

(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. Dezember 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/136555 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 6/20 (2006.01) **C08F 10/00** (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01) **C08F 12/08** (2006.01)
B01D 71/00 (2006.01) **C08F 14/06** (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01) **C08F 14/08** (2006.01)
B01F 3/08 (2006.01) **C08F 18/04** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;
67056 Ludwigshafen (DE).

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063354

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2006 (20.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 028 989.4 21. Juni 2005 (21.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILDESON, Jacob**
[US/US]; 11501 Steele Creek Road, Charlotte, NC 28273
(US). **DANNER, Thomas** [DE/DE]; Bahnhofstr. 32,
67167 Erpolzheim (DE). **VIERECK, Sonja** [DE/DE];
Alfred-delp-str.5, 68163 Mannheim (DE). **BAUDER,**
Andreas [DE/DE]; Geierstr.6, 68199 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS POLYMER DISPERSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN POLYMERDISPERSION

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous polymer dispersion using microporous membranes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion unter Verwendung von mikroporösen Membranen.



WO 2006/136555 A1

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion

Beschreibung

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass
- 10 a) zuerst eine organische Polymerlösung, gebildet aus einem gering in Wasser löslichen Polymer und einem gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel hergestellt wird, danach
- b) die erhaltene organische Polymerlösung in ein wässriges Medium eingebracht wird, welches Dispergierhilfsmittel enthält, danach
- 15 c) die erhaltene heterogene Mischung mittels geeigneten Maßnahmen in eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser $\geq 2 \mu\text{m}$ (Rohemulsion) überführt wird, danach
- 20 d) die erhaltene Rohemulsion durch eine mikroporöse Membran unter Ausbildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser $\leq 1000 \text{ nm}$ (Miniemulsion) geleitet wird, und danach
- e) das organische Lösemittel aus der Miniemulsion abgetrennt wird.
- 25 Die Herstellung wässriger Polymerdispersionen erfolgt häufig nach der Methode der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation. Diese Methode ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2nd Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise so, dass man die ethylenisch ungesättigten Monomeren, in der Regel unter Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Häufig werden bei den erhaltenen wässrigen Polymerdispersionen die Restgehalte an nicht umgesetzten Monomeren durch dem Fachmann ebenfalls bekannte chemische und/oder physikalische Methoden [siehe beispielsweise EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187,
- 30
35
40

DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 und 19847115] herabgesetzt, der Polymerfeststoffgehalt durch Verdünnung oder Aufkonzentration auf einen gewünschten Wert eingestellt oder der wässrigen Polymerdispersion weitere übliche Zusatzstoffe, wie beispielsweise bakterizide oder schaumdämpfende Additive zugesetzt. Nachteilig an der Methode der wässrigen Emulsionspolymerisation ist, dass sich wässrige Polymerdispersionen nur ausgehend von ethylenisch ungesättigten Monomeren erhalten lassen.

Daneben ist die Herstellung wässriger Polymerdispersionen in Form sogenannter sekundärer wässriger Polymerdispersionen bekannt (siehe hierzu beispielsweise Eckersley et al., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chemistry, 1977, 38(2), Seiten 630, 631, US-A 3,360,599, US-A 3,238,173, US-A 3,726,824, US-A 3,734,686 oder US-A 6,207,756). Die Herstellung der sekundären wässrigen Polymerdispersionen erfolgt in der Regel dergestalt, dass das Polymere in einem organischen Lösemittel aufgelöst und unter Ausbildung von wässrigen Polymeren/Lösemittel-(Mini)emulsionen in ein wässriges Medium dispergiert wird. Anschließende Lösemittelabtrennung liefert die entsprechenden wässrigen Polymerdispersionen. Nachteilig an den vorgenannten sekundären wässrigen Polymerdispersionen ist deren breite Teilchengrößenverteilung und die erforderlichen relativ großen Dispergierhilfsmittelmengen, um die Polymerteilchen in dispers verteilter Form zu halten. Weitere Nachteile sind die für die Herstellung erforderlichen hohen Energieeinträge, verbunden mit hohen Scherkräften sowie die daraus resultierenden hohen Koagulatgehalte der erhaltenen sekundären wässrigen Polymerdispersionen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von sekundären wässrigen Polymerdispersionen, welches nicht die vorgenannten Nachteile aufweist.

Überraschender Weise wurde die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst.

Erfindungswesentlich ist, dass das eingesetzte Polymer und das verwendete organische Lösemittel eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen. Unter geringer Wasserlöslichkeit soll im Rahmen dieser Schrift verstanden werden, wenn das Polymere bzw. das organische Lösemittel in entionisiertem Wasser bei 20 °C und 1 atm (absolut) eine Löslichkeit ≤ 50 g/l, bevorzugt ≤ 10 g/l und vorteilhaft ≤ 5 g/l bzw. ≤ 1 g/l, aufweisen.

