



(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 705 854 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 02 067.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 40 2199.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.10.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.1996**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.04.1998**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **28.09.2011**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.05.2012**

(51) Int Cl.: **C08F 220/30** (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C08F 220/04 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

317261 **03.10.1994** **US**

(73) Patentinhaber:

Rhodia Inc., Cranbury, N.J., US

(74) Vertreter:

Lieb, Fabian, 80335, München, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,
MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

Robinson, Fred, Newton, PA 18940, US

(54) Bezeichnung: **Polymere brauchbar als pH-empfindliche Verdickungsmittel und Monomere dafür**

Beschreibung

[0001] Polymere, wasserlösliche Verdickungsmittel werden bereits weitgehend genutzt zur Verdickung von Systemen auf Wasserbasis, die Elektrolyte oder eine dispergierte Phase enthalten, einschließlich Beschichtungen, wie z. B. Latexfarben, Druckpasten für Textilien, Bleichmittel, alkalische Laugen oder Farbtrenner, sowie Produkten mit einem hohen Feststoffgehalt, wie z. B. Speis, Zement, Einpreßmörtel, Zementpaste und dergleichen. Weitere wichtige Anwendungen betreffen die Verwendung bei der Herstellung von Mineralöl, Rohöl und Erzen als Filtrationshilfsmittel oder Flockungsmittel und die Verwendung in Arbeitsflüssigkeiten, so z. B. als Hydraulikflüssigkeiten und Metallbearbeitungsflüssigkeiten.

[0002] In wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen, wie z. B. Latexfarben, ist es wichtig, die Rheologie (Fließverhalten) zu kontrollieren, um einen geeigneten Fluß zu erhalten und diesen mit einem Minimum an Tropfen und Spritzen zu nivellieren. In anderen Zusammensetzungen sind Newton'sche Fließverdicker wegen der hohen Scherkräfte erforderlich, die bei ihrer Verwendung involviert sind.

[0003] Celluloseether, alkalilösliche Latexcopolymere, Copolymere von Acryl- und Methacrylsäuren und Estern, bei denen eine bestimmte Anzahl von Wasserstoffionen des Copolymers durch Carboxylgruppen ersetzt sind mit Ammonium- oder Alkalimetallionen, sind als Verdicker verwendet worden sowie andere Arten von Polymerverdickern, die verschiedene Carbonsäuregruppen enthalten, die in Wasser durch Neutralisation mit einer wasserlöslichen Base gelöst werden können.

[0004] Ein festes Styrol/Maleinsäureanhydrid/Vinylbenzylether-Terpolymer, das bei hohem pH-Wert löslich ist und als Verdicker für wäßrige Lösung verwendet werden kann, hat trotz seiner ausgezeichneten Rheologie als Farbverdicker aufgrund von Stabilitätsproblemen und Kostenproblemen eine begrenzte Verwendung.

[0005] Die US-A-4 384 096 offenbart einen pH-empfindlichen Verdicker, der eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und ein damit copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Tensid enthält. Das Tensid ist ein Alkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethylacrylat. Ähnliche Systeme sind in den US Patenten 4 138 381; 4 268 641; 4 668 410; 4 769 167; 5 086 142 und 5 192 592 offenbart.

[0006] Es ist gleichermaßen bekannt, daß wasserlösliche Polymere desselben Typs, wie sie in den vorangehenden Patenten offenbart sind, in Formulierungen von synthetischen oder semisynthetischen Hydraulikflüssigkeiten verwendet werden können, um die Viskosität dem geeigneten Level anzupassen, um die technischen Anforderungen zu erfüllen. Siehe hierzu insbesondere die US-Patente 4 668 410 und 4 769 167.

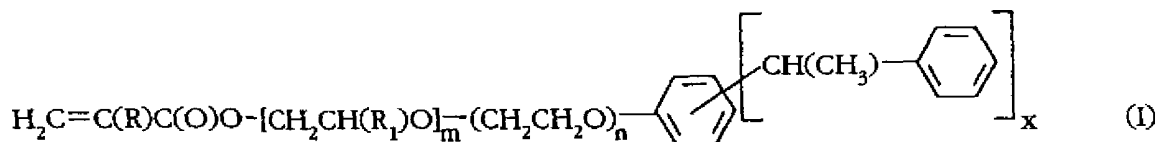
[0007] In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wird ein neuartiges, copolymerisierbares, nichtionisches, ethylenisch ungesättigtes biphiles (d. h. hydrophiles und lipophiles) Monomer bereitgestellt, das bei der Herstellung stabiler flüssiger Emulsionen oder Lösungen von Polymeren verwendet werden kann, die eine geringe Viskosität haben und unter sauren Bedingungen einen relativ hohen Feststoffgehalt aufweisen und die sehr wirksame Polymerverdicker für zahlreiche wäßrige Systeme sind, wenn sie mit einer Base behandelt werden. Diese neuartigen Polymere, die maximale Viskosität bei geringeren pH-Werten als ähnliche Produkte entwickeln, die gegenwärtig im Stande der Technik verfügbar sind, können in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion eines wasserlöslichen Polymers durch Emulsionspolymerisation bei einem pH-Wert von etwa 2,5 bis 5,0 von drei ethylenisch ungesättigten Monomerkomponenten hergestellt werden: (A) einem Carbonsäuremonomer, (B) einem nichtionischen Vinylmonomer und (C) dem neuartigen, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten, biphilen (d. h. hydrophilen und lipophilen) Monomer gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0008] Die Emulsionspolymerisation wird normalerweise unter sauren Bedingungen durchgeführt, bei denen die Carbonsäuregruppen in protonierter Form vorliegen, um das Polymer unlöslich zu machen und eine flüssige Emulsion zu liefern. Die fein verteilten Polymerteilchen in solch einer flüssigen kolloidalen Dispersion lösen sich bei pH-Wertanpassung zumeist umgehend auf. Die einfachere Handhabung, Abmessung und Dispergierung des flüssigen Emulsionspolymers, die rasche Solubilisierung bei kontrollierter pH-Wertanpassung und die äußerst wünschenswerten rheologischen Eigenschaften machen dieses flüssige Emulsionspolymer zu einem sehr effektiven und effizienten Verdickungsmittel für eine weite Reihe von Anwendungen, einschließlich Latexfarben und anderen wäßrigen Beschichtungen und Schwerpartikelzusammensetzungen.

