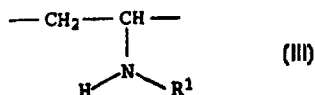
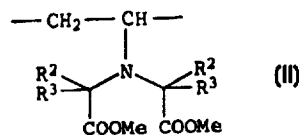
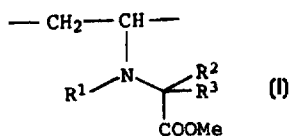


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11145 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1998 (19.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04545 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1997 (21.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 36 883.9 11. September 1996 (11.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UTECHT, Jens [DE/DE]; St.-Leoner-Strasse 6a, D-68809 Neulußheim (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Rödersheim-Gronau (DE). RAHM, Rainer [DE/DE]; Orangeriestrasse 18, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: INSOLUBLE POLYMERS WHICH CAN SWELL ONLY SLIGHTLY WITH MODIFIED AMINO GROUPS, PROCESSES FOR THEIR PREPARATION, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: UNLÖSLICHE, NUR WENIG QUELLBARE POLYMERISATE MIT MODIFIZIERTEN AMINOGRUPPEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract

The invention concerns insoluble polymers which can swell only slightly and contain units of formula (I) and/or (II), in which R¹ is H, C₁-C₆ alkyl; R², R³ are H, C₁-C₂₀ alkyl, aryl, aralkyl; and ME is H, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium equivalent. The invention also concerns processes for preparing these polymers by reacting insoluble polymers which can only swell slightly and contain units of formula (III), in which R¹ is H or C₁-C₆ alkyl, with (1) α-haloacids or their alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts, or (2) aldehydes and hydrogen cyanide or alkali cyanide, or cyanohydrins comprising aldehydes and alkali cyanide, and hydrolyzing the adducts. The invention further concerns the use of these polymers as adsorber resin for metallic ions and as ion exchangers.

(57) Zusammenfassung

Unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate, die Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthalten, in denen $R^1 = H$, C_1 - bis C_6 -Alkyl; $R^2, R^3 = H$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Aryl, Aralkyl; Me = H, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammonium äquivalent bedeuten, Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate durch Umsetzung von unlöslichen, mit wenig quellbaren Polymerisaten, die Einheiten der Formel (III) enthalten, in der $R^1 = H$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet, mit (1) α -Halogencarbonsäuren oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalzen oder (2) Aldehyden und Cyanwasserstoff oder Alkalicyanid oder Cyanhydrinen aus Aldehyden und Alkalicyanid und Hydrolysieren der Additionsprodukte, sowie Verwendung der Polymerisate als Adsorberharz für Metallionen sowie als Ionenaustauscher.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen, Verfahren zur Herstellung solcher Polymerisate sowie die Verwendung der unlöslichen, nur
10 wenig quellbaren Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen als Adsorberharz für Metallionen sowie als Ionenaustauscher.

Aus der DE-A-23 03 081 ist die Herstellung von wasserlöslichen Umsetzungsprodukten aus Polyethylenimin mit dem Natriumsalz der
15 Chloressigsäure in wäßriger Lösung bekannt. Man erhält dabei wasserlösliche, Iminodiessigsäuregruppen aufweisende Polyethylenimine. Die wasserlöslichen Polymeren werden als Komplexbildner von Metallionen verwendet.

20 Aus der US-A-3 424 790 ist die Herstellung von wasserlöslichen, carboxymethylierten Polyethylenimininen nach einem mehrstufigen Verfahren bekannt. Zunächst werden dabei äquivalente Mengen Polyethylenimin mit Formaldehyd bei Temperaturen von -15 bis 40°C umgesetzt. Anschließend setzt man das Additionsprodukt mit Cyan-
25 wasserstoff oder Alkalimetallcyaniden ebenfalls bei Temperaturen von -15 bis 40°C um und hydrolysiert die Reaktionsprodukte in einer folgenden Reaktionsstufe mit Alkalimetallhydroxiden bei Temperaturen von 50 bis 110°C. Aus der EP-B-071 050 sind partiell hydrolysierte Polymerisate von N-Vinylformamid bekannt, die 90
30 bis 10 mol-% Vinylamin- und 10 bis 90 mol-% N-Vinylformamideinheiten enthalten. In der EP-A-0 216 387 werden Copolymerisate aus N-Vinylformamid mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren beschrieben. Durch Hydrolyse mit Säuren oder Basen können die einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten in Vinylamineinheiten
35 umgewandelt werden. Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate werden außerdem in der EP-A-0 262 577, der EP-A-264 649 und der EP-A-0 251 182 beschrieben.

Aus der WO-A-94/11408 sind unlösliche, nur wenig quellbare Poly-
40 mere bekannt, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten. Diese Polymerisate werden durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden und gegebenenfalls anderen, damit copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen
45 als Vernetzer unter Ausschluß von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren zu Popcornpolymerisaten und anschließende Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamideinheiten zu

Vinylamineinheiten durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen hergestellt. Die Aminogruppen aufweisenden Popcornpolymerisate werden als Ionenaustauscher oder als Adsorberharz für Metallionen verwendet.