Erfindungsgemäß lassen sich alle Polymeren einsetzen, welche eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und welche mit einem gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel eine homogene Polymerlösung auszubilden vermögen. Insbesondere lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Polymere einsetzen: Polyolefine auf Basis linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer mono-

- oder diethylenisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise die Homo- oder Copolymeren auf Basis Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 2-Methylpropen (Isobuten), 1,3-Butadien, Isopren, Styrol, insbesondere die Homopolymeren Polyethen, Polypropen, Poly-1-buten, Polyisobuten, Polybutadien oder Polystyrol oder die entsprechenden
- 5 Copolymeren aus Ethen/Propen, Ethen/1-Buten, Ethen/Isobuten, Propen/1-Buten oder Propen/Isobuten, Polyester auf Basis C₃-bis C₁₅-aliphatischer Lactonverbindungen sowie linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer Diolverbindungen und linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäureverbindungen, beispielsweise Polyester auf Basis Terephthalsäure/Ethylenglykol oder Hexadecamethylendicarbonsäure/Propylenglykol, Polyamide auf
- 10 Basis C₃- bis C₁₅-aliphatischer Lactamverbindungen sowie linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer primärer Diaminverbindungen und linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäureverbindungen, beispielsweise Polyamide auf Basis ε-Caprolactam oder Hexamethylendiamin/Adipinsäure, Polyurethane auf Basis linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-
- 15 aliphatischer oder aromatischer Diolverbindungen und linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer Diisocyanatverbindungen, beispielsweise Polyurethane auf Basis 1,6-Hexandiol sowie Polyether- und/oder Polyesterdiolen und 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-
- 20 Methylendi(phenylisocyanat), Polycarbonate auf Basis linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₀-aliphatischer oder aromatischer Diolverbindungen und Phosgen oder auf Basis von Epoxiden und Kohlendioxid, beispielsweise Polycarbonate auf Basis Ethylenglykol/Phosgen, Ethylenoxid/Kohlendioxid oder Propylenglykol/Kohlendioxid und/oder Polymere, welche durch radikalische Polymerisation einer Monomerenmischung, ent-
- 25 haltend
- 50 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atome aufweisenden Alkanolen, insbesondere Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder 2-Ethylhexanol, oder
- 30 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
- 35 50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
- 40 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versätsäure, Vinylester langkettiger Fettsäuren und/oder Ethylen,
- erhalten wurden. Dabei ist von Bedeutung, dass im Rahmen dieser Schrift, der Begriff Polyolefine auch chemisch modifizierte Polyolefine, insbesondere durch Oxidation modifizierte Polyolefine (siehe hierzu beispielsweise US-A 3,786,116) mit umfassen soll.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle organischen Lösemittel geeignet, welche eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und welche sich im Verfahrensschritt e) in einfacher Weise, beispielsweise durch Destillation oder Wasserdampf- bzw. Inertgas-Strippung aus der wässrigen Miniemulsion abtrennen lassen. Geeignet als gering
5 in Wasser lösliche organische Lösemittel sind beispielsweise flüssige gesättigte und ungesättigte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 9 C-Atomen, wie beispielsweise n-Pentan und Isomere, Cyclopentan, n-Hexan und Isomere, Cyclohexan, n-Heptan und Isomere, n-Octan und Isomere, n-Nonan und Isomere, n-Penten und Isomere, Cyclopenten, n-Hexen und Isomere, Cyclohexen, n-Hepten und Isomere,
10 n-Octen und Isomere, n-Nonen und Isomere, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen sowie Ester aus C₁- bis C₄-aliphatischen Carbonsäuren und C₁- bis C₄-aliphatischen Alkoholen, wie beispielsweise Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäure- oder Buttersäuremethyl-, -ethyl-, n-propyl-, iso-propyl- oder n-butylester und/oder C₁- bzw. C₂-Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Dichlormethan,
15 Trichlormethan, Ethylchlorid oder C₁- bzw. C₂-Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Lösemittel einzusetzen.

Erfindungsgemäß lassen sich auch gasförmige Verbindungen einsetzen, beispielsweise Kohlenwasserstoffe und/oder C₁-Fluor- oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe, welche
20 unter Normalbedingungen (20 °C/1 atm, absolut) zwar gasförmig unter erhöhtem Druck jedoch flüssig vorliegen. Hierfür beispielhaft genannt seien Propan (Verflüssigung: 8,8 bar [Überdruck], 21 °C), Propen (Verflüssigung: 10 bar [Überdruck], 21 °C), n-Butan (Verflüssigung: 2,1 bar [Überdruck], 21 °C) und/oder n-Buten (Verflüssigung: 2,7 bar [Überdruck], 21 °C). Mit besonderem Vorteil lassen sich C₄-Schnitte eines Naphtha-
25 Crackers, insbesondere der Raffinat II-Schnitt (bestehend aus 30 bis 50 Gew.-% Buten-1, 30 bis 50 Gew.-% Buten-2, 10 bis 30 Gew.-% n-Butan sowie < 10 Gew.-% andere Verbindungen) einsetzen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel
30 weisen bei Atmosphärendruck (1 atm, absolut) Siedepunkte im Bereich ≥ -100 und $\leq +100$ °C, vorteilhaft ≥ -60 und $\leq +80$ °C oder $\leq +50$ °C und insbesondere vorteilhaft ≥ -60 und $\leq +15$ °C auf. Dabei versteht es sich von selbst, dass bei allen organischen Lösemitteln, welche einen Siedepunkt ≤ 30 °C aufweisen, zumindest die Verfahrensschritte a) bis d) bei einem Druck durchgeführt werden, der gewährleistet, dass bei der
35 Temperatur unter welcher die Verfahrensschritte a) bis d) erfolgen, das organische Lösemittel in flüssiger Form vorliegt. Dabei können die Drücke Werte ≥ 5 bar, ≥ 10 bar, ≥ 20 bar oder ≥ 40 bar (Überdruck) aufweisen. Nach oben sind die Drücke prinzipiell nicht begrenzt, jedoch werden in der Regel Drücke von 1000 bar aus apparativen Gründen nicht überschritten.

