

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C08F 4/00, 2/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00427</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 7. Januar 1999 (07.01.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03699  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Juni 1998 (18.06.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 27 502.8      27. Juni 1997 (27.06.97)      DE 197 35 222.7      15. August 1997 (15.08.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). MORRISON, Bradley, Ronald [AU/DE]; Neckarpromenade 36, D-68167 Mannheim (DE). SUTORIS, Heinz, Friedrich [DE/DE]; Zellerstrasse 9b, D-67227 Frankenthal (DE). DURANT, Yvon [FR/DE]; Daimler Strasse 23, D-69214 Eppelheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR AQUEOUS EMULSION POLYMERIZATION INITIATED BY FREE-RADICALS FOR PRODUCING AN AQUEOUS POLYMER DISPERSION		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN DER RADIKALISCH INITIIERTEN WÄSSRIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN POLYMERISATDISPERSION		
<b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for aqueous emulsion polymerization initiated by free-radicals. Monomers are polymerized in the presence of an N-oxyl radical by means of special radical polymerization initiators at temperatures above 100 °C and at pressures above the steam pressure of the polymerization mixture.		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation, bei dem man Monomere im Beisein eines N-Oxyl-Radikals mittels spezieller radikalischer Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen oberhalb von 100 °C und Drücken oberhalb des Dampfdrucks des Polymerisationsgemisches polymerisiert.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

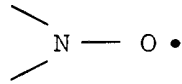
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik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

Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion

## 5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man wenigstens  
 10 eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen (Monomere) mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und mittels eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein eines N-Oxyl-Radikals (eine Verbindung, die wenigstens eine

15



Gruppe aufweist) das sich von einem sekundären Amin ableitet, welches keine Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -C-Atomen trägt (d.h.,  
 20 die N-Oxyl-Gruppen leiten sich von entsprechenden sekundären Aminogruppen ab), unter Ausbildung einer wäßrigen Polymerisatdispersion polymerisiert. In dieser Schrift sollen vorgenannte N-Oxyl-Radikale als stabile N-Oxyl-Radikale bezeichnet werden.

25 Wäßrige Polymerisatdispersionen sind fluide Systeme, die als disperse Phase in wäßrigem Dispergiermedium Polymerisatteilchen in stabiler (Lagerstabilität in der Regel  $\geq 24$  h, normalerweise  $\geq 2-3$  Tage, meist  $\geq 1$  Woche) disperser Verteilung befindlich enthalten. Der zahlenmittlere Durchmesser der Polymerisatteilchen  
 30 beträgt in der Regel 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$ .

Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiermediums die Eigenschaft auf, Polymerisat-  
 35 filme zu bilden, weshalb wäßrige Polymerisatdispersionen in vielfacher Weise unmittelbar als Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder Massen zum Beschichten von Leder, Anwendung finden.

Häufig wird das dispers verteilte Polymerisat aber auch durch  
 40 Koagulation abgetrennt und als Bestandteil in Polymer Blends zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften verwendet. Dazu wird das aus der wäßrigen Polymerisatdispersion abgetrennte Polymerisat beispielsweise mit anderen Thermoplasten und gegebenenfalls den üblichen Zuschlagstoffen wie Farbmittel, Pigmente, Gleit-  
 45 mittel, Stabilisatoren oder Füllstoffe, extrudiert.

Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen erfolgt meist durch radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen bei unterhalb 100°C liegenden Temperaturen. Dabei  
5 werden die zu polymerisierenden Monomeren, die überwiegend nur wenig wasserlöslich sind, ohne größeren Aufwand, z.B. durch übliches Rühren, unter Zusatz von Dispergiermittel im wäßrigen Medium emulgiert und durch die Einwirkung radikalischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

10

Bei den radikalischen Polymerisationsinitiatoren handelt es sich üblicherweise um in Wasser lösliche Peroxide, Hydroperoxide und/oder Azoverbindungen, die, oberhalb einer bestimmten Temperatur, die in der Regel  $\leq 100^\circ\text{C}$  beträgt, in reaktive Radikale zerfallen,  
15 die die Polymerisation auslösen.

Der Begriff Emulsion drückt aus, daß die Monomeren und das Wasser als ein System von zwei nur wenig ineinander löslichen Flüssigkeiten vorliegt, in dem die Flüssigkeiten in mehr oder weniger  
20 feiner Verteilung vorliegen. Die Kennzeichnung wäßrige Emulsion drückt aus, daß die wäßrige Phase die kontinuierliche Phase bildet. Zur Herstellung einer wäßrigen Monomerenemulsion bedarf es normalerweise des Zusatzes von Dispergiermitteln (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, 4. Auflage,  
25 Verlag Chemie, Weinheim (1975), S. 449), die die unmittelbare Vereinigung von zwei zufällig zusammenstoßenden Monomeren-tröpfchen in der wäßrigen Emulsion unterbinden und die Stabilität der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion gewährleisten.

30 Infolge des geringen Verteilungsaufwandes besteht die bei der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation eingesetzte wäßrige Monomerenemulsion üblicherweise hauptsächlich aus Monomerentröpfchen eines Durchmessers  $> 1 \mu\text{m}$ .

35 Wie alle radikalisch initiierten Polymerisationen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen weist auch das Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation den Nachteil auf, daß das Molekulargewicht der Polymerketten mit dem Polymerisationsumsatz normalerweise  
40 weise nicht zunimmt und daß die Polymerketten des resultierenden Polymerisats in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht aufweisen. D.h., das erhaltene Polymerisat ist bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht in der Regel nicht monodispers, sondern weist üblicherweise einen diesbezüglichen Polydispersitätsindex PDI von  $\geq 2$  auf ( $\text{PDI} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ , mit  $\bar{M}_w$  = gewichtsmittleres Molekulargewicht und  $\bar{M}_n$  = zahlenmittleres Molekulargewicht), was insbesondere auf Abbruchreaktionen infolge irre-

versibler Kombination wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden zurückgeführt wird.

Ein weiterer Nachteil der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation besteht darin, daß ein während der Polymerisation durchgeführter Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel nicht zu segmentierten Copolymerisaten (Blockpolymerisaten) sondern im Normalfall allenfalls zu dispergierten Kern-Schale-Polymerteilchen führt, deren Kern aus der einen und deren Schale aus der anderen Monomerensorte aufgebaut ist, wobei Kern und Schale im wesentlichen nicht chemisch sondern lediglich physikalisch aneinander gebunden sind.

Aus TRIP Vol. 4, No. 6, June 1996, S. 183 ff, US-A 5,322,912, WO 96/24620, US-A-4,581,429, US-A 5,412,047, EP-A 135 280 sowie aus der älteren Anmeldung DE-A 19602539 ist bekannt, daß die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationen bei oberhalb 100°C liegenden Temperaturen im Beisein eines stabilen (im wesentlichen nicht initiierend wirkenden) N-Oxyl-Radikals eine gewisse Kontrolle der radikalisch initiierten Polymerisation ermöglicht.

Der zugrunde liegende Wirkmechanismus liegt vermutlich darin begründet, daß die stabilen N-Oxyl-Radikale reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisatkette bei erhöhten Temperaturen nicht irreversibel terminieren, sondern lediglich vorübergehend blockieren. Daraus resultiert eine Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden, was die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums durch Kombination zweier wachsender Polymerisationskettenenden verringert. Dies führt im Mittel zu mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsenden Polymerisationsketten. Letztes bedingt ein mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsendes mittleres Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats mit einem bei 1 liegenden Polydispersitätsindex.

Gemäß US-A 5,322,912, Spalte 10, Zeile 65 ff kommt als Reaktionsmedium für eine solche kontrollierte radikalisch initiierte Polymerisation auch eine Emulsion in Betracht. Weitergehende Angaben zur Durchführung einer solchen radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation macht die US-A 5,322,912 nicht. Das gleiche gilt für die DE-A 19602539. Die US-A 5,412,047 empfiehlt in Spalte 18, Zeilen 54 ff für den Fall, daß die radikalisch initiierte Polymerisation in einem mehrphasigen System erfolgt, wie es bei der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation der Fall ist, lediglich, stabile N-Oxyl-Radikale zu

verwenden, die in Wasser eine besonders geringe Löslichkeit aufweisen.

Die Verfügbarkeit einer in einfacher Weise durchzuführenden  
5 kontrollierten radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspoly-  
merisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion  
wäre insofern von Vorteil, als sie eine kontrollierte Einstellung  
des Molekulargewichts des resultierenden, in disperser Verteilung  
befindlichen, Polymerisats ermöglichen würde. Selbiges bestimmt  
10 z.B. Kohäsion und Adhäsion des resultierenden Films der wäßrigen  
Polymerisatdispersion. Mit zunehmendem Molekulargewicht wächst in  
der Regel die Kohäsion, ein abnehmendes Molekulargewicht fördert  
in der Regel die Oberflächenklebrigkeit des Films. Ferner eröff-  
net sie den unmittelbaren Zugang zu wäßrigen Dispersionen von  
15 maßgeschneiderten Blockcopolymerisaten, da die freien radika-  
lischen Polymerisatkettenenden nicht durch Kombination zerstört,  
sondern lediglich reversibel blockiert werden. D.h., nach Ver-  
brauch einer ersten Monomerensorte kann die Polymerisation bei  
Zusatz weiterer Monomerensorten fortgesetzt werden.

