May 2017

Date of mailing of the international search report

22/05/2017

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

Ginoux, Claude

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/056481

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 8247601	B2	21-08-2012	CN 101874017 A	27-10-2010
			US 2010274048 A1	28-10-2010
			WO 2009072480 A1	11-06-2009

JP H03145455	A	20-06-1991	JP H03145455 A	20-06-1991
			JP H07103087 B2	08-11-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C303/06 C08F20/58

ADD. C07C309/15 C09K8/588

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C 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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 8 247 601 B2 (WAKAYAMA TOSHIYUKI [JP]) 21. August 2012 (2012-08-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-15
A	DATABASE WPI Week 199131 1991 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-226447 XP002761778, & JP H03 145455 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD) 20. Juni 1991 (1991-06-20) Zusammenfassung -----	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

11. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2017

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

Ginoux, Claude

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/056481

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 8247601	B2	21-08-2012	CN	101874017 A	27-10-2010
			US	2010274048 A1	28-10-2010
			WO	2009072480 A1	11-06-2009

JP H03145455	A	20-06-1991	JP	H03145455 A	20-06-1991
			JP	H07103087 B2	08-11-1995
