

(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
11. Oktober 2007 (11.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/113297 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08C 1/15 (2006.01) **C08F 6/22** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053236

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2007 (03.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06112319.6 6. April 2006 (06.04.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DE ARMITT, Chris**
[SE/DE]; Q7, 17A, 68161 Mannheim (DE). **MC KEE,**
Graham Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Str. 68,
67433 Neustadt (DE). **MITULLA, Konrad** [DE/DE];
Zum Gutshof 26, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: METHOD FOR COAGULATING AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KOAGULATION WÄSSRIGER POLYMERDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for coagulating an aqueous polymer dispersion, which is characterised in that during or after coagulation, the dissolved coagulation salt is transformed into an insoluble form.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Koagulation einer wässrigen Polymerdispersion vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während oder nach der Koagulation das gelöste Koagulationssalz in eine unlösliche Form überführt wird.



WO 2007/113297 A1

Verfahren zur Koagulation wässriger Polymerdispersionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Koagulation wässriger Polymerdispersionen,
5 die mit einem oder mehreren Dispergiermitteln stabilisiert sind, mit Hilfe von löslichen
Koagulationssalzen. Zudem betrifft die Erfindung Formmassen, die derart koagulierte
Polymerisate enthalten.

Viele Polymere werden durch Homo- oder Copolymerisation geeigneter Monomere in
10 einem flüssigen Medium, zum Beispiel durch Emulsions-, Miniemulsions- oder Mikro-
suspensionspolymerisation hergestellt. Das Polymer fällt dabei in Form einer meist
wässrigen Feststoffdispersion an, aus der das Polymer abgetrennt werden muss, so-
fern die Dispersion nicht als solche verwendet werden soll. Das Abtrennen der Polyme-
re aus der Dispersion geschieht üblicherweise durch Koagulation. Dazu sind eine Rei-
15 he verschiedener Verfahren bekannt.

So können Dispersionen durch Zugabe von starken Elektrolyten koaguliert werden.
Hierfür werden zumeist Salze verwendet, die mehrwertige Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+}
oder Al^{3+} enthalten. Die Weiterverarbeitung der koagulierten Polymerdispersion erfolgt
20 durch teilweise Abtrennung des Wassers beispielsweise mittels Sieben, Filtrieren,
Zentrifugieren oder Dekantieren, danach beträgt der Wassergehalt der Polymerdisper-
sion noch bis zu 60 %. Der Wassergehalt kann weiter durch verschiedenen Trock-
nungsmethoden zum Beispiel durch Warmluft, Erhitzen im Vakuum oder Extrusi-
onstrocknung gesenkt werden.

25 Nachteilig an diesen Verfahren ist die Belastung des abzutrennenden Wassers mit den
zur Herbeiführung der Koagulation zugegebenen Salzen, so dass das abgetrennte
Wasser anschließend aufwändig gereinigt werden muss.

30 Dem Fachmann sind Koagulationsmethoden bekannt, die ohne die Zugabe von Salzen
eine Koagulation von Polymerdispersionen initiieren, beispielsweise die Anwendung
hoher Scherkräfte (Scherfällung), oder Einfrieren (Gefrierkoagulation). Diese Verfahren
sind jedoch apparativ aufwändig und kostenintensiv.

35 Demgegenüber war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftliches Ver-
fahren zur Koagulation von wässrigen Polymerdispersionen mit Hilfe von Koagulati-
onssalzen bereitzustellen, das die nachträgliche Aufarbeitung des Abwassers kosten-
günstiger gestaltet und keine hohen apparativen Anforderungen stellt.

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Koagulation einer wässrigen Polymerdispersion, die durch ein oder mehrere Dispergiermittel stabilisiert ist, mit Hilfe von Koagulationssalzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während oder nach der Koagulation die Koagulationssalze aus einer gelösten in eine unlösliche Form überführt werden.

5

Durch das Überführen des gelösten Koagulationssalzes in ein unlösliches Salz liegt dieses in der koagulierten Dispersion fein verteilt vor. Dadurch wird auch die mögliche Bildung größerer Partikel aus ausgefälltem, möglicherweise wasserlöslichem und hygroskopischem Koagulationssalz bei der auf die Koagulation folgenden Auf- und Weiterverarbeitung der Dispersion vermieden. Das in ein unlösliches Salz überführte Koagulationssalz verbleibt bei der Abtrennung des Abwassers in den Polymeren, das Abwasser muss nicht mehr aufwendig von dem Koagulationssalz gereinigt werden. Das Salz kann zudem als Füllstoff dienen.

10

15 Damit das Salz in wässriger Lösung ausfällt, muss es ein sehr niedriges Löslichkeitsprodukt besitzen. Dies bedeutet auch, dass es nicht hygroskopisch ist, das Endprodukt ist somit gegen Wasser beständig.

Im Folgenden wird die Erfindung beschrieben:

20

Typischerweise werden die Polymere der Polymerdispersion aus Monomeren wie Butadien, Isopren, Styrol und seinen Derivaten, Vinylchlorid, ungesättigten Fettsäuren und ihren Derivaten (Acrylate, Methacrylate, Epoxide, Amide, Anhydride), Acrylnitril, Methacrylnitril, Alkylacrylaten, Methacrylaten und Mischungen aus diesen hergestellt.

25

Bevorzugt wird ein Polymer in der Polymerdispersion aus Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Butadien hergestellt. Die Polymere können vernetzt oder linear sein. Die Polymerpartikel können homogen sein oder eine Kern-Hülle-Struktur besitzen.