20

In *Macromolecules* 1997, 30, S. 324-326 wird empfohlen, zur Her-  
stellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion durch kontrollierte  
initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation letztere so zu reali-  
sieren, daß man eine vorgebildete wäßrige Polymerisatdispersion  
25 (einen sogenannten Saat-Latex) in ein Polymerisationsgefäß vor-  
legt und der Vorlage die zu polymerisierenden Monomeren sowie  
eine hydrophobe Verbindung, die unter der Einwirkung von Wärme  
in ein stabiles N-Oxyl-Radikal und in einen die Polymerisation  
initiiierenden radikalischen Partner zerfällt, zufügt. Dann über-  
30 läßt man das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur sich selbst, um  
sowohl den zu polymerisierenden Monomeren als auch der hydro-  
phoben Verbindung die Diffusion in die Saat-Polymerisatteilchen  
zu ermöglichen (Quellung). Nach erfolgter Quellung wird durch  
Temperaturerhöhung (> 100°C) die Polymerisation unter über-  
35 atmosphärischem Druck durchgeführt. Nachteilig an dieser Ver-  
fahrensweise ist, daß sie die Vorabherstellung der vergleichs-  
weise komplizierten hydrophoben Verbindung sowie des äußerst  
langsamen Quellungsprozesses bedarf. Ferner bedarf es unabdingbar  
der Vorabherstellung eines Saat-Latex.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, eine vorteilhafter  
durchzuführende Verfahrensweise einer kontrollierten radikalisch  
initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung  
wäßriger Polymerisatdispersionen zur Verfügung zu stellen.

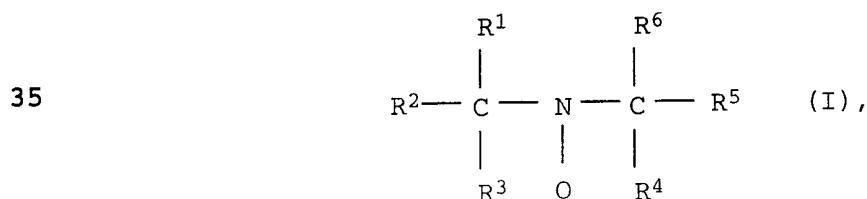
45

Demgemäß wurde ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisattdispersion gefunden, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und mittels eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein eines stabilen N-Oxyl-Radikals polymerisiert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 10 a) als radikalischer Polymerisationsinitiator ein Peroxid, ein Hydroperoxid und/oder eine Azoverbindung verwendet wird, deren molale Löslichkeit bei 25°C und 1 bar in Wasser größer oder gleich der entsprechenden molalen Löslichkeit von tert.-Butylhydroperoxid in Wasser ist und deren Zerfallstemperatur im Polymerisationsmedium < 100°C beträgt,
- 15 b) die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation bei einer Temperatur oberhalb von 100°C durchgeführt wird und
- 20 c) die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation bei Drücken durchgeführt wird, die oberhalb des Dampfdruckes des im Polymerisationsgefäß befindlichen Polymerisationsgemisches liegen.
- 25 Als erfindungsgemäß geeignete stabile N-Oxyl-Radikale kommen alle diejenigen in Betracht, die in der EP-A 135 280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der US-A 5,322,912, der US-A 4,581,429, der WO 96/24620, der US-A 5,412,047 sowie der älteren Anmeldung DE-A 19602539 genannt sind.

30

Solche geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabile N-Oxyl-Radikale sind z.B. jene der allgemeinen Formel I



40 mit

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen und

45

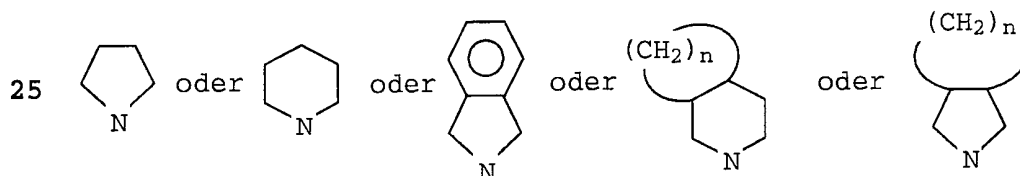
## 6

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder

5 R<sup>3</sup>CNCR<sup>4</sup> = eine, gegebenenfalls substituierte, zyklische Struktur.

Als Verbindungen I kommen insbesondere jene in Betracht, die in der EP-A 135 280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der  
 10 US-A 5,322,912, der US-A 5,412,047, der US-A 4,581,429, der DE-A 16 18 141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960 sowie der älteren Anmeldung DE-A 19602539 genannt sind.

Beispiele dafür sind jene stabilen N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel I, bei welchen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für (gleiche oder  
 15 verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl- oder substituierte Gruppen hiervon und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für  
 20 Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hiervon oder gemeinsam mit CNC die zyklische Struktur



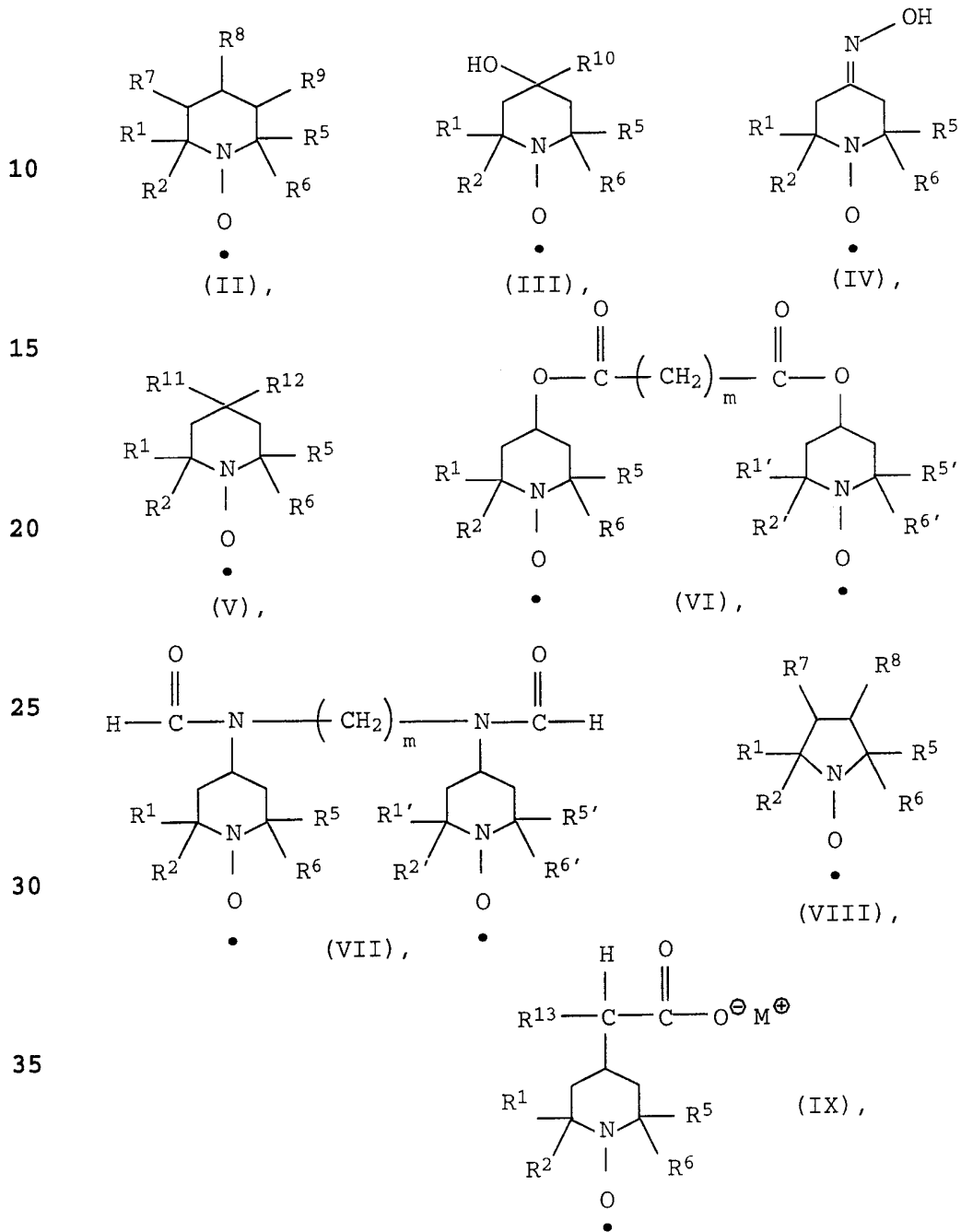
30 mit n gleich einer ganzen Zahl von 1 bis 10 (häufig 1 bis 6), einschließlich substituierter derartiger zyklischer Strukturen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

35 Die stabilen N-Oxyl-Radikale lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z.B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar. Bemerkenswerterweise sind erfindungsgemäß solche stabilen N-Oxyl-  
 40 Radikale von Vorteil, deren molale Löslichkeit im wässrigen Polymerisationsmedium bei 25°C und 1 bar  $\geq 10^{-6}$  mol/kg, bevorzugt  $> 10^{-5}$  mol/kg, besonders bevorzugt  $> 10^{-4}$  mol/kg und ganz besonders  $\geq 10^{-3}$  mol/kg beträgt. In der Regel beträgt vorgenannte Löslichkeit von erfindungsgemäß einzusetzenden stabilen N-Oxyl-  
 45 Radikalen nicht mehr als  $10^{-1}$  mol/kg.