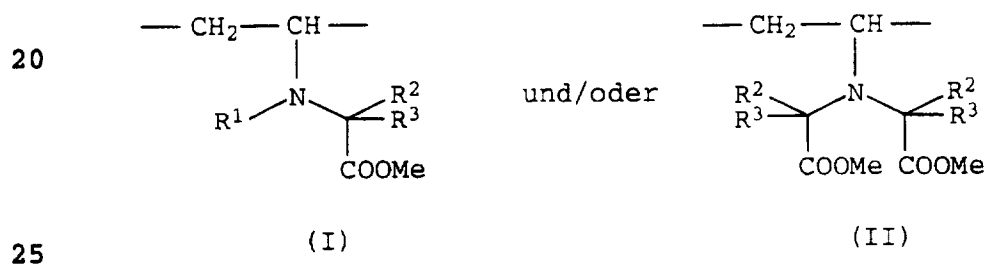
5

Die oben beschriebenen Polymeren mit N-Vinylglyzin- oder N-Vinyliminodiessigsäureeinheiten sind wasserlöslich. Wenn man sie als Komplexbildner für in Wasser gelöste Metallionen einsetzt, so

10 bedarf es einer aufwendigen Technologie, um die polymeren Komplexe aus der Lösung abzutrennen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisaten mit modifizierten Aminogruppen, die Einheiten der Formeln



enthalten, in denen

R¹ = H, C₁- bis C₆-Alkyl

30

R², R³ = H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, Aryl, Aralkyl

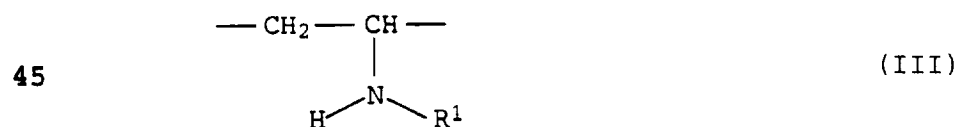
Me = H, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumäquivalent

35

bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisaten

40 mit modifizierten Aminogruppen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate, die Einheiten der Formel



enthalten, in der $R^1 = H$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet, mit

- (1) α -Halogencarbonsäuren oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalzen

5

oder

- (2) - Aldehyden und Cyanwasserstoff oder Alkalicyanid oder

- 10 - Cyanhydrinen aus Aldehyden und Alkalicyanid und Hydrolysieren der Additionsprodukte

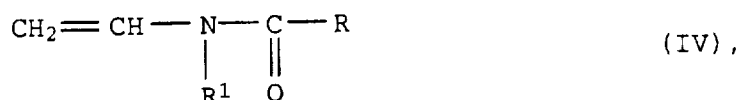
umsetzt.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen als Adsorberharz für Metallionen sowie als Ionenaustauscher.

- 20 Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden nach einem mehrstufigen Verfahren erhalten. Zunächst stellt man nach bekannten Methoden Popcorn-Polymerisate her, die in allen Lösemittel unlöslich und darin nur wenig quellbar sind. Zu diesem Zweck polymerisiert man Monomere, die den nachstehend angegebenen Gruppen (a), (b) und
- 25 (c) zugeordnet werden.

Als Monomere der Gruppe (a) zur Herstellung der bekannten Popcorn-Polymerisate verwendet man N-Vinylcarbonsäureamide der Formel

30



- 35 in der R und $R^1 = H$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten.

- Geeignete Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-n-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-isobutylformamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid, N-Vinyl-N-butylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren N-Vinylformamid.
- 40

- 45 Als Monomere der Gruppe (b), die gegebenenfalls bei der Herstellung der Popcorn-Polymerisate mitverwendet wird, handelt es sich um andere, mit den Monomeren der Gruppen (a) und (c) copoly-

- merisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere. Hierzu gehören beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und/oder Vinyl-ester. Die Acrylsäure- und Methacrylsäureester leiten sich
- 5 vorzugsweise von gesättigten, einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bzw. gesättigten zweiwertigen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen ab. Beispiele für diese Ester sind Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propyl-
- 10 ester, Methylacrylsäure-n-propylester, Acrylsäureisopropylester, Methylacrylsäureisopropylester und die Ester der Acrylsäure- und Methacrylsäure, die sich von den isomeren Butanolen ableiten, sowie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxy-
- 15 isobutylacrylat und Hydroxyisobutylmethacrylat. Von den Vinyl-estern kommen vorzugsweise Vinylformiat, Vinylacetat und Vinylpropionat in Betracht. Weitere geeignete Monomere der Gruppe (b) sind Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol und
- 20 4-Methyl-1-vinylimidazol. Die Monomeren der Gruppe (b) können allein oder auch in Mischung untereinander zusammen mit den Monomeren der Gruppen (a) und (c) polymerisiert werden. Von den Monomeren der Gruppe (b) eignet sich vor allem N-Vinylpyrrolidon zur Herstellung von Popcorn-Polymerisaten.
- 25 Die Monomeren der Gruppe (b) sind, sofern sie bei der Herstellung der Popcorn-Polymerisate mitverwendet werden, zu 0,1 bis 80 Gew.-% in der Monomermischung aus (a) und (b) vorhanden.
- 30 Als Monomere der Gruppe (c) werden bei der Polymerisation Verbindungen eingesetzt, die als Vernetzer wirken und die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Besonders geeignet sind beispielsweise Alky-
- 35 lenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-Acryloylethylendiamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, Ethyliden-bis-3-(N-vinylpyrrolidon), N,N'-Divinyldiimidazolyl(2,2')butan und 1,1'-Bis-(3,3'-vinylbenzimidazol-2-on)1,4-butan. Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldi(meth)-acrylate wie Ethylenglykoldiacrylat,
- 40 Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, aromatische Divinylverbindungen wie Divinylbenzol und Divinylnitrobenzol sowie Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether sowie
- 45 Gemische der Vernetzer. Die Vernetzer werden in Mengen von 0,1

bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren (a) und (b) angewendet.