40

Selbstverständlich können auch solche gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel eingesetzt werden, welche einen Siedepunkt > 100 °C/1 atm aufweisen und mit

Wasser ein azeotropes Gemisch mit einem Siedepunkt $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bilden. Beispiele für solche organischen Lösemittel sind Chlorbenzol oder Toluol.

5 Erfindungsgemäß wird in Verfahrensschritt a) eine Polymerlösung aus gering in Wasser löslichem Polymer und gering in Wasser löslichem organischem Lösemittel hergestellt. Dabei ist der Polymergehalt in der Polymerlösung nicht limitiert. Aus praktischen Erwägungen (beispielsweise aufgrund der Viskosität der Polymerlösung oder dem gewünschten Gehalt an Polymeren in der wässrigen Polymerdispersion) enthält die Polymerlösung häufig ≥ 5 und ≤ 80 Gew.-%, oft ≥ 10 und ≤ 65 Gew.-% oder vorteilhaft $\geq$
10 15 und ≤ 50 Gew.-% an Polymer. Von Bedeutung ist ferner, dass das Polymer vollständig und homogen im organischen Lösemittel gelöst ist. Die Maßnahmen zur Herstellung einer homogenen Polymerlösung sind dem Fachmann geläufig.

Die im Verfahrensschritt a) hergestellte Polymerlösung wird im Verfahrensschritt b)
15 erfindungsgemäß in ein wässriges Medium eingebracht, welches Dispergierhilfsmittel enthält, wobei eine heterogene Mischung ausgebildet wird. Dabei kann das Einbringen der Polymerlösung in ein wässriges Medium beispielsweise in einem Gefäß erfolgen. Es ist beispielsweise aber auch möglich, die heterogene Mischung durch das gemeinsame Einleiten der Polymerlösung und des wässrigen Mediums in eine Rohrleitung
20 herzustellen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dispergierhilfsmittel können prinzipiell Emulgatoren und/oder Schutzkolloide sein.

25 Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-
30 Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-
35 Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

Selbstverständlich können auch Gemische aus Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergierhilfsmittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden
40 üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander ver-

träglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind.

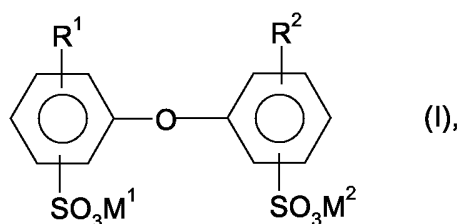
- 5 Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

10 Erfindungsgemäß werden als Dispergierhilfsmittel jedoch insbesondere Emulgatoren eingesetzt.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈ bis C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol® A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol® AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol® AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol® ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol® TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 20) der Fa. BASF AG.

20 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



30 worin R¹ und R² H-Atome oder C₄- bis C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und M¹ und M² Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, als geeignet erwiesen. In der allgemeinen Formel (I) bedeuten R¹ und R² bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. M¹ und M² sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen (I), in denen M¹ und M² Natrium, R¹ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R² ein H-Atom oder R¹ ist. Häu-

fig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen (I) sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

5

- Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C₆- bis C₁₈-Alkyl-, -Alkylaryl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Sulfat, die Sulfate oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumsulfat, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsulfat sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindisulfat, ethoxyliertes Talgfettalkyl-N-methylammoniumsulfat und ethoxyliertes Oleylamin (beispielsweise Uniperol® AC der Fa. BASF AG, ca. 12 Ethylenoxideinheiten). Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Günstig ist, wenn die anionischen Gegengruppen möglichst gering nucleophil sind, wie beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.
- Die als Dispergierhilfsmittel bevorzugt eingesetzten Emulgatoren werden vorteilhaft in einer Gesamtmenge $\geq 0,005$ und ≤ 20 Gew.-%, vorzugsweise $\geq 0,01$ und ≤ 15 Gew.-%, insbesondere $\geq 0,1$ und ≤ 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymergesamtmenge, eingesetzt.
- Die Gesamtmenge der als Dispergierhilfsmittel zusätzlich oder statt der Emulgatoren eingesetzten Schutzkolloide beträgt oft $\geq 0,1$ und ≤ 10 Gew.-% und häufig $\geq 0,2$ und ≤ 7 Gew.-%, jeweils bezogen die Polymergesamtmenge.
- Bevorzugt werden jedoch anionische und/oder nichtionische Emulgatoren und insbesondere bevorzugt anionische Emulgatoren als Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

Von Bedeutung für das vorliegende Verfahren ist, dass das wässrige Medium neben dem Dispergierhilfsmittel gegebenenfalls noch weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Rheologiehilfsmittel (z.B. Assoziativverdicker), Schauminhibitoren, biozide Wirkstoffe, feinteilige anorganische Feststoffe und/oder übliche Stabilisatoren in jeweils üblichen
5 Mengen enthalten kann.

Bei der Herstellung der heterogenen Mischung gemäß Verfahrensschritt b), beträgt das Gewichtsverhältnis von organischer Polymerlösung zum wässrigen Medium, abhängig vom Polymergehalt der Polymerlösung und dem gewünschten Polymergehalt der
10 wässrigen Polymerdispersion, in der Regel $\geq 0,1$ und ≤ 5 , oft $\geq 0,5$ und ≤ 3 und häufig ≥ 1 und ≤ 2 .