Zu den stabilen N-Oxyl-Radikalen mit erhöhter Löslichkeit in wäßrigem Medium zählen insbesondere carboxylierte, phosphonierte, sulfonierte und/oder hydroxylierte piperidin- oder pyrrolidin-N-Oxyle und Di-N-Oxyle der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis

5 IX:



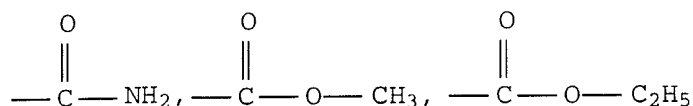
mit

m = 2 bis 10,

45 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> = unabhängig voneinander



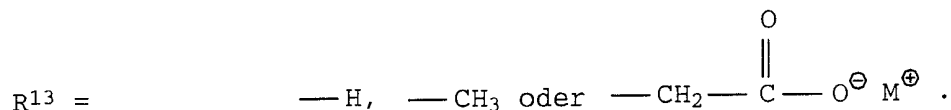
9



5 oder hydroxysubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl (z.B. hydroxyethyl oder hydroxypropyl) oder

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> = gemeinsam den Sauerstoff einer Carbonylgruppe und

10



Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>1'</sup> = R<sup>2'</sup> = R<sup>5'</sup> = R<sup>6'</sup> = -CH<sub>3</sub>.

15

Häufig entspricht bereits die molale Löslichkeit der stabilen N-Oxyl-Radikale in Wasser den erfindungsgemäß für das wäßrige Polymerisationsmedium gewünschten Löslichkeitswerten. Trifft vorgeanntes nicht zu, läßt sich insbesondere dann, wenn das stabile N-Oxyl-Radikal als funktionelle Gruppe eine saure oder basische Gruppe aufweist, der erfindungsgemäß für das wäßrige Polymerisationsmedium als bevorzugt geforderte Löslichkeitswert in an sich bekannter Weise durch Variation des pH-Wertes des wäßrigen Polymerisationsmediums (z.B. Zusatz einer Base, z.B. NH<sub>3</sub>, KOH oder NaOH, oder Zusatz einer Säure, z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) einstellen.

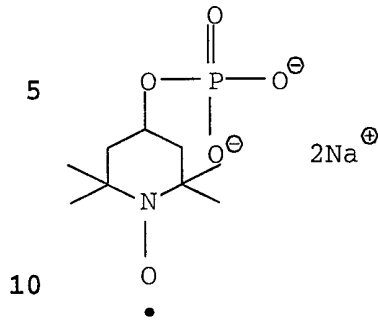
Als beispielhafte Vertreter erfindungsgemäß geeigneter stabiler N-Oxyl-Radikale seien

- 30 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,  
4-Hydroxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,  
4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,  
4-Carboxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,  
3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin,  
35 3-Carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidin und das Natrium- oder Kaliumsalz des Schwefelsäurehalbesters des 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

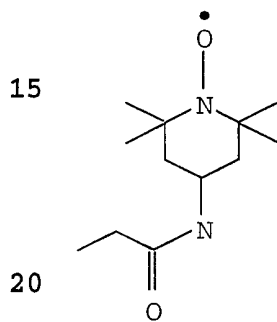
Die Herstellung von 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin findet sich z.B. in Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.; Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989, S. 317 - 322.

Die Verbindungen (VI) und (VII) können gemäß US-A 4665185 (z.B. 45 Bsp. 7) sowie DE-A 19510184 erhalten werden.

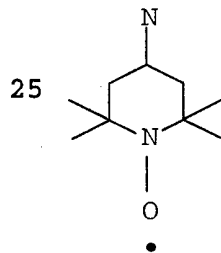
Weitere geeignete beispielhafte Vertreter sind:



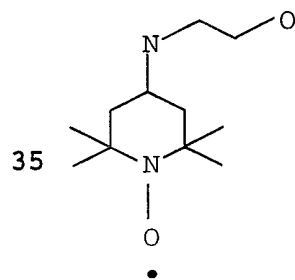
Sunamoto, Junzo; Akiyoshi, Kuzunari,  
Kihara, Tetsuji; Endo, Masayuki, BCS  
JA 8, Bull. Chem. Soc. Jpn., EN, 65,  
4, 1992, S. 1041 - 1046;



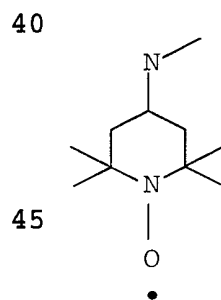
Beilstein Registry Number 6926369  
(C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>);



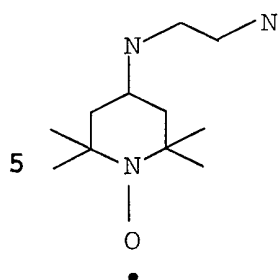
Beilstein Registry Number 6498805  
(4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-  
piperidin);



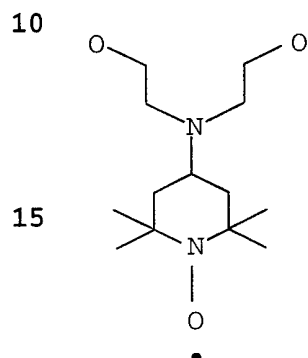
Beilstein Registry Number 6800244  
(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);



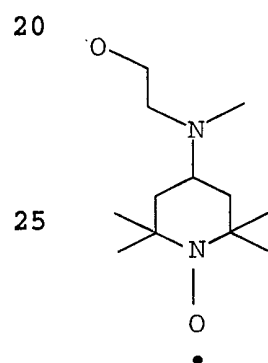
Beilstein Registry Number 5730772  
(N-Methyl-4-amino-2,2,6,6-tetra-  
methyl-1-oxyl-piperidin);



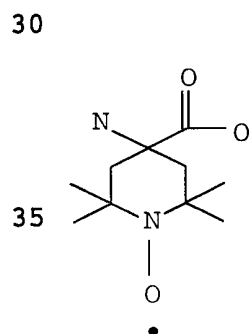
Beilstein Registry Number 5507538  
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-aminoethylamino)-1-oxyl-piperidin);



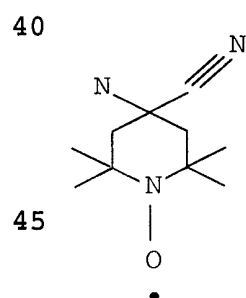
Beilstein Registry Number 4417950  
(4<Bis(2-hydroxyethyl)>-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



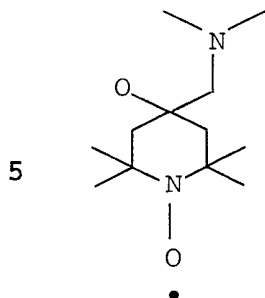
Beilstein Registry Number 4396625  
( $C_{12}H_{25}N_2O_2$ );



Beilstein Registry Number 4139900  
(4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-carboxy-1-oxyl-piperidin);

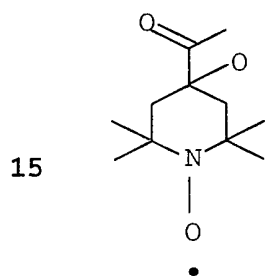


Beilstein Registry Number 4137088  
(4-Amino-4-cyano-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



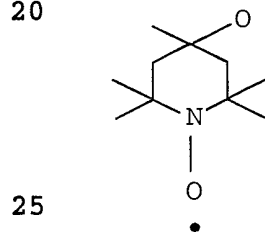
Beilstein Registry Number 3942714  
( $C_{12}H_{25}N_2O_2$ );

10



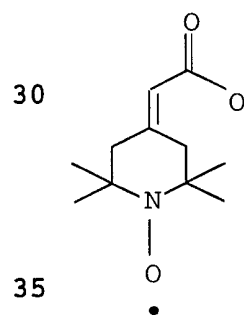
Beilstein Registry Number 1468515  
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-4-acetyl-1-oxyl-piperidin);

20



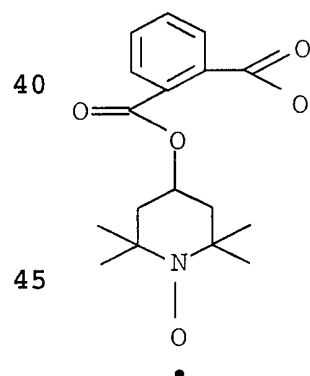
Beilstein Registry Number 1423410  
(2,2,4,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-1-oxyl-piperidin);

30

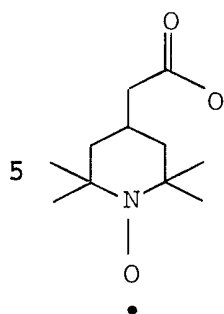


Beilstein Registry Number 6205316  
(4-Carboxymethylen-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);

40

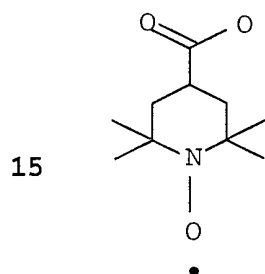


Beilstein Registry Number 1395538  
(4-<2-Carboxy-benzoyloxy>-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



