

(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
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/44268 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 51/00,
C08F 291/00, 2/22, 290/06, 265/04, 271/02

Roman [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122
Mainz (DE). LÖFFLER, Matthias [DE/DE]; Karl-Do-
enges-Strasse 13, 65527 Niedermhausen (DE). MAIER,
Ilka [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 3, 63179 Obertshausen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13855

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2001 (28.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 829.3 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MORSCHHÄUSER,

(54) Title: GRAFTED COMB POLYMERS BASED ON ACRYLOYLDIMETHYL TAURINE ACID

(54) Bezeichnung: GEPFROPFTE KAMMPOLYMERE AUF BASIS VON ACRYLOYLDIMETHYLTAURINSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to water-soluble or water-swella-
ble copolymers, which can be obtained by radically copoly-
merizing: A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; B) optionally one or more additional olefinically unsat-
urated, optionally cross-linking comonomers, which comprise at least one oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom or phosphorous
atom and which have a molecular weight of less than 500 g/mol; C) one or more macromonomers, which are olefinically unsatu-
rated once or a number of times, which are optionally cross-linking, which each comprise at least one oxygen atom, nitrogen atom,
sulfur atom or phosphorous atom, and which have an average molecular weight of greater than or equal to 200 g/mol, whereby the
copolymerization; D) ensues in the presence of at least one polymeric additive having an average molecular weight ranging from
200 g/mol to 10⁹ g/mol.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere, erhältlich durch ra-
dikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder
mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-,
Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen, C) einem oder mehreren einfach oder
mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-,
Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht grösser oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei
die Copolymerisation D) in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200
g/mol bis 10⁹ g/mol erfolgt.

WO 02/44268 A1

Beschreibung

Gepfropfte Kammpolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure

5

Die vorliegende Erfindung betrifft gepfropfte Kammpolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten.

10 In den letzten Jahren erlangten wasserlösliche Polymere eine immer größer werdende Bedeutung in Industrie und Wissenschaft. Polyelektrolyte nehmen dabei mengenmäßig einen sehr großen Teil der jährlichen Gesamtproduktion ein. Sie finden z.B. Anwendung in der Papierverarbeitung, der Waschmittelindustrie, der Textilverarbeitung, der Erdölgewinnung oder als wichtige Kosmetikrohstoffe.

15 Im kosmetischen Bereich kommt Polyelektrolyten eine tragende Rolle zu. Neben wasserlöslichen, oberflächenaktiven Stoffen gibt es in diesem Bereich einen hohen Bedarf an wasser- und ölverdickenden Systemen. Derartige Verdicker, insbesondere die auf Basis der Polyacrylsäure hergestellten "Superabsorber", sind seit ihrer Entwicklung in den 70iger Jahren aus dem Hygienebereich nicht mehr
20 wegzudenken. In ihren vernetzten Varianten werden teil- oder vollneutralisierte Polyacrylsäuren und deren wasserlösliche Copolymere in vielen Kosmetikformulierungen als Konsistenzgeber eingesetzt. Die Vielfalt der möglichen Strukturen und die damit verbundenen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten drücken sich nicht zuletzt in einer Vielzahl von Patenten aus, die seit Mitte der
25 70iger Jahre weltweit angemeldet wurden.

In den 90iger Jahren wurden neuartige Verdicker auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) bzw. deren Salzen in den Markt eingeführt
30 Copolymere ([®]Aristoflex AVC, Clariant GmbH) sind derartige Verdicker den entsprechenden Polycarboxylaten (Carbopole) in vieler Hinsicht überlegen. Beispielsweise zeigen Verdickersysteme auf Basis von AMPS hervorragende Eigenschaften in pH-Bereichen unterhalb von pH 6, also in einem pH-Bereich , in

dem mit herkömmlichen Polycarboxylat-Verdickern nicht mehr gearbeitet werden kann. Die leichte Verarbeitbarkeit und das günstige toxikologische Profil des Hauptmonomeren verleihen diesen Verdickern ein hohes Anwendungspotential. Zudem führt die Mikrogelstruktur solcher Verdicker zu einem besonders angenehmen Hautgefühl.