Vorteilhaft werden Art und Menge an gering in Wasser löslichem Polymer und organischem Lösemittel so gewählt werden, dass ≥ 80 Gew.-%, bevorzugt ≥ 85 Gew.-% und
15 insbesondere bevorzugt ≥ 90 Gew.-% der erhaltenen Polymerlösung in der Roh- und in der Miniemulsion als separate Flüssigphase vorliegen.

Die im Verfahrensschritt b) erhaltene heterogene Mischung wird mittels geeigneten Maßnahmen in eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser
20 $\geq 2 \mu\text{m}$ (Rohemulsion) überführt.

Der mittlere Tröpfchendurchmesser der wässrigen Roh- und Miniemulsion kann beispielsweise mit Hilfe einer Ultraschall-Extinktionssonde (beispielsweise mittels eines Opus-Gerätes der Fa. Sympatec GmbH) oder mittels der Methode der statischen
25 Lichtstreuung bestimmt werden. Als mittlerer Tröpfchendurchmesser wird im Rahmen dieser Schrift der sogenannte Sauterdurchmesser ($d_{3,2}$) verstanden.

Als geeignete Maßnahme zur Herstellung der Rohemulsion ist dem Fachmann der Energieeintrag, beispielsweise durch Mischen unter Verwendung von üblichen Rührern, Düsen, statischen und/oder dynamischen Mischeinrichtungen, geläufig. Wurde
30 daher die heterogene Mischung in Verfahrensschritt b) beispielsweise diskontinuierlich in einem Gefäß, insbesondere einem Mischbehälter hergestellt, so erfolgt üblicherweise die Herstellung der Rohemulsion durch Rühren der heterogenen Mischung mit einem Rührer. Wird dagegen die heterogene Mischung kontinuierlich durch das gemeinsame Einleiten der Polymerlösung und des wässrigen Mediums in eine Rohrleitung
35 hergestellt, so erfolgt die Herstellung der Rohemulsion vorteilhaft durch Überleiten der heterogenen Mischung über statische und/oder dynamische Mischer, welche in der Rohrleitung nach den Einleitstellen der Polymerlösung und des wässrigen Mediums stromabwärts (zu einem Zwischenbehälter, in dem die Rohemulsion zwischengelagert
40 wird oder direkt zur mikroporösen Membran) angeordnet sind.

- Verfahrenswesentlich ist, dass die so erhaltene Rohemulsion zur Ausbildung der Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000 nm (Miniemulsion) durch wenigstens eine mikroporöse Membran geleitet wird. Dabei erfolgt die Auswahl der mikroporösen Membran dergestalt, dass sie unter Berücksichtigung von
- 5 Temperatur, Druckverhältnissen, Belastung durch Rohemulsion etc., eine Miniemulsion auszubilden vermag. Häufig werden hierzu bevorzugt mikroporöse Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm verwendet.
- Bei den mikroporösen Membranen, insbesondere bei den mikroporösen Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm kann es sich um herkömmliche Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen handeln.
- 10 Vorteilhaft basiert die mechanische Stabilität der mikroporösen Membran auf einer grobporigen ersten Schicht (Unterstruktur). Sie ist frei tragend und druckstabil, ohne dass hierfür eine Stützvorrichtung erforderlich wäre. Sie dient als Träger für eine oder mehrere mikroporöse Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm. Dabei sind die jeweiligen mikroporösen Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm in der Regel dünner als die Unterstruktur.
- 15 Bevorzugt sind auf der ersten grobporigen Schicht wenigstens zwei in Reihe angeordneter mikroporöse Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm aufgebracht, deren mittlerer Porendurchmesser mit zunehmendem Abstand von der ersten Schicht abnimmt.
- 20 Günstig ist es, wenn die Rohemulsion zuerst durch die grobporige erste Schicht und daran anschließend durch die darauf angeordnete(n) mikroporöse(n) Membran(en) mit einem mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm geleitet wird. Ein Verstopfen der mikroporösen Membran(en) wird durch einen solchen asymmetrischen Aufbau weitgehend verhindert.
- 25 Der Porendurchmesser der grobporigen ersten Schicht liegt vorteilhaft im Bereich zwischen 1,5 und 20 μm und ihre Dicke im Bereich von 0,1 bis 10 mm.
- 30 Ein besonders geeigneter Porendurchmesser der Unterstruktur liegt in der gleichen Größenordnung wie der Tröpfchendurchmesser der dispersen Phase der Rohemulsion, d.h im Bereich ≥ 2 μm .
- 35 Der Porendurchmesser der mikroporösen Membran, der in einem direkten Zusammenhang zu dem erzielten Tröpfchendurchmesser der Miniemulsion und deren Tröpfchengrößenverteilung steht, liegt bevorzugt in einem Bereich ≥ 10 und ≤ 1000 nm, insbesondere ≤ 900 nm, ≤ 700 nm oder ≤ 500 nm und ≥ 50 nm, ≥ 100 nm oder ≥ 150 nm. Vorteilhaft liegt der mittlere Porendurchmesser im Bereich ≥ 50 nm und ≤ 800 nm oder
- 40

5 ≥ 70 nm und ≤ 600 nm. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers einer mikroporösen Membran erfolgt in der Regel mittels eines Coulter Porometers nach ASTM E 1294 mit Isopropanol als Netzmittel. Daneben haben geeignete mikroporöse Membranen eine Porosität nach DIN ISO 30911-3 von 1 % bis 70 %. Die Dicke einer mikroporösen Membran liegt häufig im Bereich zwischen 1 und 5000 μm , insbesondere im Bereich 1 und 2000 μm .