[0009] Das neuartige flüssige Emulsionspolymer gemäß der vorliegenden Erfindung wird aus drei Grundkomponenten hergestellt: (A) einem α,β -ethylenisch ungesättigtem C_3 - C_8 -Carbonsäuremonomer, (B) einem copolymerisierbaren nichtionischen Vinylmonomer und (C) bestimmten, neuartigen, copolymerisierbaren, nichtionischen, ethylenisch ungesättigten biphilen Monomeren. Die Effizienz dieser flüssigen Emulsionspolymere als

pH-empfindliche Verdickungsmittel für verschiedene wäßrige Produkte hängt von diesen Bestandteilen insofern ab, als die Säurekomponente A die gewünschte pH-Wertempfindlichkeit liefert; das nichtionische Vinylcomonomer B liefert ein ausgedehntes Polymergerüst und zusätzlich ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht; und das neuartige, ethylenisch ungesättigte, nichtionische biphile Monomer C liefert in situ ein gebundenes Tensid zur Steuerung der Rheologie des wäßrigen Systems, das den gelösten Polymerverdicker enthält. Die Mengen der einzelnen Monomere können variiert werden, um optimale Eigenschaften für spezielle Anwendungen zu erzielen.

[0010] Das neuartige, copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte, nichtionische Tensid gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch die folgende allgemeine Formel



dargestellt werden, wobei R Wasserstoff oder CH₃ darstellt und R₁ C₁-C₄-Alkyl darstellt und n eine mittlere Zahl von 6 bis 100 ist und m eine mittlere Zahl von 0 bis 50 ist, vorausgesetzt, daß n größer oder gleich m ist und SIGMA (n + m) eine mittlere Zahl von 6 bis 100 ist und x eine mittlere Zahl von 2 bis weniger als 3 ist.

[0011] Die bevorzugten Tenside sind die Acrylat- und Methacrylatester, welche (1-Phenylethyl)_x-phenylpoly(alkylenoxy)-(meth)acrylate einschließt, wobei x eine Zahl von 2 bis weniger als 3 ist und die Poly(alkylenoxy)-Einheit vorzugsweise eine Ethylenoxy-einheit ist, wobei sie Ethylenoxy und/oder Propylenoxy sein kann, wobei die sich wiederholenden Alkylenoxy-Einheiten eine mittlere Zahl von 6 bis 100 darstellen. Ein anderer Name für die (1-Phenylethyl)phenylgruppe ist der Name Mono-, Di- oder Tristyrylphenol.

[0012] Das neuartige, ethylenisch ungesättigte, nichtionische biphile Monomer gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Acryl- oder Methacrylsäureester bestimmter, nichtionischer oberflächenaktiver Alkohole. Solche oberflächenaktive Alkohole sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der US-A-5 082 591. Die Alkohole können hergestellt werden durch Alkoxylierung von Styrylphenol nach bekannten Verfahren. Z. B. können die Alkohole hergestellt werden durch Reaktion von mindestens einem Poly(1-phenylethyl)_x-phenol, wobei x eine mittlere Zahl von 2 bis weniger als 3 ist, mit einer Mischung von Monoethylenglykol und Monopropylenglykol. Da eine bestimmte Löslichkeit für ein organisches Lösungsmittel erforderlich ist, wird es als notwendig gelehrt, daß das Verhältnis von Monoethylenglykol zu Monopropylenglykol zwischen 75/25 und 90/10 liegen muß, vorzugsweise zwischen 80/20 bis 90/10. Dies ist genauer in der US-A 5 082 591 offenbart.

[0013] Die Reaktion kann über eine Zeitdauer durchgeführt werden, die für die Reaktion ausreichend ist, z. B. zwischen 20 und 40 Minuten, und dies bei einer Temperatur von 140°C bis 180°C, und zwar in Gegenwart von etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% in bezug auf das Endprodukt einer alkalischen Base, so z. B. Soda, als Katalysator. Das (1-Phenylethyl)_x-phenol zusammen mit dem oder den Glykolen wird im wesentlichen in stöchiometrischen Mengen verwendet. Veränderungen der Reaktionsbedingungen sind für den Fachmann offensichtlich, ebenso andere Herstellungsarten der erfindungsgemäßen Verbindungen. Zusätzliche oberflächenaktive Alkohole, die für den hiesigen Zweck verestert werden können, sind angegeben in „McCutscheon's Detergents and Emulsifiers“, 1973, North American Edition, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N. J. 07450 unter der Marke SOPROPHOR, vertrieben von Rhone-Poulenc.

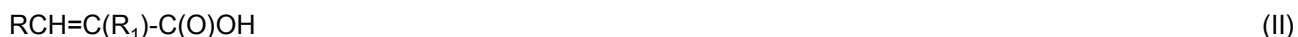
[0014] Das Tristyrylphenolalkoxyolat kann dann mit einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder ihrem Anhydrid verestert werden, und zwar mittels bekannten Verfahren zur Herstellung der gewünschten Produkte, so z. B. einem Verfahren gemäß der US-A-4 075 411.

[0015] Die neuartigen, erfindungsgemäßen Tenside bzw. oberflächenaktiven Stoffe können hergestellt werden durch direkte, säurekatalysierte Veresterung eines geeigneten oberflächenaktiven Alkohols mit einem Überschuß des Carbonsäuremonomers, das in der Bildung des Endpolymers als Bestandteil A verwendet wird. Die resultierende Mischung mit der überschüssigen Säure kann direkt bei der Copolymerisation eingesetzt werden, vorausgesetzt, daß mindestens 30%, vorzugsweise 50 bis 70% oder mehr, des oberflächenaktiven Alkohols in der Mischung verestert sind. Die neuen erfindungsgemäßen Tenside können auch abgetrennt werden, mit herkömmlichen Methoden unter Verwendung eines geeigneten Inhibitors wie Hydrochinon oder p-tert.-Butylcatechol zur Verhinderung einer ungewünschten Homopolymerisation gereinigt werden und dann verwendet werden, um die flüssigen Emulsionspolymere herzustellen.