Die Popcornpolymerisation wird nach bekannten Verfahren durchgeführt, z.B. als Fällungspolymerisation oder durch Polymerisieren in Substanz. Bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man, wie in der EP-B-0 177 812 beschrieben - die Popcornpolymerisation dadurch startet, daß man eine Mischung aus 99,6 bis 98,8 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 0,4 bis 1,2 Gew.-% einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Verbindung als Vernetzer auf eine Temperatur in dem Bereich von 100 bis 150°C in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren erhitzt. Diese Polymerisation wird insbesondere durch Anwesenheit geringer Mengen an Natronlauge oder Kalilauge initiiert. Innerhalb einer kurzen Zeit bildet sich ein polymerisationsfähiges Popcornpolymerisat, das bei Zugabe geeigneter anderer Monomermischungen, d.h. der Monomeren der Gruppe (a) und gegebenenfalls (b) und weitere Zugabe der Monomeren (c) die Popcornpolymerisation dieser Monomeren ohne Induktionsperiode startet.

Um die Popcornpolymerisation ohne Lösemittel durchzuführen, wird das Monomergemisch aus (a) und (c) sowie gegebenenfalls (b) durch Einleiten von Stickstoff inertisiert und anschließend auf eine Temperatur in dem Bereich von 100 bis 200, vorzugsweise 150 bis 180°C erhitzt. Es ist vorteilhaft, auch während der Polymerisation weiter einen schwachen Stickstoffstrom durch die Monomeren zu leiten. Ausschluß von Sauerstoff wird auch dadurch erreicht, daß man den Ansatz bei einem Druck polymerisiert, der unter dem Atmosphärendruck liegt und bei dem die Monomeren siedend. Die pulverförmigen Popcornpolymerisate haben eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 10 µm bis 5 mm, vorzugsweise 10 µm bis 500 µm.

Zur Herstellung der Popcorn-Polymerisate wird die Fällungspolymerisation in Wasser bei Monomerkonzentrationen von 5 bis 30 Gew.-%, Temperaturen von 20 bis 200°C und pH-Werten oberhalb von 6 bevorzugt. Weitere Angaben zur Herstellung der Popcornpolymerisate und der Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamideinheiten können der WO-A-94/11408 entnommen werden. Die Popcornpolymerisate enthalten beispielsweise 20 bis 100 Gew.-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel IV einpolymerisiert.

Bei der Hydrolyse werden mindestens 0,5 % der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamide der Formel IV unter Bildung von Aminogruppen hydrolysiert. Die Hydrolyse wird soweit geführt, daß mindestens 0,1 %, vorzugsweise mindestens 20 % der in den Popcornpolymerisaten enthaltenen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten

hydrolysiert sind. Als Hydrolysemittel kommen beispielsweise Säuren, Basen oder Enzyme in Betracht.

- Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wäßriger Lösung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure (ortho-, meta- oder Polyphosphorsäure) oder organische Säuren, z.B. C₁- bis C₅-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure oder aliphatische und aromatische Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Bei der Hydrolyse mit Säuren beträgt der pH-Wert 0 bis 5. Pro abzuspaltenen Carbonsäurerest im Polymerisat benötigt man 0,05 bis 1,5 Äquivalente an Säure, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.
- 15 Nach saurer Hydrolyse liegen die Aminfunktionen enthaltenden Popcornpolymerisate in der Regel als Salze vor, wobei als Gegenion die entsprechenden Säureanionen oder Anionen der freigesetzten Carbonsäuren, beispielsweise Formiat, in Frage kommen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wasserunlöslichen Polymerisate ist es vorteilhaft, die Polymerisate in wäßriger Suspension durch Zugabe von Basen partiell oder vollständig zu deprotonieren. Geeignete Basen sind vor allem Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Ammoniak und Alkylderivate des Ammoniaks. Die bei der Neutralisation gebildeten Salze, z.B. Natriumsulfat, verbleiben in wäßriger Lösung.

- Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodischen Systems verwendet werden, beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid und Bariumhydroxid. Ebenso eignen sich aber auch Ammoniak oder Alkyl- und Arylderivate des Ammoniaks, z.B. Alkyl- oder Arylamine wie Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt der pH-Wert der Reaktionsmischung z.B. 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssigem oder gegebenenfalls auch gasförmigen Zustand, verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge. Die Hydrolyse in sauren oder alkalischen pH-Bereich erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 170°C, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet. Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der die Säuren oder Basen in wäßriger Lösung zugesetzt werden. Nach der Hydrolyse führt man in der Regel eine Neutralisation durch, so daß der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vor-

zugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist dann erforderlich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse von teilweise hydrolysierten Polymerisaten vermieden oder verzögert werden soll. Die Hydrolyse mit Hilfe von Basen hat für die weitere Verarbeitung
 5 den Vorteil, daß sich ein zusätzlicher Neutralisationsschritt erübrigt.

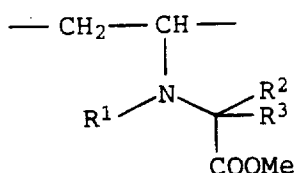
Die Hydrolyse kann auch mit Hilfe von Enzymen, beispielsweise Proteasen, Ureasen oder Amidasen, vorgenommen werden.

10

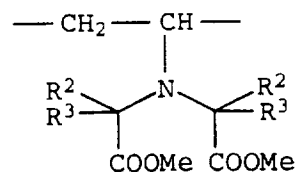
Die Vinylamineinheiten enthaltenden, wasserunlöslichen, nur wenig quellbaren Popcornpolymerisate können aus der wäßrigen Suspension isoliert werden. Es ist aber auch möglich, die anschließende Umsetzung mit α -Halogencarbonsäuren bzw. Cyan-
 15 wasserstoff bzw. Alkalicyaniden und Aldehyden unmittelbar an die Hydrolyse anzuschließen.