30

Typische Dispersionen können durch alle Polymerisationsmechanismen wie radikalische oder kontrolliert radikalische Polymerisation (ATRP, RAFT, CRP), anionische oder kationische Polymerisation, Gruppentransferpolymerisation, Metathese oder ROMP hergestellt werden. Das Dispersionsmedium ist im vorliegenden Verfahren Wasser, das andere Substanzen wie Methanol, Ethanol oder Propanol enthalten kann. Die Dispersionen können über Emulsions-, Miniemulsions-, Suspensions- oder Dispersionspolymerisation dargestellt werden.

35

Die Polymerdispersionen werden sterisch oder elektrostatisch stabilisiert. Es können anionische, kationische, nicht-ionische und amphotere Tenside zur Stabilisierung der Polymerdispersion verwendet werden. Bevorzugt sind insbesondere anionische sowie

40

Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen Tensiden. Typische Beispiele für

Tenside können der Literatur entnommen werden (zum Beispiel Surfactant Science and Technology, Second Edition, Drew Meyers, 1992 VCH Publishers Inc. New York, USA, Seiten 27 bis 79).

- 5 Nach der Herstellung der Polymerdispersion wird diese mit Hilfe von starken Elektrolyten koaguliert. Typische Beispiele für salzartige Koagulierungsmittel können der Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4th Edition, Duncan J. Shaw, Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford UK, 1991, Seite 211 entnommen werden.
- 10 Erfindungsgemäß soll während oder nach der Koagulation der Dispersion das Koagulationssalz und gegebenenfalls weitere Reaktionsprodukte desselben in unlösliche Formen überführt werden. Das Überführen des löslichen Koagulationssalzes in seine unlösliche Form kann mittels Einwirkung von Wärme, elektromagnetischer Strahlung, Schall oder Chemikalien geschehen. Die Löslichkeit in Wasser der unlöslichen Formen
- 15 sollte weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-% betragen.

Diese unlöslichen Formen sollen vorzugsweise nicht hygroskopisch sein und keine Übergangsmetalle enthalten, da diese zu oxidativem Abbau organischer Polymere führen.

20

Bevorzugt wird das Kation des Koagulationssalzes aus der Gruppe IIa und IIIa des Periodensystems gewählt. Besonders bevorzugt sind Calcium und Magnesium.

- 25 Das Koagulationsmittel sollte bevorzugt keine organischen Amine wie primäre, sekundäre oder tertiäre Amine enthalten, da diese dazu neigen, Probleme bezüglich der Farbe und oxidativen Stabilität zu verursachen.

Die Koagulation wird bei Temperaturen von -5°C bis 130°C, bevorzugt von 10°C bis 110°C, besonders bevorzugt von 15°C bis 100°C durchgeführt. Um die Polymere in der koagulierten Polymerdispersion als kompakte Masse zu erhalten, kann es nötig sein, die koagulierte Polymerdispersion zu "sintern". "Sintern" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die koagulierte Polymerdispersion bei der Koagulationstemperatur für einen längeren Zeitraum gehalten wird oder die koagulierte Polymerdispersion auf eine höhere Temperatur als die Koagulationstemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur für einen längeren Zeitraum gehalten wird. Dieser Zeitraum beträgt üblicherweise Minuten bis Stunden. Sinn dieser Maßnahme ist die vollständige Überführung des Koagulationssalzes in eine unlösliche Form sowie die Beeinflussung der Beschaffenheit des Polymers, insbesondere der Korngröße.

30

35

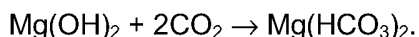
40

Das Anion des Koagulationssalzes ist bevorzugt HCO_3^- .

Typische Beispiele für Koagulationsmittel, die diesen Anforderungen genügen, sind $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ oder $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

5

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung wird durch Einleiten von CO_2 -Gas in eine wässrige Suspension von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dargestellt:



10

Diese Lösung wird direkt zur Koagulation der Polymerdispersion verwendet. Anschließend wird die koagulierte Polymerdispersion auf über 60°C erhitzt und das Magnesiumhydrogencarbonat in ein unlösliches Salz überführt.

15 Daran schließt sich ein Erhitzen auf 60 bis 130°C , bevorzugt auf 80 bis 130°C , besonders bevorzugt auf 90 bis 130°C unter isochoren Bedingungen an, wobei das Magnesiumsalz beinahe vollständig ausgefällt wird.

Die $\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$ -Lösung kann jedoch vor Verwendung zur Koagulation gelagert werden.

20 Die Lagerung sollte bei Temperaturen unterhalb von 70°C , bevorzugt unterhalb von 60°C und besonders unterhalb von 30°C stattfinden, um einen möglichen Abbau zu verhindern.

Bei Calcium als Kation des Koagulationssalzes wird analog verfahren.

25

Wird ein Ausgangssalz zur Herstellung der HCO_3 -Salze eingesetzt, das in Wasser nicht besonders gut löslich ist, können gemäß der vorliegenden Erfindung Komplexbildner wie EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) zugegeben werden, bevor das CO_2 -Gas durch die Salzlösung durchgeleitet wird.

30

Die Menge an Koagulationssalz beträgt weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 7 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das zu koagulierende Polymer.

35 Die genaue $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration hängt von der jeweiligen Dispersion, die koaguliert werden soll, der Menge und Art des Emulgators, der Temperatur und der gewünschten Endanwendung ab. Wenn die koagulierte Dispersion als Schlagzähmodifizierer für Polymere verwendet werden soll, liegt die bevorzugte Menge an $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bei der minimalen Konzentration, die benötigt wird, um eine vollständige Koagulierung

40 zu erreichen. Jedoch können auch andere Gesichtspunkte, beispielsweise Ablagerun-

gen an der Reaktorwand, wichtig sein, um eine möglichst geeignete Koagulationssalzkonzentration auszuwählen.