[0016] Man hat nun herausgefunden, daß das hydrophile-lipophile Gleichgewicht (HLG) der neuen Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung ein wichtiger Faktor für die Leistungsfähigkeit des resultierenden Emulsionspolymers ist. Folglich wird für einen gegebenen Polyethylenoxygehalt ein Anstieg des Molekulargewichts der terminalen hydrophoben Gruppe die Wirksamkeit des resultierenden Polymers als Verdickungsmittel erhöhen. Auch für eine gegebene lipophile Gruppe wird die abnehmende Zahl an Polyethylenoxygruppen die Wirksamkeit des Verdickungsmittels erhöhen. Für viele oberflächenaktive Ester, die hierbei verwendet werden können, bevorzugt man durchschnittlich etwa 10 bis 40 Ethylenoxygruppen (z. B. in Formel I mit m gleich 0 und n gleich 10 bis 40).

[0017] Das ethylenisch ungesättigte, nichtionische biphile Monomer wird im allgemeinen in dem Copolymer in einer Menge verwendet, die zwischen 1 und 30 Gew.-% (vorzugsweise zwischen 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 12 Gew.-%) variiert, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorhandenen Monomere.

[0018] Das flüssige Emulsionspolymer erfordert, bezogen auf die Gesamtheit der Monomere, 15 bis 60 Gew.-% eines α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäuremonomers der Formel



wobei, wenn (a) R Wasserstoff ist, R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder $-CH_2C(O)OX$ ist; wenn (b) R den Rest $-C(O)OX$ bedeutet, R_1 Wasserstoff oder $-CH_2C(O)OX$ ist; oder wenn R CH_3 ist, R_1 Wasserstoff ist; und X ist H oder C_1 - C_4 -Alkyl.

[0019] Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischungen sind bevorzugt, wenngleich diese Säuren auch mit kleineren Mengen an Itaconsäure oder Fumarsäure, Crotonsäure oder Aconitsäure und Halbestern dieser Säuren und anderen Polycarbonsäuren wie z. B. Maleinsäure mit C_1 - C_4 -Alkanolen verwendet werden können. Vorzugsweise hat man mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 30 bis 55 Gew.-%, vor allem 30 bis 45 Gew.-%, des Carbonsäuremonomers in dem Polymer vorliegen, obgleich die Polycarbonsäuremonomere und Halbester durch eine Menge an Acrylsäure oder Methacrylsäure ersetzt werden können, z. B. 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomere.

[0020] Zur Bereitstellung eines ausgedehnten Polymergerüsts und -körpers, welcher für eine effektive Verdickung erforderlich ist, benötigt man 15 bis 80 Gew.-% mindestens eines copolymerisierbaren, nichtionischen, α,β -ethylenisch ungesättigten C_2 - C_{12} -Monomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Verbindungen der Formel



besteht, wobei, wenn Y Wasserstoff ist, Z die Gruppe $-COOR'$, $-C_5H_4R''$, CN, Cl, $-OC(O)R'''$ oder $-CH=CH_2$ ist; wenn Y CH_3 ist, Z die Gruppen $-COOR'$, $-C_5H_4R''$, CN oder $-CH=CH_2$ ist; oder wenn Y Cl ist, Z Cl ist; und R' C_1 - C_5 -Alkyl oder C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl ist; R'' Wasserstoff, Cl, Br oder C_1 - C_4 -Alkyl ist; R''' C_1 - C_8 -Alkyl ist.

[0021] Typische solcher Monomere sind C_1 - C_8 -Alkyl- und C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, einschließlich Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat; Styrol, Vinyltoluol, t-Butylstyrol, Isopropylstyrol, p-Chlorstyrol; Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylcaprolat; Acrylnitril, Methacrylnitril, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und dergleichen. In der Praxis bevorzugt man einen Monovinylester, wie z. B. Ethylacrylat, oder eine Mischung hiervon mit Styrol, Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Vinylchlorid oder Vinylacetat.

[0022] Normalerweise verwendet man für die Herstellung des flüssigen Emulsionspolymers 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, des nichtionischen Vinylmonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

[0023] Das hydrophile Gleichgewicht des Copolymerproduktes kann bis zu einem gewissen Grad durch geeignete Auswahl des nichtionischen Vinylmonomers B gesteuert und angepaßt werden; z. B. kann ein weicher (1-Phenylethyl)-phenylpoly(ethylenoxy)ethylester in einem System mit einer Mischung aus Ethylacrylat und einem harten Comonomer, wie z. B. Styrol, verwendet werden. Für die Leistungsfähigkeit dieser Produkte ist es bedeutsam, daß sie eine wirksame Menge eines gebundenen in-situ-Tensids enthalten, um die Rheologie des wäßrigen Systems zu kontrollieren, das mit dem gelösten Emulsionspolymer verdickt ist.

[0024] Die flüssigen Emulsionscopolymere gemäß der vorliegenden Erfindung können geeigneterweise hergestellt werden aus den oben beschriebenen Monomeren durch herkömmliche Emulsionspolymerisationsverfahren bei einem sauren pH-Wert von weniger als 5,0 unter Verwendung freier Radikalstarter, die üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 3% verwendet werden, basierend auf dem Gewicht der Monomere. Die Polymerisation bei einem sauren pH-Wert von weniger als 5,0 ermöglicht die direkte Herstellung einer wäßrigen kolloidalen Dispersion mit einem relativ hohen Feststoffgehalt ohne Probleme hinsichtlich der Viskosität. Geeignete freie Radikalstarter sind Persauerstoffverbindungen, insbesondere anorganische Persulfatverbindungen, wie z. B. Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat; Peroxide, wie z. B. Wasserstoffperoxid; organische Hydroperoxide, z. B. Wasserstoffperoxid; organische Hydroperoxide, z. B. Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid; organische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Peressigsäure und Perbenzoesäure (bisweilen mit einem wasserlöslichen Reduktionsmittel aktiviert, so z. B. einer Eisenverbindung oder Natriumbisulfit); gleichermaßen andere freie Radikalstarter, wie z. B. 2,2'-Azobisisobutyronitril und Hochbestrahlungsquellen.