10 Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, wenn der mittlere Porendurchmesser der mit der Rohemulsion in Kontakt stehenden ersten mikroporösen Membran größer oder gleich dem mittleren Porendurchmesser der zweiten und jeder weiteren mikroporösen Membran ist. Insbesondere vorteilhaft ist es, wenn der mittlere Porendurchmesser der mit der Rohemulsion in Kontakt stehenden ersten mikroporösen Membran größer ist als der mittlere Porendurchmesser der zweiten und jeder weiteren mikroporösen Membran. Günstig ist es, wenn der mittlere Porendurchmesser jeder weiteren mikroporösen
15 Membran mit zunehmendem Abstand von der ersten mikroporösen Membran weiter abnimmt.

20 Abhängig von der Emulgieraufgabe kann die mikroporöse Membran in unterschiedlichsten Geometrien und Größen eingesetzt werden. Beispielsweise sind Flachgeometrien, Rohrgeometrien und Multikanalgeometrien mit mehreren Rohrgeometrien integriert in einer Einheit, sowie Kapillar- oder Wickelgeometrien möglich. Besonders bevorzugt weist die mikroporöse Membran eine rohrförmige Geometrie mit innenliegender oder außenliegender grobporiger erster Schicht oder eine ebene Geometrie auf. Dabei sind druckstabile selbsttragende Membranstrukturen bevorzugt, die ohne zusätzliche
25 Stützelemente eine ausreichende Druckstabilität auch bei hohen transmembranen Druckdifferenzen und Durchsätzen im Industriemaßstab gewährleisten.

30 Bei den mikroporösen Membranen handelt es sich vorteilhaft um Sintermetallmembranen, Keramikmembranen, Glasmembranen, Graphitmembranen, und/oder Polymermembranen. Dabei werden die mikroporösen Membranen erfindungsgemäß so gewählt, dass sie gegenüber den Komponenten der Rohemulsion unter Durchleitbedingungen (Druck, Temperatur etc.) stabil sind.

35 Besonders bevorzugt sind mikroporöse Membranen, welche aus hydrophilen Materialien, wie beispielsweise aus Metall, Keramik, Regeneratcellulose, Polyacrylnitril, hydrophilisiertem Polyacrylnitril, hydrophilisiertem Polysulfon oder hydrophilisiertem Polyethersulfon bzw. hydrophilisiertem Polyetheretherketon aufgebaut sind (siehe hierzu beispielsweise „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“ 6. Auflage [elektronisch]). Insbesondere bevorzugt wird wenigstens eine mikroporöse Metallmembran
40 eingesetzt. Ein Maß für die Hydrophilie eines Stoffes ist der Kontaktwinkel eines Tropfens entionisierten Wassers auf einer waagrechten, glattflächigen und sauberen, insbesondere fettfreien Oberfläche dieses Stoffes. Im Rahmen dieser Schrift werden unter

hydrophilen Stoffen solche verstanden, die einen Kontaktwinkel $< 90^\circ$, $\leq 80^\circ$ oder $\leq 70^\circ$ aufweisen.

5 Die mikroporösen Membranen können beispielsweise durch Sintern der entsprechenden Pulvermaterialien, Verstrecken der entsprechenden Polymerfilme, Bestrahlung der Polymerfilme mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung, durch Ätzprozesse sowie Phasenumkehr von homogenen Polymerlösungen oder Polymerschmelzen hergestellt werden.

10 Auch ist es möglich, dass die mikroporöse Membran symmetrisch oder integral asymmetrisch aufgebaut ist. Unter integral asymmetrischen mikroporösen Membranen werden solche verstanden, deren mittlerer Porendurchmesser sich innerhalb der mikroporösen Membranschicht von der einen Seite zur anderen Seite um den Faktor 3 bis 1000 vergrößert.

15 Die Fläche der für die Herstellung der Miniemulsion eingesetzten mikroporösen Membran ist u.a. stark abhängig von der Art und der Geometrie der eingesetzten mikroporösen Membran, der Zusammensetzung und der Temperatur der verwendeten Rohemulsion sowie der Zeit innerhalb derer die Durchleitung durch die mikroporöse Membran
20 erfolgen soll; sie kann vom Fachmann in einfachen routinemäßigen Versuchen ermittelt werden.

Die Temperaturen für das erfindungsgemäße Durchleiten durch die mikroporöse Membran(en) sind grundsätzlich nicht eingeschränkt. Häufig liegen sie im Bereich ≥ 0
25 und $\leq 200^\circ\text{C}$, insbesondere im Bereich ≥ 20 und $\leq 150^\circ\text{C}$ und oft im Bereich ≥ 60 und $\leq 120^\circ\text{C}$.

Der aufzubringende Druck, um die wässrige Rohemulsion durch die poröse Membran(en) zu leiten, wird insbesondere mittels einer Pumpe, Gasdruck oder durch hydrostatische Höhe erzeugt. Die transmembrane Druckdifferenz zwischen wässriger Rohemulsion und wässriger Miniemulsion, welche auf den mittleren Tröpfchendurchmesser und die Tröpfchengrößenverteilung Einfluss nimmt, liegt häufig zwischen 0,1 und 1000
30 bar, bevorzugt zwischen 0,5 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 bar.