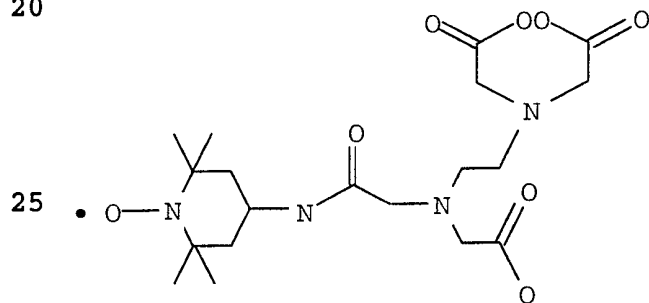
Beilstein Registry Number 3546230  
 (4-Carboxymethyl-2,2,6,6-tetra-  
 methyl-1-oxyl-piperidin);

10



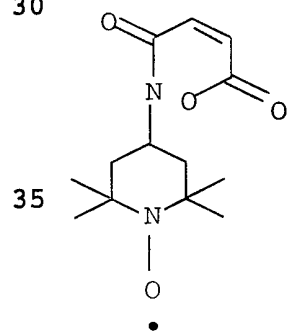
Beilstein Registry Number 3949026  
 (4-Carboxyl-2,2,6,6-tetra-  
 methyl-1-oxyl-piperidin);

20



Beilstein Registry Number 4611003  
 (Ethylenediamintetraessig-  
 säuremono(1-oxo-2,2,6,6-  
 tetramethylpiperidinyl-4-  
 amid);

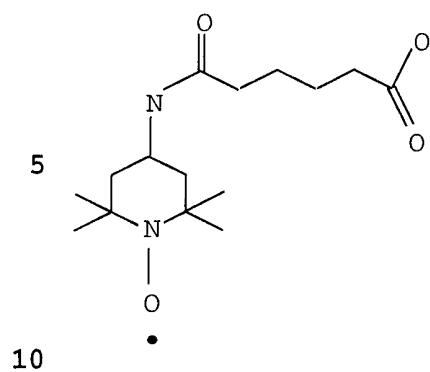
30



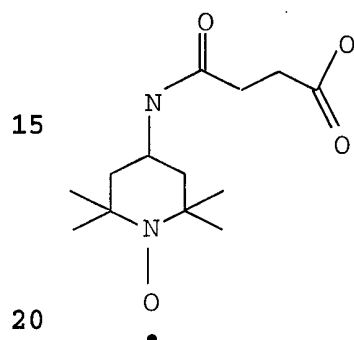
Beilstein Registry Number 5961636  
 (C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

40

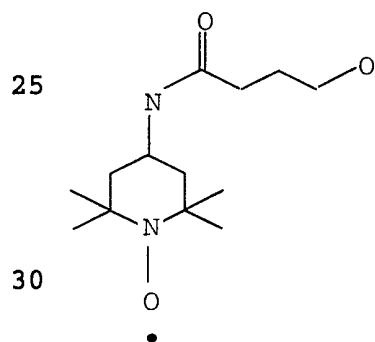
45



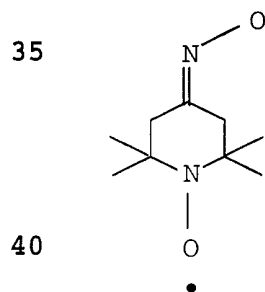
Beilstein Registry Number 5592232  
( $C_{15}H_{27}N_2O_4$ );



Beilstein Registry Number 5080576  
(Bernsteinsäure-N-(2,2,6,6-tetra-  
methyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-mono-  
amid);

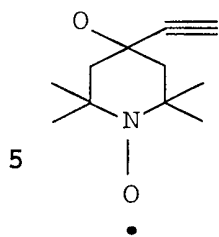


Beilstein Registry Number 5051814  
(4-(4-Hydroxybutanoylamino)-2,2,6,6-  
tetramethyl-1-oxyl-piperidin);

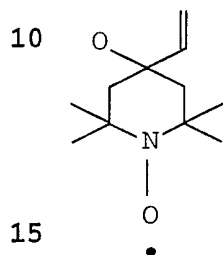


Beilstein Registry Number 4677496  
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-oximino-1-  
oxyl-piperidin);

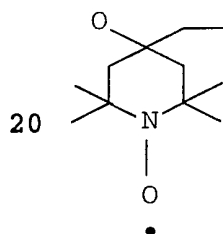




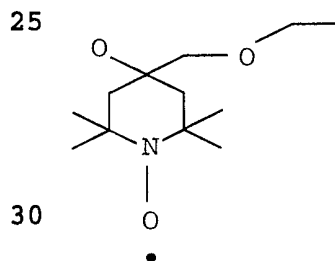
Beilstein Registry Number 1451068  
( $C_{11}H_{18}NO_2$ );



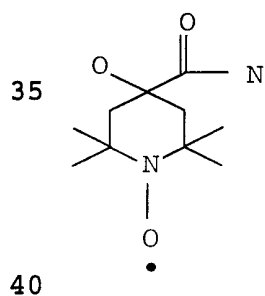
Beilstein Registry Number 1451075  
( $C_{11}H_{20}NO_2$ );



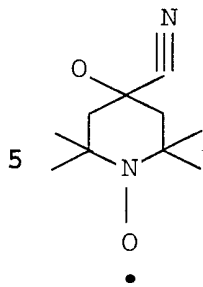
Beilstein Registry Number 1423698  
(4-Ethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-  
methyl-1-oxyl-piperidin);



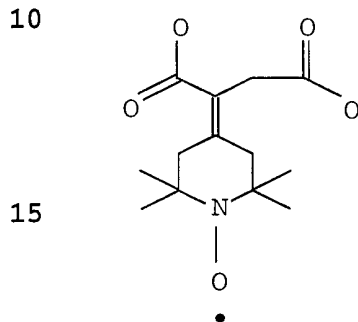
Beilstein Registry Number 5509793  
(4-Ethoxymethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-  
tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



Beilstein Registry Number 3960373  
( $C_{10}H_{19}N_2O_3$ );



Beilstein Registry Number 4137089  
( $C_{10}H_{17}N_2O_2$ );



Beilstein Registry Number 3985130 .  
(2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyliden)-bernsteinsäure).

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische von  
20 stabilen N-Oxyl-Radikalen angewendet werden. Es überrascht, daß  
erfindungsgemäß solche stabilen N-Oxyl-Radikale anwendbar sind,  
deren molale Löslichkeit bei 25°C und 1 bar im wäßrigen Poly-  
merisationsmedium größer ist als die entsprechende molale Lös-  
lichkeit in den zu polymerisierenden Monomeren bzw. in dem zu  
25 polymerisierenden Monomergemisch.

Erfindungsgemäß geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren  
sind beispielsweise Azoverbindungen wie 4,4'-Azo-bis-cyano-  
valeriansäure, Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid und/oder  
30 Peroxide wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodischwefelsäure und  
deren Alkalimetallsalze (insbesondere  $K^{\oplus}$ - und  $Na^{\oplus}$ -Salz). Weitere  
geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren finden sich  
in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie,  
Weinheim, 4. Auflage, Band 15, S. 187 ff. Auch können kombinierte  
35 Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel  
und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusamme-  
gesetzt sind, z.B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriummethyl-  
salz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und  
Ascorbinsäure verwendet werden. Ferner eignen sich kombinierte  
40 Systeme, die über Reduktionsmittel und Peroxid hinaus, eine  
geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metall-  
verbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeits-  
stufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)-  
sulfat/Wasserstoffperoxid.

45

Bezogen auf die molare Menge an radikalisch zu polymerisierenden Monomeren beträgt die Menge an im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztem radikalischem Polymerisationsinitiator in der Regel  $10^{-6}$  bis 2 mol-%, meist  $10^{-4}$  bis 1 mol-% und richtet sich in an sich bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht des resultierenden in disperser Verteilung befindlichen Polymerisats.

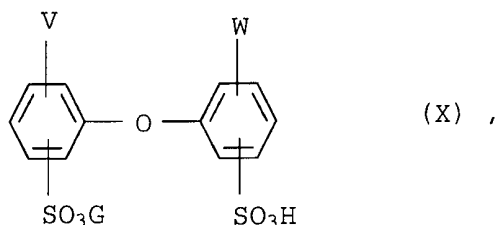
Das molare Verhältnis zwischen stabilen N-Oxyl-Radikalen und radikalischem Polymerisationsinitiator beträgt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens normalerweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,8 bis 4.

Durch Zugabe von organischen Säuren wie Camphersulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure (US-A 5,322,912) oder durch Zugabe von Dimethylsulfoxid (US-A 5,412,047) bzw. Indolylessigsäure zum Polymerisationsgemisch kann die Polymerisationsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Regel erhöht werden.

Als erfindungsgemäß geeignete Dispergiermittel eignen sich insbesondere die im Rahmen radikalisch initiiert wäßriger Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren. Dies sind z.B. Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), ethoxylierte Fettalkohole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (z.B. Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (z.B. EO-Grad: 4 bis 30 u. Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>15</sub>), von Alkylsulfonsäuren (z.B. Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>35</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (z.B. Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>35</sub>).

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Verbindungen der allgemeinen Formel X

35



40

worin V und W Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und G und H Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten V, W lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen,

wobei V und W nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. G und H sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen X, in denen G und H Natrium, V ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und W Wasserstoff oder V ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbindungen X sind allgemein bekannt, z.B. aus der US-A 4, 269, 749, und im Handel erhältlich.

Bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren beträgt die erfindungsgemäß zu verwendende Dispergiermittelmenge in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Beginn der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation wird die Emulgatormenge in der Regel als oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration liegend gewählt.