[0025] Gegebenenfalls können ein Kettenübertragungsmittel und ein zusätzlicher Emulgator verwendet werden. Beispiele für Kettenübertragungsmittel sind Kohlenstofftetrachlorid, Bromoform, Bromtrichlormethan, langkettige Alkylmercaptane und Thioester, wie z. B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Tetradecylmercaptan, Hexadecylmercaptan, Butylthioglykolat, Isooctylthioglykolat und Dodecylthioglykolat. Die Kettenübertragungsmittel können in Mengen von bis zu 10 Teilen pro 100 Teilen der polymerisierbaren Monomere verwendet werden.

[0026] Mindestens ein anionischer Emulgator kann der Polymerisationsmischung beigemischt werden, und ein oder mehrere bekannte nichtionische Emulgatoren können ebenfalls vorhanden sein. Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalimetallalkylarylsulfonate, die Alkalimetallalkylsulfate und die sulfonierten Alkylester. Besondere Beispiele für diese wohlbekannten Emulgatoren sind Natrium, Dodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecylbenzylsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Dinatriumdodecylphenyletherdisulfonat, Dinatrium-n-octadecylsulfosuccinat und Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0027] Gegebenenfalls können andere Zusatzstoffe, die für die Emulsionspolymerisationstechnik bekannt sind, hinzugegeben werden, z. B. Chelatbildner, Pufferreagenzien, anorganische Salze und Reagenzien, die den pH-Wert anpassen.

[0028] Üblicherweise wird die Copolymerisation bei einer Temperatur von 60°C bis 90°C durchgeführt; jedoch können auch höhere oder niedrigere Temperaturen angewandt werden. Die Polymerisation kann chargenweise, schrittweise oder kontinuierlich mit chargenweiser und/oder kontinuierlicher Zugabe der Monomere in herkömmlicher Art und Weise durchgeführt werden.

[0029] Die Monomere können in solchen Mengen copolymerisiert werden, und die resultierenden Emulsionspolymere können physikalisch vermischt werden, so daß Produkte entstehen, die für bestimmte Anwendung die gewünschte Kombination von Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise kann, wenn ein viskoseres Produkt gewünscht ist, der Gehalt an Säure und Tensidmonomer erhöht werden. Größere Flexibilität und Koaleszenz läßt sich mit höheren Mengen an Ethylacrylat erhalten. Die Zugabe von Styrol als ein zweites nichtionisches Vinylmonomer steigt eine höhere pH-Anpassungsfähigkeit, die erforderlich ist, um die Emulsion in einer wäßrigen Beschichtungszusammensetzung zu lösen. Kleinere Mengen eines polyfunktionalen Monomers, wie z. B. Itaconsäure oder Fumarsäure oder Isopren, zur Einführung eines höheren Carbonsäuregehalts oder beschränkten Crosslinkings liefert eine weitere Kontrolle bezüglich der Löslichkeit des Emulsionspolymers nach der pH-Wertanpassung. Folglich können durch Variation der Monomere und ihres Gehalts Emulsionspolymere geschaffen werden, die für bestimmte Anwendungen optimale Eigenschaften aufweisen.

[0030] Besonders effektive, flüssige Emulsionspolymerverdicker werden durch Copolymerisation von 40 bis 50 Gew.-% Methacrylsäure, 35 bis 50 Gew.-% Ethylacrylat und 1 bis 12 Gew.-% Methacrylsäureester von C₉-Alkylphenoxy(ethylenoxy)₉-ethylalkohol erhalten.

[0031] Da die Tristyrylethoxylatmethacrylate gemäß der vorliegenden Erfindung die Kettenübertragungsfähigkeit erhöhen, ist es wünschenswert, ein polyfunktionelles Monomer, wie z. B. Diallylphthalat, hinzuzugeben und die Polymerisation genau zu kontrollieren, um die Viskosität zu erhöhen.

[0032] Die Copolymerprodukte, die durch Emulsionspolymerisation bei saurem pH-Wert hergestellt worden sind, liegen in Form von stabilen, wäßrigen kolloidalen Dispersionen vor, die das Copolymer enthalten, das in Form diskreter Partikel vorliegt, die einen mittleren Teilchendurchmesser von 50 bis 300 nm aufweisen,

vorzugsweise von 100 bis 175 nm, bestimmt durch Lichtbrechung. Dispersionen mit Polymerteilchen, die kleiner als 500 nm sind, sind schwierig zu stabilisieren, während Partikel, die größer als 300 nm sind, die leichte Handhabung der Dispersion in wäßrigen, zu verdickenden Produkten reduzieren.

[0033] Diese Emulsionscopolymere haben normalerweise mittlere Molekulargewichte von mindestens etwa 30.000 Dalton, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie. Um eine möglichst effektive Verdickung durch Copolymere zu erhalten, die, wenn sie neutralisiert sind, wasserlöslich sind, bevorzugt man Molekulargewichte innerhalb eines Bereichs von 200.000 bis 5.000.000 Dalton. Ausgedrückt als Brookfield-Standardviskosität, die in einer 1%igen wäßrigen Lösung in Ammoniumsalzform bei einem pH-Wert von 9 und bei einer Temperatur von 25°C gemessen wird, ist ein Copolymer mit einer Viskosität von 50 bis 50.000 cps, vorzugsweise von 100 bis 30.000 cps, für manche Anwendungen besonders bevorzugt. Die wäßrigen Dispersionen der Copolymere enthalten 10 bis 50 Gew.-% Polymerfestteilchen und weisen eine relativ geringe Viskosität auf. Sie können leicht gemessen werden und mit wäßrigen Produktsystemen vermischt werden.

[0034] Die Dispersionen sind pH-wertempfindlich. Wenn der pH-Wert der Polymerdispersionen durch Zugabe einer Base, wie z. B. Ammoniak, einem Amin oder einer nichtflüchtigen anorganischen Base wie Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat, angepaßt wird, wird die wäßrige Mischung durchschimmernd oder transparent, da das Polymer sich in der wäßrigen Phase mit ansteigender Viskosität zumindest teilweise auflöst.