35 Verfahrensschritt d) erfolgt üblicherweise dergestalt, dass die Miniemulsion durch einmaliges Durchleiten der Rohemulsion durch die wenigstens eine mikroporöse Membran, häufig jedoch mehrere in Reihe geschaltete mikroporöse Membranen oder durch mehrmaliges Durchleiten durch die wenigstens eine mikroporöse Membran sowie durch Kombinationen vorgenannter Varianten hergestellt wird.

40 Die gemäß Verfahrensschritt d) erhaltene wässrige Miniemulsion enthält als disperse Phase Tröpfchen der Polymerlösung mit einem mittleren Durchmesser ≤ 1000 nm. Die

wässrige Polymerdispersion wird daraus erhalten, indem das organische Lösemittel aus der wässrigen Miniemulsion abgetrennt wird. Dabei erfolgt die Abtrennung des organischen Lösemittels nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Destillation, durch Strippung mit Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon sowie durch Strippung mit Wasserdampf.

Erfolgt die Abtrennung des organischen Lösemittels in Schritt e) durch Destillation, so erfolgt diese vorteilhaft bei einem Druck (absolut), welcher niedriger ist, als der in den Verfahrensschritten a) bis d) herrschende Druck. Daher ist ein Verfahren vorteilhaft, bei welchem die Verfahrensstufen a) bis d) bei einem höheren Druck durchgeführt werden als Verfahrensstufe e). Werden die Verfahrensschritte a) bis d) beispielsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, so erfolgt Verfahrensschritt e) vorteilhaft bei einem Druck, welcher kleiner als der Atmosphärendruck ist. Dabei wird der Druck so gewählt, dass zwar das Lösemittel abdestilliert, das Wasser jedoch noch nicht siedet. Vorteilhaft beträgt der Druck ≤ 1 bar, ≤ 950 mbar, ≤ 900 mbar, ≤ 850 mbar, ≤ 800 mbar (absolut) oder noch niedrigere Werte. Erfolgen dagegen die Verfahrensschritte a) bis d) im Überdruckbereich (> 1 atm absolut), weil organische Lösemittel verwendet werden, die bei Atmosphärendruck gasförmig sind, so genügt es häufig, wenn zur Entfernung des organischen Lösemittels im Verfahrensschritt e) auf Atmosphärendruck entspannt wird.

Dabei erfolgt die Abtrennung des organischen Lösemittels umso einfacher, desto höher dessen Dampfdruck bei gegebener Temperatur bzw. je größer die Differenz zwischen dem Dampfdruck des organischen Lösemittels und dem Dampfdruck des Wassers (bei identischer Temperatur) ist. Als insbesondere vorteilhaft eignen sich gering in Wasser lösliche organische Lösemittel mit einem Siedepunkt ≤ 30 °C, ≤ 20 °C, ≤ 10 °C oder ≤ 0 °C bei Atmosphärendruck.

Das organische Lösemittel wird im Verfahrensschritt e) in der Regel zu ≥ 80 Gew.-%, häufig zu ≥ 85 Gew.-% und oft zu ≥ 90 Gew.-% aus der Miniemulsion abgetrennt. In den Polymerteilchen verbleibende Restmengen an Lösemittel stören in der Regel bei der weiteren Verwendung der wässrigen Polymerdispersion nicht. Werden beispielsweise die wässrigen Polymerdispersionen als Bindemittel in Anstrich- und Beschichtungsformulierungen eingesetzt, so unterstützt das verbliebene organische Lösemittel häufig die Verfilmung des Polymeren und wird anschließend aus diesem über einen längeren Zeitraum in die Atmosphäre abgegeben.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Polymerdispersionen mit einem Polymerfeststoffgehalt ≥ 1 und ≤ 70 Gew.-%, häufig ≥ 5 und ≤ 60 Gew.-% und oft ≥ 10 und ≤ 50 Gew.-% zugänglich.

Die Polymerteilchen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen wässrigen Polymerdispersionen weisen in der Regel mittlere Teilchendurchmesser auf, wel-

che zwischen 10 und 900 nm, häufig zwischen 50 und 700 nm und oft zwischen 100 und 500 nm liegen.

5 Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser (Sauterdurchmesser $d_{3,2}$) bzw. der Teilchengrößenverteilung erfolgte im Rahmen dieser Schrift mittels der Methode der statischen Lichtstreuung (ISO WD 13320). Verwendet wurde der Mastersizer S der Fa. Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Teilchengrößenverteilungen sind in der Regel eng. Ein Maß für die Einheitlichkeit bzw. Verteilung der Polymerpartikel ist der sogenannte Polydispersitätsindex (PI), welcher sich nach folgender Formel berechnet:

$$15 \quad PI = (D_{90,3} - D_{10,3}) / D_{50,3},$$

worin $D_{90,3}$, $D_{10,3}$ und $D_{50,3}$ Teilchendurchmesser bezeichnen, für die gilt:

20 $D_{90,3}$: 90 Gew.-% der Gesamtmasse aller Polymerpartikel hat einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich $D_{90,3}$;

$D_{50,3}$: 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Polymerpartikel hat einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich $D_{50,3}$ und

25 $D_{10,3}$: 10 Gew.-% der Gesamtmasse aller Polymerpartikel hat einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich $D_{10,3}$.