Die erfindungsgemäße Reaktion des unlöslichen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisats mit α -Halogencarbonsäuren
 20 verläuft unerwartet glatt und quantitativ. Ein chemisch und physikalisch vernetztes Polymerisat sollte aufgrund seiner Unlöslichkeit in Lösemitteln auch nur sehr schwer, wenn überhaupt von Reagenzien angegriffen werden. Tatsächlich erhält man jedoch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, d.h.
 25 der Menge an eingesetzter α -Halogencarbonsäure bzw. deren Salze sowie des Reaktionsmediums, der Reaktionszeit sowie der Reaktionstemperatur Popcornpolymerisate mit modifizierten Aminogruppen der Formeln I und II,

30



und/oder



35

(I)

(II)

in denen $\text{R}^1 = \text{H}$, C_1 - bis C_6 -Alkyl, $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Aryl, Aralkyl und $\text{Me} = \text{H}$, ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-
 40 oder Ammoniumäquivalent bedeuten. Aus primären Vinylamineinheiten ($\text{R}^1 = \text{H}$) kann sowohl Struktur I, als auch II entstehen. Bei sekundären Vinylamineinheiten ($\text{R}^1 \neq \text{H}$) ist nur Struktur I möglich. Vorzugsweise geht man von Popcornpolymerisaten mit primären Vinylamineinheiten ($\text{R}^1 = \text{H}$) aus.

45

Als α -Halogencarbonsäuren kommen alle Verbindungen der Formel



in Frage, wobei R^2 , $\text{R}^3 = \text{H}$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Aryl, Aralkyl und $\text{Me} = \text{H}$, ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammonium-äquivalent bedeuten und der Substituent X für ein Halogen, wie F, Cl, Br oder J steht. Geeignete α -Halogencarbonsäuren der Formel V sind beispielsweise Chloressigsäure, Bromessigsäure, Jodessigsäure, α -Chlorpropionsäure, α -Brompropionsäure, α -Jodpropionsäure, α -Chlorbuttersäure, α -Brombuttersäure, α -Chlorisobuttersäure, α -Bromcapronsäure, 2-Chlorvaleriansäure, 2-Brom-phenyl-essigsäure, 2-Chlor-3-phenylpropionsäure, 2-Brom-3-phenylpropionsäure, α -Chlorlaurinsäure oder α -Brompalmitinsäure. Vorzugsweise verwendet man Chloressigsäure.

Die α -Halogencarbonsäuren können als solche oder auch in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Als Gegenion eignen sich dabei ein- oder höherwertige Metallionen, z.B. Alkali- oder Erdalkalimetallionen. In Frage kommen auch Ammoniumionen oder deren Alkylderivate wie beispielsweise Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- oder Tetramethylammoniumionen oder andere Alkylammoniumionen. Vorzugsweise geht man von Natriumsalzen aus.

Pro Amineinheit im Popcornpolymeren benötigt man üblicherweise 0,05 bis 5,0, vorzugsweise 0,1 bis 2,2, Äquivalente an α -Halogencarbonsäure bzw. deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz.

Die Umsetzung erfolgt in Suspension, bevorzugt in einem Medium, in dem die α -Halogencarbonsäure bzw. ihr Salz löslich ist. Am besten geeignet sind dabei inerte Lösemittel wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, Diethylether, Cyclohexan, Pentan, Benzol oder Toluol sowie Mischungen der genannten Lösungsmittel. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in Wasser, Methanol, Ethanol oder einer Mischung dieser Lösungsmittel durch. Der Polymergehalt in der Suspension beträgt beispielsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, so daß eine gute Durchmischung während der Reaktion gewährleistet ist, um eine Agglomeration zu vermeiden. Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der die α -Halogencarbonsäure oder ihre Salze in Lösung zugesetzt werden. Bei Umsatz in wäßrigem Medium wird ein pH-Wert von 7 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 eingestellt.

- Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C und ganz besonders bevorzugt 60 bis 110°C. Bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur des Reaktionsmediums wird die Reaktion unter Druck in einem entsprechenden
- 5 Druckbehälter durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt z.B. 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 Stunden. Der Umsatz kann beispielsweise durch quantitative Analyse des während der Reaktion freigesetzten Halogenids bestimmt werden.
- 10 Eine weitere Möglichkeit, um die Aminogruppen in den Popcornpolymerisaten so zu modifizieren, daß man unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate mit Einheiten der Formeln I und/oder II erhält, besteht in der Umsetzung von Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthaltenden Popcornpolymerisaten mit
- 15
- Aldehyden und Cyanwasserstoff oder Alkalicyaniden oder
 - Cyanhydrinen aus Aldehyden und Alkalicyanid und jeweils anschließendes Hydrolysieren der Additionsprodukte.
- 20
- Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Decanal, Benzaldehyd und Oxoaldehyde wie C₁₃/C₁₅-Oxoaldehyde oder C₉/C₁₁-Oxoaldehyde. Man kann auch Mischungen mehrerer Aldehyde einsetzen. Vorzugsweise verwendet man Formaldehyd,
- 25 der üblicherweise in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung eingesetzt wird. Leichtflüchtige Aldehyde wie Formaldehyd und Acetaldehyd können jedoch auch gasförmig in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden.
- 30
- Als Alkalicyanide kommen beispielsweise Natriumcyanid und Kaliumcyanid in Betracht, wobei bevorzugt Natriumcyanid eingesetzt wird. Auch Ammoniumcyanid kann verwendet werden.
- 35 Die Reaktion erfolgt in einem Medium, in dem sich Aldehyd und Cyanid in ausreichendem Maße lösen, wie Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan oder N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen der genannten
- 40 Lösemittel. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in Wasser durch. Die Reaktion mit Cyanwasserstoff wird z.B. bei pH-Werten von 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 durchgeführt. Verwendet man dagegen Alkalicyanide so empfiehlt sich beispielsweise ein pH-Bereich von 8 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12. Der Polymergehalt in der
- 45 Suspension beträgt z.B. 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis

20 Gew.-%, so daß eine gute Durchmischung während der Reaktion gewährleistet ist, damit keine Agglomeration eintritt.

- Aldehyd und Cyanwasserstoff bzw. Alkalicyanid werden bevorzugt in 5 äquimolaren Mengen eingesetzt, so daß 0,1 bis 100 % der im Polymeren vorhandenen Aminfunktionen carboxymethyliert werden. Pro NH_2 -Gruppe benötigt man üblicherweise 0,15 bis 3,0 Äquivalente an Aldehyd sowie Alkalicyanid, vorzugsweise 0,2 bis 2 Äquivalente. Überschüssige Mengen an Aldehyden oder Alkalicyaniden stören
- 10 nicht, weil sie leicht vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden können. Aus Popcornpolymerisaten mit primären Vinylamineinheiten ($\text{R}^1 = \text{H}$) erhält man Popcornpolymere mit Einheiten der Formel I oder II sowie Popcornpolymere, die Einheiten der Formel I und II enthalten, während bei sekundären Vinylamineinheiten aufweisenden
- 15 Popcornpolymeren nur die Einheiten der Formel I entstehen. Vorzugsweise geht man von Popcornpolymerisaten aus, die durch Polymerisation von N-Vinylformamid erhältlich sind und die primäre Aminogruppen aufweisen.
- 20 Die Umsetzung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich vorgenommen werden. In der Regel werden Aldehyd und Cyanwasserstoff bzw. Alkalicyanid in wäßrigen Lösungen bei Temperaturen von -15 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C der Polymersuspension zugesetzt und diese dann zur Vervollständigung der Umsetzung
- 25 noch einige Zeit bei 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C und ganz besonders bevorzugt 60 bis 110°C gerührt. Die Reagenzien können sowohl auf einmal als auch getrennt von einander über einen Zeitraum von beispielsweise 0,5 bis 10 Stunden zudosiert werden. Besonders vorteilhaft ist eine Vorgehensweise, bei der Aldehyd
- 30 und Cyanwasserstoff bzw. Alkalicyanid in Lösung gleichzeitig zudosiert werden, wobei man während der Zugabe die Konzentration an Cyanid im Reaktionsgemisch 1 bis 50 % oberhalb der Konzentration an Aldehyd einstellt. Das bedeutet in der Praxis, daß Cyanwasserstoff bzw. Alkalicyanid mit etwas höherer Geschwindigkeit
- 35 keit zum Polymeren dosiert wird als der Aldehyd oder alternativ Cyanid mit gleicher Geschwindigkeit aber zeitlich vor dem Aldehyd zudosiert wird. Dadurch wird die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt.
- 40 Man kann bei Normaldruck, erhöhtem Druck oder auch vermindertem Druck arbeiten. Die Reaktion mit Alkalicyaniden im alkalischen pH-Bereich führt man vorzugsweise unter vermindertem Druck durch, um den bei der Hydrolyse entstehenden Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Eine andere bevorzugte Ausführungsform des
- 45 Verfahrens besteht darin, während der Umsetzung einen Inertgasstrom, z.B. Luft oder Stickstoff, durch das Reaktionsgemisch zu leiten. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der unter

gleichzeitiger Strippung mit einem inerten Gas und unter vermindertem Druck, beispielsweise 100 bis 900, vorzugsweise 500 bis 800 mbar, gearbeitet wird. Verwendet man Cyanwasserstoff, so erhält man zunächst ein cyanoalkyliertes Produkt, das dann in
5 einem zweiten Schritt mit Hilfe von Basen, vorzugsweise Natronlauge, hydrolysiert wird. Das Zwischenprodukt kann sowohl isoliert, als auch im selben Reaktionsmedium weiterverarbeitet werden. Bevorzugt wird die Verseifung unter vermindertem Druck bei Strippung mit Inertgas durchgeführt. Durch Wiederholung der Carboxyalkylierungsreaktion läßt sich der Grad der Carboxyalkylierung der Aminogruppen enthaltenden Popcornpolymerisate steigern.
10

Nach Beendigung der Reaktion können die erfindungsgemäßen Popcornpolymerisate beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation bei anschließendem Auswaschen der enthaltenden Salze
15 mit dem entsprechenden Suspensionsmittel, vorzugsweise mit Wasser oder Alkohol sowie Trocknen in üblichen Trocknern wie Umluft- oder Vakuumtrockenschrank, Schaufeltrockner oder Stromtrockner isoliert werden. Die Polymerisate sind in Wasser und
20 allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich und quellen darin auch nur geringfügig.