[0035] Diese Neutralisation kann in situ stattfinden, wenn das flüssige Emulsionspolymer mit einer wäßrigen Lösung vermischt wird, die eine geeignete Base enthält. Wenn es für eine bestimmte Anwendung gewünscht ist, kann die pH-Wertanpassung durch teilweise oder vollständige Neutralisation auch vor oder nach dem Mischen des flüssigen Emulsionspolymers mit einem wäßrigen Produkt durchgeführt werden.

[0036] Der Begriff „flüssiges Emulsionspolymer“, wie er für die neuen Verdickungsmittel gemäß der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, bedeutet, daß das Verdickungsmittel ein Emulsionspolymer ist, weil das Polymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist, auch wenn das Polymer per se bei Raumtemperatur ein Feststoff sein kann (und im allgemeinen ist), jedoch deshalb ein „flüssiges“ Emulsionspolymer ist, weil es in Form einer flüssigen Lösung einer Dispersion vorliegt.

[0037] Die Polymere können gleichermaßen hergestellt werden, indem man Lösungspolymerisationsverfahren verwendet, die dem Fachmann geläufig sind. Die Monomere können in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, Xylol und Tetrahydrofuran, gelöst werden. Die Polymerisation kann in einer Zeit und bei einer Temperatur abgeschlossen werden, die erforderlich ist, z. B. bei 60°C bis 80°C und über eine Zeit von 8 bis 24 Stunden. Das Produkt kann durch herkömmliche Verfahren aufgearbeitet werden, einschließlich dem Abstreifen des Lösungsmittels.

[0038] Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere können als wasserlösliche Verdickungsmittel für ein großes Spektrum von Anwendungen verwendet werden, das von der Kosmetik bis zu Bohrschlämmen reicht, aber insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen. Lösungspolymerisierte Polymere können in Lösungssystemen verwendet werden oder durch herkömmliche Methoden zum Zwecke der Verwendung in wäßrigen Systemen emulgiert werden.

[0039] Die flüssigen Emulsionspolymere, die hier beschrieben werden, sind besonders nützlich als Verdickungsmittel für eine große Reihe von Zusammensetzungen auf Wasserbasis, einschließlich wäßriger Sole oder Lauge und Polymerlösungen sowie wäßriger Aufschlämmungen und kolloidaler Dispersionen von wasserunlöslichen, anorganischen und organischen Materialien einschließlich Zusammensetzungen, wie z. B. natürliche Gummizusammensetzungen, synthetische und künstliche Latices und wäßrige Produkte, die solche Materialien enthalten. Die erfindungsgemäßen Emulsionspolymere können insbesondere in Bereichen verwendet werden, die eine Verdickung bei einem nahezu neutralen pH-Wert erfordern, so z. B. in der Kosmetikindustrie. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bei neutralem pH-Wert eine im wesentlichen maximale Verdickung liefern, während viele der Zusammensetzungen des Standes der Technik für eine maximale Verdickung alkalische pH-Werte erfordern.

[0040] Synthetische Latices, die mit den flüssigen Emulsionspolymeren verdickt werden können, sind wäßrige kolloidale Dispersionen wasserunlöslicher Polymere, die durch Emulsionspolymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt worden sind. Typische synthetische Latices sind Emulsionscopolymere von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril mit einem konjugierten Diolefin, wie z. B. Butadien oder Isopren; Copolymere von Styrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern, Copolymere von Vinylhalogenid, Vinylidenhalogenid, Vinylacetat und dergleichen. Viele

andere ethylenisch ungesättigte Monomere oder deren Mischungen können emulsionspolymerisiert werden, um synthetische Latices zu bilden.

[0041] Die erfindungsgemäßen Verdickungsmittel sind von Vorteil bei der gemeinsamen Verwendung mit Zusammensetzungen auf Wasserbasis gemäß der vorangehenden Beschreibung und mit Zusammensetzungen, die diese Materialien enthalten, insbesondere Beschichtungszusammensetzungen unterschiedlichster Art. Mischungen von zwei oder mehr Verdickungsmitteln können verwendet werden, falls dies erforderlich ist. Natürlich sind die in Beschichtungszusammensetzungen verwendeten Latexpolymere vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb von etwa 25°C filmbildend, entweder inhärent oder durch die Verwendung von Weichmachern. Solche Beschichtungszusammensetzungen umfassen industrielle Farben und Anstrichfarben auf Wasserbasis; Leime, Klebstoffe und andere Beschichtungen für Papier, Pappe und Textilien.

[0042] Üblicherweise enthalten diese Latexbeschichtungszusammensetzungen zugegebene Pigmente, Füllstoffe und Verdüner, so z. B. Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Ton oder Mergel, Mika oder Glimmer, Talk oder Siliciumdioxid.

[0043] Die neuartigen, flüssigen Emulsionspolymere, die hier beschrieben werden, sind mit den meisten Latexfarbsystemen verträglich und liefern hocheffektive und hocheffiziente Verdickungen. Geeignete Ergebnisse werden erhalten, indem man 0,05 bis 5,0 Gew.-% flüssiges Emulsionspolymer verwendet, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe.

[0044] Die flüssigen Zusammensetzungen, die mit dem flüssigen Emulsionspolymer gemäß der vorliegenden Erfindung verdickt werden, sind vorzugsweise solche, bei denen jede Dispersion oder Lösung von vorhandenen Flüssigkeiten aus mehr als 50 Gew.-% Wasser besteht.

[0045] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter. Wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, sind alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen gewichtsbezogen.

Beispiel 1

Herstellung von Tristyrylphenoethoxylat

[0046] Typischerweise kann Tristyrylphenylethoxylat hergestellt werden, indem man Tristyrylphenol und Soda mit Monoethylen und/oder Monopropylenglykol bei einer Temperatur über eine Zeitdauer reagieren läßt, die ausreicht, um eine Alkoxylierung zu ermöglichen, z. B. 30 Minuten lang bei 160°C. Das Tristyrylphenol und die Monoalkylenglykole werden in stöchiometrischen Mengen verwendet, wobei das Verhältnis von Ethylen- zu Propylenglykol so gewählt ist, daß es dem gewünschten Endverhältnis entspricht. Das verwendete Tristyrylphenol ist eine Mischung von Mono-, Di- und Tristyrylverbindungen, bei denen die Tristyryleinheit vorherrscht.