5 Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die Mg^{2+} -Konzentration in der wässrigen Phase üblicherweise oberhalb von 10 mmol/l, bevorzugt beträgt sie 30 mmol/l bis 300 mmol/l, besonders bevorzugt 25 bis 150 mmol/l. Beim Einsatz anderer Kationen als Mg^{2+} können sich gegebenenfalls andere Konzentrationen als besonders geeignet erweisen.

10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann mehr als ein Koagulationssalz verwendet werden. Insbesondere kann ein Koagulationssalz, das während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführt wird, gemeinsam mit mindestens einem weiteren Koagulationssalz eingesetzt werden, das während und nach der Koagulation löslich bleibt. In einem solchen Fall kann die Menge an Koagulationssalz, die während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführt wird, verringert werden. Dies kann unter bestimmten Umständen notwendig werden, wenn das in seine unlösliche Form überführte Koagulationssalz, das in der Polymerdispersion verbleibt, zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften (wie Zähigkeit und Reißdehnung) bei Verwendung als Zähigkeitsmodifizierer führt. Beispielsweise kann $Mg(HCO_3)_2$ als Koagulationssalz, das vor oder während der Koagulation in seine unlösliche Form überführt wird, in Kombination mit den Koagulationssalzen $MgSO_4$ oder $CaCl_2$, die in Lösung verbleiben, eingesetzt werden.

25 Weiterhin kann die Koagulation nach der vorliegenden Erfindung mit mehr als einem Koagulationssalz, das während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführt wird, durchgeführt werden. So können auch Mischungen aus einem oder mehreren Koagulationssalzen, die während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführt werden, und einem oder mehr Koagulationssalzen, die in gelöster Form bleiben, zur Koagulation eingesetzt werden.

30 Erfindungsgemäß kann die Koagulation diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Koagulation in einem ersten Reaktor erfolgen, worauf gegebenenfalls in einem zweiten Reaktor das "Sintern" der koagulierten Polymerdispersion erfolgt.

35 Nach der Koagulation werden die Feststoffanteile der Dispersion teilweise mechanisch entwässert, zum Beispiel durch Zentrifugieren, Auspressen, gegebenenfalls in einer mechanischen Presse oder einem Schraubenextruder, durch Erhitzen oder Erhitzen mit Anlegen von Vakuum. In den beiden letzten Fällen können die Feststoffanteile vollständig entwässert werden. Bevorzugt wird die koagulierte Polymerdispersion nicht

vollständig entwässert. Besonders bevorzugt enthält die koagulierte Polymerdispersion noch 5 bis 40 Gew.-%, sehr besonders bevorzugt noch 10 bis 40 Gew.-% Wasser.

Das vollständig oder teilweise getrocknete Polymerisat kann anschließend in einem Extruder oder Knetter mit einer Polymerschmelze aus einem zweiten oder mehreren weiteren Polymeren gemischt werden, um Formmassen herzustellen. Nach EP 0 993 476 kann ein Teil des Wassers im Extruder entfernt werden, bevor das koagulierte Produkt mit der Polymerschmelze in Kontakt kommt. Nach dem Mischen mit der Polymerschmelze wird das Wasser durch Verdampfen im Extruder entfernt. Bevorzugt wird PSAN, PMMA oder PVC als zweites Polymer verwendet.

Das oder die während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführten Koagulationssalze können als Füllstoff verwendet werden. In diesem Fall wird bedeutend mehr Koagulationssalz eingesetzt. Die zu wählende Menge an Koagulationssalz hängt von den gewünschten Endanwendungen ab. Bei Verwendung als Füllstoff werden üblicherweise mehr als 2 Gew.-%, bevorzugt mehr als 5 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 10 Gew.-% Koagulationssalz in seiner unlöslichen Form, bezogen auf das Gesamtgewicht des Endprodukts, im Endprodukt benötigt. Dieses Endprodukt kann entweder die koagulierte Polymerdispersion oder eine Mischung der koagulierten Polymerdispersion mit einem oder mehreren Polymeren sein. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die koagulierte Polymerdispersion als Schlagzähigkeitsmodifizierer eingesetzt wird. Bei Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren koagulierten Polymerdispersionen als Schlagzähmodifizierer werden diese üblicherweise in Verbindung mit PSAN, PMMA, PVC, PS, PSAN-MMA und weiteren Thermoplasten eingesetzt. Insbesondere ist die Verwendung eines $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ enthaltenden Koagulationssalzes gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die koagulierte Polymerdispersion mit Polyvinylchlorid zusammen verarbeitet werden soll, da das bei der Koagulation gebildete MgCO_3 in diesem Fall als HCl-Fänger dienen kann.

Die koagulierte Polymerdispersion kann auch zur Herstellung von Waren aus Kautschuk mit Füllstoffen verwendet werden, zum Beispiel für Reifen. Auch hier kann MgCO_3 als Füllstoff verwendet werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das während oder nach der Koagulation in eine unlösliche Form überführte Koagulationssalz als Pigment oder als UV-Stabilisator eingesetzt werden. In diesen Fällen liegt die optimale Menge Koagulationssalz bei 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Endprodukt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Formmassen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen zeigen überraschenderweise einen niedrigeren Gelbwert, eine geringere Wasseraufnahme und bei transparenten Produkten eine geringere Tendenz zu Trübung bei Gebrauch, insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit oder in Gegenwart von Wasser.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung wie zum Beispiel Extrudieren, Spritzgießen, Walzen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern zu Formkörpern, Halbzeugen, Folien, Schäumen oder Fasern verarbeitet werden.