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen z.B. Olefine wie Ethylen oder Propylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, 2-Vinylnaphthalin und 9-Vinylanthracen, substituierte vinylaromatische Monomere wie p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und 4-Vinylbiphenyl, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 20, häufig 1 bis 12, meist 1 bis 8 und besonders häufig 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl-, -tert.-butyl- und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, die Nitrile der vorgenannten  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Methacrylnitril sowie  $C_{4-8}$ -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren. Die vorgenannten Monomeren bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. Monomere, die für sich polymerisiert üblicherweise Homopolymerisate ergeben, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, werden im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0 bis 20 und meist 0 bis 10 Gew.-%, mit einpolymerisiert.

Beispiele für derartige Monomere sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride und Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacryl-  
5 amid, aber auch die Monoester dieser Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, ferner Vinylsulfonsäure sowie N-Vinylpyrrolidon.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren auf die Monomeren  
10 Styrol, Vinyltoluol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl(Meth)acrylate, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat, und Acrylnitril sowie auf Monomergemische anwendbar, die zu wenigstens 85 Gew.-% aus vorgenannten Monomeren oder Gemischen der vorgenannten Monomeren zusammengesetzt sind.

15 Erfindungsgemäß lassen sich in vergleichsweise kontrollierter Weise sowohl statistische, alternierende als auch segmentierte Copolymerisate, insbesondere Zwei- und Dreiblockcopolymerisate, aus vorgenannten Monomeren im wäßrigen Medium in disperser Ver-  
20 teilung befindlich erzeugen. Von besonderer Bedeutung ist die erfindungsgemäße Herstellung von Poly(n-butylacrylat) sowie von Blockcopolymerisaten die Poly(n-butylacrylat) als wenigstens ein Segment enthalten. Durch entsprechende Steuerung der Zufuhr an zu polymerisierenden Monomeren können auch Gradientenpolymeri-  
25 sate, d.h., Polymerisate mit zu- oder abnehmendem Comonomergehalt entlang der Polymerisatkette hergestellt werden. Bei Dreiblockcopolymerisaten A-Block-B-Block-C-Block können die Blöcke A und C aus gleichen oder verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Die Glasübergangstemperatur der Blöcke kann nach Belieben gewählt  
30 werden. Beispielsweise kann die chemische Zusammensetzung der Blöcke A, C so gewählt werden, daß ihre Glasübergangstemperatur  $\geq 0^\circ\text{C}$  beträgt. Gleichzeitig kann die chemische Zusammensetzung des Blocks B so gewählt werden, daß dessen Glasübergangstemperatur  $< 0^\circ\text{C}$  beträgt. Dabei kann der Block B z.B. zu mehr als 70 Gew.-%  
35 aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-(Meth)acrylaten in polymerisierter Form aufgebaut sein. Häufig ist der Block B dabei aus n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder deren Gemischen in polymerisierter Form aufgebaut.

40 Selbstverständlich können als Comonomere auch solche einpolymerisiert werden, die mehr als eine Vinylgruppe aufweisen. Als Ergebnis werden vernetzte Polymerisate erhalten. Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft ist die Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren dispergierte Polymerisatpartikel eine Kern/  
45 Schale-Morphologie aufweisen. Die Vorteilhaftigkeit resultiert insbesondere aus einer verbesserten Anknüpfung der Schale an den Kern. Erhältlich ist eine Kern/Schale-Morphologie in der Regel

dann, wenn mit der Polymerisationsdauer ein Monomerenwechsel vollzogen und gleichzeitig eine Neubildung von dispergierten Polymerisatpartikeln im wesentlichen unterdrückt wird. Vorzugsweise werden in den Kern vernetzend wirkende Monomere copoly-

5 merisiert. Beispielsweise kann der Kern aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat oder aus einem Copolymerisat von Styrol und Acrylnitril aufgebaut sein und eine Glasübergangstemperatur  $\geq 25^\circ\text{C}$  aufweisen. Die erste Schale kann beispielsweise aus Polybutadien, Poly-n-alkylacrylat wie Poly-n-butylacrylat oder aus Copolymeri-

10 saten mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g < 0^\circ\text{C}$  bestehen. Daran kann sich eine oder mehrere weitere harte Schalen (z.B. aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder Poly-styrol-acrylnitril-copolymerisat) mit einer  $T_g \geq 25^\circ\text{C}$  anschließen.

15 Solche Kern-Schale Polymerisatpartikel können nach ihrer Isolierung als Additive zur Modifizierung anderer Kunststoffe eingesetzt werden.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß erhältlichen, in wäßri-

20 gem Medium dispergiert befindlichen, Polymerisate ist in einfacher Weise dadurch einstellbar, daß man zum gewünschten Zeitpunkt die Polymerisationstemperatur absenkt und so die Blockade der wachsenden Polymerisatkettenden durch die stabilen N-Oxyl-Radikale einfriert. In der Regel tritt dies bei unterhalb  $100^\circ\text{C}$

25 liegenden Temperaturen ein. Durch Temperaturerhöhung kann eine solche Blockade rückgängig gemacht werden. Eine andere Möglichkeit zur Einstellung des Molekulargewichts besteht in der Begrenzung der Menge der zu polymerisierenden Monomeren. Eine irreversible Molekulargewichtseinstellung gestattet der Zusatz von

30 klassischen Molekulargewichtsreglern wie Estern aus Thioglykolsäure und 2-Ethylhexanol oder tert.-Dodecylmercaptan. Ihr Zusatz terminiert die wachsenden Polymerisatkettenden irreversibel und befreit die Polymerisatketten von den stabilen N-Oxyl-Radikalen, die nachfolgend z.B. durch in geeigneter Weise durchzuführende

35 Extraktion eliminiert werden können.

Erfindungsgemäß sind so in einfacher Weise wäßrige Dispersionen von Polymerisaten erhältlich, deren gewichtsmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  gezielt Werte von  $\geq 1000$  bis  $250\ 000$ , bzw.  $\geq 10\ 000$

40 bis  $250\ 000$  beträgt. Die Polydispersitätsindices des Molekulargewichts betragen regelmäßig  $< 2$ , üblicherweise  $< 1,5$ . Im Fall von Blockcopolymerisaten gilt dies auch für die einzelnen Segmente.

45 Die Polymerisationstemperatur beträgt erfindungsgemäß mit Vorteil  $> 100^\circ\text{C}$  bis  $180^\circ\text{C}$ . Besonders vorteilhaft sind Temperaturen von  $120$  bis  $150^\circ\text{C}$ .

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß der Polymerisationsdruck oberhalb des Dampfdrucks des Polymerisationsgemisches bei der entsprechenden Polymerisationstemperatur liegt. Er kann > 1 bar bis 1000 bar betragen. Mit Vorteil beträgt der Polymerisationsdruck 2 bis 20 bar. Ganz besonders vorteilhaft ist ein Polymerisationsdruck von 4 bis 10 bzw. 5 bis 7 bar.

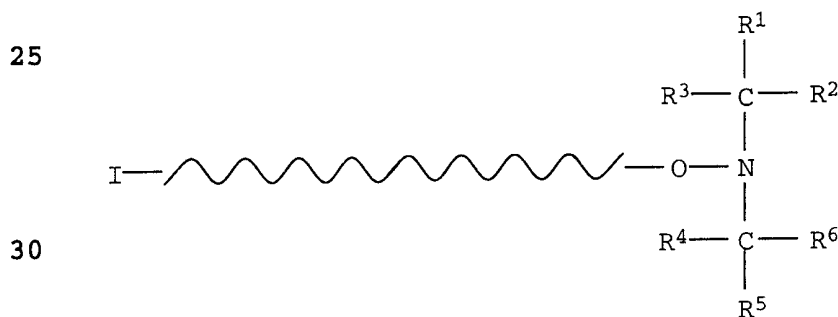
In einfacher Weise lassen sich die gewünschten Druckverhältnisse dadurch einstellen, daß man im Polymerisationsreaktor vor dem Aufheizen des Polymerisationsgemisches auf die gewünschte Polymerisationstemperatur mittels inerten Gasen wie z.B. Methan, CO<sub>2</sub>, CO, Ar, He oder N<sub>2</sub> einen Vordruck einstellt. In typischer Weise kann ein solcher Vordruck z.B. 3 bis 5 bar betragen. Anschließend wird der geschlossene Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur gebracht. Üblicherweise erfolgt die Durchführung der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff.

Selbstverständlich kann aber auch im Beisein von molekularem Sauerstoff polymerisiert werden. D.h., der gewünschte Vordruck kann z.B. auch mittels Luft eingestellt werden. Aber auch gasförmige Monomere wie Butadien oder Ethylen, gegebenenfalls im Gemisch mit vorgenannten Gasen, können zur Vordruckeinstellung herangezogen werden. Üblicherweise erfolgt die Vordruckeinstellung bei Temperaturen < 100°C. In der Regel wird sie bei Temperaturen von 0°C bis 75°C bzw. 25°C bis 75°C vorgenommen. Häufig wird im Beisein von pH-Puffern wie Natriumbicarbonat polymerisiert.

