

(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
8. Juli 2010 (08.07.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/076091 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/065784

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2009 (25.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08170959.4 8. Dezember 2008 (08.12.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ALBRECHT, Gerhard** [DE/DE]; Beilhackstr. 1, 83209 Prien (DE). **HOMMER, Herbert** [DE/DE]; Fürstenweg 13, 84453 Mühldorf (DE). **WOHLHAUPTER, Thomas** [DE/DE]; Eichenstr. 9, 83125 Eggstaett (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: POLYMERIZATION MIXTURE THAT CAN BE PRODUCED WITHOUT WATER

(54) Bezeichnung : WASSERFREI HERSTELLBARE POLYMERISATIONSMISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polymerization mixture which comprises a copolymer and is suitable as a dispersant. In the method, a vinyloxyalkyl polyether derivative is reacted with an acid monomer derivative by way of radical polymerization in the presence of a radical polymerization initiator, to form the copolymer. The radical polymerization takes place in a medium which contains less than 25% by weight of water and, in total, more than 60% by weight of copolymer, vinyloxyalkyl polyether derivative and acid monomer derivative.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer sich als Dispergiermittel eignenden, Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung. In dem Verfahren wird ein Vinyloxyalkylpolyetherderivat mit einem Säuremonomerderivat unter Bildung des Copolymers in Anwesenheit eines radikalischen Polymerisationsinitiators durch radikalische Polymerisation umgesetzt, wobei die radikalische Polymerisation in einem Medium abläuft, welches weniger als 25 Gew.-% Wasser sowie in der Gesamtheit mehr als 60 Gew.-% Copolymer, Vinyloxyalkylpolyetherderivat und Säuremonomerderivat enthält.



WO 2010/076091 A2

Wasserfrei herstellbare Polymerisationsmischung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung, die Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung sowie deren Verwendung.

10 Es ist bekannt, dass man wässrige Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Derartige Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und
15 auf diese Weise die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Dieser Effekt wird insbesondere auch gezielt bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

20 Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im abgebundenen Baustoff führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

25 Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige
30 Mittel werden in der Praxis insbesondere Copolymere eingesetzt, welche durch radikalische Copolymerisation von Säuremonomeren mit Polyethermakromonomeren hergestellt werden.

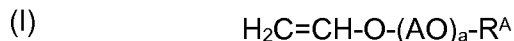
35 In der WO 2005/075529 werden in wässriger Lösung synthetisierte Copolymere beschrieben, welche neben Säuremonomer-Struktureinheiten als Polyethermakromonomer-Struktureinheiten Vinyloxypoly(ethylenglykol)-Struktureinheiten aufweisen. Wässrige Lösungen, die derartige Copolymerentypen enthalten, sind als Hochleistungsfließmittel weit verbreitet, da diese vorzügliche Anwendungseigenschaften aufweisen.

40 Der relativ hohe Wassergehalt derartiger wässriger Copolymerlösungen kann bei deren Herstellung jedoch folgende Nachteile bewirken: Die Raumzeitausbeute ist nicht optimal, da Wasser nicht als Reaktand, sondern als Lösungsmittel vorliegt. Weiterhin ent-

steht durch das Lösungsmittel Wasser ein zusätzlicher Aufwand bei Lagerung und Transport. Die Entfernung des Wassers durch geeignete Trocknungsverfahren ist verhältnismäßig aufwendig.

- 5 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es somit, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Copolymeren bereit zu stellen, welche als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel, speziell als Fließmittel, gute Eigenschaften zeigen.
- 10 Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung einer Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung in welchem ein Vinyloxyalkylpolyetherderivat mit einem Säuremonomerderivat unter Bildung des Copolymers in Anwesenheit eines radikalischen Polymerisationsinitiators durch radikalische Polymerisation umgesetzt wird, wobei die radikalische Polymerisation in einem Medium abläuft, welches weniger als
- 15 25 Gew.-% Wasser sowie in der Gesamtheit mehr als 60 Gew.-% Copolymer, Vinyloxyalkylpolyetherderivat und Säuremonomerderivat enthält, das molare Verhältnis von eingesetztem Säuremonomerderivat zum eingesetzten Vinyloxyalkylpolyetherderivat 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt und das Vinyloxyalkylpolyetherderivat vorliegt gemäß der allgemeinen Formel (I)

20



25

mit R^A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$, eine lineare oder verzweigte C_1-C_{12} Alkylgruppe, C_1-C_8 Cycloalkylgruppe, Phenylgruppe oder C_7-C_{12} Arylalkylgruppe,

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 sowie

- 30 a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 - 350,

- das Molverhältnis von eingesetztem Vinyloxyalkylpolyetherderivat zum eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiator 2 bis 100 beträgt und das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat in der Form bereitgestellt wird, dass dem eingesetzten Vinyloxyalkylpolyetherderivat 0,1 ppm bis 10000 ppm eines als organische Verbindung vorliegenden Stabilsators zugesetzt ist, der sich für die Hemmung der oxidativen Zersetzung von in Polyethern vorhandenen Alkoxygruppen eignet und/oder das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat unter Abreicherung von gelöstem Sauerstoff mit gelöstem Stickstoff angereichert ist.