10

Beispiele

Beispiel A: Demonstration des zugrundeliegenden Prinzips

Verwendete Polymerdispersion

15

Polymerdispersion 1

Es wurde eine wässrige Polymerdispersion aus Ppropfcopolymeren hergestellt. Die Ppropfcopolymerpartikel bestanden aus 60 Gew.-% eines vernetzten n-Butylacrylat-Kautschuks als Kern und 40 Gew.-% einer Hülle aus Polystyrol und Poly(styrol-co-acrylnitril) mit einem Verhältnis von Styrol : Acrylnitril von 75 : 25. Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei 35 Gew.-%. Der verwendete Emulgator war ein Natriumsalz eines C₁₀-C₁₆-Alkylsulfonsäuregemischs (Emulgator K30[®] von Bayer). Die Polymerisation wurde mit K₂S₂O₈ als Initiator durchgeführt. Das K₂S₂O₈ wird im Laufe der Reaktion zu K₂SO₄ reduziert.

25

Beispiel A-V1: (Stand der Technik: Koagulation mit Koagulationssalz)

Die Polymerdispersion 1 wurde durch die Zugabe von 2 Teilen einer wässrigen Magnesiumsulfatlösung (0,5 Gew.-%) koaguliert. Die koagulierte Polymerdispersion wurde dann filtriert und der Feststoffgehalt des Filtrats durch Erhitzen auf 200°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Der Feststoffgehalt im Filtrat lag bei 0,56 Gew.-%.

30

Beispiel A-V2: (Stand der Technik: Koagulation durch Scherung (ohne Koagulationssalz))

Die Polymerdispersion 1 wurde durch die Anwendung hoher Scherung in einem Mischer Ultraturrax[®] T50 der Janke & Kunkel IKA-Labortechnik bei 10.000 rpm ohne die Zugabe von Salz koaguliert. Die koagulierte Polymerdispersion wurde filtriert und der Feststoffgehalt des Filtrats durch Erhitzen bei 200°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Der Feststoffgehalt des Filtrats lag hier bei 0,11 Gew.-%.

35

Beispiel A-1: (Erfindungsgemäßes Verfahren: Koagulation mit Koagulationssalz und Überführung des Koagulationssalzes in ein unlösliches Derivat)

- Die Polymerdispersion 1 wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 0,6 Gew.-% $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bei 60°C koaguliert und anschließend auf 95°C erhitzt. Die koagulierte Dis-
5 persion wurde filtriert und der Feststoffgehalt des Filtrats durch Erhitzen auf 200°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Der Feststoffgehalt des Wassers lag bei 0,11 Gew.-%. (0,6 Gew.-% Magnesiumhydrogencarbonat ergeben die gleiche Mg^{2+} -Konzentration wie 0,5 Gew.-% Magnesiumsulfat).
- 10 Die Bestimmung des Feststoffgehaltes des Filtrats wurde mit Hilfe eines Mettler Toledo® HR73 Halogenfeuchtigkeitsanalysators durchgeführt.

- Der berechnete theoretische Wert für die minimale Salzkonzentration im Filtrat liegt bei 0,11 Gew.-% (Emulgator, Puffersalze und Initiator). Dies stimmt mit dem experimentell
15 bestimmten Wert bei der Probe ohne Zugabe von Koagulationssalz sowie bei der erfindungsgemäß koagulierten Probe überein. Dies zeigt, dass alles Magnesiumhydrogencarbonat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren tatsächlich in ein unlösliches Derivat überführt wurde.

- 20 Beispiel B: Einfluss der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit: (Erfindungsgemäß und Stand der Technik)

Verwendete Polymerdispersion

- 25 Polymerdispersion 2
- Es wurde eine wässrige Polymerdispersion aus einem Pffropfcopolymer mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% hergestellt. Die Pffropfcopolymerpartikel bestanden aus 60 Gew.-% eines vernetzten n-Butylacrylat-Kautschuks als Kern mit einer ersten auf-
gepfropften Hülle aus Polystyrol, die 13 Gew.-% des Pffropfcopolymers ausmacht, und
30 einer zweiten Hülle aus einem Polystyrol-Acrylnitrilcopolymer mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 75 : 25. Der Anteil der zweiten Hülle am Gesamtgewicht des Polymers betrug 27 Gew.-%. Der verwendete Emulgator war ein Natriumsalz eines C_{10} - C_{16} -Alkylsulfonsäuregemischs (Emulgator K30® von Bayer). Die Konzentration des Emulgators betrug 1 Gew.-% bezogen auf das Pffropfcopolymer. Die Teilchengrößen-
35 verteilung der Polymerdispersion war monodispers mit einem Mittelwert von 500 nm.

Herstellung des $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

- Zu einer 0,8 gew.-%igen wässrigen Dispersion von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (entspricht nach der Re-
aktion einer Konzentration von 2 Gew.-% $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), die sich in einem geschlosse-
40 nen Gefäß befindet, wird unter einem Druck von 2,5 bar CO_2 zugegeben und bei

Raumtemperatur gerührt. Dieser Ansatz wurde dann mit Wasser auf die benötigte Konzentration verdünnt.

Durchführung der Koagulation der Polymerdispersion

- 5 Die Koagulation wurde in einem Chemspeed®-Reaktor der Fa. Chemspeed Technologies, Rheinstraße 32, CH-4302 Augst durchgeführt. Der Chemspeed®-Reaktor bestand aus mehreren, 100 ml großen rostfreien Stahlreaktoren, die mit Ankerrührern ausgestattet waren. Das Reaktionsvolumen betrug 70 ml. Für jedes Experiment wurden 32 ml der Polymerdispersion 2 in die Reaktoren gegeben und unter Rühren bei 100 Upm
10 (Umdrehungen pro Minute) auf die Koagulationstemperatur geheizt. Bei Erreichen der Koagulationstemperatur wurden 38 ml der Koagulationslösung in einem Zeitraum von 46 Minuten zugegeben. Bei den Versuchen B-1 bis B-V9 wurde $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ als Koagulationssalz verwendet. Bei den Versuchen B-V10 bis –V21 wurde MgSO_4 als Koagulationssalz eingesetzt. Nach dem Ende der Zugabe des Koagulationssalzes wurden die
15 Reaktionsmischungen für 80 Minuten bei 100°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das koagulierte Pfpfcopolymer wurde von der flüssigen Phase durch Filtration mittels eines Filterpapiers abgetrennt und der Magnesiumgehalt des Filtrats durch Titration bestimmt.