Nachteilig an Verdickern auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure ist die häufig auftretende Opaleszenz ihrer verdünnten, wässrigen Gele. Ursächlich für die Opaleszenz ist die starke Streuung des sichtbaren Lichtes an übervernetzten Polymeranteilen, die während der Polymerisation entstehen und in Wasser nur unzureichend gequollen vorliegen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass gepropfte Kammpolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS), die dadurch erhältlich sind, dass die Polymerisation in Gegenwart eines polymeren Additivs erfolgt, sehr gute verdickende und emulgierende/dispergierende Eigenschaften besitzen und zudem eine klare Optik zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen und
- C) einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei die Copolymerisation
- D) in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ g/mol.

- 5 Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} - und/oder NH_4^+ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine
- 10 unabhängig voneinander um (C_1 - C_{22})-Alkylreste oder (C_2 - C_{10})-Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der Erfindung sind.

15

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

- 20 Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.

- 25 Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

- 30 Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 22.

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

Als Gegenionen bevorzugt sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ , Monoalkyl-
5 ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-
ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um ($\text{C}_1\text{-C}_{22}$)-Alkylreste oder ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)-Hydroxyalkylreste handeln kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad
10 der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

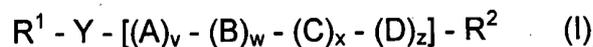
Als Comonomere weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer
15 Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid,
20 Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylaminomethylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.
25 Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der
30 Copolymere, kann 0 bis 99,7 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

Erfindungsgemäß wird bei der Copolymerisation mindestens ein sogenanntes

Makromonomeres C) eingesetzt. Es handelt sich bei den Makromonomeren um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere C) eingesetzt werden. Bei den Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

10 Bevorzugt als Makromonomere C) sind Verbindungen gemäß Formel (I).



R¹ stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen darstellt, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH₂=CH-CO-), Methacryl- (CH₂=C[CH₃]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)-, besonders bevorzugt -O-.

Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere von Ethylenoxid und Propylenoxid.

30 Die Indizes v, w, x und z in Formel (I) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

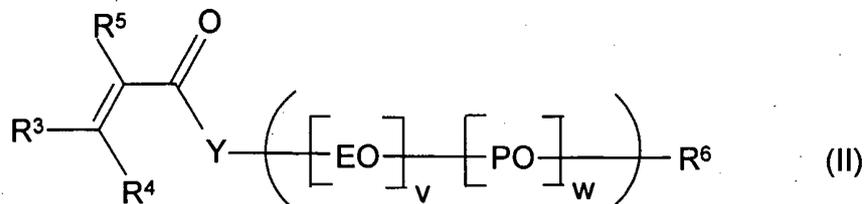
Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

R^2 bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{50})-Kohlenwasserstoffrest, OH, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ oder ist gleich der Struktureinheit $[-Y-R^1]$.

Im Falle von R^2 gleich $[-Y-R^1]$ handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere C) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (II).

10



15

R_3 , R_4 , R_5 und R_6 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C_1 - C_{30})-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind R_3 und R_4 gleich H oder $-CH_3$, besonders bevorzugt H; R_5 ist gleich H oder $-CH_3$; und R_6 ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{30})-Kohlenwasserstoffrest.

20

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig

25

sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

Insbesondere bevorzugte Makromonomeren C) haben die folgende Struktur gemäß Formel (II):

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	25	0
®T-250-crotonat	-CH ₃	H	-CH ₃	-Talk	25	0
®OC-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH ₃	-CH ₃	H	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
®O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren C) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

5

Der Gewichtsanteil des Makromonomeren C) kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, betragen.

10 Wesentlich für die Erfindung ist, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs D) durchgeführt wird, wobei das Additiv D) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder

teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven D) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive D) können ebenfalls verwendet werden.

Die Additive D) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im
5 gewählten Polymerisationsmedium löslich sein.

Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv D) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv D) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus
10 der Pfropfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv D) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden. Zudem besitzen geeignete Additive D) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren
15 Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive D) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven D) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.

20 Bevorzugt als Additive D) sind in Wasser und/oder Alkoholen lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.

Besonders bevorzugt als Additive D) sind Homo- und Copolymere aus
N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid,
25 Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC);
Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.

30 Insbesondere bevorzugt als Additive D) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. K15[®], K20[®] und K30[®] von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-Vinylcaprolactame) und

Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können.

Das Molekulargewicht der Additive D) beträgt bevorzugt 10^2 bis 10^7 g/mol,
5 besonders bevorzugt $0,5 \cdot 10^4$ bis 10^6 g/mol.

Der Gehalt an polymeren Additiven D) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt

15 Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) und Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder

20 Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacylat (TMPTA).

Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren, bezogen auf die
25 Gesamtmasse der Copolymere, beträgt bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen
30 weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-

Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

- 10 Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid (DLP) oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN) verwendet werden.
- 15 Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

20

Die Polymerisationsreaktion kann z.B. als Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Gelpolymerisation geführt. Besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-

25

Butanol.

30

Die erfindungsgemäßen multifunktionalen Copolymere besitzen eine große Strukturvielfalt und folglich breite potentielle Einsatzmöglichkeiten, die auf nahezu jede Fragestellung, bei der Grenzflächen- bzw. Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, zugeschnitten werden können. Insbesondere soll auch auf die Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Kosmetik, z.B. als Verdicker und Emulgatoren, hingewiesen werden. Der Begriff "maßgeschneiderte Polymere"

beschreibt bildlich die Möglichkeiten, die diese neue Polymerklasse dem Anwender an die Hand gibt.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch
5 darauf einzuschränken.

Beispiel 1

Reaktanden	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	80
®Genapol-LA-070-methacrylat	20
t-Butanol	400
TMPTA	1,8
Dilauroylperoxid (Initiator)	1
Poly-N-Vinylpyrrolidon (®K-15, BASF)	5

- 10 Die Herstellung des Polymers erfolgte nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, anschließend wurde die Reaktionsmischung nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe von DLP initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.
- 15 Das Polymer zeigte in 1%iger Lösung in destilliertem Wasser eine klare Optik bei einer Viskosität von 45 000 mPas. Im Vergleich dazu zeigt das unmodifizierte Gel bei gleicher Zusammensetzung - lediglich das Polymere Additiv fehlt - eine deutlich opaleszentere Optik und eine Viskosität von 40000 mPas unter gleichen Messbedingungen.

20

Beispiel 2

Reaktanden	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	70
N-Vinylpyrrolidon	5

Reaktanden	Menge (g)
®Genapol-T-250-methacrylat	15
Wasser	500
Na ₂ S ₂ O ₈ (Initiator)	1
Poly-N-Vinylpyrrolidon (®K-30, BASF)	10

Das Polymer wurde nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von

5 Natriumperoxodisulfat initiiert. Das Polymergel wurde anschließend zerkleinert und das Polymer mittels Vakuumtrocknung isoliert.

Beispiel 3

Reaktanden	Menge (g)
AMPS	80
®Genapol-BE-020-methacrylat	20
Cyclohexan	200
Wasser	300
®Span 80	1
Na ₂ S ₂ O ₈ (Initiator)	1
Poly[N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure] (30/70)	4

10

Das Polymer wurde nach dem Emulsionsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in einer Wasser/Cyclohexan unter Verwendung von ®Span 80 emulgiert, dann wurde die Reaktionsmischung mittels N₂ inertisiert und anschließend wurde die Reaktion nach Anheizen auf 80°C durch Zugabe von

15 Natriumperoxodisulfat gestartet. Anschließend wurde die Polymeremulsion eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und das Polymer isoliert.

Beispiel 4

Reaktanden	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	80
MPEG-750-methacrylat	15
t-Butanol	300
TMPTA	1,8
AIBN (Initiator)	1
Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	10

Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe von AIBN initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

Das Polymer zeigte in 1%iger Lösung in destilliertem Wasser eine klare Optik bei einer Viskosität von 65 000 mPas. Im Vergleich dazu zeigte das unmodifizierte Gel bei gleicher Zusammensetzung - lediglich das Polymere Additiv fehlt - eine deutlich opaleszentere Optik und eine Viskosität von 50 000 mPas unter gleichen Messbedingungen.

15 Beispiel 5

Reaktanden	Menge (g)
Na-neutralisiertes AMPS	80
MPEG-750-methacrylat	15
®Genapol-O-150-methacrylat	15
Wasser	300
TMPTA	1,8
H ₂ O ₂ /Eisen (Initiator)	1
Poly[N-Vinylformamid]	8

- Das Polymer wurde nach dem Lösungsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 55°C durch ein Eisen(II)-sulfat /H₂O₂ Redoxpaar initiiert. Die Polymerlösung wurde anschließend eingedampft und das
- 5 Polymer mittels Vakuumtrocknung isoliert.