40

Säuremonomerderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen entweder als Säuremonomeranhydride oder alternativ als Säuremonomerester vor, wobei erfindungs-

gemäß jedoch auch Mischungen derselben als Säuremonomerderivat eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäßen Säuremonomerderivate sind radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisenden Monomere, welche durch Hydrolyse oder alkalische Verseifung in ein mindestens ein Säurefunktion enthaltendes Säuremonomer umgesetzt werden können. Falls als Säuremonomerderivat Säuremonomerester (Carbonsäureester) eingesetzt werden, werden neutrale Struktureinheiten im Copolymer erhalten, die sich (z.B. im Beton) alkalisch verseifen lassen. Erst während der Anwendung werden somit die für die Wirkung benötigten negativen Ladungen erzeugt (die unter den alkalischen Anwendungsbedingungen abspaltbare Estergruppe wirkt dann praktisch als eine Art Schutzgruppe für die Carbonsäurefunktion). Säuremonomeranhydride, wie Maleinsäureanhydrid, hydrolysieren jedoch schon sobald diese mit Wasser in Kontakt geraten.

Unter Abreicherung von gelöstem Sauerstoff mit gelöstem Stickstoff anreichern bedeutet, dass der Anteil an gelöstem Sauerstoff herabgesetzt wird und der Anteil an gelöstem Stickstoff erhöht wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung ist ein qualitativ hochwertiges Dispergiermittel, welches aufgrund des niedrigen Wassergehalts mit einer hohen Raumzeitausbeute hergestellt werden kann. Der Lager- und Transportaufwand ist entsprechend gering. Weiterhin ist die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung in Wasser, also auch in wässrigen Bindemittelsystemen, normalerweise besonders gut löslich. Die Qualität des erhaltenen Verfahrensprodukts als Dispergiermittel bzw. Fließmittel ist ausgezeichnet. Allgemein kann gesagt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren in besonders wirtschaftlicher Art und Weise ein Qualitätsprodukt hervorbringt.

In der Regel werden als Säuremonomerderivat Maleinsäureanhydrid (als ein Säuremonomeranhydrid), Ester der Methacrylsäure, Ester der Maleinsäure und/oder Ester der Acrylsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, und/oder 2-Ethylhexylacrylat, eingesetzt. Als Säuremonomerderivat sind weiterhin einsetzbar n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Ethylmethacrylat.

Normalerweise beträgt die Temperatur in dem Medium, in dem die radikalische Polymerisation abläuft, während der radikalischen Polymerisation zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 70 und 100 °C, beträgt.

Der radikalische Polymerisationsinitiator liegt üblicherweise als Azoverbindung, als Peroxid, als Persulfat oder als Hydrazon vor, wobei Azoverbindungen im Allgemeinen bevorzugt sind.

Als radikalischer Polymerisationsinitiator können insbesondere verschiedene Azoinitiatoren eingesetzt werden, welche jeweils unterschiedliche Zerfallstemperaturen aufweisen.

5

In der Regel läuft die radikalische Polymerisation in einem Medium ab, welches weniger als 5 Gew.-% Wasser sowie in der Gesamtheit mehr als 80 Gew.-% Copolymer, Vinyloxyalkylpolyetherderivat und Säuremonomerderivat enthält.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform liegt in der allgemeinen Formel (I) R^A als Methylgruppe vor. Das entsprechende Monomer ist erhältlich durch Vinylierung (Addition an Acetylen) von Methylpolyethylenglykol.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt in der allgemeinen Formel (I) R^A als $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ vor. Das entsprechende Monomer kann kostengünstig erhalten werden durch Abbruch der Alkoxylierung von Ethermakromonomeren mit Isobutylenoxid.

- 20 Oft wird in der allgemeinen Formel (I) in C_xH_{2x} x durch 2 repräsentiert - es wird also häufig Vinyloxyethylpolyetherderivat eingesetzt.

Bevorzugt wird in der allgemeinen Formel (I) a durch eine ganze Zahl von 8 - 200 repräsentiert.

- 25 In der Regel wird ein Kettenregler, welcher bevorzugt als Mercaptoverbindung vorliegt, eingesetzt.