- 20 Bestimmung der Mg^{2+} -Konzentration

- Die Mg^{2+} -Konzentration in der Wasserphase nach Abtrennung des koagulierten Pfpfcopolymers durch Filtration wurde durch Titration mit Na-EDTA-(Ethyldiamintetraessigsäure-di-natriumsalz)-Lösung bestimmt. Dazu wurden 25 g der filtrierte Wasserphase mit 25 ml einer 0,5 gew.-%igen Ammoniumhydroxidlösung
25 und einer Indikator-Puffertablette (Ammoniumchlorid + Hexamethylentetramin) mit einer 0,1 molaren Na-EDTA-Lösung titriert, bis die Farbe von rot nach grün umschlug.

- Die Versuche B-1 bis B-12 wurden mittels $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ als Koagulationssalz und der Polymerdispersion 2 durchgeführt. Die Versuche B-V1 bis B-V9 wurden dazu im Vergleich in Abwesenheit der Polymerdispersion durchgeführt und die Versuche B-V10 bis B-V21 wurden mit MgSO_4 in Anwesenheit der Polymerdispersion ebenfalls zum Vergleich durchgeführt.
30

- In den drei Versuchsgruppen wurden die Koagulationstemperatur, die Rührgeschwindigkeit, die Mg-Konzentration sowie die Koagulationstemperatur variiert.
35

Tabelle 1 Koagulation in Abhängigkeit von T, Mg-Konzentration und
Rührgeschwindigkeit

Versuchs-Nr.	Konzentration der Salzlösung Gew.-%		Rührgeschwindigkeit Upm	Temperatur °C	Mg-Konzentration im Filtrat Gew.-%
	Mg(HCO ₃) ₂	MgSO ₄			
B-1	1,80 %		100	90	unfiltrierbar
B-2	1,80 %		200	90	unfiltrierbar
B-3	1,80 %		300	90	0,030
B-4	1,80 %		400	90	0,018
B-5	1,80 %		200	60	0,025
B-6	1,80 %		200	70	0,035
B-7	1,80 %		200	80	0,028
B-8	1,80 %		200	90	0,023
B-9	2,00 %		200	90	0,023
B-10	1,80 %		200	90	0,023
B-11	1,60 %		200	90	0,025
B-12	1,40 %		200	90	0,035
B-V1	1,80 %		100	90	0,00
B-V2	1,80 %		200	90	0,00
B-V3	1,80 %		400	90	0,00
B-V4	1,80 %		200	90	0,00
B-V5	1,80 %		200	90	0,00
B-V6	1,80 %		200	90	0,00
B-V7	1,80 %		200	60	0,00
B-V8	1,80 %		200	70	0,00
B-V9	1,80 %		200	80	0,00
B-V10		1,48 %	100	90	0,19
B-V11		1,48 %	200	90	0,19
B-V12		1,48 %	300	90	0,19
B-V13		1,48 %	400	90	0,19
B-V14		1,48 %	200	60	0,19
B-V15		1,48 %	200	70	0,19
B-V16		1,48 %	200	80	0,19
B-V17		1,48 %	200	90	0,19
B-V18		1,64 %	200	90	0,21
B-V19		1,48 %	200	90	0,19
B-V20		1,32 %	200	90	0,17
B-V21		1,15 %	200	90	0,15

- 5 Bei Verwendung des Mg(HCO₃)₂ als Koagulationssalz ist die Menge des Mg im Filtrat ungefähr 8 x niedriger als bei der Verwendung von MgSO₄ als Koagulationssalz. Wenn die Experimente in Abwesenheit der Polymerdispersion durchgeführt werden, wird das lösliche Mg(HCO₃)₂ vollständig in das unlösliche Produkt Mg(CO₃) umgewandelt. Die Größe der in den Versuchen B-V1 bis B-V9 in Abwesenheit der Polymerdispersion

entstandenen MgCO_3 -Teilchen liegt im Bereich von 30 bis 50 μm . Die Größen der MgCO_3 -Teilchen, die in Gegenwart der Polymerdispersion bei der Koagulation entstanden (B1-B12), sind deutlich kleiner.

5 Beispiel C: Koagulation in großem Maßstab

Beispiel C-V1: (Stand der Technik)

240 kg einer 1,48 gew.-%igen MgSO_4 -Lösung wurden in einen Reaktor mit einem Volumen von 1600 l gegeben und auf 75 °C geheizt. Anschließend wurden 200 kg der Polymerdispersion 2 innerhalb von 5 Minuten unter Rühren mit 50 Upm zugegeben. Die Rührergeschwindigkeit wurde auf 90 Upm erhöht und die Temperatur für 30 Minuten bei 75°C gehalten. Dampf wurde dem Reaktor zugefügt, um die koagulierte Dispersion innerhalb von 10 Minuten auf 88°C zu erhitzen. Die Temperatur wurde für 30 Minuten bei 88°C gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 16 Minuten auf 130°C erhitzt und diese Temperatur für 80 Minuten gehalten. Der Reaktor wurde abgekühlt und der Feststoff wurde von der Flüssigkeit durch Zentrifugieren abgetrennt.

Die Mg^{2+} -Konzentration in der wässrigen Phase nach Koagulation und Zentrifugieren betrug 0,16 Gew.-%.