Beispiel 6

Reaktanden	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	80
®Genapol-LA-250-methacrylat	15
Monohydroxypolyacrylamid-methacrylate (Mn=1500)	25
t-Butanol	500
TMPTA	1,8
Dilauroylperoxid	2
Poly[N-Vinylcaprolactam]	4

- 10 Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe von DLP initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

15

Beispiel 7

Reaktanden	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	30
®Genapol-LA-030-methacrylat	70
t-Butanol	500
Dilauroylperoxid	2
Poly[N-Vinylpyrrolidon] [®K15, BASF]	12

Das Polymer wurde nach dem Lösungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 70°C durch Zugabe von DLP initiiert. Das Polymer wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch

5 anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

Beispiel 8

Reaktand	Menge (g)
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	5
Acrylamid	10
N-Vinylformamid	10
®Genapol-LA-040-methacrylat	75
Isopropanol	300
Wasser	200
Dilauroylperoxid	2
Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	7

10 Das Polymer wurde nach dem Lösungsverfahren in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Isopropanol/Wasser vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 55°C durch Zugabe von Kaliumperoxodisulfat initiiert. Das Polymer wurde durch Abdampfen des Lösungsmittelgemisches und durch anschließende

15 Vakuumtrocknung isoliert.

Chemische Bezeichnung der eingesetzten Produkte

TMPTA	Trimethylolpropantriacyrat
20 AIBN	Azoisobutyronitril
DLP	Dilauroylperoxid
®Genapol-T-250-methacrylat	Methacrylsäure-C ₁₆ /C ₁₈ -alkoholethoxylatester
®Genapol-LA-070-methacrylat	Methacrylsäure-C ₁₂ /C ₁₄ -alkoholethoxylatester (7 EO)

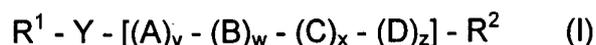
	NH ₃ -neutralisiertes AMPS	2-Acrylamido-2-methyl-1-Amidopropansulfonsäure-Ammoniumsalz
	®Genapol-BE-020-methacrylat	Methacrylsäure-C ₂₂ -alkoholethoxylatester
5	®Span 80	Sorbitanester
	MPEG-750-methacrylat	Methacrylsäure-methylethoxylatester (750 g/mol)
	®Genapol-O-150-methacrylat	Methacrylsäure-oleyethoxylatester
	®Genapol-LA-250-methacrylat	Methacrylsäure-C ₁₂ /C ₁₄ -alkoholethoxylatester (25 EO)
10	®enapol-LA-030-methacrylat	Methacrylsäure-C ₁₂ /C ₁₄ -alkoholethoxylatester (3EO)
	®Genapol-LA-040-methacrylat	Methacrylsäure-C ₁₂ /C ₁₄ -alkoholethoxylatester (4 EO)
15	Bei den ®Genapol-Typen handelt es sich um Produkte der Clariant GmbH.	

Patentansprüche:

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
- 5 A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
 B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 10 C) einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei die Copolymerisation
- 15 D) in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt.

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren C) um Verbindungen der Formel (I) handelt,

20



wobei R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,
 25 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;

Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-,
 -O-CH₂-CH(O)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-
 O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)- darstellt;

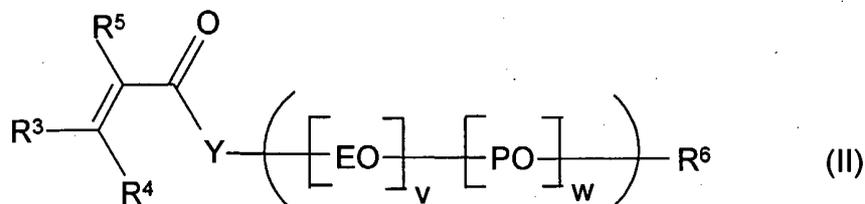
- 30 A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid

und Diisopropylacrylamid, insbesondere bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;

v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen, wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel ≥ 1 ist; und

- 5 R^2 einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{50})-Kohlenwasserstoffrest, OH, $-NH_2$ oder $-N(CH_3)_2$ darstellt oder gleich $[-Y-R^1]$ ist.

3. Copolymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
10 den Makromonomeren C) um Verbindungen gemäß Formel (II) handelt,



- 15 worin R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, n-aliphatische, isoaliphatische, cycloaliphatische, olefinische, arylaliphatische und/oder aromatische Reste mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30 bedeuten und
v und w unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 ist.

- 20 4. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein oder mehrere Comonomere B) enthalten.

5. Copolymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter
25 Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter
30 Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril,

Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.