Herstellung eines biphilen Monomers 1A

[0047] Im folgenden ist ein Verfahren zur Herstellung eines ethylenisch ungesättigten, nichtionischen biphilen Monomers gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben. Das biphile Monomer kann hergestellt werden, indem man 1.508,04 g Tristyrylphenoethoxylat (EO = 25), das als SOPROPHOR S/25 von Rhone-Poulenc Inc. vertrieben wird und zuvor bei 60°C in einem Ofen verflüssigt worden ist, in einen runden 3-Liter-Vierhalskolben gibt, der mit einer Heizvorrichtung, einem Thermometer, einer Luftführvorrichtung unterhalb der Oberfläche (etwa 100 ml/min), einem Tropftrichter und einem Rührer ausgestattet ist. 500 ppm Methylhydrochinon werden ebenfalls in diesem Zeitpunkt hinzugegeben. Der Wassergehalt wurde bei weniger als 0,1% konstantgehalten. Die Temperatur wurde auf etwa 60°C unter Lufteinblasen und Rühren erhöht. 154,17 g Methacrylsäureanhydrid wurden schrittweise hinzugegeben, wobei die Reaktionstemperatur bei 60°C bis 90°C konstantgehalten wurde. Nach beendeter Zugabe werden die Proben analysiert, bis der IR-Peak bei 1.780 cm⁻¹, der dem Methacrylsäureanhydrid entspricht, bis auf ein Minimum abgenommen hat und die Säurezahl stabil war. Das Endprodukt, 1576,11 g, wurde in einem braunen Behältnis gelagert.

Herstellung eines biphilen Monomers 1B

[0048] Das biphile Monomer 1B kann hergestellt werden, indem man in einen runden 1-Liter-Vierhalskolben, der mit einer Heizvorrichtung, einem Thermometer, einer Luftzuführvorrichtung unterhalb der Oberfläche (etwa 100 ml/min), einem Tropftrichter und einer Rührvorrichtung ausgestattet ist, 500 g Tristyrylphenoethoxylat (EO = 16) hinzugibt, das von Rhone-Poulenc Inc. unter der Bezeichnung SOPROPHOR 37 vertrieben wird,

sowie 500 ppm Methylhydrochinon. Der Wassergehalt wurde bei weniger als 0,1% konstantgehalten. Bei einer Temperatur von etwa 25°C unter Luftzufuhr und Rühren wurden schrittweise 84,42 g Methacrylsäureanhydrid hinzugegeben. Es fand kein Anstieg der Reaktionstemperatur statt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur auf 50°C erhöht. Proben wurden analysiert, bis das Methacrylsäureanhydrid bis auf ein Minimum abgenommen hat und die Säurezahl stabil war (etwa 12 Stunden). Das Endprodukt wurde abgekühlt und in einem braunen Behältnis gelagert.

Herstellung des biphilen Monomers 1C

[0049] Das Verfahren, das zur Herstellung von Probe 1C verwendet wurde, wurde wiederholt, wobei man 301 g Tristyrylphenoethoxylat (EO = 40), das von Rhone-Poulenc Inc. unter der Bezeichnung SOPROPHOR 40 vertrieben wird, und 105,9 g Methacrylsäure verwendete.

Beispiel 2

[0050] Ein Emulsionspolymer unter Verwendung eines erfindungsgemäßen biphilen Monomers wurde wie folgt hergestellt: Eine Emulsion von Monomeren wurde hergestellt, indem man 153,4 g Ethylacrylat, 100,9 g Methacrylsäure, 6,6 g einer Lösung mit 58,9 Gew.-% des in Beispiel 1 hergestellten Monomers, 20 Gew.-% Methacrylsäure und 20 Gew.-% Wasser, 12,0 g Abex EP 100 (Nonylphenolpolyethoxylatammoniumsalz), 0,4 g Diallylphthalat und 150 g entionisiertes Wasser vermischte.

[0051] In einen 1-Liter-Glasreaktor, der von außen beheizt und gekühlt werden kann und mit einer Rührvorrichtung und mit Zufuhrpumpen ausgestattet ist, gibt man 291 g entionisiertes Wasser und 1,0 g Abex EP 100 unter einer Stickstoffatmosphäre. Das Behältnis wurde auf 84 bis 86°C erhitzt, und 10 g der oben beschriebenen Emulsion und 2,5 g einer 0,56%igen Lösung Ammoniumpersulfat wurden hinzugegeben.

[0052] Nachdem die Polymerisation begonnen hat (0,5 bis 2,0 Minuten) wurden stufenweise über 90 Minuten die verbleibende Monomeremulsion zusammen mit 30 g einer 1,27%igen Ammoniumpersulfatlösung eingetragen. Die Reaktionstemperatur wurde unter Kühlen von außen bei 84 bis 86°C konstantgehalten. Nach Zugabe der Reagenzien wurde der Reaktor auf 90°C 30 Minuten lang erhitzt. Der Reaktor wurde dann auf 62 bis 64°C abgekühlt, und 30 g einer 1,8%igen wässrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid und 30 g einer 0,36%igen wässrigen Lösung Erythorbinsäure wurden in drei gleichen Chargen im Abstand von 20 Minuten eingetragen. Die Reaktortemperatur wurde 45 Minuten lang bei 63 bis 65°C konstantgehalten. Der resultierende Latex wurde durch einen 250-mesh-Filter gefiltert und dann durch einen 325-mesh-Filter, um eine Polymeremulsion zu liefern, die etwa 59% Ethylacrylat, 39,35% Methacrylsäure, 1,5% biphiles Monomer und 0,15% Diallylphthalat enthielt.

[0053] Der Latex wurde nachfolgend neutralisiert und zu 1 Gew.-% Feststoffanteil gelöst. Die Umwandlung von einem Latex zu einer klaren Lösung mit mittlerer Viskosität erfolgte bei einem pH-Wert von etwa 6, und die maximale Viskosität wurde bei einem pH-Wert von etwa 7,5 erreicht.