In besonders einfacher Weise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren so durchführen, daß man alle Bestandteile des Polymerisationsgemisches (einschließlich der wäßrigen Phase) in das gerührte Polymerisationsgefäß vorlegt, den gewünschten Vordruck einstellt und anschließend unter Fortsetzung des Rührens im geschlossenen Polymerisationsgefäß die gewünschte Polymerisationstemperatur einstellt und unter Aufrechterhaltung der Polymerisation bis zum gewünschten Umsatz polymerisiert. Häufig wird die Temperatur auch zunächst auf einen Wert von 50°C bis < 100°C eingestellt, um den Zerfall des radikalischen Polymerisationsinitiators auszulösen. Auf die eigentliche Polymerisationstemperatur wird anschließend erwärmt. Selbstverständlich können die zu polymerisierenden Monomeren dem Polymerisationsgefäß auch stufen- und/oder gradientenförmig zugeführt werden. Ebenso können die stabilen N-Oxyl-Radikale und der verwendete radikalische Polymerisationsinitiator vor, während oder nach Beendigung eines Polymerisationsschritts dem Polymerisationsgemisch zugegeben werden. Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Poly-

merisatdispersion beträgt in der Regel 20 bis 50 Vol.-%. Er kann jedoch bei Bedarf bis zu 75 Vol.-% betragen. Durch chemische Agglomeration und/oder Druckagglomeration läßt sich der Durchmesser der dispergierten Polymerisatteilchen der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion vergrößern. Zum Zweck der Kontrolle der Durchmesser der in der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion enthaltenen Polymerisatteilchen können erfindungsgemäß selbstredend auch Saatlatices zugesetzt werden. Dies kann vor oder während der Durchführung der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation erfolgen. Im Unterschied zum Verfahren des nächstliegenden Standes der Technik bedarf es erfindungsgemäß jedoch keiner Quellung solcher Saatspolymerisatpartikel. Eine Saatsfahrweise wird insbesondere dann angewendet werden, wenn man an einer breiten Durchmesser-  
 5  
 10  
 15  
 20

erfindungsgemäß sind so wäßrige Polymerisatdispersionen erhältlich, deren dispergierte Polymerisatpartikel aus Polymerisat der nachfolgenden Struktur bestehen:



mit

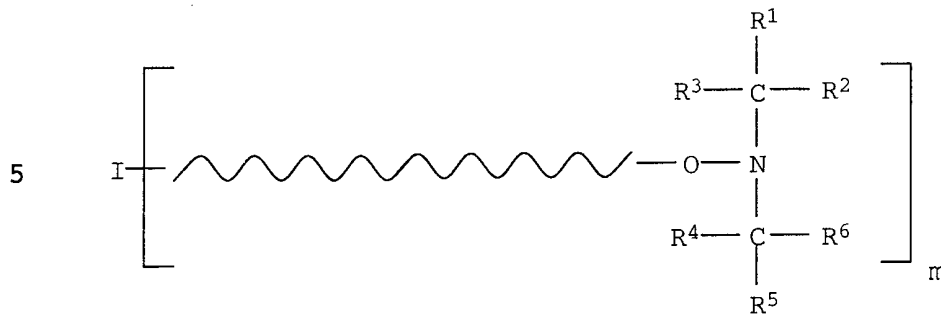
I = Rest des radikalischen Polymerisationsinitiators und

35  = verzweigtes oder lineares Copolymerisat.

Verwendet man einen radikalischen Polymerisationsinitiator, der beim thermischen Zerfall Bruchstücke mit mehr als einer radikalischen Funktionalität entwickelt, sind auch nachfolgende Strukturen möglich:


40





mit  $m = 1$  bis 4.

Ähnliche Strukturen sind möglich, wenn mehrwertige stabile N-Oxyl-Radikale verwendet werden, d.h. Verbindungen, die mehr  
15 als eine N-Oxyl-Radikalgruppe aufweisen.

Handelt es sich bei  um ein Blockcopolymerisat aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block, sind vorgenannte  
20 Strukturen als Dispergiermittel geeignet (vgl. die ältere Anmeldung DE-A 19648029).

Ein Nachteil der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation ist ihre teilweise vergleichs-  
25 weise geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Vor diesem Hintergrund kann es zweckmäßig sein, die erfindungsgemäße Verfahrensweise mit einer klassischen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zu kombinieren. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man klassisch beginnt und anschließend erfindungsgemäß fortfährt oder umgekehrt verfährt.

30 Im letzteren Fall wird beispielsweise zum als angemessen erachteten Zeitpunkt radikalischer Polymerisationsinitiator im Überschuß (relativ zur enthaltenen Menge an N-Oxyl-Radikal) zugesetzt.

35 In beiden Fällen ist die Polydispersität des resultierenden Polymerisats erhöht.

40

45

Beispiele

Allgemeines

- 5 Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Monomeren und Polymerisationshilfsstoffe wurden ohne weitere Reinigung, d.h., wie bezogen, verwendet. Als stabile N-Oxyl-Radikale wurden 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin der Hüls AG (4-Hydroxy-TEMPO), 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin der Fa. Aldrich (TEMPO) und das Kaliumsalz des Schwefelsäurehalbesters des 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, eigene Synthese (TEMPO-O-SO<sub>3</sub>K), eingesetzt. Die molalen Löslichkeiten der drei genannten stabilen N-Oxyl-Radikale betragen bei 25°C u. 1 atm in Wasser:

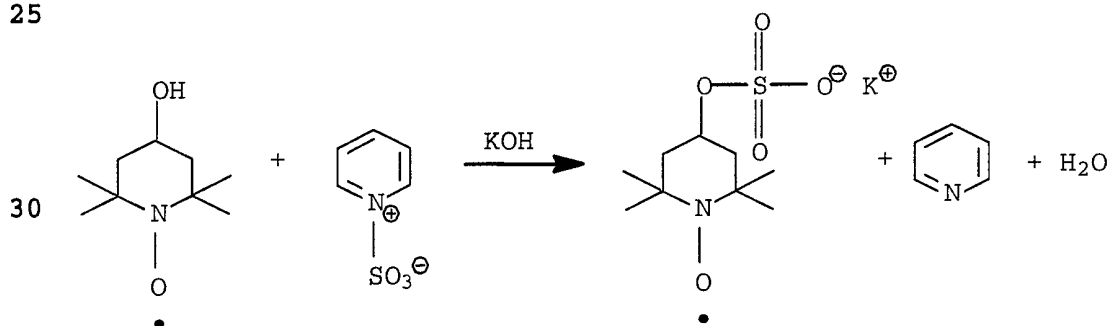
15

TEMPO:	$6,4 \cdot 10^{-5}$ mol/kg
4-Hydroxy-TEMPO:	$3,25 \cdot 10^{-3}$ mol/kg
TEMPO-O-SO <sub>3</sub> K:	$2,55 \cdot 10^{-3}$ mol/kg

- 20 Die Molekulargewichte wurden mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt. Die Eichung erfolgte mittels Polystyrol-Standards.

Herstellung von Kalium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl-4-sulfat (TEMPO-O-SO<sub>3</sub>K)

25



- 35 Zu einer Lösung von 18 g (0,1 mol) 4-Hydroxy-TEMPO (der Hüls AG) in 70 ml Acetonitril wurde bei einer Temperatur von 80°C unter Rühren eine Lösung von 15,9 g (0,1 mol) Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex (1 : 1) in 80 ml Acetonitril zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5 h bei Siedetemperatur (unter Rück-
- 40 fluß) und danach noch 12 h bei 25°C gerührt.

Anschließend wurde das Acetonitril bei reduziertem Druck destillativ abgetrennt. Dann wurde eine Lösung von 0,1 mol KOH in 80 ml Wasser zugegeben. Die resultierende wäßrige Lösung wurde

45 sieben mal aufeinanderfolgend mit je 150 ml Essigsäureethylester extrahiert (Abtrennung von gebildetem Pyridin und nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen). Die verbleibende wäßrige Phase wurde

unter reduziertem Druck eingeengt und der Rückstand anschließend im Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurden 20,2 g TEMPO-O-SO<sub>3</sub>K.

(weitere Synthesemöglichkeiten finden sich z.B. in Melhorn, Rolf  
5 Joachim; Packer, Lester, CJCHAG, Can. J.C. EN, 60, 1982, S. 1452  
- 1462 und in Sunamoto, Junzo; Akiyoshi, Kazunari, Kihara, Tet-  
suji; Endo, Masayuki, BCS JA8, Bull. Chem. Soc. Jpn., EN, 65, 4,  
1992, S. 1041 - 1046.)

#### 10 Beispiel 1

In einem gerührten 5 l-Druckkessel wurden bei 25°C 1550 g Wasser,  
4,7 g Natriumbicarbonat, 9,3 g des Kaliumsalzes einer C<sub>30</sub>-Alkyl-  
sulfonsäure, 3,6 g 4-Hydroxy-TEMPO, 3,8 g Kaliumperoxodisulfat,  
15 281 g Styrol und 94 g Acrylnitril vorgelegt. Dann wurde im Poly-  
merisationsgefäß mittels molekularem Stickstoff ein Vordruck von  
4 bar eingestellt und das Polymerisationsgemisch auf 95°C erhitzt.  
Vorgenannte Temperatur wurde 30 min aufrechterhalten.  
Anschließend wurde die Temperatur auf 120°C erhöht und 12 h bei  
20 dieser Temperatur (und einem Druck von ca. 7 bar) polymerisiert.  
Danach wurde auf 60°C abgekühlt, 200 g n-Butylacrylat zugegeben,  
auf 120°C erhitzt und weitere 12 h bei 120°C und ca. 7 bar  
polymerisiert. Die resultierende wäßrige Polymerisatdispersion  
wies einen Feststoffgehalt von 13 Gew.-% auf und war frei von  
25 Koagulat.