Die unlöslichen, Carboxylgruppen tragenden Popcornpolymere eignen sich dazu, Metallionen aus Lösungen zu entfernen. Die Art des Lösungsmittels ist dabei unerheblich. Vorzugsweise wird das Verfahren
25 jedoch auf wäßrige Lösungen von Metallionen, beispielsweise Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Rb^{+} , Cs^{+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Au^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Ir^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} und Pb^{2+} angewendet. Die Anionen der Metallsalze haben
30 kaum Einfluß auf die Entfernbarekeit der Metallionen aus den Lösungen. Die Menge an Popcornpolymerisat mit Einheiten der Formeln I und/oder II wird so gewählt, daß die molmäßige Anzahl an zur Verfügung stehenden Carboxylgruppen der Anzahl an Metallionen in der Lösung zumindest äquivalent ist. Vorzugsweise arbeitet man
35 mit einem molaren Überschuß an Carboxylgruppen. Zur weitgehenden Komplexierung der Metallionen sollten dabei 2 bis 100 mol-%, vorzugsweise mehr als 50 mol-% der Carboxylfunktionen der Popcornpolymerisate deprotoniert vorliegen. Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man einer Metallsalzlösung das erfindungsgemäße Popcornpolymerisat mit entsprechender Menge an Carboxylfunktionen
40 zusetzt. Es ist aber auch möglich, solche Popcornpolymere als freie Säuren in der Metallsalzlösung zu suspendieren und durch Zusatz von Basen, z.B. Natronlauge oder Ammoniak, den pH-Wert der Lösung zu erhöhen und die Carboxylfunktionen dadurch zu deprotonieren. Eine merkliche Komplexierung ist im Fall von Cu^{2+} bereits
45 bei pH-Werten oberhalb von 5 zu beobachten.

Das Komplexierungsvermögen der Carboxylgruppen tragenden Polymeren wird durch quantitative Analyse der in Lösung verbliebenen Metallionen bestimmt. Als Analysenmethode eignet sich beispielsweise die komplexometrische Titration sowie die Atomabsorptions-
5 spektroskopie oder auch die Spektralphotometrie.

Beispiele

Beispiel 1

10

Popcornpolymerisat 1

In einer Rührapparatur mit Rückflußkühler und Thermometer werden 10 g Popcornpolymerisat mit der molmäßigen Zusammensetzung an
15 Einheiten von 87,7 % Vinylamin x 1/2 H₂SO₄, 4,6 % N-Vinylformamid, 6,6 % N-Vinylpyrrolidon und 1,1 % N,N'-Divinylethylenharnstoff (≡ 118 mmol protonierte Vinylaminfunktionen) in 300 g Wasser suspendiert. Man setzt 42,5 g Natriumchloracetat 97 %ig (≡ 354 mmol) zu und stellt mit 49 g 25 %iger wäßriger Natronlauge
20 einen pH-Wert von 10 ein. Daraufhin erhitzt man die Suspension unter intensivem Rühren 10 h lang auf 80°C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt, mit Wasser mehrmals nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank 24 h lang bei 100°C und 100 mbar getrocknet. Man erhält 17,8 g carboxymethyliertes Pop-
25 cornpolymerisat mit 73,7 mol-% Einheiten der Struktur I (R¹, R², R³ = H, Me = Na) und 14,0 mol% der Struktur II (R², R³ = H, Me = Na).

Beispiel 2

30

Popcornpolymerisat 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 10 g eines Popcornpolymeren mit molmäßiger Zusammensetzung an Einheiten von 73,4 % Vinyl-
35 amin x 1/2 H₂SO₄, 8,1 % N-Vinylformamid, 17,4 % N-Vinylpyrrolidon und 1,1 % N,N'-Divinylethylenharnstoff (≡ 93 mmol protonierte Vinylaminfunktionen) mit 39 g Natriumchloracetat, 97 %ig (≡ 325 mmol) und 45 g 25 %iger wäßriger Natronlauge umgesetzt. Man erhält 16,5 g carboxymethyliertes Popcornpolymerisat mit
40 78,0 mol-% Einheiten der Formel I (R¹, R², R³ = H, Me = Na) und 22,0 mol-% Einheiten der Formel II mit R², R³ = H und Me = Na.

45

Beispiel 3

Popcornpolymerisat 3

- 5 Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 10 g eines Popcornpolymeren mit molmäßiger Zusammensetzung an Einheiten von 56,0 % Vinylamin $\times 1/2$ H_2SO_4 , 4,2 % Vinylformamid, 38,5 % N-Vinylpyrrolidon und 1,3 % N,N'-Divinylethylenharnstoff ($\equiv 64,1$ mmol protonierte Vinylaminfunktionen) mit 30,8 g Natriumchloracetat, 97 %ig
- 10 ($\equiv 256,4$ mmol) und 24 g 25 %iger wäßriger Natronlauge umgesetzt. Man erhält 14,4 g carboxymethyliertes Popcornpolymerisat mit 44,8 mol-% Einheiten der Formel I mit $R^1, R^2, R^3 = H$ und $Me = Na$ und 11,2 mol-% Einheiten der Formel II mit $R^2, R^3 = H$ und $Me = Na$.

15 Beispiel 4

Popcornpolymerisat 4

- Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 10 g eines Popcornpolymeren
- 20 mit molmäßiger Zusammensetzung an Einheiten von 29,7 % Vinylamin $\times 1/2$ H_2SO_4 , 4,1 % N-Vinylformamid, 64,8 % N-Vinylpyrrolidon und 1,4 % N,N'-Divinylethylenharnstoff ($\equiv 30,3$ mmol protonierte Vinylaminfunktionen) mit 14,7 g Natriumchloracetat, 97 %ig ($\equiv 122$ mmol) und 10 g 25 %iger wäßriger Natronlauge umgesetzt.
- 25 Man erhält 11,6 g carboxymethyliertes Popcornpolymerisat mit 21,6 mol-% Einheiten der Formel I, worin $R^1, R^2, R^3 = H$ und $Me = Na$ ist und 8,1 mol-% Einheiten der Formel II, in der $R^2, R^3 = H$ und $Me = Na$ bedeuten.