Beispiel C-1: (Erfindungsgemäßes Verfahren)

Koagulation mit Koagulationssalz und Überführen des Koagulationssalzes in ein unlösliches Derivat

Der Versuch wurde wie vorstehend beschrieben durchgeführt, jedoch wurde anstelle von MgSO_4 erfindungsgemäß $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ als Koagulationssalz verwendet. Die Mg^{2+} -Konzentration bezogen auf die Polymerdispersion war in beiden Versuchen gleich.

Die Mg^{2+} -Konzentration in der wässrigen Phase nach Koagulation und Zentrifugieren betrug 0,003 Gew.-%.

Beispiel D: Koagulation einer Polybutadiendispersion

Polymerdispersion 3

Es wurde eine wässrige Dispersion eines Pfropfcopolymers aus 62 Gew.-% Butadien als Kern und Poly(styrol-co-acrylnitril) mit einem Verhältnis von Styrol : Acrylnitril von 75 : 25 als Hülle hergestellt. Als Emulgator wurde 1 Gew.-% K-Stearat, bezogen auf den Gehalt an Pfropfcopolymer, verwendet. Die Teilchengrößenverteilung war polydispers mit einer mittleren Teilchengröße von 0,35 μm .

Beispiel D-V1: (Stand der Technik: Koagulation mit Koagulationssalz)

9,6 kg einer 1,48 gew.-%igen MgSO_4 -Lösung wurden in einen 40 l fassenden Edelstahlreaktor gegeben. Dazu wurden 8,0 kg der Polymerdispersion 3 zugefügt. Der Reaktor wurde auf 98°C geheizt und bei dieser Temperatur für 10 Minuten gehalten. Er wurde anschließend auf 124°C durch Zugabe von Dampf erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gehalten. Der Reaktor wurde abgekühlt und die Feststoffe von der flüssigen Phase durch Zentrifugieren getrennt.

Die Mg^{2+} -Konzentration in der wässrigen Phase nach Koagulation und Zentrifugieren betrug 0,16 Gew.-%.

Beispiel D-1: (Erfindungsgemäßes Verfahren)

Koagulation mit Koagulationssalz und Überführung des Koagulationssalzes in ein unlösliches Derivat

Das vorstehend beschriebene Experiment wurde mit $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung anstelle von MgSO_4 -Lösung durchgeführt. Die $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration wurde so angepasst, dass die Mg^{2+} -Konzentration bezogen auf die Polymerdispersion in beiden Experimenten gleich war.

Die Mg^{2+} -Konzentration in der wässrigen Phase nach Koagulation und Zentrifugieren betrug 0,003 Gew.-%.

Der Vergleich von C-V1 mit C-1 und von D-V1 mit D-1 zeigt deutlich, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der Großteil des eingesetzten Koagulationssalzes im koagulierten Polymer verbleibt. In den wässrigen Phasen der Polymerdispersionen, die mit MgSO_4 koaguliert wurden, liegt die Mg^{2+} -Konzentration deutlich höher als in den wässrigen Phasen der Polymerdispersionen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren koaguliert wurden.

Beispiel E:

Polymerdispersion 4

Es wurde eine wässrige Dispersion mit einem Pffropfcopolymergehalt von 36 Gew.-% hergestellt. Das Pffropfcopolymer bestand aus 80 Gew.-% eines Butadien-co-Styrol-copolymers mit einem Butadien : Styrol-Verhältnis von 73:27 als Kern. Auf diesen Kern war eine erste Hülle eines Polymethylmethacrylat-co-Styrols mit einem Gewichtsverhältnis von 67 : 33 aufgepfropft. Eine zweite Hülle aus Methylmethacrylat und Butylacrylat mit einem Gewichtsverhältnis von 85 : 15 war auf das Pffropfcopolymer aufgepfropft. Der Gewichtsanteil sowohl der ersten als auch der zweiten Hülle am Gesamtgewicht des Pffropfcopolymers betrug jeweils 10 Gew.-%. Die Polymerdispersion wurde mit Na-Stearat in einer Konzentration von 1 Gew.-% bezogen auf das Pffropfcopolymer

stabilisiert. Die Polymerdispersion zeigte eine monodisperse Teilchengrößenverteilung mit einer mittleren Teilchengröße von 140 nm.

Beispiel E-V1: (Stand der Technik: Koagulation mit Koagulationssalz)

- 5 13,2 kg einer 1,1 gew.-%igen MgSO_4 -Lösung wurde in einen Edelstahlreaktor gegeben und auf 50°C erhitzt. Darauf folgte die Zugabe von 11,0 kg der Polymerdispersion 4. Der Reaktor wurde auf 99°C geheizt und bei dieser Temperatur 25 Minuten lang gehalten. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und die Feststoffe von der wässrigen Phase durch Zentrifugieren getrennt.

10

Beispiel E-1: (Erfindungsgemäßes Verfahren: Koagulation mit Koagulationssalz und Überführung des Koagulationssalzes in ein unlösliches Derivat)

- Das Experiment wurde gemäß dem unter E-V1 beschriebenen Verfahren wiederholt mit dem Unterschied, dass anstelle des MgSO_4 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ als Koagulationssalz eingesetzt wurde. Die Konzentration der eingesetzten $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung wurde so angepasst, dass in den Versuchen E-V1 und E-1 die gleiche Mg^{2+} -Konzentration vorlag.
- 15

Eigenschaften der koagulierten Polymere

- Für die Bestimmung der Eigenschaften der Polymere, die nach der Polymerisation durch Koagulation der Polymerdispersion aufgearbeitet werden, wurden Prüfkörper aus Mischungen der koagulierten Polymere mit SAN hergestellt. Mit Ausnahme der Formkörper zur Bestimmung der Trübung in Gegenwart von Wasser wurde SAN eingesetzt, das wie folgt hergestellt wurde:
- 20

- 25 Herstellung des SAN für die Versuche 3. und 4.:

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen, dem Fachmann bekannten Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat SAN hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-% bezogen auf das Copolymerisat und eine Viskositätszahl VZ von 80 ml/g.