[0054] Andere Polymere wurden unter Verwendung desselben Verfahrens mit den folgenden Monomerchargen hergestellt:

| Probe | Ethylacrylat | Methylacrylsäure | biphiles Monomer aus Beispiel 1 | Diallylphthalat |
|-------|--------------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| A | 59% | 36,00% | 5,0% (IA) | - |
| B | 59% | 38,00% | 3,0% (IA) | - |
| C | 59% | 39,35% | 1,5% (IB) | 0,15 |
| D | 59% | 36,00% | 5,0% (IC) | - |

Beispiel 3

[0055] Das thixotrope Verhalten von wässrigen Lösungen der Copolymere, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen biphilen Monomers hergestellt worden sind, kann im folgenden gezeigt werden:

Zu einem 250-ml-Becherglas, das mit einem Magnetrührer ausgestattet ist, gibt man 6,67 g eines Latex mit 30%igem Feststoffgehalt und 191,88 g entionisiertes Wasser. 1,35% Alkali (25% NaOH) wurden tropfenweise zugegeben, bis der gewünschte pH-Wert erreicht war (über pH-Meter). Wenn die Lösung aufklart und bei dem

gewünschten pH-Wert vorliegt (pH-Wert von 7 bis 7,5), wird die Lösung 2 Stunden lang bei etwa 25°C gerührt, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Die Viskosität wird mit einem Viskometer vom Typ LVT Brookfield unter Verwendung einer Achse vom Typ Nr. 3, Nr. 4 oder Nr. 5 bei 3, 6, 12, 30 und 60 U/min verwendet. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Beispiel 3A:

59% Ethylacrylat, 39,35% Methacrylsäureanhydrid, 1,5% Tristyrylphenol(ethoxylat)₂₅Methacrylat und 0,15% Diallylphthalat.

[0056]

Tabelle

| pH | 3 U/min. | 6 U/min. | 12 U/min. | 30 U/min. | 60 U/min. |
|------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 7,06 | 10998 | 6199 | 3749 | 2020 | 1270 |
| 8,04 | 8998 | 5599 | 3499 | 1960 | 1280 |
| 9,36 | 8798 | 5499 | 3399 | 1907 | 1220 |

Beispiel 3B:

59% Ethylacrylat, 36% Methacrylsäure, 5% Tristyrylphenol(ethoxylat)_xmethacrylat bei einem pH-Wert von etwa 7:

[0057]

| x | 6 U/min. | 12 U/min. | 30 U/min. | 60 U/min. |
|----|----------|-----------|-----------|-----------|
| 16 | 2100 | 1670 | 1044 | 728 |
| 25 | 2060 | 1580 | 1052 | 746 |

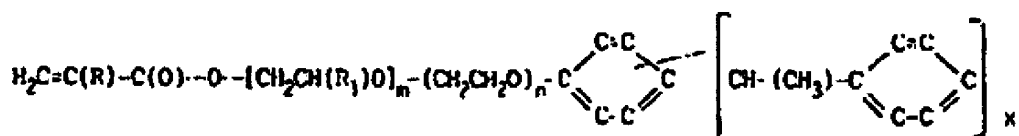
[0058] Ein Latex wurde gemäß einem Verfahren hergestellt, das in Beispiel 2 beschrieben ist, und zwar unter Verwendung von Behenylethoxylat₂₅-methacrylat (BEM) oder Tristyrylphenoethoxylat₂₅-methacrylat. Die Verdickungsfähigkeit einer 1%igen Lösung bei einem pH-Wert von etwa 7 wurde verglichen unter Verwendung eines Verfahrens, wie es hier mit den folgenden Ergebnissen beschrieben ist:

| Monomer | 6 U/min. | 12 U/min. | 30 U/min. | 60 U/min. |
|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Erf. x = 25 | 4439 | 2779 | 1540 | 1002 |
| BEM | 1340 | 1410 | 1520 | 1424 |

[0059] Zusätzliche Vorteile und Veränderungen werden dem Fachmann geläufig sein. Dementsprechend können Veränderungen vorgenommen werden, ohne daß man den Rahmen und das allgemeine Konzept der vorliegenden Erfindung verläßt, wie es in den anliegenden Ansprüchen und ihren Äquivalenten beschrieben ist.

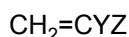
Patentansprüche

1. Ethylenisch ungesättigtes biphiles Monomer der Formel



wobei R und R₁ Wasserstoff oder Methyl darstellen, n eine mittlere Zahl von 6 bis 100 ist, m eine mittlere Zahl von 0 bis 50 ist, vorausgesetzt, daß n größer oder gleich m ist und SIGMA (m + n) eine mittlere Zahl von 6 bis 100 ist, und x eine mittlere Zahl von 2 bis weniger als 3 ist.

2. Ethylenisch ungesättigtes biphiles Monomer nach Anspruch 1, wobei m gleich 0 ist und n im Bereich von 6 bis 60 liegt.
3. Ethylenisch ungesättigtes biphiles Monomer nach Anspruch 1, wobei m im Bereich von 1 bis 40 liegt und n im Bereich von 6 bis 50 liegt.
4. Ethylenisch ungesättigtes biphiles Monomer nach Anspruch 1, wobei m 0 ist und R Methyl ist.
5. Ethylenisch ungesättigtes biphiles Monomer nach Anspruch 4, wobei n im Bereich von 6 bis 50 liegt.
6. Flüssiges Emulsionspolymer, verwendbar als pH-empfindliches Verdickungsmittel für wäßrige Zusammensetzungen, enthaltend ein wäßriges Emulsionscopolymer aus:
 - A. 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomere, mindestens eines ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuremonomers;
 - B. 15 bis 80 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, copolymerisierbaren, ethylenisch α,β-ungesättigten C₂-C₁₂-Monomers der Formel



Formel III.

wobei, wenn Y H bedeutet, Z -COOR', -C₅H₄R'', CN, Cl, -OC(O)R''' oder -CH=CH₂ ist; wenn Y CH₃ ist, Z die Bedeutung von -COOR', -C₅H₄R'', CN oder -CH=CH₂ hat; oder Y und Z Cl sind; und R' C₁-C₈-Alkyl oder C₂-C₉-Hydroxyalkyl ist; R'' H, Cl, Br oder C₁-C₄-Alkyl ist; und R''' C₁-C₈-Alkyl ist; und

C. 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomere, mindestens eines nichtionischen, ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1, wobei der mit x bezeichnete Substituent statistisch um den Benzolring verteilt ist, an den er gebunden ist, wobei das Polymer als eine wäßrige kolloidale Dispersion bei einem pH-Wert unterhalb von etwa 5,0 stabil ist, jedoch ein wirksames Verdickungsmittel für wäßrige Systeme bei Einstellung des pH-Wertes auf Werte von 5,5 bis 10,5 oder höher wird.