5

6. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven D) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyl-aurinsäure, N-Vinylcaprolactam,

10 N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.

15 7. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven D) um Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure handelt.

20 8. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie vernetzt sind.

9. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08L51/00 C08F291/00 C08F2/22	C08F290/06 C08F265/04 C08F271/02
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 7 C08L C08F A61K		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04)	1,2,4,5
Y	* Ansprüche 27,20 ; Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 6, Zeile 19 ; Ansprüche 21-26, 5-10 *	3,6-9
Y	--- EP 0 356 241 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 28 February 1990 (1990-02-28) * Seite 2, Zeile 48-50 ; Seite 3, Zeile 11-18 ; Seite 3, Zeile 24-29 ; Seite 3, Zeile 46-50 ; Ansprüche 10,1-9 * examples 15,16	1-9
Y	--- US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) column 3, line 17-35,3-5,44-51; claims 8,6,1-17 --- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 March 2002		Date of mailing of the international search report 05/04/2002
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 Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/13855

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 815 844 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 3,6,7,12,13,16-21 ; Seite 4, Zeile 40-44 ; Seite 3, Zeile 1-30 ; Seite 5, Zeile 1-58 *	3,6-9
A	EP 0 642 781 A (OREAL) 15 March 1995 (1995-03-15) column 3, line 48 -column 4, line 10; claims 8,9,1	1-9
A	EP 0 603 019 A (OREAL) 22 June 1994 (1994-06-22) column 3, line 33 -column 4, line 11	1-9
A	EP 0 815 828 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 3,6,7,11-34 ; Seite 4, Zeile 39-42 ; Seite 3, Zeile 8-26 ; Seite 5, Zeile 1-58 * page 6, line 19-58	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13855

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4521578	A	04-06-1985	DK	456884 A	27-03-1985
			EP	0137412 A2	17-04-1985
			NO	843841 A	27-03-1985
EP 0356241	A	28-02-1990	CA	1336460 A1	25-07-1995
			DE	68927426 D1	12-12-1996
			DE	68927426 T2	20-03-1997
			EP	0356241 A2	28-02-1990
			ES	2094730 T3	01-02-1997
			US	5075401 A	24-12-1991
US 5368850	A	29-11-1994	FR	2698004 A1	20-05-1994
			AT	161708 T	15-01-1998
			DE	69316177 D1	12-02-1998
			DE	69316177 T2	16-04-1998
			EP	0603019 A1	22-06-1994
			JP	6211626 A	02-08-1994
EP 0815844	A	07-01-1998	FR	2750327 A1	02-01-1998
			BR	9702541 A	29-09-1998
			DE	69700055 D1	07-01-1999
			DE	69700055 T2	15-04-1999
			EP	0815844 A1	07-01-1998
			ES	2127653 T3	16-04-1999
			JP	3167645 B2	21-05-2001
			JP	10067685 A	10-03-1998
			RU	2141812 C1	27-11-1999
			US	5879718 A	09-03-1999
EP 0642781	A	15-03-1995	FR	2709982 A1	24-03-1995
			AT	175864 T	15-02-1999
			CA	2132144 A1	16-03-1995
			DE	69416060 D1	04-03-1999
			DE	69416060 T2	27-05-1999
			EP	0642781 A1	15-03-1995
			ES	2129602 T3	16-06-1999
			JP	2693116 B2	24-12-1997
			JP	7163859 A	27-06-1995
			US	6001379 A	14-12-1999
			US	5531993 A	02-07-1996
			US	5863545 A	26-01-1999
			EP 0603019	A	22-06-1994
AT	161708 T	15-01-1998			
DE	69316177 D1	12-02-1998			
DE	69316177 T2	16-04-1998			
EP	0603019 A1	22-06-1994			
JP	6211626 A	02-08-1994			
US	5368850 A	29-11-1994			
EP 0815828	A	07-01-1998	FR	2750325 A1	02-01-1998
			AT	176863 T	15-03-1999
			BR	9706550 A	20-07-1999
			CA	2227975 A1	08-01-1998
			DE	69700119 D1	01-04-1999
			DE	69700119 T2	24-06-1999
			EP	0815828 A1	07-01-1998
			ES	2131428 T3	16-07-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0815828	A	WO 9800094 A1	08-01-1998
		JP 10511703 T	10-11-1998
		JP 3115001 B2	04-12-2000
		PL 325374 A1	20-07-1998
		RU 2152780 C2	20-07-2000
		US 6120780 A	19-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13855