In Abhängigkeit von der Gesamtpolymerisationsdauer bei 120°C  
wurde für vorgenannte Polymerisation das gewichtsmittlere Mole-  
kulargewicht  $\bar{M}_w$  des gebildeten Polymerisats ermittelt. Die Ergeb-  
30 nisse zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1

	Polymerisat	Gesamtpolymerisationsdauer [120°C, h]	$\bar{M}_w$
35	Poly-styrol-acrylnitril	4	9800
	Poly-styrol-acrylnitril	6	13600
	Poly-styrol-acrylnitril	12	28000
40	Poly-styrol-acrylnitril- Poly-butylacrylat	15	31500
	Poly-styrol-acrylnitril- Poly-butylacrylat	18	35900
	Poly-styrol-acrylnitril- Poly-butylacrylat	24	42000

45

Das mit der Polymerisationsdauer zunehmende Molekulargewicht weist die Kontrolliertheit der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation aus.

### 5 Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurde jedoch kein über dem Dampfdruck des Polymerisationsgemisches liegender Vordruck eingestellt. Nach kurzer Polymerisationsdauer bei 120°C (bei ca. 4 bar) wurde die wäßrige Polymerisatdispersion instabil und koagulierte.

### Beispiel 2

In einem gerührten 5 l-Druckkessel wurden bei 25°C 1500 g Wasser, 4,7 g Natriumbicarbonat, 9,3 g Kaliumsalz einer C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäure, 3,6 g 4-Hydroxy-TEMPO, 3,8 g Kaliumperoxodisulfat und 375 g Styrol vorgelegt. Dann wurde im Polymerisationsgefäß mittels molekularem Stickstoff ein Vordruck von 4 bar eingestellt und das Polymerisationsgemisch auf 95°C erhitzt. Vorgenannte Temperatur wurde 30 min aufrechterhalten. Anschließend wurde die Temperatur auf 120°C erhöht und 44 h bei dieser Temperatur (bei ca. 7 bar) polymerisiert. Bei einem Polymerisationsumsatz von 70 Gew.-% wurde die Polymerisation durch abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Die resultierende wäßrige Polymerisatdispersion wies einen Feststoffgehalt von 14,5 Gew.-% auf und war frei von Koagulat. In Abhängigkeit von der Gesamtpolymerisationsdauer bei 120°C wurden für vorgenannte Polymerisation das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  und der PDI des gebildeten Polymerisats ermittelt.

Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2

Polymerisat	Gesamtpolymerisationsdauer [120°C, h]	$\bar{M}_w$	PDI
Polystyrol	3	6800	1,45
Polystyrol	19	18900	1,34
Polystyrol	29	25300	1,42
Polystyrol	44	33000	1,46

Mit der Polymerisationsdauer nimmt das mittlere Molekulargewicht deutlich zu. Die Molekulargewichtsverteilung bleibt auch bei hohen Polymerisationsumsätzen eng.

## Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, anstelle von 3,6 g 4-Hydroxy-TEMPO wurden jedoch 3,6 g TEMPO verwendet. Nach 44-stündiger Polymerisationsdauer bei 120°C wurde die Polymerisation durch abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Der Polymerisationsumsatz betrug 83,5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion betrug 17,2 Gew.-%. Die entsprechenden zeitabhängigen Ergebnisse weist Tabelle 3 aus.

10

Tabelle 3

Polymerisat	Gesamtpolymerisationsdauer [120°C, h]	$\bar{M}_w$	PDI
Polystyrol	3	9800	1,31
Polystyrol	19	10800	1,29
Polystyrol	29	12600	1,33
Polystyrol	44	14300	1,65

20 Die Zunahme des gewichtsmittleren Molekulargewichts mit der Polymerisationsdauer ist weniger ausgeprägt als in Beispiel 2. Die Polydispersität bezüglich des Molekulargewichts nimmt bei hohen Polymerisationsumsätzen ebenfalls stärker zu als in Beispiel 2.

## 25 Beispiel 4

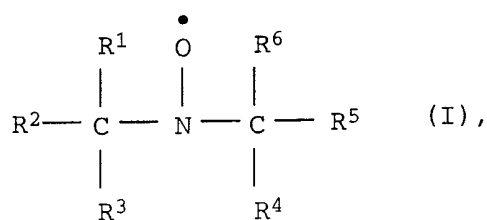
Beispiel 2 wurde wiederholt, anstelle von 3,6 g 4-Hydroxy-TEMPO wurden jedoch 5,3 g TEMPO-O-SO<sub>3</sub>K verwendet. Nach 7-stündiger Polymerisationsdauer bei 120°C wurde die Polymerisation durch abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Der Polymerisationsumsatz betrug 98,5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion betrug 20,4 Gew.-%. Die entsprechenden zeitabhängigen Ergebnisse weist Tabelle 4 aus.

35 Tabelle 4

Polymerisat	Gesamtpolymerisationsdauer [120°C, h]	$\bar{M}_w$	PDI
Polystyrol	0,5	247100	3,53
Polystyrol	1,5	279000	2,96
Polystyrol	2	292800	2,91
Polystyrol	3	306700	2,76
Polystyrol	6	323500	2,61
Polystyrol	7	328000	2,72

## Patentansprüche

1. Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und mittels eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein eines stabilen N-Oxyl-Radikals polymerisiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) als radikalischer Polymerisationsinitiator ein Peroxid, ein Hydroperoxid und/oder eine Azoverbindung verwendet wird, deren molale Löslichkeit bei 25°C und 1 bar in Wasser größer oder gleich der entsprechenden molalen Löslichkeit von tert.-Butylhydroperoxid in Wasser ist und deren Zerfallstemperatur im Polymerisationsmedium < 100°C beträgt,
- b) die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation bei einer Temperatur oberhalb von 100°C durchgeführt wird und
- c) die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation bei Drücken durchgeführt wird, die oberhalb des Dampfdrucks des im Polymerisationsgefäß befindlichen Polymerisationsgemisches liegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal eine Verbindung der allgemeinen Formel I



mit

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = dieselbe oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen und

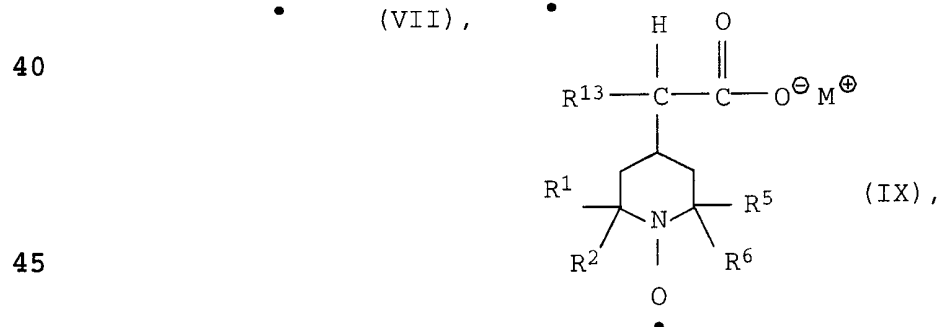
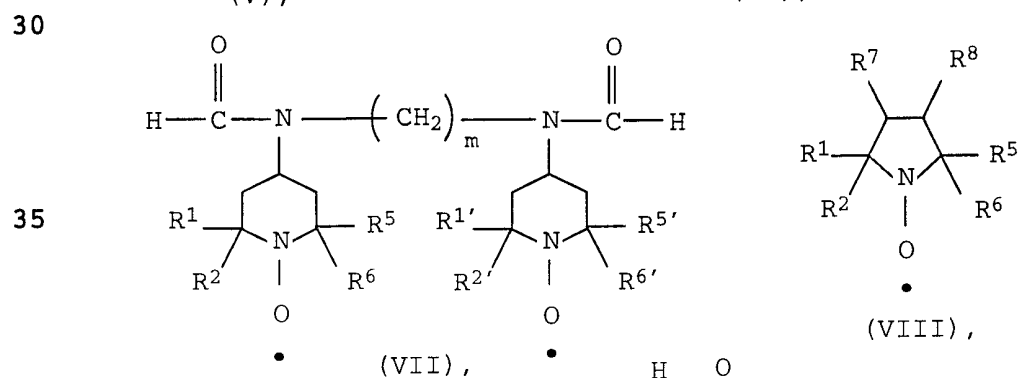
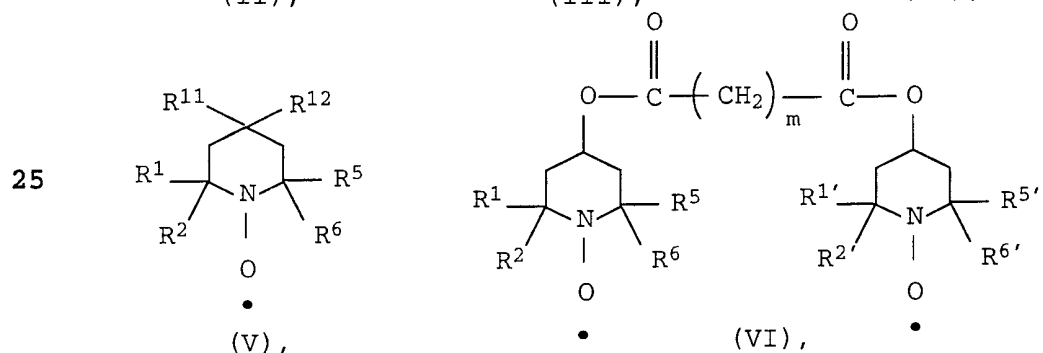
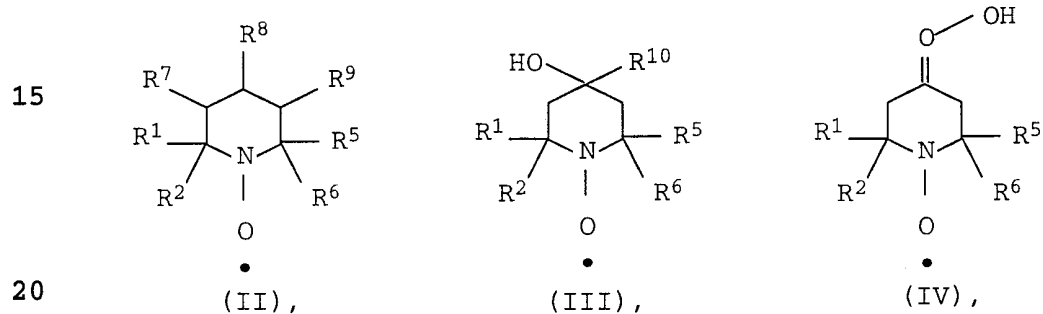
## 29