30 Die Teilchengrößenverteilung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise mittels der Methode der statischen Lichtstreuung oder der analytischen Ultrazentrifuge (siehe beispielsweise W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seiten 1025 bis 1039) bestimmt, daraus die $D_{90,3}$ -, $D_{50,3}$ - und $D_{10,3}$ -Werte entnommen und die Polydispersitätsindizes ermittelt werden. Erfindungsgemäß liegen die Polydispersitätsindizes im Bereich von 0,1 bis 4, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 3 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5.

35 Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Polymerdispersionen aus den chemisch unterschiedlichsten Polymeren in einfacher Weise zugänglich. Das Verfahren ist technisch einfach durchführbar und die mittleren Teilchengrößen der wässrigen Polymerdispersionen lassen sich durch die Wahl der mikroporösen Membranen sowie der Durchleitbedingungen der Rohemulsion durch die Membran (Druck, Temperatur, 40 Durchfluss pro Zeit etc.) gezielt einstellen. Darüber hinaus weisen die Polymerpartikel der erhaltenen wässrigen Polymerdispersionen in der Regel enge Teilchengrößenverteilungen auf. Desweiteren weist das erfindungsgemäße Verfahren insgesamt einen

niedrigen Energieeintrag auf, weshalb sich wässrige Polymerdispersionen mit niedrigen Koagulatgehalten herstellen lassen. Auch weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren als Hauptkomponenten eingesetzten mikroporösen Membranen keine bewegten und daher reparaturanfällige Teile auf, weswegen niedrige Instandhaltungskosten resultieren.

Beispiel

500 g granulatförmiges Polybuten-1 DP 8510 (der Fa. BASELL GmbH) wurden bei Raumtemperatur (20 bis 25 °C) in einem 3 l-Druckbehälter (Lösebehälter) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und anschließend 1000 g an Raffinat II flüssig (Zusammensetzung: 39,3 Gew.-% Buten-1, 23,7 Gew.-% trans-Buten-2, 13,0 Gew.-% cis-Buten-2, 18,6 Gew.-% n-Butan, 3,3 Gew.-% Isobutan, 1,8 Gew.-% Isobuten sowie 0,3 Gew.-% andere Verbindungen) über eine Zuleitung eingeleitet. Danach wurde die Zuleitung geschlossen und der Behälterinhalt unter Rühren auf 110 °C aufgeheizt, wobei sich das Polymer vollständig löste. Im Behälter herrschte ein Überdruck von ca. 23 bar. Durch Aufpressen von Stickstoff wurde bei genannter Temperatur ein Behälterinnendruck von 28 bar eingestellt.

In einem 7 l-Behälter (Emulgierbehälter) wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 2800 g entionisiertes Wasser, 30 g Natriumlaurylsulfat und 20 g Viscalex® HV30 (Assoziativverdicker; 30 gew.-%ige Lösung eines Polyacrylats in Wasser, Verkaufsprodukt der Fa. Ciba Spezialitäten-Chemie) unter Rühren homogen gemischt und die erhaltene Tensidlösung ebenfalls auf 110 °C aufgeheizt. Danach wurde der Behälterinnendruck durch Aufpressen von Stickstoff auf 23 bar eingestellt.

Anschließend wurde die Polymerlösung vom Lösebehälter über ein Tauchrohr – unter Druckausgleich zwischen beiden Behältern – in den Emulgierbehälter geleitet und die erhaltene Mischung für 15 Minuten bei 1400 Umdrehungen pro Minute (upm) unter Ausbildung einer Rohemulsion gerührt.

Anschließend wurde die Rohemulsion unter stetigem Rühren mit 1400 upm bei 110 °C über eine im Boden des Emulgierbehälters befindliche Auslassöffnung über eine Leitung, in der sich eine GM-K/9-Zahnradpumpe der Fa. Gather Industrie GmbH, Deutschland sowie daran anschließend in paralleler Anordnung zylinderförmige Sintermetallmembranen mit geschlossenen Enden (Fläche jeweils 14 cm²; Fa. Swagelok, Solon, OH, USA) mit einem mittleren Porendurchmesser von 2 µm bzw. 0,5 µm befinden, über den Deckel des Emulgierbehälters wieder in den Emulgierbehälter geleitet. Dabei wurde so vorgegangen, dass die Emulsion zuerst mit einer Pumpleistung von 85 % der Pumpenmaximalleistung für 75 Minuten über die 2 µm-Membran und daran anschließend für 55 Minuten über die 0,5 µm-Membran, unter Ausbildung einer Miniemulsion geleitet wurde. Danach wurde das als Lösungsmittel dienende Raffinat II durch

vorsichtiges Entspannen des Emulgierbehälter auf Atmosphärendruck (1 atm = 1,01 bar absolut) aus der wässrigen Polymerdispersion abgetrennt und anschließend die erhaltene wässrige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 5 Die erhaltene wässrige Polymerdispersion war über viele Monate stabil und wies einen Feststoffgehalt von ca. 15 Gew.-% auf. Der mittlere Polymerteilchendurchmesser wurde zu 290 nm bestimmt.