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L51/00 C08F291/00 C08F2/22 C08F290/06 C08F265/04
C08F271/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F A61K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4. Juni 1985 (1985-06-04)	1,2,4,5
Y	* Ansprüche 27,20 ; Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 6, Zeile 19 ; Ansprüche 21-26, 5-10 *	3,6-9
Y	---	
Y	EP 0 356 241 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 28. Februar 1990 (1990-02-28) * Seite 2, Zeile 48-50 ; Seite 3, Zeile 11-18 ; Seite 3, Zeile 24-29 ; Seite 3, Zeile 46-50 ; Ansprüche 10,1-9 * Beispiele 15,16	1-9
Y	---	
Y	US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29. November 1994 (1994-11-29) Spalte 3, Zeile 17-35,3-5,44-51; Ansprüche 8,6,1-17	1-9

	-/--	

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2002

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

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 815 844 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 3,6,7,12,13,16-21 ; Seite 4, Zeile 40-44 ; Seite 3, Zeile 1-30 ; Seite 5, Zeile 1-58 * ----	3,6-9
A	EP 0 642 781 A (OREAL) 15. März 1995 (1995-03-15) Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 4, Zeile 10; Ansprüche 8,9,1 ----	1-9
A	EP 0 603 019 A (OREAL) 22. Juni 1994 (1994-06-22) Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 4, Zeile 11 ----	1-9
A	EP 0 815 828 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 3,6,7,11-34 ; Seite 4, Zeile 39-42 ; Seite 3, Zeile 8-26 ; Seite 5, Zeile 1-58 * Seite 6, Zeile 19-58 -----	1-9

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4521578 A	04-06-1985	DK 456884 A	27-03-1985
		EP 0137412 A2	17-04-1985
		NO 843841 A	27-03-1985
EP 0356241 A	28-02-1990	CA 1336460 A1	25-07-1995
		DE 68927426 D1	12-12-1996
		DE 68927426 T2	20-03-1997
		EP 0356241 A2	28-02-1990
		ES 2094730 T3	01-02-1997
		US 5075401 A	24-12-1991
US 5368850 A	29-11-1994	FR 2698004 A1	20-05-1994
		AT 161708 T	15-01-1998
		DE 69316177 D1	12-02-1998
		DE 69316177 T2	16-04-1998
		EP 0603019 A1	22-06-1994
		JP 6211626 A	02-08-1994
EP 0815844 A	07-01-1998	FR 2750327 A1	02-01-1998
		BR 9702541 A	29-09-1998
		DE 69700055 D1	07-01-1999
		DE 69700055 T2	15-04-1999
		EP 0815844 A1	07-01-1998
		ES 2127653 T3	16-04-1999
		JP 3167645 B2	21-05-2001
		JP 10067685 A	10-03-1998
		RU 2141812 C1	27-11-1999
		US 5879718 A	09-03-1999
EP 0642781 A	15-03-1995	FR 2709982 A1	24-03-1995
		AT 175864 T	15-02-1999
		CA 2132144 A1	16-03-1995
		DE 69416060 D1	04-03-1999
		DE 69416060 T2	27-05-1999
		EP 0642781 A1	15-03-1995
		ES 2129602 T3	16-06-1999
		JP 2693116 B2	24-12-1997
		JP 7163859 A	27-06-1995
		US 6001379 A	14-12-1999
		US 5531993 A	02-07-1996
		US 5863545 A	26-01-1999
		EP 0603019 A	22-06-1994
AT 161708 T	15-01-1998		
DE 69316177 D1	12-02-1998		
DE 69316177 T2	16-04-1998		
EP 0603019 A1	22-06-1994		
JP 6211626 A	02-08-1994		
US 5368850 A	29-11-1994		
EP 0815828 A	07-01-1998	FR 2750325 A1	02-01-1998
		AT 176863 T	15-03-1999
		BR 9706550 A	20-07-1999
		CA 2227975 A1	08-01-1998
		DE 69700119 D1	01-04-1999
		DE 69700119 T2	24-06-1999
		EP 0815828 A1	07-01-1998
		ES 2131428 T3	16-07-1999

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 01/13855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0815828 A		WO 9800094 A1	08-01-1998
		JP 10511703 T	10-11-1998
		JP 3115001 B2	04-12-2000
		PL 325374 A1	20-07-1998
		RU 2152780 C2	20-07-2000
		US 6120780 A	19-09-2000