30

Herstellung der Prüfkörper:

Jeweils 30 Gew.-% der Komponenten C-1 bzw. C-V1 (Schlagzähmodifizierer) wurden mit 70 Gew.-% SAN (Thermoplast) in einem Zweischnellenextruder ZSK30 der Fa. Werner & Pfleiderer bei 240 bis 290°C homogenisiert und in ein Wasserbad extrudiert.

- 35 Die Extrudate wurden granuliert und getrocknet. Aus den Granulaten wurden auf einer Spritzgussmaschine bei einer Schmelztemperatur von 270°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 60°C Prüfkörper her.

1. Wasseraufnahme

Die nach den Versuchen C-V1 (Stand der Technik) und C-1 (erfindungsgemäß) erhaltenen Ppropfcopolymere wurden nach Trennung von der wässrigen Phase durch Zentrifugieren jeweils mit Polystyrol-co-Acrylnitril in einem Gewichtsverhältnis von 35 Gew.-% Ppropfcopolymer (100%) zu 65 Gew.-% Polystyrol-co-Acrylnitril in einem Twin Screw Extruder gemischt. Die Polymerdispersionen C-V1 und C-1 wurden feucht, d.h. inklusive dem durch Zentrifugieren nicht entferntem Wasser eingesetzt. Dieses Wasser wurde entlang des Extruders über Öffnungen entfernt. Die Polymerschmelze wurde extrudiert, granuliert und abgekühlt. Die Granulate wurden bei 260°C mittels Spritzguss bei einer Formtemperatur von 60 °C in Platten geformt. Die Platten wurden nach dem Abkühlen für fünf Tage in einem erwärmten Wasserbad bei 60 °C gelagert. Die Wasseraufnahme der Polymere wurde durch Wiegen der Platten vor und nach dem Lagern im Wasserbad bestimmt.

Die aus der Polymerdispersion C-V1 hergestellte Polymermischung (Stand der Technik) hat 1,7 Gew.-% des ursprünglichen Gewichts an Wasser aufgenommen. Die aus der Polymerdispersion C-1 (erfindungsgemäß) hergestellte Polymermischung hat hingegen nur 1,1 Gew.-% ihres ursprünglichen Gewichts an Wasser aufgenommen. Die Wasseraufnahme ist für ein mögliches Verziehen der Polymere sowie für elektrische Eigenschaften von Bedeutung.

20

2. Trübung in Gegenwart von Wasser bei transparenten Polymermischungen

Die koagulierten Polymerdispersionen E-V1 (Stand der Technik) und E-1 (erfindungsgemäß) wurden nach Zentrifugieren mit Polystyrol-co-acrylnitril in einem Gewichtsverhältnis von 30 Gew.-% Polymer aus der koagulierten Polymerdispersion zu 70 Gew.-% Polystyrol-co-acrylnitril (S/AN 81/19 Gew.-%) und Polymethylmethacrylat (Plexiglas 6N) gemischt. Das Verhältnis von Polystyrol-co-Acrylnitril zu Polymethylmethacrylat lag bei 1,04 : 1. Das Verhältnis von PMMA zu SAN wurde so gewählt, dass die Matrix iso-refraktiv zu dem Ppropfcopolymer ist, die Polymermischung ist bei Raumtemperatur transparent. Anschließend wurden die beiden Mischungen über Nacht bei 60°C in Wasser gelagert. Die aus der Polymerdispersion E-V1 hergestellte Polymermischung hatte sich deutlich eingetrübt, wohingegen die Polymermischung aus E-1 transparent geblieben ist.

30

3. Mechanische Eigenschaften

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polymermischungen aus koagulierten Polymerdispersionen und Thermoplasten wurden zwei Polymermischungen von jeweils 70 Gew.-% SAN als Thermoplast mit jeweils 30 Gew.-% Ppropfcopolymer C-1 (erfindungsgemäß) und C-V1 (Stand der Technik) als Schlagzähmodifizierer hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Schlagzähmodifizierer, die erfindungsgemäß mit $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ koaguliert wurden und anschließend mit Polymeren

40

zu Polymermischungen verarbeitet wurden (C-1), zeigten ähnliche mechanische Eigenschaften (E-Modul, Fließgrenze, Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit) wie Polymermischungen, die mit MgSO_4 koagulierte Schlagzähmodifizierer enthielten (C-V1).

5

4. Gelbwert

Der Gelbwert der unter 4. beschriebenen Polymermischungen wurde bestimmt. Für die Mischungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ koaguliertes Propfcopolymer enthielten, zeigten einen niedrigeren Gelbwert als Polymermischungen, die aus mit MgSO_4 koagulierten Polymerdispersionen hergestellt wurden, wie in

10 Tabelle 2 gezeigt wird.

Tabelle 2 Kerbschlagzähigkeit, E-Modul, MVR., Vicat B50 und Gelbwert von Prüfkörpern aus Mischungen von SAN mit C-1 bzw. C-V1

15

Physikalische Größe	Methode	C-1 (erfindungsgemäß)	C-V1 (Stand der Technik)
Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m^2]	ISO 179-2/1eA(F)	8,9	7,0
E-Modul [MPa] (Zugversuch mit Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min; 23 °C))	ISO527-2:1993	2410	2405
MVR (220/10) [mL/10min]	ISO1133/B	5,7	6,0
Vicat B50 [°C]	ISO306/B	102,1	101,8
Gelbwert	D 1925-70 C/10°	25,2	28,8

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Koagulation einer wässrigen Polymerdispersion, die durch ein oder mehrere Dispergiermittel stabilisiert ist, mit Hilfe eines Koagulationssalzes, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Koagulation das Koagulationssalz aus einer gelösten in eine unlösliche Form überführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Koagulationssalz durch Einwirken von Wärme, elektromagnetischer Strahlung, Schall oder Chemikalien in eine unlösliche Form überführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass gemeinsam mit dem Koagulationssalz, das aus einer gelösten in eine unlösliche Form überführt wird, mindestens ein weiteres Koagulationssalz eingesetzt wird, das nach der Koagulation in der gelösten Form verbleibt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergiermittel sterisch oder elektrostatisch stabilisierend wirken.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergiermittel aus der Gruppe anionischer, kationischer, nichtionischer oder amphoterer Tenside gewählt sind.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein anionisches Tensid oder eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden ist.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation des Koagulationssalzes aus der Gruppe IIa oder IIIa des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation des Koagulationssalzes aus der Gruppe der Erdalkalielemente ausgewählt ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Magnesium ist.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Calcium ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Anion des Koagulationssalzes HCO_3^- gewählt wird.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das gelöste Hydrogencarbonatsalz durch Erhitzen auf 60 bis 130°C in das entsprechende unlösliche Carbonatsalz überführt wird.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Polymerdispersion gebildet ist aus einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der nachfolgenden Gruppe: Butadien, Isopren, Alkylacrylate, Methacrylate, Styrol (und seine Derivate), Vinylchlorid, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (Acrylate, Methacrylate, Epoxide, Amide, Anhydride), Acrylnitril oder Methacrylnitril.
- 15 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Polymerdispersion Polybutylacrylat oder Polybutadien enthält.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass eine nach den Ansprüchen 1 bis 14 koagulierte Polymerdispersion nach teilweisem bis vollständigem Wasserentzug mit einem zweiten oder mehreren weiteren Polymeren in der Schmelze gemischt/verarbeitet wird.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der koagulierten Polymerdispersion zwischen 5 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-% liegt.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer PSAN, PMMA oder PVC enthält.
18. Formmassen erhältlich nach einem der Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17.
- 35 19. Verwendung von Formmassen nach Anspruch 18 zur Herstellung von Formkörpern, Halbzeugen, Fasern, Schäume oder Folien.
20. Formkörper, Halbzeuge, Fasern, Schäume oder Folien aus einer Formmasse nach Anspruch 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08C1/15 C08F6/22

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)

C08C C08F

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

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

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 0 423 759 A (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 24 April 1991 (1991-04-24) abstract; claims page 6, line 4 - line 11 page 9, line 7 - line 9	1-14
X	DE 44 08 213 A1 (BAYER AG [DE]) 14 September 1995 (1995-09-14) abstract; claims; example 1; tables 1-4 page 3, line 22 - line 24	15-20
X	WO 02/42347 A (BASF AG [DE]; GUENTHERBERG NORBERT [DE]; CZAUDERNA BERNHARD [DE]; HEIN) 30 May 2002 (2002-05-30) abstract; claims 9-12; examples page 32, line 31 - line 41	15-20
	----- -/--	

☒ 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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 2007

Date of mailing of the international search report

05/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Mettler, Rolf-Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053236

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G. JANDER, E. BLASIUS: "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 10. Auflage" 1976, S.HIRZEL VERLAG, STUTTGART, XP002438725 page 28, last paragraph – page 29, paragraph 1 page 213, paragraph 2 – paragraph 2 page 248; table -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0423759	A	24-04-1991	AU 625002 B2 25-06-1992
			AU 6465790 A 26-04-1991
			CA 2027878 A1 19-04-1991
DE 4408213	A1	14-09-1995	NONE
WO 0242347	A	30-05-2002	AT 315596 T 15-02-2006
			DE 10058133 A1 23-05-2002
			EP 1341830 A1 10-09-2003
			ES 2255584 T3 01-07-2006
			MX PA03004328 A 19-08-2003
			US 2004102564 A1 27-05-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053236

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08C1/15 C08F6/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08C C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

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 0 423 759 A (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 24. April 1991 (1991-04-24) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 6, Zeile 4 - Zeile 11 Seite 9, Zeile 7 - Zeile 9 -----	1-14
X	DE 44 08 213 A1 (BAYER AG [DE]) 14. September 1995 (1995-09-14) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 1; Tabellen 1-4 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 24 -----	15-20
X	WO 02/42347 A (BASF AG [DE]; GUENTHERBERG NORBERT [DE]; CZAUDERNA BERNHARD [DE]; HEIN) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Zusammenfassung; Ansprüche 9-12; Beispiele Seite 32, Zeile 31 - Zeile 41 -----	15-20
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. Juni 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, Rolf-Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053236

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	G. JANDER, E. BLASIUS: "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 10. Auflage" 1976, S.HIRZEL VERLAG, STUTTGART, XP002438725 Seite 28, letzter Absatz - Seite 29, Absatz 1 Seite 213, Absatz 2 - Absatz 2 Seite 248; Tabelle -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0423759	A	24-04-1991	AU 625002 B2 25-06-1992
			AU 6465790 A 26-04-1991
			CA 2027878 A1 19-04-1991
DE 4408213	A1	14-09-1995	KEINE
WO 0242347	A	30-05-2002	AT 315596 T 15-02-2006
			DE 10058133 A1 23-05-2002
			EP 1341830 A1 10-09-2003
			ES 2255584 T3 01-07-2006
			MX PA03004328 A 19-08-2003
			US 2004102564 A1 27-05-2004