- 10 Der Feststoffgehalt wurde bestimmt, indem eine definierte Menge der wässrigen Polymerdispersion (ca. 5 g) bei 180 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der im Beispiel angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Vergleichsbeispiel

- 15 Die Durchführung des Vergleichsbeispiels erfolgte analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass die gebildete Rohemulsion nicht über die außenliegende Kreisleitung durch die Membranen gepumpt wurde.
- 20 Nach dem Abkühlen wurde jedoch eine instabile Polymerdispersion erhalten, bei der sich innerhalb von 2 Stunden ein auf der wässrigen Phase schwimmender Polymerfilm bildete.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- a) zuerst eine organische Polymerlösung, gebildet aus einem gering in Wasser löslichen Polymer und einem gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel hergestellt wird, danach
- 10
- b) die erhaltene organische Polymerlösung in ein wässriges Medium eingebracht wird, welches Dispergierhilfsmittel enthält, danach
- c) die erhaltene heterogene Mischung mittels geeigneten Maßnahmen in eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser $\geq 2 \mu\text{m}$ (Rohemulsion) überführt wird, danach
- 15
- d) die erhaltene Rohemulsion durch eine mikroporöse Membran unter Ausbildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser $\leq 1000 \text{ nm}$ (Miniemulsion) geleitet wird, und danach
- 20
- e) das organische Lösemittel aus der Miniemulsion abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Polymerlösung ≥ 5 und ≤ 80 Gew.-% an Polymer enthält.
- 25
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als gering in Wasser lösliches Polymer ein Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polycarbonat und/oder ein Polymer, welches durch radikalische Polymerisation einer Monomerenmischung, enthaltend
- 30
- 50 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atome aufweisenden Alkanolen, oder
- 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder
- 35
- 50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder
- 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versätsäure, Vinylester langkettiger Fettsäuren und/oder Ethylen,
- 40
- erhalten wurde, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensstufen a) bis d) bei einem höheren Druck durchgeführt werden als Verfahrensstufe e).
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass organische Lösemittel mit einem Siedepunkt ≥ -60 und $\leq +15$ °C/1 atm (absolut) eingesetzt werden.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösemittel der Raffinat II-Schnitt eines Naphtha-Crackers eingesetzt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohemulsion durch Rühren oder durch Überleiten der aus der organischen Polymerlösung und dem wässrigen Medium erhaltenen heterogenen Mischung über statische und/oder dynamische Mischer erhalten wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mikroporöse Membran einen mittleren Porendurchmesser ≤ 1000 nm aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als mikroporöse Membran eine Sintermetallmembran, Keramikmembran, Glasmembran, Graphitmembran und/oder Polymermembran eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die transmembrane Druckdifferenz zwischen 0,1 und 1000 bar beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mikroporöse Membran eine hydrophile Oberfläche aufweist.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel ein Emulgator eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel ein anionischer Emulgator eingesetzt wird.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten Emulgatoren in einer Menge $\geq 0,01$ und ≤ 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymergesamtmenge, eingesetzt werden.
- 40

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von organischer Polymerlösung zum wässrigen Medium $\geq 0,1$ und ≤ 5 beträgt.
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Art und Mengen an gering in Wasser löslichem Polymer und organischem Löse-
mittel so gewählt werden, dass ≥ 80 Gew.-% der erhaltenen Polymerlösung in der Roh- und in der Miniemulsion als separate Flüssigphase vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F6/20 C08J3/02 B01D71/00 B01D61/00 B01F3/08
ADD. C08F10/00 C08F12/08 C08F14/06 C08F14/08 C08F18/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08J B01D B01F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 1 666 130 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 7 June 2006 (2006-06-07) the whole document -----	1-16
A	EP 1 356 857 A (FUCHS LUBRITECH GMBH) 29 October 2003 (2003-10-29) the whole document -----	1-16
P,A	WO 2005/056169 A (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH; MELIN, THOMAS; GRUBER, RAINER; HOPPE,) 23 June 2005 (2005-06-23) the whole document ----- -/--	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

31 August 2006

Date of mailing of the international search report

06/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063354

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VLADISAVLJEVIC G T ET AL: "Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 225, no. 1-2, 1 November 2003 (2003-11-01), pages 15-23, XP004471374 ISSN: 0376-7388 the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063354

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1666130	A	07-06-2006	CN 1781583 A	07-06-2006
			DE 102004055542 A1	18-05-2006
			US 2006102553 A1	18-05-2006
EP 1356857	A	29-10-2003	AT 330697 T	15-07-2006
WO 2005056169	A	23-06-2005	DE 10357564 A1	21-07-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063354

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV. C08F6/20	C08J3/02	B01D71/00	B01D61/00	B01F3/08
ADD. C08F10/00	C08F12/08	C08F14/06	C08F14/08	C08F18/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
C08F C08J B01D B01F				
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, PAJ, INSPEC, IBM-TDB				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP 1 666 130 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 7. Juni 2006 (2006-06-07) das ganze Dokument			1-16
A	EP 1 356 857 A (FUCHS LUBRITECH GMBH) 29. Oktober 2003 (2003-10-29) das ganze Dokument			1-16
P,A	WO 2005/056169 A (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH; MELIN, THOMAS; GRUBER, RAINER; HOPPE,) 23. Juni 2005 (2005-06-23) das ganze Dokument			1-16
	----- --/--			
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
31. August 2006			06/09/2006	
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 Beauftragter Gold, J	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063354

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	VLADISAVLJEVIC G T ET AL: "Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 225, Nr. 1-2, 1. November 2003 (2003-11-01), Seiten 15-23, XP004471374 ISSN: 0376-7388 das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1666130	A	07-06-2006	CN	1781583 A	07-06-2006
			DE	102004055542 A1	18-05-2006
			US	2006102553 A1	18-05-2006
EP 1356857	A	29-10-2003	AT	330697 T	15-07-2006
WO 2005056169	A	23-06-2005	DE	10357564 A1	21-07-2005