$R^3, R^4$  = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder

5  $R^3CNCR^4$  = eine, gegebenenfalls substituierte, zyklische Struktur,

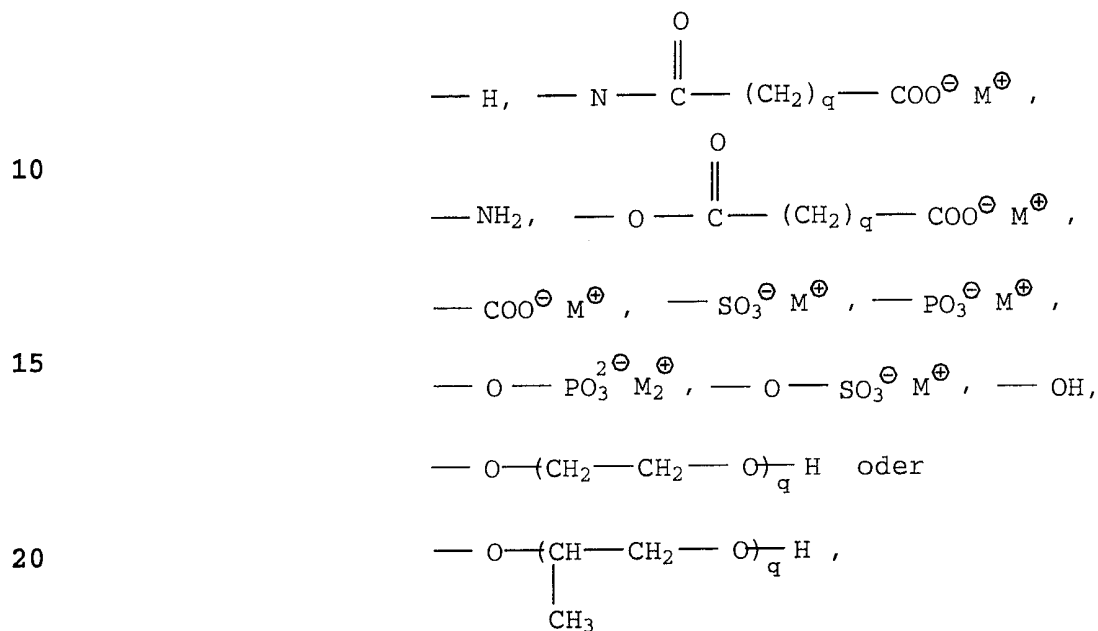
verwendet wird.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX verwendet wird:



mit

m = 2 bis 10,

5 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> = unabhängig voneinander

25 mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der vorhandenen Substituenten R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> von Wasserstoff verschieden ist,

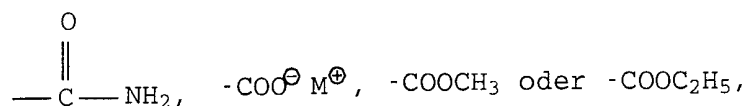
M<sup>⊕</sup> = Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion,

30 q = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig voneinander dieselbe oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen,

35 R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup> = unabhängig voneinander und unabhängig von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> dieselben Gruppen wie R<sup>1</sup>,

40 R<sup>10</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH=CH<sub>2</sub>, -C≡CH, -CN,



45



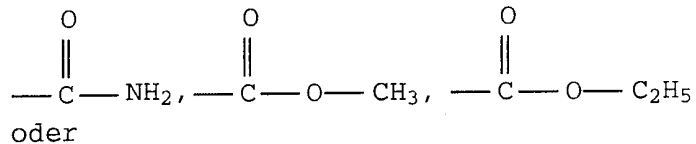
## 31

R<sup>11</sup> = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder wenigstens eine Ammoniumgruppe aufweist,

5

R<sup>12</sup> = unabhängig von R<sup>11</sup> dieselben Gruppen wie R<sup>11</sup> oder -H, -OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -COO<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>, -C≡CH,

10



15

hydroxysubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> = gemeinsam den Sauerstoff einer Carbonylgruppe und

20

R<sup>13</sup> = —H, —CH<sub>3</sub> oder —CH<sub>2</sub>— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —C—O<sup>⊖</sup> M<sup>⊕</sup>.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal wenigstens ein Vertreter aus der Gruppe umfassend 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 4-Hydroxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin, 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 4-Carboxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin, 3-Carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidin und das Natrium- sowie das Kaliumsalz des Schwefelsäurehalbesters des 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal wenigstens ein solches verwendet wird, dessen molale Löslichkeit im wäßrigen Polymerisationsmedium bei 25°C und 1 bar  $\geq 10^{-6}$  mol/kg beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal wenigstens ein solches verwendet wird, dessen molale Löslichkeit im wäßrigen Polymerisationsmedium bei 25°C und 1 bar  $\geq 10^{-3}$  mol/kg beträgt.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal wenigstens ein solches verwendet wird, dessen molale Löslichkeit im wäßrigen Polymerisationsmedium bei 25°C und 1 bar größer als die entsprechende molale Löslichkeit in den zu polymerisierenden Monomeren ist.  
5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als radikalischer Polymerisationsinitiator Peroxodischwefelsäure und/oder eines ihrer Alkalimetallsalze mitverwendet wird.  
10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu polymerisierenden Monomeren zu wenigstens 85 Gew.-% aus Monomeren der Gruppe umfassend Styrol, Vinyltoluol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate und Acrylnitril zusammengesetzt sind.  
15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Verlauf der Polymerisation wenigstens ein Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren vollzogen wird.  
20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationstemperatur > 100 bis 180°C beträgt.  
25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsdruck 2 bis 20 bar beträgt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerisationsgemisch bei einer unterhalb 100°C liegenden Temperatur ins Polymerisationsgefäß vorlegt, bei dieser Temperatur einen oberhalb des Dampfdruckes des Polymerisationsgemisches liegenden Druck einstellt und anschließend das geschlossene Polymerisationsgefäß auf die  
35 oberhalb 100°C liegende Polymerisationstemperatur erwärmt und polymerisiert.
14. Wäßrige Polymerisatdispersion, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.  
40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03699

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08F4/00 C08F2/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES) 21 June 1994 cited in the application -----	
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON) 8 April 1986 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1998

Date of mailing of the international search report

09/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5322912    A	21-06-1994	AU 5295593 A	08-06-1994
		BR 9305751 A	28-01-1997
		CA 2126670 A, C	26-05-1994
		CN 1087349 A	01-06-1994
		EP 0621878 A	02-11-1994
		JP 6199916 A	19-07-1994
		MX 9307085 A	30-06-1994
		WO 9411412 A	26-05-1994
		US 5401804 A	28-03-1995
		US 5549998 A	27-08-1996
US 4581429    A	08-04-1986	AU 571240 B	14-04-1988
		DE 3486145 A	17-06-1993
		EP 0135280 A	27-03-1985
		JP 1797643 C	28-10-1993
		JP 5006537 B	26-01-1993
		JP 60089452 A	20-05-1985
		AU 3037884 A	17-01-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03699

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C08F4/00 C08F2/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 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)				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES) 21. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt ---			
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON) 8. April 1986 in der Anmeldung erwähnt -----			
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">                     "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                 </td> <td style="vertical-align: top;">                     "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                      "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist                 </td> </tr> </table>			"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
"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  29. Oktober 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  09/11/1998		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Cauwenberg, C		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5322912 A	21-06-1994	AU 5295593 A	08-06-1994
		BR 9305751 A	28-01-1997
		CA 2126670 A,C	26-05-1994
		CN 1087349 A	01-06-1994
		EP 0621878 A	02-11-1994
		JP 6199916 A	19-07-1994
		MX 9307085 A	30-06-1994
		WO 9411412 A	26-05-1994
		US 5401804 A	28-03-1995
		US 5549998 A	27-08-1996
		US 4581429 A	08-04-1986
DE 3486145 A	17-06-1993		
EP 0135280 A	27-03-1985		
JP 1797643 C	28-10-1993		
JP 5006537 B	26-01-1993		
JP 60089452 A	20-05-1985		
AU 3037884 A	17-01-1985		