30 Beispiel 5

Popcornpolymerisat 5

- In einer Rührapparatur, die mit Rückflußkühler, zwei Tropf-
- 35 trichtern und Thermometer ausgerichtet ist, werden 25 g Popcornpolymerisat mit der molmäßigen Zusammensetzung an Einheiten von 87,7 % Vinylamin, 4,6 % N-Vinylformamid, 6,6 % N-Vinylpyrrolidon und 1,1 % N,N'-Divinylethylenharnstoff ($\equiv 439$ mmol Vinylaminfunktionen) in 770 ml Wasser suspendiert. Dazu tropft bei 20°C
- 40 zunächst 26 g (95 mmol) 99 %ige Blausäure, danach innerhalb von 1 h 95 g (950 mmol) einer 30 %igen Formaldehydlösung. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 40°C gerührt. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknung werden 55 g eines cyanomethylierten Produktes erhalten. Dieses wird in 160 g einer 10 %igen wäßrigen
- 45 NaOH aufgenommen und unter Durchleiten von Stickstoff bei einem Druck von 800 bis 900 mbar 36 h lang bei 95°C gerührt, bis kein Ammoniak mehr aus der Reaktionsmischung entweicht. Nach Abkühlen

auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 24 h lang bei 100°C und 100 mbar getrocknet. Man erhält 80 g carboxymethyliertes Popcornpolymerisat mit 24 mol-% Einheiten der Formel I, worin R¹, R²,
 5 R³ = H und Me = Na und 66 mol-% Einheiten der Formel II, in der R², R³ = H und Me = Na bedeuten.

Anwendungstechnische Beispiele

- 10 Zur Untersuchung des Komplexierungsvermögens werden jeweils 100 g einer unten angegebenen Stammlösung, die jeweils 60 mg des in der Tabelle angegebenen Metallions enthält mit unterschiedlichen Mengen der zuvor beschriebenen fein zerriebenen Popcornpolymerisate 1 bis 4 versetzt. Man rührt die Suspension 1 h bei Raum-
 15 temperatur und bestimmt dann den Metallionengehalt der Lösung durch komplexometrische Titration mit Titriplex III-Lösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

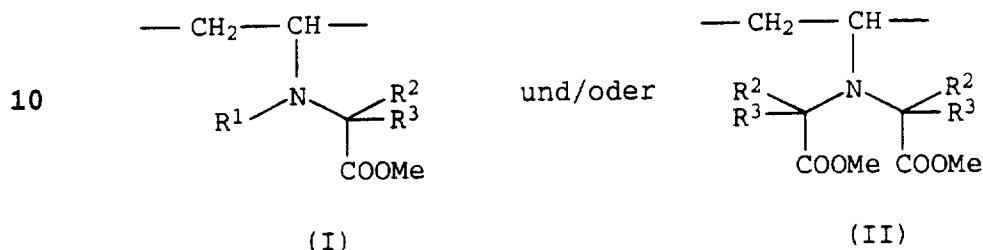
20	Stammlösungen:	CuSO ₄	1,5537	g pro l wäßrige Lösung
		NiSO ₄ x 6H ₂ O	2,7952	g pro l wäßrige Lösung
		ZnSO ₄ x 7H ₂ O	2,6694	g pro l wäßrige Lösung
		Hg(NO ₃) ₂ x H ₂ O	5,0179	g pro l wäßrige Lösung
		CaCl ₂ x 2H ₂ O	2,2114	g pro l wäßrige Lösung
25		MgCl ₂ x 6H ₂ O	5,0179	g pro l wäßrige Lösung

Tabelle 1: Komplexierungsvermögen der Popcornpolymerisate 1 bis 4

30	Metallion	Polymer [g]	Abreicherung [%]			
			Popcornpolymer 1	Popcornpolymer 2	Popcornpolymer 3	Popcornpolymer 4
35	Cu ²⁺	0,1	38	33	26	18
		0,6	100	100	100	57
		2,0	100	100	100	100
40	Ni ²⁺	0,1	28	30	17	9
		0,6	100	100	84	38
		2,0	100	100	100	96
45	Zn ²⁺	0,1	30	33	20	9
		0,6	97	97	96	43
		2,0	98	98	96	97
	Hg ²⁺	0,1	85	91	60	34
		0,6	93	93	92	92
		2,0	94	94	94	93
	Ca ²⁺	0,1	19	18	14	6
		0,6	97	93	61	23
		2,0	99	98	98	67
	Mg ²⁺	0,1	14	13	9	6
		0,6	65	60	38	15
		2,0	98	98	98	43

Patentansprüche

1. Unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einheiten der Formeln



- 15
enthalten, in denen

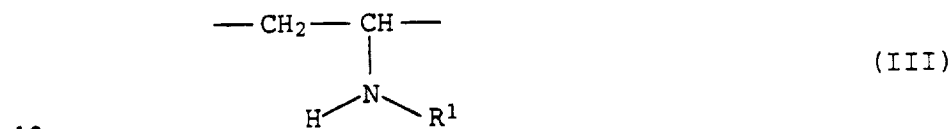
R^1 = H, C₁- bis C₆-Alkyl

20 R^2, R^3 = H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, Aryl, Aralkyl

Me = H, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammonium-äquivalent

25 bedeuten.

2. Unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate mit modifizierten Aminogruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R¹, R² und R³ für H stehen.
- 30 3. Verfahren zur Herstellung von unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisaten mit modifizierten Aminogruppen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate, die Einheiten der
- 35 Formel



45

enthalten, in der $R^1 = H$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet, mit

- (1) α -Halogencarbonsäuren oder deren Alkalimetall-, Erd-
alkalimetall oder Ammoniumsalzen

5

oder

- (2) - Aldehyden und Cyanwasserstoff oder Alkalicyanid oder

10

- Cyanhydrinen aus Aldehyden und Alkalicyanid und
Hydrolysieren der Additionsprodukte

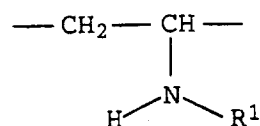
umsetzt.

- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
0,1 bis 100 % der im Polymerisat enthaltenen Einheiten der
Formel III umsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß
20 man die Umsetzungen in wäßriger Suspension durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Modifizierung der Einheiten der Formel

25



(III),

- 30 in der $R^1 = H$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet,

mit Formaldehyd und Natriumcyanid in wäßrigem Medium vor-
nimmt.

- 35 7. Verwendung der unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymeri-
sate mit modifizierten Aminogruppen nach Anspruch 1 oder 2,
als Adsorberharz für Metallionen sowie als Ionenaustauscher.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. .tional Application No

PCT/EP 97/04545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 16, October 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 129904w, page 15; XP000059076 see abstract & JP 63 066 205 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 24 March 1988 ---	1
A	EP 0 580 078 A (HOECHST AG) 26 January 1994 see claims 1-18 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 1997

Date of mailing of the international search report

16/12/1997

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

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04545

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 006, 31 July 1995 & JP 07 082320 A (SHOWA DENKO KK), 28 March 1995, see abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 515 (C-655), 17 November 1989 & JP 01 207311 A (AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOL.), 21 August 1989, see abstract ---	1
A	DE 44 13 720 A (BASF AG) 26 October 1995 see claims 1-9 ---	1
A	EP 0 545 383 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 9 June 1993 see claims 1-14 ---	1
A	EP 0 143 328 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 5 June 1985 see claims 1-4 ---	1
A	EP 0 251 182 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 7 January 1988 cited in the application see claims 1-28 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04545

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 580078 A	26-01-94	AT 159262 T	15-11-97
		AU 673479 B	07-11-96
		AU 1353195 A	25-05-95
		AU 4209093 A	27-01-94
		CA 2101011 A	23-01-94
		DE 59307535 D	20-11-97
		IL 106420 A	10-01-97
		JP 6166728 A	14-06-94
		NO 932634 A	24-01-94
		NZ 248192 A	26-05-95
		US 5430110 A	04-07-95
		ZA 9305266 A	10-02-94
DE 4413720 A	26-10-95	WO 9529221 A	02-11-95
		EP 0756618 A	05-02-97
EP 545383 A	09-06-93	US 5185083 A	09-02-93
		CA 2084129 A	06-06-93
		DE 69209983 D	23-05-96
		DE 69209983 T	05-09-96
		JP 2563740 B	18-12-96
		JP 5245307 A	24-09-93
EP 143328 A	05-06-85	JP 1500065 C	28-06-89
		JP 60090243 A	21-05-85
		JP 63045721 B	12-09-88
		US 4605701 A	12-08-86
EP 251182 A	07-01-88	AU 599388 B	19-07-90
		AU 7469687 A	07-01-88
		CA 1283748 A	30-04-91
		DE 3774776 A	09-01-92
		JP 1875852 C	07-10-94
		JP 5088846 B	24-12-93
		JP 63218718 A	12-09-88
		US 4957977 A	18-09-90
		US 5064909 A	12-11-91
		US RE34713 E	30-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04545

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F8/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 16, Oktober 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 129904w, Seite 15; XP000059076 siehe Zusammenfassung & JP 63 066 205 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 24. März 1988 ---	1
A	EP 0 580 078 A (HOECHST AG) 26. Januar 1994 siehe Ansprüche 1-18 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 006, 31. Juli 1995 & JP 07 082320 A (SHOWA DENKO KK), 28. März 1995, siehe Zusammenfassung ---	1
-/--		



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/1997

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

Permentier, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 515 (C-655), 17.November 1989 & JP 01 207311 A (AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOL.), 21.August 1989, siehe Zusammenfassung ----	1
A	DE 44 13 720 A (BASF AG) 26.Oktober 1995 siehe Ansprüche 1-9 ----	1
A	EP 0 545 383 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 9.Juni 1993 siehe Ansprüche 1-14 ----	1
A	EP 0 143 328 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 5.Juni 1985 siehe Ansprüche 1-4 ----	1
A	EP 0 251 182 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 7.Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-28 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 580078 A	26-01-94	AT 159262 T	15-11-97
		AU 673479 B	07-11-96
		AU 1353195 A	25-05-95
		AU 4209093 A	27-01-94
		CA 2101011 A	23-01-94
		DE 59307535 D	20-11-97
		IL 106420 A	10-01-97
		JP 6166728 A	14-06-94
		NO 932634 A	24-01-94
		NZ 248192 A	26-05-95
		US 5430110 A	04-07-95
		ZA 9305266 A	10-02-94
DE 4413720 A	26-10-95	WO 9529221 A	02-11-95
		EP 0756618 A	05-02-97
EP 545383 A	09-06-93	US 5185083 A	09-02-93
		CA 2084129 A	06-06-93
		DE 69209983 D	23-05-96
		DE 69209983 T	05-09-96
		JP 2563740 B	18-12-96
		JP 5245307 A	24-09-93
EP 143328 A	05-06-85	JP 1500065 C	28-06-89
		JP 60090243 A	21-05-85
		JP 63045721 B	12-09-88
		US 4605701 A	12-08-86
EP 251182 A	07-01-88	AU 599388 B	19-07-90
		AU 7469687 A	07-01-88
		CA 1283748 A	30-04-91
		DE 3774776 A	09-01-92
		JP 1875852 C	07-10-94
		JP 5088846 B	24-12-93
		JP 63218718 A	12-09-88
		US 4957977 A	18-09-90
		US 5064909 A	12-11-91
		US RE34713 E	30-08-94