7. Polymer nach Anspruch 6, wobei das Carbonsäuremonomer (A) Methacrylsäure, Acrylsäure oder eine Mischung hiervon mit Fumarsäure oder Itaconsäure ist.
8. Polymer nach Anspruch 6, enthaltend etwa 30 bis 55 Gew.-% Methacrylsäure oder eine Mischung hiervon mit einer kleineren Menge Itaconsäure.
9. Polymer nach Anspruch 6, wobei das Comonomer (B) ein Monovinylester oder eine Mischung hiervon mit Styrol, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Vinylchlorid oder Vinylacetat ist.
10. Polymer nach Anspruch 6, wobei das Comonomer (B) Ethylacrylat ist.
11. Polymer nach Anspruch 6, wobei die Menge des Carbonsäuremonomers (A) im Bereich von 25 Gew.-% bis 60 Gew.-% liegt.
12. Polymer nach Anspruch 6, wobei m gleich 0 ist und R eine Methylgruppe darstellt.
13. Polymer nach Anspruch 12, wobei n im Bereich von 6 bis 50 liegt.
14. Polymer nach Anspruch 6, enthaltend:
 - A. 30 bis 55 Gew.-% Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Mischungen mit Fumarsäure oder Itaconsäure;
 - B. 35 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat oder dessen Mischungen mit Styrol, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Vinylchlorid oder Vinylacetat; und
 - C. 1 bis 20 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten biphilen Monomers nach Anspruch 1.
15. Polymer nach Anspruch 6, enthaltend:
 - A. 30 bis 45 Gew.-% Methacrylsäure;
 - B. 50 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat; und
 - C. 1 bis 12 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1.
16. Polymer nach Anspruch 6, das eine durchschnittliche Teilchengröße von 50 bis 300 nm aufweist und eine Brookfield-Viskosität von 50 bis 50.000 cps als 1%ige wäßrige Lösung in Form des Ammoniumsalzes bei einem pH-Wert von 9,0 und bei einer Temperatur von 25°C besitzt.

17. Flüssige, wäßrige kolloidale Dispersion, die als pH-empfindliches polymeres Verdickungsmittel für wäßrige Zusammensetzungen verwendet werden kann und 10 bis 50 Gew.-% des Polymers nach Anspruch 6 enthält und einen pH-Wert von 2,5 bis 5,0 aufweist.

18. Flüssige, wäßrige kolloidale Dispersion nach Anspruch 17, wobei das Polymer im wesentlichen besteht aus:

A. 30 bis 45 Gew.-% Methacrylsäure;

B. 50 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat; und

C. 1 bis 12 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1, wobei m 0 ist und n 6 bis 40 beträgt.

19. Verfahren zur Herstellung der flüssigen, wäßrigen kolloidalen Dispersion nach Anspruch 17, bei dem die Monomerenmischung bei einem pH-Wert von 2,5 bis 5,0 in Gegenwart eines Starters, der freie Radikale erzeugt, bei einer Temperatur zwischen 60°C und 90°C emulsionscopolymerisiert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Emulsionscopolymerisation ein Polymer mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 bis 300 nm und einer Brookfield-Viskosität von 50 bis 50.000 cps als 1%ige wäßrige Lösung in Form des Ammoniumsalzes bei einem pH-Wert von 9,0 und einer Temperatur von 25°C liefert.

21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Monomerenmischung umfaßt:

A. 30 bis 45 Gew.-% Methacrylsäure;

B. 50 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat oder dessen Mischung mit Styrol, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Vinylchlorid oder Vinylacetat; und

C. 1 bis 12 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1, wobei m gleich 0 ist und n im Bereich zwischen 6 und 100 liegt.

22. Verdickte wäßrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert in einem Bereich von 6,5 bis 11,0, die eine wäßrige Zusammensetzung umfaßt, welche ein wasserlösliches oder dispergierbares Material und eine wirksame Menge eines flüssigen Emulsionspolymers nach Anspruch 6 enthält.

23. Verdickte wäßrige Zusammensetzung nach Anspruch 22, wobei die wäßrige Zusammensetzung eine kolloidale Dispersion eines wasserunlöslichen Polymers darstellt.

24. Verdickte wäßrige Zusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das flüssige Emulsionspolymer enthält:

A. 30 bis 45 Gew.-% Methacrylsäure;

B. 50 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat; und

C. 1 bis 12 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1, wobei m gleich 0 ist und n etwa 6 bis 40 beträgt.

25. Verfahren zur Herstellung einer verdickten wäßrigen Zusammensetzung, welches die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

(1) Mischen einer ausreichenden Menge des flüssigen Emulsionspolymers nach Anspruch 6 mit der wäßrigen Zusammensetzung, um die wäßrige Beschichtungszusammensetzung zu verdicken; und

(2) Einstellung des pH-Wertes der Mischung in einem Bereich von 6,5 bis 11,0 soweit nötig, um das Emulsionspolymer darin zu lösen und somit die wäßrige Zusammensetzung zu verdicken.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die wäßrige Zusammensetzung eine kolloidale Dispersion eines wasserunlöslichen Polymers darstellt.

27. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das flüssige Emulsionspolymer umfaßt:

A. 30 bis 45 Gew.-% Methacrylsäure;

B. 50 bis 70 Gew.-% Ethylacrylat; und

C. 1 bis 12 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten, biphilen Monomers nach Anspruch 1, wobei m gleich 0 ist und n 6 bis 100 beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen