

(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
16. Mai 2013 (16.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/068392 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08F 220/06 (2006.01) *C09D 7/00* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/072016
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
7. November 2012 (07.11.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11188724.6 11. November 2011 (11.11.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (71) **Anmelder (nur für US):** LEYRER, Reinhold J. [DE/DE]; Wasgauring 4, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). ARISANDY, Christofer [DE/DE]; Im Mahrgrund 114, 68549 Ilvesheim (DE). BENLAHMAR, Ouidad [FR/DE]; Gontardstrasse 6, 68163 Mannheim (DE).
- (74) **Anwalt:** ELLWANGER, Arndt; Ellwanger & Baier, Patentanwälte Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** THICKENER CONTAINING AT LEAST ONE POLYMER BASED ON ASSOCIATIVE MONOMERS

(54) **Bezeichnung :** VERDICKER ENTHALTEND MINDESTENS EIN POLYMER BASIEREND AUF ASSOZIATIVMONOMEREN

(57) **Abstract:** The invention relates to a thickener containing i) at least one polymer which can be obtained by the polymerisation of a) at least one water-soluble ethylenically unsaturated monomer comprising at least one anionic monomer and/or at least one non-ionic monomer, b) at least one ethylenically unsaturated associative monomer, c) optionally at least one cross-linking agent, d) optionally at least one chain transfer agent, ii) at least one activator, the ratio between the activator and the polymer being > 10 -100 [wt.-% / wt.-%].

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verdicker enthaltend i) mindestens ein Polymer herstellbar durch Polymerisation von a) mindestens einem wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-ionisches Monomer, b) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren, c) gegebenenfalls mindestens einem Vernetzer, d) gegebenenfalls mindestens einem Kettentransfermittel, ii) mindestens einen Aktivator, wobei das Verhältnis von Aktivator zu Polymer > 10 zu 100 [Gew.-% / Gew.-%] beträgt.



WO 2013/068392 A1

Verdicker enthaltend mindestens ein Polymer basierend auf Assoziativmonomeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verdicker enthaltend mindestens ein Polymer und mindestens einen Aktivator, wobei das Verhältnis von Aktivator zu Polymer > 10:100 [Gew.-%/Gew.-%] beträgt. Das Polymer ist herstellbar durch Polymerisierung von mindestens einem wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-
- 10 ionisches Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verdickers sowie tensidhaltige Formulierungen enthaltend mindestens einen Verdicker. Weitere Erfindungsgegenstände sind die Verwendung der tensidhaltigen Formulierungen, beispielsweise als Weichspüler oder
- 15 als Flüssigwaschmittel sowie die Verwendung des Verdickers beispielsweise als Viskositätsveränderer.

- WO 03/102043 betrifft wässrige Formulierungen enthaltend ein kationisches Polymer, hergestellt aus (i) einem wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder
- 20 einer Monomerenmischung umfassend mindestens ein kationisches Monomer, (ii) mindestens einem Quervernetzer in einer Menge von mehr als 50 ppm bezogen auf die Komponente (i), und (iii) mindestens ein Kettentransfermittel. Die wässrigen Formulierungen können als Verdicker in Haushaltsformulierungen eingesetzt werden.

- 25 WO 2009/019225 betrifft eine wässrige Dispersion eines alkalilöslichen Copolymers, die sich als Assoziativverdicker eignet. Das Copolymer umfasst einpolymerisierte Einheiten von a) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, b) wenigstens eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Tensidmonomers, c) wenigstens eines C₁-C₂-Alkylmethacrylats und d) wenigstens eine C₂-C₄-Alkylacrylats,
- 30 wobei die über die Zahl der Alkylgruppen des Alkylacrylats gemittelte Alkylkettenlänge 2,1 bis 4,0 beträgt. Die Assoziativverdicker können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Assoziativverdicker eignen sich zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 35 Liquid Dispersion Polymer (LDP)-Zusammensetzungen werden in WO 2005/097834 offenbart. Diese LDP-Zusammensetzungen umfassen ein hydrophiles, wasserlösliches oder quellbares Polymer mit einem Neutralisierungsgehalt von ungefähr 25 bis ungefähr 100 %, eine nicht-wässrige Trägerphase und ein Öl-in-Wasser-Tensid. Das hydrophile, wasserlösliche oder quellbare Polymer wird vorzugsweise durch
- 40 Polymerisation, beispielsweise von Acrylsäure oder Methacrylsäure, erhalten. Die LDP-

Dispersionen eignen sich zur Herstellung von mikropartikulären Verdickern, wie sie beispielsweise in wässrigen oder organischen Zusammensetzungen, insbesondere in Personal Care oder pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden.

- 5 WO 2010/078959 betrifft kationische Polymerverdicker bestehend aus einem quervernetzten in Wasser quellbaren kationischen Polymer, enthaltend mindestens ein kationische Monomer und gegebenenfalls nichtionische oder anionische Monomere, wobei das Polymer weniger als 25 % an wasserlöslichen Polymerketten, bezogen auf
10 das Gesamtgewicht des Polymers, umfasst. Weiterhin enthält das Polymer einen Quervernetzer in einer Konzentration von 500 bis 5000 ppm relativ zum Polymer. Das kationische Polymer wird durch inverse Emulsionspolymerisation hergestellt.

WO 2010/079100 offenbart Weichspülerzusammensetzungen enthaltend Polymere gemäß WO 2010/078959.

15

- US 2008/0312343 betrifft inverse Latex-Zusammensetzungen sowie deren Verwendung als Verdicker und/oder Emulgator, beispielsweise zur Herstellung von kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen. Die inversen Latex-Zusammensetzungen umfassen mindestens 50 bis 80 Gew.-% von mindestens einem
20 linearen, verzweigten oder quervernetzten organischen Polymer (P), mindestens 5 bis 10 Gew.-% eines Emulgatorsystems der Wasser-in-Öl-Art, 5 bis 45 Gew.-% von mindestens einem Öl und bis zu 5 % Wasser. Das Polymer P umfasst neutrale Monomere sowie gegebenenfalls kationische oder anionische Monomere. Die inverse Latex-Zusammensetzung kann gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% eines
25 Emulgatorsystems der Öl-in-Wasser-Art umfassen. Die inversen Latex-Zusammensetzungen können durch inverse Emulsionspolymerisation hergestellt werden.

- EP-A 172 025 betrifft eine Dispersion in einer kontinuierlichen flüssigen Phase eines
30 Polymers, das gebildet wird durch Polymerisation von einem ethylenisch ungesättigten Monomeren enthaltend eine hydrophobe Gruppe von mindestens 8 Kohlenstoffatomen und einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die Dispersion ist stabil, im Wesentlichen wasserfrei und enthält mindestens 40 Gew.-% an Polymer. Bei der Polymerisierung können als copolymerisierbares, ethylenisch
35 ungesättigtes Monomer beispielsweise anionische Monomere eingesetzt werden. Die Polymerisation kann als inverse Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

- EP-A 172 724 betrifft Polymere, die durch Copolymerisation von a) einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine hydrophobe Gruppe mit mindestens 8
40 Kohlenstoffatomen und b) wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren

hergestellt werden. Alle Monomere sind als Gemisch löslich in Wasser und das Polymer wird durch inverse Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Polymerpartikel haben eine Trockengröße von $< 4 \mu\text{m}$. Als Monomerkomponente b) können anionische Monomere wie Acrylsäure in Form der freien Säure oder als wasserlösliches Salz sowie nichtionische Monomere wie Acrylamid verwendet werden.

EP-A 172 723 betrifft ein Verfahren zur Ausflockung einer Suspension unter Verwendung eines wasserlöslichen, im Wesentlichen linearen Polymers mit einer „Ein-Punkt-intrinsischen Viskosität“ von > 3 . Das Polymer ist ein Copolymer von zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens 0,5 Gew.-% eines Monomers, das hydrophobe Gruppen enthält. Das Polymer kann auch ein kationisches Polymer sein.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht in der Bereitstellung von neuen Verdickern. Gelöst wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäßen Verdicker enthaltend

i) mindestens ein Polymer herstellbar durch Polymerisation von

- a) mindestens einem wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-ionisches Monomer,
- b) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren,
- c) gegebenenfalls mindestens einem Vernetzer,
- d) gegebenenfalls mindestens einem Kettentransfermittel,

ii) mindestens einen Aktivator,

wobei das Verhältnis von Aktivator zu Polymer > 10 zu 100 [Gew.-% / Gew.-%] beträgt.

Die erfindungsgemäßen Verdicker zeichnen sich dadurch aus, dass sie über vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich des Depositionings, der Scherverdünnung, der Stabilisierung und/oder der Viskosität (Verdickung) verfügen. Unter Depositioning (Depositionierung) wird die Ablagerung der Wirkstoffe von beispielsweise einem Weichspüler auf einer Faser während eines Waschvorgangs verstanden. Auf die vorliegende Erfindung übertragen bedeutet dies, dass beispielsweise ein erfindungsgemäßer Verdicker, enthaltend mindestens ein Polymer (Wirkstoff), in einem Weichspüler enthalten ist und der Weichspüler während oder nach dem Waschvorgang eingesetzt wird. Die erfindungsgemäßen Verdicker fördern diese Ablagerung des Wirkstoffes während oder nach dem Waschvorgang in beträchtlichem Ausmaß.

Besonders gute Eigenschaften bezüglich des Depositionings können dann erzielt werden, wenn Polymere auf Basis überwiegend neutraler Monomeren eingesetzt werden, die auf mindestens einem Assoziativmonomeren, einem nichtionischen Monomeren wie Acrylamid, und gegebenenfalls einem anionischen Monomeren basieren.

Bei der Beurteilung der Scherverdünnung ist es bedeutsam, dass der Verdicker bzw. der entsprechende Weichspüler in seinem Grundzustand sämig und dick ist, während er hingegen beim Rühren dünn ist. Die verbesserte Scherverdünnung wirkt sich positiv auf die Lebensdauer und Eigenschaften von Pumpen bei der Herstellung des Weichspülers aus, fördert die komfortable Dosierung beim Kunden und fördert den rückstandsfreien Einsatz des Weichspülers, insbesondere in den Waschmaschinen, die über eine automatische Dosierungseinrichtung verfügen. Die erfindungsgemäßen Verdicker erhöhen die Stabilität des Verdickers an sich und die der entsprechenden Formulierung. Das Absetzen oder Aufräumen von Teilchen wird effektiv verhindert, unabhängig davon, ob diese sich in der Größenordnung von Nanometern, Mikrometern oder Millimetern bewegen. Hierzu trägt die vorteilhafte Fließgrenze der erfindungsgemäßen Verdicker bei. Außerdem haben sie den Vorteil, dass die eventuell erforderliche Redispergierung und die Verdickung sehr schnell erreicht wird.

Erfindungsgemäße Verdicker, in denen ein Gemisch von mindestens zwei Aktivatoren enthalten sind, wobei mindestens ein Aktivator einen hohen HLB-Wert und mindestens ein Aktivator einen niedrigen HLB-Wert aufweisen, sind mit einem zusätzlichen Vorteil verbunden. Die Kombination eines solchen Aktivator-Gemisches mit Polymeren, enthaltend mindestens einen ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren-Baustein, führt zu spontanen Phaseninversionen (innerhalb von Sekunden) beim Verdünnen eines Verdickers mit Wasser, ohne dass zusätzlicher Energieeintrag, beispielsweise in Form von Rühren, erforderlich ist.

Weiterhin ist es bei erfindungsgemäßen Verdickern von Vorteil, dass das Verhältnis von Assoziativmonomer zum Gesamtpolymer relativ gering ist. Bei Verwendung des Verdickers in tensidhaltigen Formulierungen ist die Wirkung der Assoziativmonomeren bereits bei Mengen von ca. 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) optimal.

Sofern die erfindungsgemäßen Verdicker durch inverse Emulsionspolymerisation hergestellt werden, bei der die Temperatur bei mindestens 40 °C konstant gehalten wird, kann eine gute Gleichverteilung der Assoziativmonomeren-Bausteine im Polymer beobachtet werden. Dies ist insbesondere bei geringen Einsatzmengen von beispielsweise 0, 1 bis 1 Gew.-% an Assoziativmonomeren vorteilhaft bezüglich der

gesamten oben genannten rheologischen Eigenschaften wie Verdickung, Scherverdünnung, Stabilisierung sowie Wasch- und Spüleffekte.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen die im Verdicker enthaltenen Polymere unter Verwendung von wenig oder gar keinem Vernetzer hergestellt werden, sind ebenfalls mit Vorteilen verbunden. Aufgrund der höheren (in Wasser) löslichen Anteile des Polymers ist die Wiederanschmutzung während eines Waschvorgangs verringert. Folglich hat der zu waschende Gegenstand auch nach mehrmaligen Waschprozessen reine Fasern, die effektiv von Schmutzpartikeln befreit sind, so dass kein Vergrauen festgestellt wird. Es ist kein oder nur sehr geringes Anhaften bzw. Umverteilen von Schmutzteilen/ Polymeren auf den gewaschenen Gegenständen zu beobachten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeuten die Definitionen wie C₁-C₃₀-Alkyl, wie beispielsweise nachstehend für den Rest R₉ in Formel (I) definiert, dass dieser Substituent (Rest) ein Alkylrest mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 1 bis 30 ist. Der Alkylrest kann sowohl linear als auch verzweigt sowie gegebenenfalls zyklisch sein. Alkylreste, die sowohl eine zyklische als auch eine lineare Komponente aufweisen, fallen ebenfalls unter diese Definition. Gleiches gilt auch für andere Alkylreste, wie beispielsweise ein C₁-C₄-Alkylrest oder ein C₁₆-C₂₂-Alkylrest. Gegebenenfalls können die Alkylreste auch mit funktionellen Gruppen wie Amino, quaternärem Ammonium, Hydroxy, Halogen, Aryl oder Heteroaryl einfach oder mehrfach substituiert sein. Soweit nicht anders angegeben, weisen die Alkylreste vorzugsweise keine funktionellen Gruppen als Substituenten auf. Beispiele für Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Ethylhexyl, tertiär-Butyl (tert-Bu/t-Bu), Cyklohexyl, Octyl, Stearyl oder Behenyl.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung weiter präzisiert.

Der erfindungsgemäße Verdicker enthält als Komponente i) mindestens ein Polymer. Das Polymer ist herstellbar durch Polymerisation der nachfolgenden Komponenten a) und b) sowie gegebenenfalls c) und d).

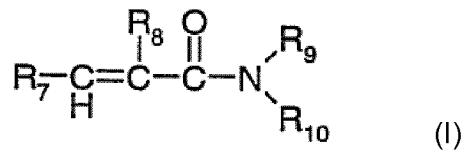
Als Komponente a) wird mindestens ein wasserlösliches, ethylenisch ungesättigtes Monomer, umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-ionisches Monomer, verwendet. Anionische sowie nicht-ionische Monomere als solche sind dem Fachmann bekannt.

Sofern in der Komponente a) mindestens ein anionisches Monomer enthalten ist, wird es vorzugsweise ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure,

Maleinsäure oder einem Salz davon, insbesondere ist das anionische Monomer Na-Acrylat.

5 Sofern in der Komponente a) mindestens ein nicht-ionisches Monomer enthalten ist, eignen sich außer den nachstehend beschriebenen stickstoffhaltigen Monomeren, wie beispielsweise die Verbindungen gemäß Formel (I), auch Ester der vorstehend beschriebenen anionischen Monomere als nicht-ionische Monomere. Solche nicht-ionischen Monomere sind vorzugsweise die Methyl- oder Ethylester der Acryl- oder Methacrylsäure wie Ethylacrylat oder Methylacrylat. Weiterhin bevorzugt sind die
10 entsprechenden mit Dimethylamino-substituierten Ester wie Dimethylaminoethyl(meth)acrylat.

Vorzugsweise ist das nicht-ionische Monomer ausgewählt aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder einer Verbindung gemäß der Formel (I)
15



20

wobei

R₇ gleich H oder C₁ – C₄ – Alkyl ist,

R₈ gleich H oder Methyl ist, und

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander H oder C₁ – C₃₀ – Alkyl sind.

25

Besonders bevorzugt ist das nicht-ionische Monomer Acrylamid, Methacrylamid oder Dialkylaminoacrylamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst im Polymer die Komponente a) 30 bis 99,5 Gew.-% von mindestens einem anionischen
30 Monomeren und 0,5 bis 70 Gew.-% von mindestens einem nicht-ionischen Monomeren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente a) 100 Gew.-% von mindestens einem nicht-ionischen Monomeren.
35

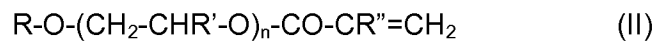
In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente a) 100 Gew.-% von mindestens einem anionischen Monomeren.

40 Weiterhin ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass die Komponente a) kein kationisches Monomer umfasst.

Als Komponente b) wird zur Herstellung des Polymers bei der Polymerisation mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Assoziativmonomer eingesetzt. Assoziativmonomere als solches sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Assoziativmonomere sind beispielsweise in WO 2009/019225 beschrieben. Assoziativmonomere werden auch als Tensidmonomere bezeichnet.

Vorzugsweise ist im Polymer das ethylenisch ungesättigte Assoziativmonomer gemäß Komponente b) ausgewählt aus einer Verbindung gemäß Formel (II)

10



wobei

R gleich C₆ – C₅₀ – Alkyl, vorzugsweise C₈ – C₃₀ – Alkyl, insbesondere C₁₆ – C₂₂– Alkyl, ist,

15

R' gleich H oder C₁ – C₄ – Alkyl, vorzugsweise H, ist,

R'' gleich H oder Methyl ist,

n eine ganze Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 25, ist.

Besonders bevorzugt wird als Komponente b) eine Verbindung gemäß Formel (II) eingesetzt, in der

R gleich C₁₆–C₂₂–Alkyl,

R' gleich H,

R'' gleich H oder Methyl und

25

n gleich 25 sind.

Verbindungen gemäß der Formel (II) sind in Lösung kommerziell erhältlich, beispielsweise unter der Bezeichnung Plex 6954 O der Firma Evonik Röhm GmbH. Es handelt sich dabei um Methacrylate von Fettalkoholethoxylaten wie dem kommerziell erhältlichen Lutensol® AT 25 (BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland).

30

Der Rest R kann in den Verbindungen gemäß Formel (II) auch als Gemisch von Resten mit unterschiedlicher Kettenlänge wie C₁₆ und C₁₈ vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist C₁₆–C₁₈–Fettalkohol-(Ethylenglykol)₂₅-ethermethacrylat, wo sowohl C₁₆- als auch C₁₈-Fettalkoholreste (in nicht vernachlässigbaren Mengen) als Gemisch vorliegen. Im Gegensatz dazu liegt beispielsweise in den Verbindungen (gemäß Formel (II)) Behenyl-25-Methacrylat und Cetyl-25-Methacrylat der jeweilige Rest R nicht als Gemisch, sondern als C₂₂- bzw. C₁₆-Kette vor. Andere Kettenlängen kommen nur in

35

Form von Verunreinigungen vor. Die Zahl „25“ steht in diesen Verbindungen gemäß Formel (II) für die Größe der Variablen n.

Bei der Herstellung des Polymers durch Polymerisation kann gegebenenfalls als
5 Komponente c) mindestens ein Vernetzer enthalten sein. Geeignete Vernetzer sind dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise ist im Polymer der Vernetzer gemäß Komponente c) ausgewählt aus Divinylbenzol; Tetraallyl-Ammoniumchlorid; Allylacrylaten; Allylmethacrylaten; Diacrylaten und Dimethacrylate von Glykolen oder Polyglykolen; Butadien; 1,7-Octadien, Allyl-Acrylamiden oder Allyl-Methacrylamiden;
10 Bisacrylamidoessigsäure; N,N'-Methylen-bisacrylamid oder Polyolpolyallylethern wie Polyallylsaccharose oder Pentaerythritoltriallylether. Weiterhin geeignet als bevorzugter Vernetzer ist Dialkyldimethylammoniumchlorid.

Weiterhin kann bei der Herstellung des Polymers durch Polymerisation als
15 Komponente d) mindestens ein Kettentransfermittel verwendet werden. Geeignete Kettentransfermittel sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Kettentransfermittel gemäß Komponente d) sind ausgewählt aus Mercaptan, Milchsäure, Ameisensäure, Isopropanol oder Hypophosphiten.

20 Geeignete Polymerisationsverfahren zur Herstellung des Polymers bzw. des erfindungsgemäßen Verdickers enthaltend mindestens ein Polymer sowie gegebenenfalls bei der Polymerisation bzw. dem Verdickerherstellungsverfahren verwendete Zusatz- oder Hilfsstoffe werden weiter unten im Text näher definiert.

25 Vorzugsweise ist im erfindungsgemäßen Verdicker mindestens ein Polymer enthalten, das herstellbar ist durch Polymerisation von

a) 20 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 99,95 Gew.-% (bezogen auf das
30 Polymer), mindestens eines wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-ionisches Monomer,

b) 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1
35 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) mindestens eines ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren,

c) 0 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) gegebenenfalls mindestens eines Vernetzers,

- d) 0 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) gegebenenfalls mindestens eines Kettentransfermittels.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die in Wasser löslichen Anteile des Polymers mehr als 25 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers), insbesondere dann, wenn wenig oder gar kein Vernetzer zusätzlich zu dem Assoziativmonomer verwendet wird. Vorzugsweise sind mehr als 40 Gew.-%, insbesondere 70 bis 100 Gew.-%, des Polymers in Wasser löslich. Die Löslichkeit des Polymers wird nach dem Fachmann bekannten Methoden bestimmt, wobei das im erfindungsgemäßen Verdicker enthaltene Polymer mit einer definierten Menge an Wasser versetzt wird (siehe beispielsweise EP-A 343 840 oder vorzugsweise die Bestimmungsmethode des Sedimentationskoeffizienten in der Dimension Svedberg (sved) gemäß P. Schuck, 'Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling, Biophysical Journal 78,(3) (2000), 1606-1619).

Vorzugsweise beträgt bei dieser Ausführungsform der bei der Polymerisation des Polymers verwendete Anteil an Vernetzer (Komponente c)) < 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis d)). Besonders bevorzugt wird bei der Polymerisation des Polymers kein Vernetzer eingesetzt.

Der erfindungsgemäße Verdicker enthält weiterhin als Komponenten ii) mindestens einen Aktivator. Aktivatoren als solche sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Als Aktivator sind vorzugsweise Tenside geeignet, beispielsweise anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside, die beispielsweise in WO 2009/019225 offenbart. sind. Vorzugsweise werden anionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise Fettalkoholalkoxylate eingesetzt. Fettalkoholalkoxylate werden auch als Polyalkylenglykoether bezeichnet. Bevorzugte Fettalkoholalkoxylate sind alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder verzweigt, bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen oder technischen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol - oder Gemischen, wie beispielsweise aus Castoröl, ableitbar - und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu

den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO.

5 Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind

10 Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte nichtionische Tenside („Niotenside“)

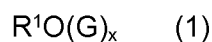
15 einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside oder

20 Alkylpolyglykoside eingesetzt werden. Unter Alkylglykoside bzw. Alkylpolyglykoside versteht der Fachmann generell Verbindungen, die sich aus mindestens einem Alkylfragment und mindestens einem Zucker- oder Polyzuckerfragment zusammensetzen. Die Alkylfragmente leiten sich vorzugsweise von Fettalkoholen mit einer Kohlenstoffatomzahl von 12 bis 22 und die Zuckerfragmente vorzugsweise von

25 Glucose, Sucrose oder Sorbitan ab.

Beispielsweise können Alkylglykoside der allgemeinen Formel (1)



30 eingesetzt werden, worin R¹ für einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die

35 Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

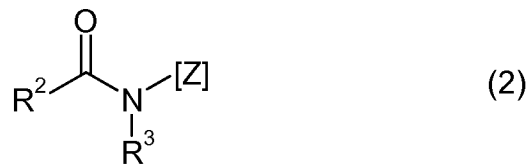
Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als

40 alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder

ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (2),

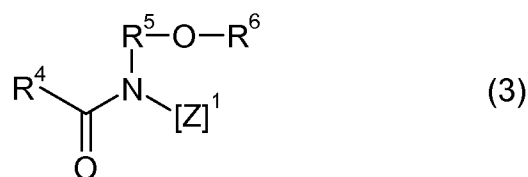


15

worin $\text{R}^2\text{C}(=\text{O})$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\text{Z}]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

25

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (3)



30

worin R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^6

für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z]¹ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z]¹ wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise gemäß WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside („Aniontenside“) werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei Alkylbenzolsulfonate, vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, vorzugsweise sekundäre Alkansulfonate, die beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Weitere geeignete Aniontenside sind Fettalkoholsulfate, beispielsweise Alk(en)ylsulfate. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten

- Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.
- 10 Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.
- 15 Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈-C₁₈- Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen.
- 20 Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit engerer Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der
- 25 Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.
- Weitere geeignete Aniontenside sind Alkylcarboxylaten, beispielsweise die Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, wobei der Alkylrest des Alkylcarboxylats vorzugsweise linear ist.
- 30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Aktivator vorzugsweise ausgewählt aus Fettalkoholalkoxylaten, Alkylglykosiden, Alkylcarboxylaten, Alkylbenzolsulfonaten, sekundären Alkansulfonaten und Fettalkoholsulfaten, besonders bevorzugt ausgewählt aus Fettalkoholalkoxylaten. Ein Beispiel für ein bevorzugtes Fettalkoholalkoxylat ist C₆-
- 35 C₁₇(sekundär)-Poly(3-6)ethoxylat.
- Weiterhin ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, einen Aktivator einzusetzen, der einen (relativ) hohen HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance-Wert) aufweist. Vorzugsweise hat der Aktivator einen HLB-Wert von 7 bis 18, mehr bevorzugt von 8 bis 15 und besonders bevorzugt von 9 bis 13.
- 40

Aktivatoren mit einem hohen HLB-Wert sind vorzugsweise i) Fettalkoholalkoxylate aus sekundären Alkoholen oder Gemischen von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und Ethylenoxid oder Propylenoxid sowie ii) Alkylglykoside aus Sucrose und C₈ bis C₂₂-Fettalkoholen. Beispiele für solche Aktivatoren sind die kommerziell erhältlichen Synperonic 87K der Croda GmbH, Herrenpfad-Süd 33, 41334 Nettetal, Germany; Croduret 40 oder andere ethoxylierte hydrogenierte Castoröle (Rizinusöle) wie Etocas 40 oder Crodesta F110, alle von Croda.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, ein Gemisch von mindestens zwei Aktivatoren einzusetzen, wobei mindestens ein Aktivator einen hohen HLB-Wert und mindestens ein Aktivator einen niedrigen HLB-Wert aufweist. Der Aktivator mit einem hohen HLB-Wert hat vorzugsweise einen HLB-Wert von > 12 bis 20 und der Aktivator mit einem niedrigen HLB-Wert hat vorzugsweise einen HLB-Wert von 1 bis 12. In dieser Ausführungsform können der Aktivator mit einem hohen HLB-Wert und der Aktivator mit einem niedrigen HLB-Wert in beliebigen, dem Fachmann bekannten Verhältnissen zueinander vorliegen. Vorzugsweise wird in dem Gemisch 20 bis 50 Gew.-% an Aktivator mit hohem HLB-Wert und 50 bis 80 Gew.-% Aktivator mit niedrigem HLB-Wert eingesetzt. Weiterhin vorzugsweise wird dieses Verhältnis von Aktivator mit hohem HLB-Wert zu Aktivator mit niedrigem HLB-Wert so eingestellt, dass der Gesamt-HLB-Wert 7 bis 18, mehr bevorzugt 8 bis 15 und besonders bevorzugt von 9 bis 13 beträgt.

In diesen Gemischen von mindestens zwei Aktivatoren werden als Aktivatoren mit einem hohen HLB-Wert vorzugsweise Alkylglykoside oder Polyalkylglykoside oder Polyalkyloligoethylenoxidglykosid auf Basis Sucrose oder Sorbitan und C₈ bis C₂₂-Fettalkoholen wie Polyethylenglykolsorbitanmonostearat oder Polyoxyethylensorbitanmonostearat eingesetzt. Beispiele für solche Aktivatoren sind die kommerziell erhältlichen Crillet 1, Crillet 3 oder Crodesta F160, alle von Croda erhältlich. Als Aktivatoren mit einem niedrigen HLB-Wert werden vorzugsweise Alkylglykoside aus Sucrose oder Sorbitan und C₈ bis C₂₂-Fettalkoholen oder Fettsäuren, wie Sorbitan-Laurat oder Sorbitan-Stearat eingesetzt. Beispiele für solche Aktivatoren sind die kommerziell erhältlichen Crill 1, Crill 3 oder Crodesta F10 von Croda.

35 Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis von Aktivator zum Polymer > 10 : 100 [Gew.-%/Gew.-%], vorzugsweise 10,5 bis 50 : 100 [Gew.-%/Gew.-%], besonders bevorzugt 11,5 bis 20 : 100 [Gew.-%/Gew.-%].

40 In den erfindungsgemäßen Verdickern können neben dem Polymer und dem Aktivator noch weitere Komponenten enthalten sein. Geeignete weitere Komponenten werden

im nachfolgenden Text im Rahmen der Herstellung des Verdickers bzw. des Polymers näher definiert. Geeignete weitere Komponenten können beispielsweise Öle und Lösungsmittel sein.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verdicker kann das Polymer in der Ölphase dispergiert vorliegen, vorzugsweise als inverse Dispersion, Wasser-in-Öl-Dispersion oder als dispergiertes wasserfreies Polymer in Öl.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verdicker. Verdicker-Herstellungsverfahren als solche sowie Verfahren zur Herstellung eines Polymers sind dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise wird das Polymer durch eine Emulsionspolymerisation, insbesondere durch eine inverse Emulsionspolymerisation, erhalten. Vorzugsweise wird zunächst das Polymer hergestellt und im Anschluss an die Polymerisation, vorzugsweise durch inverse
15 Emulsionspolymerisation, wird der Aktivator unter Erhalt des Verdickers zugegeben.

- Das Polymer ist auf verschiedene Weisen herstellbar, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, insbesondere durch inverse Emulsionspolymerisation. Unter inverser Emulsionspolymerisation versteht der Fachmann allgemein
20 Polymerisationsverfahren gemäß der nachfolgenden Definition: Es werden die hydrophilen Monomere in einer hydrophoben Ölphase dispergiert. Die Polymerisation erfolgt direkt in diesen hydrophilen Monomer-Teilchen durch Zugabe von Initiator.

- Weiterhin ist es bevorzugt, dass nach der inversen Emulsionspolymerisation und vor
25 der Aktivatorzugabe zumindest eine Teilmenge an Wasser und zumindest eine Teilmenge der niedrigsiedenden Bestandteile der Ölphase abdestilliert werden, insbesondere mittels LDP-Technologie (Liquid Dispersion Polymer Technologie). Die LDP-Technologie als solche ist dem Fachmann bekannt, sie ist beispielsweise in WO 2005/097834 beschrieben.

- 30 Die nachfolgenden Angaben gelten, soweit nicht anders angegeben, für alle Arten der Emulsionspolymerisation, wie beispielsweise für die Emulsionspolymerisation in Wasser, das dann auch die kontinuierliche Phase darstellt, und insbesondere auch für die inverse Emulsionspolymerisation, bei der die hydrophobe Ölphase die
35 kontinuierliche Phase darstellt. Zur Polymerisation wird ein geeigneter Polymerisationsinitiator verwendet. Redox-Initiatoren und/oder thermisch aktivierbare radikalische Polymerisationsinitiatoren sind bevorzugt.

- Geeignete thermisch aktivierbare radikalische Initiatoren bzw die oxidative
40 Komponente des Redox-Initiatorpaares sind vor allem solche des Peroxy- und

Azotyps. Hierzu zählen unter anderem Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Dibenzoylperoxid, Benzoylhydroperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(hydroperoxy)hexan, Perbenzoesäure, t-Butylperoxypivalat, t-Butylperacetat, Dilauroylperoxid, Dicapryloylperoxid, Distearoylperoxid, 5 Dibenzoylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, Didecylperoxydicarbonat, Dieicosylperoxydicarbonat, Di-t-butylperbenzoat, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitril, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Natriumperphosphat.

10 Die Persulfate (Peroxodisulfate), insbesondere Natriumpersulfat, sind am meisten bevorzugt.

Bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation wird der Initiator in ausreichender Menge verwendet, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren. Der Initiator wird 15 üblicherweise in einer Menge von etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, verwendet. Die Initiatormenge beträgt vorzugsweise etwa 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere.

20 Die Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise bei 35 bis 100 °C. Sie kann sowohl als Batch-Prozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens durchgeführt werden. Bei der Zulauffahrweise legt man zumindest einen Teil des Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls einen Teil der Monomeren vor, erhitzt auf Polymerisationstemperatur und führt anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über 25 mehrere getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder emulgierter Form enthalten, kontinuierlich oder stufenweise unter Aufrechterhaltung der Polymerisation zu. Vorzugsweise erfolgt der Monomerzulauf in Form einer Monomeremulsion. Parallel zum Monomerzulauf kann weiterer Polymerisationsinitiator zudosiert werden.

30 In bevorzugten Ausführungsformen legt man die gesamte Initiatormenge vor, d. h. parallel zum Monomerzulauf erfolgt keine weitere Initiator dosierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform legt man daher den thermisch aktivierbaren 35 radikalischen Polymerisationsinitiator vollständig vor und lässt das Monomerengemisch, vorzugsweise in Form einer Monomeremulsion, zulaufen. Bevor man den Zulauf des Monomerengemisches startet, bringt man die Vorlage auf die Aktivierungstemperatur des thermisch aktivierbaren radikalischen Polymerisationsinitiators oder eine höhere Temperatur. Als Aktivierungstemperatur

wird die Temperatur angesehen, bei der nach einer Stunde mindestens die Hälfte des Initiators zerfallen ist.

5 Gemäß einer anderen bevorzugten Herstellungsart erhält man das Polymer durch Polymerisation eines Monomergemisches in Gegenwart eines Redoxinitiatorsystems. Ein Redoxinitiatorsystem umfasst wenigstens eine Oxidationsmittelkomponente und wenigstens eine Reduktionsmittelkomponente, wobei im Reaktionsmedium vorzugsweise zusätzlich Schwermetallionen als Katalysator vorhanden sind, beispielsweise Cer-, Mangan- oder Eisen(II)-salze.

10

Geeignete Oxidationsmittelkomponenten sind beispielsweise Peroxide und/oder Hydroperoxide wie Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diisopropylphenylhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Diacetylperoxid. Wasserstoffperoxid und tert.-Butylhydroperoxid sind bevorzugt.

15

Geeignete Reduktionsmittelkomponenten sind Alkalimetallsulfite, Alkalimetaldithionite, Alkalimetallhyposulfite, Natriumhydrogensulfit, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z. B. Glucose oder Dextrose), Ascorbinsäure und ihre Salze, Acetonbisulfit-Addukt und/oder ein Alkalimetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure. Natriumhydrogensulfit oder Natriummetabisulfit sind bevorzugt.

20

Als Reduktionsmittelkomponente bzw. Katalysator eignen sich auch Eisen(II)-salze wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salze wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salze wie Titan(III)-sulfat.

25

Die Einsatzmengen an Oxidationsmittel betragen 0,001 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere. Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere.

30

35 Ein besonders bevorzugtes Redoxinitiatorsystem ist das System Natriumperoxodisulfat/ Natriumhydrogensulfit, z. B. 0,001 bis 5,0 Gew.-% Natriumperoxodisulfat und 0,001 bis 2,0 Gew.-% Natriumhydrogensulfit, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Natriumperoxodisulfat und 0,005 bis 1,0 Gew.-% Natriumhydrogensulfit, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% Natriumperoxodisulfat und 0,01 bis 0,5 Gew.-% Natriumhydrogensulfit.

40

Ein weiteres besonders bevorzugtes Redoxinitiatorsystem ist das System t-Butylhydroperoxid/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, z. B. 0,001 bis 5,0 Gew.-% t-Butylhydroperoxid, 0,001 bis 5,0 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,001 bis 2,0 Gew.-% Ascorbinsäure, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% t-Butylhydroperoxid, 0,005 bis 1,0 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,005 bis 1,0 Gew.-% Ascorbinsäure, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% t-Butylhydroperoxid, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,01 bis 0,5 Gew.-% Ascorbinsäure.

10 Vorzugsweise wird das Polymer durch inverse Emulsionspolymerisation hergestellt, indem zunächst eine wässrige Phase der wasserlöslichen Komponenten und eine Ölphase getrennt voneinander hergestellt werden. Im Anschluss werden die beiden Phasen miteinander gemischt unter Erhalt einer Wasser-in-Öl-Dispersion. Das Gemisch wird polymerisiert, indem ein Redoxinitiatorsystem zugegeben wird, 15 gegebenenfalls kann anschließend noch ein thermischer Initiator zugegeben oder, falls bereits vorhanden, thermisch aktiviert werden.

In der wässrigen Phase sind vorzugsweise ein Kettentransfermittel, ein Vernetzer, ein anionisches Monomer und/oder ein neutrales Monomer sowie gegebenenfalls das 20 Assoziativmonomer enthalten sowie gegebenenfalls weitere Komponenten. Geeignete weitere Komponenten sind beispielsweise Komplexbildner für Salze wie Pentanatrium-diethylentriamin-pentaessigsäure.

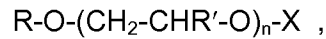
In der Ölphase sind vorzugsweise ein Emulgator, ein Stabilisator, ein hochsiedendes 25 Öl, ein niedrigsiedendes Öl und/oder gegebenenfalls das Assoziativmonomer enthalten. Weiterhin kann in der Ölphase gegebenenfalls ein nicht-ionisches Monomer enthalten sein.

Emulgatoren, Stabilisatoren, niedrigsiedende Öle und hochsiedende Öle als solche 30 sind dem Fachmann bekannt. Diese Verbindungen können einzeln oder in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Typische Emulgatoren sind anionische Emulgatoren wie z. B. Natriumlaurylsulfat, Natriumtridecylethersulfate, Dioctylsulfosuccinat Natriumsalz und Natriumsalze von 35 Alkylarylpolyethersulfonaten; und nichtionische Emulgatoren wie z. B. Alkylarylpolyetheralkohole und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere. Sorbitantrioleat ist ebenfalls als Emulgator geeignet.

Bevorzugte Emulgatoren weisen die folgende allgemeine Formel auf:

40



worin R für C₆-C₃₀-Alkyl steht,

R' für Wasserstoff oder Methyl steht,

5 X für Wasserstoff oder SO₃M steht,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 100 steht.

10 Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise in EP-A 172 025 oder EP-A 172 724 beschrieben. Bevorzugte Stabilisatoren sind Copolymere aus Stearylmethacrylat und Methacrylsäure.

15 Als hochsiedende Öle eignen sich beispielsweise 2-Ethylhexylstearat sowie hydroerhitztes schweres Naphtha und als niedrigsiedende Öle beispielsweise dearomatisierte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Mineralöle von niedriger Viskosität.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der inversen Emulsionspolymerisation die Komponente b) (mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Assoziativmonomer) in die Öl-Phase zugegeben.

Bei der inversen Emulsionspolymerisation kann die Temperatur konstant gehalten werden oder sie kann auch ansteigen. Das Ansteigen der Temperatur kann kontinuierlich oder in Stufen durchgeführt werden. So kann beispielsweise die 25 Temperatur während der Polymerisation um 0,2 bis 10 °C pro Minute ansteigen, vorzugsweise von 1 bis 3 °C pro Minute. Der Temperaturanstieg wird durch die Geschwindigkeit der Initiatorzugabe gesteuert. Der Temperatureingangswert kann 0 bis 30 °C, vorzugsweise 10 bis 20 °C, betragen.

30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Temperatur bei der inversen Emulsionspolymerisation konstant gehalten (Kaltfahrweise), die Temperatur beträgt 0 bis 30 °C, bevorzugt 10 bis 20 °C. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Temperatur in einem höheren Temperaturbereich konstant gehalten (Warmfahrweise). Die Temperatur beträgt bei 35 der Polymerisation 40 bis 150 °C, vorzugsweise 70 bis 120 °C.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Temperatur während der inversen Emulsionspolymerisation konstant gehalten, wobei die Temperatur mindestens 40 °C, vorzugsweise 50 bis 90 °C beträgt.

Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei einer Polymerisation, insbesondere bei einer inversen Emulsionspolymerisation, die Temperatur konstant gehalten wird, bedeutet dies, dass ab dem Beginn der Polymerisation die Temperatur auf einem konstanten Wert gehalten wird. Schwankungen von +/- 5 °C, vorzugsweise +/- 2 °C und insbesondere +/- 1 °C während des Polymerisationsvorganges werden als konstante Temperatur angesehen (bezogen auf den gewünschten konstanten Temperaturwert). Die Temperatur wird solange konstant gehalten, bis die Polymerisation beendet ist, vorzugsweise ist dies der Fall nach einer Umsetzung von mehr als 90 % der eingesetzten Monomere, mehr bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt bei Vollumsatz (100 Gew.-%). Die Temperatur kann konstant gehalten werden, indem die entstehende Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wird. Der Start der Polymerisation ist normalerweise die Zugabe des Polymerisationsinitiators, vorzugsweise die Zugabe eines Redoxinitiatorsystems. Normalerweise wird zunächst das System auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und unter Rühren gewartet, bis die Temperatur konstant ist. Anschließend erfolgt die Zugabe des Polymerisationsinitiators, wodurch der Polymerisationsprozess in Gang gesetzt wird. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Temperatur auf einem Wert konstant gehalten, der oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Assoziativmonomeren liegt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind tensidhaltige saure Formulierungen enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Verdicker gemäß der vorstehenden Definitionen. Der pH-Wert der Formulierung beträgt 1 bis < 7.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind tensidhaltige alkalische Formulierungen enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Verdicker gemäß den vorstehenden Definitionen. Der pH-Wert der Formulierung beträgt 7 bis 13.

In den erfindungsgemäßen tensidhaltigen sauren oder alkalischen Formulierungen können weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, die dem Fachmann bekannt sind. Geeignete Inhaltsstoffe umfassen einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen tensidhaltigen sauren Formulierung in der Haarkosmetik, beim Haarstyling, als Shampoo, als Weichspüler, als Pflegemittel, als Conditioner, als Hautcreme, als Dusch-Gel, als Weichspüler für Wäsche, oder als saurer Reiniger,
5 vorzugsweise für die Toilette oder das Bad.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer tensidhaltigen alkalischen Formulierung als Pflegemittel, als Flüssigwaschmittel oder als Geschirrspülmittel für Maschinen- oder Handwäsche.
10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Verdickers als Viskositätsveränderer, zum Optimieren der Scherverdünnung, als Verdickungsmittel, zur Stabilisierung schwebender Inhaltsstoffe mit einer Größe im Bereich von Nanometer bis Millimeter und/oder in tensidhaltigen sauren oder alkalischen Formulierungen.
15

In der Beschreibung inklusive der Beispiele werden folgende Abkürzungen verwendet:

Monomere

ACM	Acrylamid
AA	Acrylsäure
MAA	Methacrylsäure
NaAc	Natriumacrylat
BEM	Behenyl-25-Methacrylat
MBA	Methylen-bis-acrylamid (Vernetzer)
TAAC	Tetraallyl-ammoniumchlorid (Vernetzer)
NaHP	Natriumhypophosphit (Kettentransfermittel)
C16EO25MAc	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkohol-(Ethylenglykol) ₂₅ ether-methacrylat

Sonstige

pphm	Teile pro hundert Teile Monomere (bzgl. Komponenten a) und b))
VE	vollentsalzt

20

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

Vergleichsbeispiel V1

Synthese eines Verdickers/Polymers ausgehend von anionischen Monomeren ohne Assoziativmonomer, aber mit Vernetzer und Kettentransfermittel sowie steigender
5 Polymerisationstemperatur.

Eine wässrige Phase wasserlöslicher Komponenten wird durch Beimischen folgender Komponenten hergestellt:

250,24 g (139,02 pphm) Wasser,
10 0,89 g (0,49 pphm) Pentanatrium-diethylentriamin-pentaessigsäure,
11,05 g (0,06 pphm) Methylenbisacrylamid (1% in Wasser),
180 g (100 pphm) Acrylsäure und
146,8 g (40,78 pphm) NaOH (50 % in Wasser)
Mit NaOH (50 % in Wasser) die Wasserphase auf pH 5,5 einstellen.

15

Eine Ölphase wird durch Beimischen folgender Komponenten hergestellt:

20,62 g (8,59 pphm) Sorbitanmonooleat (75 % in hydroerhitztem schwerem Naphtha (Petroleum) [Isopar G])
93,19 g (12,27 pphm) polymeren Stabilisators: Stearylmethacrylat-methacrylsäure-
20 Copolymer (23,7 % in hydroerhitztem schweren Naphtha [Isopar G]),
120,24 g (66,8 pphm) Mineralöl niedriger Viskosität (Kristol M14) und
236,28 g (131,27 pphm) hydroerhitztes schweres Naphtha [Isopar G]

Die zwei Phasen werden in einem Verhältnis aus 55,6 Teilen wässriger Phase zu 44,4
25 Teilen Ölphase unter hoher Scherung zur Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion vermischt. Die entstehende Wasser-in-Öl-Emulsion wird in einen Reaktor gegeben, der mit Stickstoffsprühleitung, Rührer und Thermometer ausgestattet ist. Die Emulsion wird mit Stickstoff gespült, wodurch der Sauerstoff entfernt wird, und wird auf 20 °C abgekühlt.

30

Die Polymerisation wird durch Hinzufügen eines Redoxpaars aus

13 g (0,014 pphm) Natriummetabisulfit (0,2 % in hydroerhitztem schwerem Naphtha (Petroleum) [Isopar G]) und
13g (0,014 pphm) tertiär-Butylhydroperoxid (0,2 % in hydroerhitztem schweren
35 Naphtha (Petroleum) [Isopar G]) erzielt.

Das Redoxpaar wird schrittweise so zugegeben, dass eine die Temperaturerhöhung von 2 °C/min erfolgt. Nachdem die Isotherme erreicht ist, wird in 2 Schritten (der 2. Schritt nach 45 min) ein freier Radikalinitiator (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile), CAS: 13472-08-7) hinzugefügt und die Emulsion 75 Minuten lang auf 85°C gehalten.

Mittels Vakuumdestillation werden Wasser und niedrigsiedenden Bestandteile der Ölphase (Isopar G) entfernt.

- 5 Zu diesem Produkt wird Mineralöl niedriger Viskosität (Kristol M14) hinzugefügt, um so einen Feststoffgehalt von 54 % zu erzielen. Zu diesem Produkt wird 8 % (bezogen auf die Gesamtmasseanteil dieses Produkts) eines fetthaltigen Alkoholalkoxylats (C12/15 Alkoholalkoxylat [Synperonic 87K™]) hinzugefügt, zur Herstellung eines Verdickers (Dispersion) mit 50 % Polymerfeststoffanteil. Das Verhältnis von Aktivator zu Polymer
- 10 beträgt somit 16,0 : 100 [Gew.-%/Gew.-%].

Beispiel 1

- Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren mit Assoziativmonomer
- 15 und konstanter Polymerisationstemperatur:

Beispiel 1.1

- Eine wässrige Phase wasserlöslicher Komponenten wird durch Beimischen folgender
- 20 Komponenten hergestellt:

246,13 g (140,65 pphm) Wasser,
0,86 g (0,49 pphm) Pentanatrium-diethylentriamin-pentaessigsäure,
174,13 g (99,5 pphm) Acrylsäure und
154,26 g (44,07 pphm) NaOH (50 % in Wasser)

- 25 Mit NaOH (50 % in Wasser) die Wasserphase auf pH 5,5 einstellen.

Eine Ölphase wird durch Beimischen folgender Komponenten hergestellt:

- 20,05 g (8,59 pphm) Sorbitanmonooleat (75 % in hydroerhitztem schwerem Naphtha (Petroleum) [Isopar G])
- 30 90,6 g (12,27 pphm) polymeren Stabilisators: Stearylmethacrylat-methacrylsäure-Copolymer (23,7 % in hydroerhitztem schweren Naphtha [Isopar G]),
119,03 g (68,02 pphm) Mineralöl niedriger Viskosität (Kristol M14) und
229,72 g (131,27 pphm) hydroerhitztes schweres Naphtha [Isopar G]
1,09 g (0,5 pphm) Assoziativmonomer: 60 Gew.-% C16EO25Mac : im Handelsprodukt
- 35 Plex 6954-O (mit 20 Gew.-% Methacrylsäure, 20 Gew.-% Wasser) enthalten

- Die zwei Phasen werden in einem Verhältnis aus 55,6 Teilen wässriger Phase zu 44,4 Teilen Ölphase unter hoher Scherung zur Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion vermischt. Die entstehende Wasser-in-Öl-Emulsion wird in einen Reaktor gegeben, der
- 40 mit Stickstoffsprühleitung, Rührer und Thermometer ausgestattet ist. Die Emulsion wird

während dem Aufheizen auf 50°C mit Stickstoff gespült, wodurch der Sauerstoff entfernt wird.

- Die Polymerisation wird durch Hinzufügen eines Redoxpaars aus
- 5 13,6 g (0,016 pphm) Natriummetabisulfit (0,2 % in Wasser) und
13,6g (0,016 pphm) tertiär-Butylhydroperoxid (0,2 % in Wasser) erzielt.
Das Redoxpaar wird bei 50°C innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Danach wird auf
85°C hochgeheizt und anschließend wird in 2 Schritten (der 2. Schritt nach 45 min) ein
freier Radikalinitiator (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile), CAS: 13472-08-7) hinzugefügt
10 und die Emulsion 75 Minuten lang auf 85°C gehalten.

Mittels Vakuumdestillation werden Wasser und niedrigsiedenden Bestandteile der Ölphase (Isopar G) entfernt.

- 15 Zu diesem Produkt wird Mineralöl niedriger Viskosität (Kristol M14) hinzugefügt, um so
einen Feststoffgehalt von 54 % zu erzielen. Zu diesem Produkt wird 8 % (bezogen auf
die Gesamtmasseanteil dieses Produkts) eines fetthaltigen Alkoholalkoxylats (C12/15
Alkoholalkoxylat [Synperonic 87K™]) hinzugefügt, zur Herstellung eines Verdickers
(Dispersion) mit 50 % Polymerfeststoffanteil. Das Verhältnis von Aktivator zu Polymer
20 beträgt somit 16,0 : 100 [Gew.-%/Gew.-%].

- Die folgenden Beispiele gemäß Tabelle 1 werden wie das Beispiel 1.1 hergestellt
unter Berücksichtigung der angegebenen Änderungen in der
25 Monomierzusammensetzung. Das Assoziativmonomer C16EO25MAc wird in die
Ölphase gegeben. Es wird das Handelsprodukt Plex 6954 O eingesetzt, das 60 Gew.-
% Assoziativmonomer sowie als Lösungsmittel Wasser und MAA im Verhältnis von ca.
1 : 1 enthält. Die Gewichtsangaben in Tabelle 1 beziehen sich auf die Menge an
Assoziativmonomer ohne Lösungsmittel. Das Verhältnis von Aktivator zu Polymer
30 beträgt in allen Beispielen gemäß Tabelle 1 jeweils 16,0 : 100 [Gew.-%/Gew.-%],
soweit nicht anders angegeben haben die jeweiligen Verdicker (Dispersion) 50%
Polymerfeststoffanteil.

35 Tabelle 1

Beispiele	C16EO25MAc (pphm)	Na- Acrylat	Acryl- amid	MBA (pphm)	Bemerkung
1.1	0,38	99,5		-	

1.2	0,38	99,5		0,06	
1.3 (Vgl)	-		100	-	
1.4	0,38		99,5	-	

Beispiel 2

Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren mit Assoziativmonomer
5 sowie steigender Polymerisationstemperatur:

Die folgenden Beispiele gemäß Tabelle 2 werden wie das Vergleichsbeispiel V1
hergestellt unter Berücksichtigung der angegebenen Änderungen in der
Monomerzusammensetzung. Das Assoziativmonomer C16EO25MAc wird in die
10 Ölphase gegeben. Es wird das Handelsprodukt Plex 6954 O eingesetzt, das 60 Gew.-
% Assoziativmonomer sowie als Lösungsmittel Wasser und MAA im Verhältnis von ca.
1 : 1 enthält. Die Gewichtsangaben in Tabelle 2 beziehen sich auf die Menge an
Assoziativmonomer ohne Lösungsmittel. Das Verhältnis von Aktivator zu Polymer
beträgt in allen Beispielen gemäß Tabelle 2 jeweils 16,0 : 100 [Gew.-%/Gew.-%],
15 soweit nicht anders angegeben haben die jeweiligen Verdicker (Dispersion) 50%
Polymerfeststoffanteil.

Tabelle 2

Beispiele	C16EO25MAc (pphm)	Na- Acrylat	Acryl- amid	MBA (pphm)	Bemerkung
2.1	1,5	98		0,06	
2.2	0,38	99,5		0,06	
2.3	1,5	98		0,06	Starttemperatur bei 14°C
2.4	1,5	98		--	
2,6	0,38	99,5		-	
2.5 (Vgl)	-	100		0,2	
V1	-	100		0,06	
2.7 (Vgl)	-	-	100	-	
2.8	0,38	-	99,5	-	

20

Allgemeine Messmethoden:

Soweit nicht anders angegeben, werden in den nachfolgenden Beispielen die folgenden allgemeinen Messmethoden verwendet:

Bestimmung der Viskosität

5

Unter Berücksichtigung der Vorschriften nach DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 werden mit dem Brookfield Viskosimeter Modell DV II, wenn in den nachfolgenden Tabellen nicht anders angegeben, bei der Drehzahl von 20 Umdrehungen pro Minute mit der Spindel Nr. 6 die angegebenen Viskositäten in mPa*s gemessen.

10

Bestimmung der Scherverdünnung

Gemessen wird im Rotationsrheometer ASC (automatic sample changer) von Fa. Antonpaar, mit der Zylinder-Geometrie CC27, dem Radius des Messkörpers von 13,33mm und dem Radius des Messbechers von 14,46mm. Die Messtemperatur beträgt 23 °C. Die Proben werden in stationärer Scherung beginnend bei kleiner Scherung hin zu größer (0.01 s⁻¹ – 1000 s⁻¹) und wieder zurück (1000 s⁻¹ – 0.01 s⁻¹) gemessen.

20 Beispiel 3

Anwendung der Verdicker / Polymere in Wasser

Die Verdicker werden gemäß Tabelle 3 bei Raumtemperatur langsam zu destilliertem Wasser hinzugefügt und so lange gerührt, bis die Formulierung homogenisiert ist. Die dabei erhaltenen wässrigen Formulierungen enthalten gemäß Tabelle 3 entweder 1,0 Gew.-% Polymer zu 99,0 Gew.-% Wasser oder 0,5 Gew.-% Polymer zu 99,5 Gew.-% Wasser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

30 Rheologie von Verdickern / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren in Wasser, gemessen 5 Minuten nach Herstellung der Formulierung

Beispiel-Nr.	Formulierung	Verdicker-Nr.	Verdicker-Konzentration (%)	Brookfield Spindel 6 (20 Upm) /mPas
3.1 (Vgl)	Wasser	V1	1,0	13250
3.7 (Vgl)	Wasser	2.5(Vgl)	1,0	9600

3.2	Wasser	2.1	1,0	22000
3.3	Wasser	2.2	1,0	14050
3.4	Wasser	2.3	1,0	23000
3.5	Wasser	1.1	1,0	15600
3.6	Wasser	1.2	1,0	18300
3.9(Vgl)	Wasser	2.7 (Vgl)	2,0	100
3.10	Wasser	2.8	2,0	250
3.11(Vgl)	Wasser	1.3 (Vgl)	2,0	200
3.12	Wasser	1.4	2,0	450

Wird eine steigende Menge Assoziativmonomer in das Polymer eingebaut, so erhöht sich die Verdickungsleistung zunehmend deutlich gegenüber V1 ohne Assoziativmonomer. Je tiefer die Anfangstemperatur bei der Polymerisation gemäß

5 Beispiel 2, umso höher wird die Verdickungsleistung. Die Fahrweise bei konstanter Polymerisationstemperatur von 50 °C liefert bei sonst gleicher Monomierzusammensetzung eine erhöhte Verdickungsleistung. Die letzten vier Beispiele der Tabelle 3 betreffen Acrylamid-haltige Polymere.

10 **Beispiel 4.1**

Anwendung der Verdicker / Polymere in Standard-Formulierungen von Pflegemitteln

Die Pflegemittel-Formulierung (P1) enthält die Inhaltsstoffe gemäß Tabelle 4.1. P1 wird hergestellt, indem die Phasen A und B jeweils auf 80 °C erhitzt werden. Danach

15 werden die beiden Phasen zusammen gegeben und homogenisiert. Im Anschluss daran wird unter Rühren auf ungefähr 40 °C abgekühlt, worauf die Phase C zugegeben und homogenisiert wird.

Tabelle 4.1.1 : Inhaltsstoffe von P1

Phase	Handelsname	INCI-Name	%
A	1,2 Propylenglycol Care	Propylenglykol	5,00
	Water dem.	Aqua	auf 100
B	Cremophor A 6	Cetareth-6, Stearyl Alkohol	2,00
	Cremophor A 25	Cetareth-25	2,00
	Luvitol EHO	Cetearyl	5,00

		Ethylhexanoat	
	Paraffinöl dickfl.	Mineralöl	5,00
	Lanette 16	Cetyl Alkohol	2,50
C	Euxyl K 300	Konservierungsmittel	0,50

Zugabe des Verdickers zu der Pflegemittel-Formulierung P1:

- Die in Tabelle 4.1.2 aufgeführten erfindungsgemäßen Verdicker bzw. Verdicker gemäß den Vergleichsbeispielen werden bei Raumtemperatur langsam zur Pflegemittel-Formulierung P1 hinzugefügt und so lange gerührt, bis die Formulierung homogenisiert ist. Die dabei erhaltenen Pflegemittel-Formulierungen enthalten die angegebene Konzentration an Verdicker in Gew.-% zu 100 Gew.-% der erhaltenen Pflegemittel-Formulierungen.
- 10 Die Brookfield Viskosität wird einen Tag nach der Präparation gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1.2: Verdickerleistung und Scherverdünnung in Pflegemitteln

Rheologie von Weichspülern enthaltend Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren:

15

Beispiel-Nr.	Formulierung	Verdicker-Nr.	Verdicker-Konzentration (%)	Brookfield Spindel 6 (20 Upm) /mPas
4.1.1 (Vgl)	P1	V1	1,6	13600
4.1.2 (Vgl)	P1	V1	2,4	19250
4.1.3 (Vgl)	P1	V1	3,2	24300
4.1.4	P1	2.1	1,6	17400
4.1.5	P1	2.1	2,4	33700
4.1.6	P1	2.1	3,2	59400

Wird eine steigende Menge Assoziativmonomer in das Polymer eingebaut, so erhöht sich die Verdickungsleistung zunehmend deutlich gegenüber V1 ohne Assoziativmonomer.

20

Beispiel 4.2

Anwendung der Verdicker / Polymere in Standard-Formulierungen von Weichspüler W3

- 5 W3: Präparation eines Methyltris(hydroxyethyl)ammonium-di-Talg- Fettsäureester-methosulfats, teilweise hydrierter - Weichspüler (5,5% Wirkanteil):

Der Weichspüler hat einen pH von 2,7 und enthält 5,5 Gew.-%

- 10 Methyltris(hydroxyethyl)ammonium-di-Talg- Fettsäureester-methosulfats (teilweise hydriert) und 94, 5 Gew.-% VE-Wasser.

Zugabe des Verdickers zu der Weichspüler-Formulierung W3:

- 15 Die Verdicker (siehe Tabelle 4.2) gemäß Beispiel 1 und 2 bzw. den Vergleichsbeispielen werden bei Raumtemperatur langsam zu der jeweiligen Weichspülerformulierung hinzugefügt und so lange gerührt, bis die Formulierung homogenisiert ist.

Die Brookfield-Viskosität wird einen Tag nach der Präparation gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

20

Tabelle 4.2. Verdickerleistung in Weichspüler W3

Rheologie von Weichspülern enthaltend Verdicker / Polymere ausgehend von neutralen Monomeren:

25

Beispiel-Nr.	Formulierung	Verdicker-Nr.	Verdicker-Konzentration (%)	Brookfield Spindel 6 (20 Upm) /mPas
4.2.1 (Vgl)	W3	1.3 (Vgl)	1,0	400
4.2.2	W3	1.4	1,0	1900
4.2.3 (Vgl)	W3	2.7 (Vgl)	1,0	600
4.2.4	W3	2.8	1,0	1100

Wird Assoziativmonomer in das Polymer eingebaut, so erhöht sich die Verdickungsleistung zunehmend deutlich gegenüber den Vergleichsbeispielen ohne Assoziativmonomer.

5

Beispiel 5

In der nachfolgenden Tabelle 5 wird die Lagebeständigkeit der erfindungsgemäßen Verdicker untersucht. Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Verdicker deutlich stabiler sind.

10

Tabelle 5:

Lagerbeständigkeit von Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren:

Beispiel	Verdicker-Nr.	Niederschlag sofort	Niederschlag Nach 4 Tagen Bei 40 °C
5.1 (Vgl.)	V1	keiner	stark, nicht redispergierbar
5.2	2.1	keiner	keiner

15 Deutliche Verbesserung, also Reduzierung des Bodensatzes, durch erfindungsgemäßen Verdicker.

Beispiel 6

20 Lagerbeständigkeit von Pflegemittel-Formulierung (P1) gemäß Beispiel 4 enthaltend Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren:

Deutliche Verbesserung, also Reduzierung des Bodensatzes, durch erfindungsgemäßen Verdicker. Nach fast drei Monaten bei Formulierung mit Verdicker V1 deutlicher und bei Formulierung mit Verdicker 2.1 lediglich minimaler Bodensatz erkennbar (Lagerung bei RT).

25

Beispiel 7

Verdicker / Polymere ausgehend von anionischen Monomeren mit Assoziativmonomer sowie Einfluss der Aktivatormenge auf die Verdickungsgeschwindigkeit in wässrigen Formulierungen:

- 5 Die in Tabelle 6 aufgeführten Beispiele 7.1 bis 7.5 werden entsprechend zu Beispiel 2.1 hergestellt, wobei die nach der Destillation zugegebene Menge an Aktivator entsprechend der in der Tabelle 11 angegebenen Aktivatorkonzentration (A %) im Verdicker variiert wird (alle Angaben in Gew.-% bezogen auf die Menge an anionischem Polymer im Verdicker). Alle so hergestellten Verdicker (Dispersion) haben
- 10 50 % Polymerfeststoffanteil. Die Verdicker werden anschließend unter Rühren dem Wasser zugegeben. Diese dabei erhaltenen wässrigen Formulierungen enthalten 1 Gew.-% Verdicker zu 99 Gew.-% Wasser, also 0,5 Gew.-% an anionischem Polymer zu 99,5 Gew.-% Wasser. Vgl. bedeutet Vergleichsbeispiel.

Tabelle 6

		Verdickungsgeschwindigkeit (Brookfieldvisk. mPas*s) der wässrigen Formulierungen							
Beispiele	A %	1 min.	2 min.	3 min.	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.	1Std.
7.1 (Vgl.)	2,0	128	240	512	1640	9300	20000	27500	30000
7.2 (Vgl.)	6,0	4590	6750	10300	16700	23300	26200	30100	35600
7.3	16,0	17000	18400	19900	22400	26900	35200	40400	40400
7.4	20,0	32000	32800	34000	36400	38400	41200	42000	42000
7.5	34,0	41600	42000	42400	42400	42400	42400	42400	42400

15

Mit Assoziativmonomer ist eine Aktivator-Menge oberhalb von 10 % erforderlich, um eine schnelle Verdickungsleistung (oberhalb von 40 % bezogen auf die Endverdickung innerhalb 1 Minute) zu erreichen.

20

Patentansprüche

5 1. Verdicker enthaltend

i) mindestens ein Polymer herstellbar durch Polymerisation von

- 10 a) mindestens einem wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassend mindestens ein anionisches Monomer und/oder mindestens ein nicht-ionisches Monomer,
 b) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Assoziativmonomeren,
 c) gegebenenfalls mindestens einem Vernetzer,
 d) gegebenenfalls mindestens einem Kettentransfermittel,

15 ii) mindestens einen Aktivator,

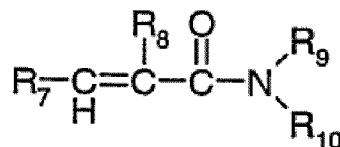
wobei das Verhältnis von Aktivator zu Polymer > 10 zu 100 [Gew.-% / Gew.-%] beträgt.

20 2. Verdicker gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer die Komponente a) mindestens ein anionisches Monomer umfasst, wobei das anionische Monomer ausgewählt ist aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder ein Salz davon, insbesondere ist das anionische Monomer Na-Acrylat.

25 3. Verdicker gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Wasser löslichen Anteile des Polymers mehr als 25 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers) betragen.

30 4. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer die Komponente a) mindestens ein nicht-ionisches Monomer umfasst, wobei das nicht-ionische Monomer ausgewählt ist aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder einer Verbindung gemäß der Formel (I)

35



40

(I)

wobei

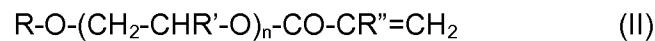
R_7 gleich H oder $C_1 - C_4$ - Alkyl ist,

R_8 gleich H oder Methyl ist, und

5 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander H oder $C_1 - C_{30}$ - Alkyl sind.

5. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer das ethylenisch ungesättigte Assoziativmonomer (Komponente b) ausgewählt ist aus einer Verbindung gemäß Formel (II)

10



wobei

15 R gleich $C_6 - C_{50}$ - Alkyl, vorzugsweise $C_8 - C_{30}$ - Alkyl, insbesondere $C_{16} - C_{22}$ -Alkyl, ist,

R' gleich H oder $C_1 - C_4$ - Alkyl, vorzugsweise H, ist,

R'' gleich H oder Methyl ist,

n eine ganze Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 25, ist.

- 20 6. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer der Vernetzer (Komponente c) ausgewählt ist aus

25 Divinylbenzol; Tetraallyl-Ammoniumchlorid; Allylacrylaten; Allylmethacrylaten; Diacrylaten und Dimethacrylate von Glykolen oder Polyglykolen; Butadien; 1,7-Octadien, Allyl-Acrylamiden oder Allyl-Methacrylamiden; Bisacrylamido-essigsäure; N,N'-Methylen-bisacrylamid oder Polyolpolyallylethern wie Polyallylsaccharose oder Pentaerythritoltriallylether.

- 30 7. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer das Kettentransfermittel (Komponente d) ausgewählt ist aus Mercaptanen, Milchsäure, Ameisensäure, Isopropanol oder Hypophosphiten.

- 35 8. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktivator ausgewählt ist aus Fettalkoholalkoxyaten, Alkylglykosiden, Alkylcarboxylaten, Alkylbenzolsulfonaten, sekundären Alkansulfonaten und Fettalkoholsulfaten, vorzugsweise ausgewählt aus Fettalkoholalkoxyaten.

9. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch von mindestens 2 Aktivatoren eingesetzt wird, wobei mindestens

ein Aktivator einen HLB-Wert (hydrophil-lipophil-balance-Wert) von > 12 bis 20 und mindestens ein Aktivator einen HLB-Wert von 1 bis 12 aufweist.

- 5 10. Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Ölphase dispergiert vorliegt, vorzugsweise als inverse Dispersion, Wasser-in-Öl-Dispersion oder als dispergiertes wasserfreies Polymer in Öl.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung eines Verdickers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch eine Emulsionspolymerisation, insbesondere durch eine inverse Emulsionspolymerisation, erhalten wird.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach der inversen Emulsionspolymerisation und vor der Aktivatorzugabe zumindest eine Teilmenge an Wasser und zumindest eine Teilmenge der niedrigsiedenden Bestandteile der Ölphase abdestilliert werden, insbesondere mittels LDP-Technologie (liquid dispersion polymer Technologie).
- 20 13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass bei der inversen Emulsionspolymerisation die Komponente b) in die Öl-Phase zugegeben wird.
- 25 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während der inversen Emulsionspolymerisation konstant gehalten wird oder ansteigt.
- 30 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während der inversen Emulsionspolymerisation konstant gehalten wird und mindestens 40 °C , vorzugsweise 50 bis 90 °C , beträgt.
- 35 16. Tensidhaltige saure Formulierung enthaltend mindestens einen Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der pH-Wert der Formulierung 1 bis <7 beträgt.
- 40 17. Verwendung einer tensidhaltigen sauren Formulierung gemäß Anspruch 16 in der Haarkosmetik, beim Haarstyling, als Shampoo, als Weichspüler, als Pflegemittel, als Conditioner, als Hautcreme, als Dusch-Gel, als Weichspüler für Wäsche, oder als saurer Reiniger, vorzugsweise für die Toilette oder das Bad.

18. Tensidhaltige alkalische Formulierung enthaltend mindestens einen Verdicker gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der pH-Wert der Formulierung 7 bis 13 beträgt.
- 5 19. Verwendung einer tensidhaltigen alkalischen Formulierung gemäß Anspruch 18 als Pflegemittel, als Flüssigwaschmittel oder als Geschirrspülmittel für Maschinen - oder Handwäsche.
- 10 20. Verwendung eines Verdickers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Viskositätsveränderer, zum Optimieren der Scherverdünnung, als Verdickungsmittel, zur Stabilisierung schwebender Inhaltsstoffe mit einer Größe im Bereich von Nanometer bis Millimeter und/oder in tensidhaltigen sauren oder alkalischen Formulierungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/06 C08F220/18 C09D7/00 C11D3/37
ADD.
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 C09D C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 057 875 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 18 August 1982 (1982-08-18) claims; examples page 18, line 31 - page 19, line 29 -----	1-20
X	EP 0 875 557 A2 (ROHM & HAAS [US]) 4 November 1998 (1998-11-04) claims; examples page 6, line 23 - page 8, line 10 -----	1-20
X	WO 2011/098571 A1 (BASF SE [DE]; ARISANDY CHRISTOFER [DE]; SCHMIDT KATI [CN]; LEYRER REIN) 18 August 2011 (2011-08-18) claims; examples page 8, line 32 - line 38 -----	1-20
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 7 January 2013	Date of mailing of the international search report 17/01/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Simmerl, Reinhold
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072016

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/062288 A1 (NOVEON IP HOLDINGS CORP [US]) 31 July 2003 (2003-07-31) claims; examples -----	1-20
X	US 5 652 208 A (SRAMEK JOHN A [US]) 29 July 1997 (1997-07-29) claims; examples -----	1-20
X	US 6 107 398 A (MALLO PAUL [FR] ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) claims; examples -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0057875	A2	18-08-1982	AU 553081 B2 03-07-1986
			AU 7990682 A 12-08-1982
			BR 8200657 A 14-12-1982
			CA 1171188 A1 17-07-1984
			DE 3276437 D1 02-07-1987
			EG 15906 A 30-04-1987
			EP 0057875 A2 18-08-1982
			IN 156183 A1 01-06-1985
			JP 1577040 C 24-08-1990
			JP 2003435 B 23-01-1990
			JP 57155280 A 25-09-1982
			MX 159228 A 08-05-1989
			NO 820350 A 09-08-1982
			NZ 199574 A 31-07-1985
			OA 7011 A 31-03-1983
			PH 20903 A 27-05-1987
			US 4432881 A 21-02-1984
			ZA 8200686 A 28-09-1983

EP 0875557	A2	04-11-1998	AU 747682 B2 16-05-2002
			AU 6196998 A 05-11-1998
			BR 9801510 A 05-10-1999
			CA 2235888 A1 02-11-1998
			CN 1199754 A 25-11-1998
			DE 69832656 T2 10-08-2006
			EP 0875557 A2 04-11-1998
			ID 20799 A 04-03-1999
			JP 4332236 B2 16-09-2009
			JP 11000549 A 06-01-1999
			PL 326103 A1 09-11-1998
			TW 460508 B 21-10-2001
			US 5916967 A 29-06-1999

WO 2011098571	A1	18-08-2011	CA 2788046 A1 18-08-2011
			CN 102753671 A 24-10-2012
			EP 2534234 A1 19-12-2012
			WO 2011098571 A1 18-08-2011

WO 03062288	A1	31-07-2003	AR 038162 A1 29-12-2004
			AT 400594 T 15-07-2008
			AU 2003209240 A1 02-09-2003
			BR 0306975 A 09-11-2004
			CA 2473241 A1 31-07-2003
			EP 1465932 A1 13-10-2004
			ES 2307903 T3 01-12-2008
			JP 4960578 B2 27-06-2012
			JP 2005515278 A 26-05-2005
			JP 2009057572 A 19-03-2009
			KR 20040083089 A 30-09-2004
			MX 261407 B 15-10-2008
			TW 200302232 A 01-08-2003
			US 2003207988 A1 06-11-2003
			US 2008045646 A1 21-02-2008
			WO 03062288 A1 31-07-2003

US 5652208	A	29-07-1997	AT 227766 T 15-11-2002
			AU 691286 B2 14-05-1998
			AU 2479095 A 05-12-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CA 2190350 A1	23-11-1995
		DE 69528828 D1	19-12-2002
		DE 69528828 T2	27-03-2003
		EP 0759966 A1	05-03-1997
		ES 2186719 T3	16-05-2003
		JP H10500442 A	13-01-1998
		KR 977003412 A	03-07-1997
		MX 192030 B	14-05-1999
		NZ 285625 A	19-12-1997
		US 5652208 A	29-07-1997
		WO 9531523 A1	23-11-1995
US 6107398	A	22-08-2000	
		CA 2243535 A1	14-02-1999
		EP 0896966 A1	17-02-1999
		FR 2767327 A1	19-02-1999
		JP 3034847 B2	17-04-2000
		JP 11116762 A	27-04-1999
		US 6107398 A	22-08-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F220/06 C08F220/18 C09D7/00 C11D3/37 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09D C11D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 057 875 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 18. August 1982 (1982-08-18) Ansprüche; Beispiele Seite 18, Zeile 31 - Seite 19, Zeile 29 -----	1-20
X	EP 0 875 557 A2 (ROHM & HAAS [US]) 4. November 1998 (1998-11-04) Ansprüche; Beispiele Seite 6, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 10 -----	1-20
X	WO 2011/098571 A1 (BASF SE [DE]; ARISANDY CHRISTOFER [DE]; SCHMIDT KATI [CN]; LEYRER REIN) 18. August 2011 (2011-08-18) Ansprüche; Beispiele Seite 8, Zeile 32 - Zeile 38 ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. Januar 2013		17/01/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Simmerl, Reinhold

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/062288 A1 (NOVEON IP HOLDINGS CORP [US]) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Ansprüche; Beispiele -----	1-20
X	US 5 652 208 A (SRAMEK JOHN A [US]) 29. Juli 1997 (1997-07-29) Ansprüche; Beispiele -----	1-20
X	US 6 107 398 A (MALLO PAUL [FR] ET AL) 22. August 2000 (2000-08-22) Ansprüche; Beispiele -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0057875	A2	18-08-1982	AU 553081 B2 03-07-1986
			AU 7990682 A 12-08-1982
			BR 8200657 A 14-12-1982
			CA 1171188 A1 17-07-1984
			DE 3276437 D1 02-07-1987
			EG 15906 A 30-04-1987
			EP 0057875 A2 18-08-1982
			IN 156183 A1 01-06-1985
			JP 1577040 C 24-08-1990
			JP 2003435 B 23-01-1990
			JP 57155280 A 25-09-1982
			MX 159228 A 08-05-1989
			NO 820350 A 09-08-1982
			NZ 199574 A 31-07-1985
			OA 7011 A 31-03-1983
			PH 20903 A 27-05-1987
			US 4432881 A 21-02-1984
			ZA 8200686 A 28-09-1983
			EP 0875557
AU 6196998 A 05-11-1998			
BR 9801510 A 05-10-1999			
CA 2235888 A1 02-11-1998			
CN 1199754 A 25-11-1998			
DE 69832656 T2 10-08-2006			
EP 0875557 A2 04-11-1998			
ID 20799 A 04-03-1999			
JP 4332236 B2 16-09-2009			
JP 11000549 A 06-01-1999			
PL 326103 A1 09-11-1998			
TW 460508 B 21-10-2001			
US 5916967 A 29-06-1999			
WO 2011098571	A1	18-08-2011	
			CN 102753671 A 24-10-2012
			EP 2534234 A1 19-12-2012
			WO 2011098571 A1 18-08-2011
WO 03062288	A1	31-07-2003	AR 038162 A1 29-12-2004
			AT 400594 T 15-07-2008
			AU 2003209240 A1 02-09-2003
			BR 0306975 A 09-11-2004
			CA 2473241 A1 31-07-2003
			EP 1465932 A1 13-10-2004
			ES 2307903 T3 01-12-2008
			JP 4960578 B2 27-06-2012
			JP 2005515278 A 26-05-2005
			JP 2009057572 A 19-03-2009
			KR 20040083089 A 30-09-2004
			MX 261407 B 15-10-2008
			TW 200302232 A 01-08-2003
			US 2003207988 A1 06-11-2003
			US 2008045646 A1 21-02-2008
			WO 03062288 A1 31-07-2003
US 5652208	A	29-07-1997	AT 227766 T 15-11-2002
			AU 691286 B2 14-05-1998
			AU 2479095 A 05-12-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		CA 2190350 A1	23-11-1995
		DE 69528828 D1	19-12-2002
		DE 69528828 T2	27-03-2003
		EP 0759966 A1	05-03-1997
		ES 2186719 T3	16-05-2003
		JP H10500442 A	13-01-1998
		KR 977003412 A	03-07-1997
		MX 192030 B	14-05-1999
		NZ 285625 A	19-12-1997
		US 5652208 A	29-07-1997
		WO 9531523 A1	23-11-1995

US 6107398	A	22-08-2000	
		CA 2243535 A1	14-02-1999
		EP 0896966 A1	17-02-1999
		FR 2767327 A1	19-02-1999
		JP 3034847 B2	17-04-2000
		JP 11116762 A	27-04-1999
		US 6107398 A	22-08-2000