- 30 Bevorzugt enthält das Medium, in welchem die radikalische Polymerisation abläuft, weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, Wasser. Es wäre optimal, im absolut wasserfreien Zustand zu arbeiten, wobei die damit verbundene Trocknung der entsprechenden Ausgangskomponenten jedoch recht aufwendig wäre.

- 35 Häufig wird das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat in der Form bereitgestellt, dass dem eingesetzten Vinyloxyalkylpolyetherderivat 1 ppm bis 1000 ppm eines als organische Verbindung vorliegenden Stabilisators zugesetzt ist, der sich für die Hemmung der oxidativen Zersetzung von in Polyethern vorhandenen Alkoxygruppen eignet.

- 40 Geeignete Stabilisatoren (für die Hemmung der oxidativen Zersetzung von in Polyethern vorhandenen Alkoxygruppen) sind häufig ausgewählt aus Diphenylaminderivaten, wie Diphenylamin als solches, polymerem Trimethyl-dihydrochinolin, alkylierten Monophenolen, wie 2,6-Di-tert-Butyl-4-methylphenol, alkylierten Hydrochinonen wie 2,6-Di-tert-Butyl-4-methoxyphenol, Alkyliden-bis-phenolen, wie 2,2'-methylen-bis-(6-

tert. Butyl-4-methylphenol), phenolischen Benzyl-verbindungen, wie 1,3,5-tri-(3,5-di-tert. Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Thioethern, wie 2,2'-Thio-bis-(6-tert. Butyl-4-methylphenol) oder Aminen, wie Phenothiazin. In der Praxis besonders bewährt haben sich Hydrochinonmonomethylether, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA) und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol (Kerobit® TP 26) sowie N,N'-Di-sec-butyl-p-phenyldiamin (Kerobit® BPD; Kerobit® der BASF SE).

Die Abreicherung von gelöstem Sauerstoff mit gelöstem Stickstoff erfolgt in der Regel durch Einleiten von Stickstoff in die entsprechende Sauerstoff enthaltende Flüssigkeit, so dass der enthaltene Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt wird. Das Abreichern von Sauerstoff unter Anreicherung von Stickstoff bewirkt eine Zurückdrängung der oxidativen Zersetzung von in Polyethern vorhandenen Alkoxygruppen. Häufig wird das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat in der Weise unter Abreicherung von gelöstem Sauerstoff mit gelöstem Stickstoff angereichert, dass das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat gelösten Stickstoff zu gelöstem Sauerstoff in einem molaren Mengenverhältnis größer 10, bevorzugt größer 30, aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung, welche gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren herstellbar ist.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung als Fließmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere für Zement oder Gips und/oder als Fließmittel für latenthdraulische Bindemittel. Die Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung kann beispielsweise auch als Additiv für die Zementproduktion (Mahlhilfe und „Wasserreduzierer“ für reine Portlandzemente bzw. Kompositzemente) eingesetzt werden.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Synthesebeispiel 1

In einem Vorlagebehälter 1 wird zunächst 30,5 g (0,31 mol) Maleinsäureanhydrid in 140 g (0,28 mol) Methylpolyethylenglycol-500-monovinylether gelöst. 25 g (ca. 15 Massen-%) dieser Monomermischung werden in einem beheizbaren Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und zwei Anschlüsse für separate Zuläufe, vorgelegt und auf 85 °C erwärmt. Die Inertisierung des Reaktors samt Monomermischung geschieht durch Einperlen von Stickstoff über ein Bodenventil und wird über die gesamte Reaktionszeit beibehalten. Die restliche Monomerlösung aus dem Vorlagebehälter 1 wird nun innerhalb 1,5 h zugeführt. Gleichzeitig wird aus einem separaten Vorlagebehälter 2 eine Lösung von 4,0 g Azo-dibutyronitril in 25 ml Aceton

(Initiatorlösung) innerhalb 2 h dosiert. Die Reaktionsmischung färbt sich im Laufe der Polymerisation zunehmend bräunlich und wird schwach viskos. Nach beendeter Zugabe der Initiatorlösung lässt man noch 1 h bei 90 °C nachrühren. Anschließend wird der Rückflussskühler durch einen Wasserabscheider ersetzt und das in der Reaktionsmischung befindliche Aceton ausgekreist. Das dunkelbraune Rohprodukt wird auf 50 °C abgekühlt und durch Zugabe von 170 g Wasser abgedünnt. Nach Neutralisation mit 21,5 g einer wässrigen 50 %igen Natronlauge erhält man eine braune Polymerlösung mit einem pH-Wert von 6,5 und einem Feststoffgehalt von 48,9 Gew.-%. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, welches durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyethylenglycol als Standard ermittelt wird, liegt bei 14.000 g/Mol.

Synthesebeispiel 2

In einem beheizten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Thermometer, Rührer und einem beheizbaren Tropftrichter werden 150 g (0,15 mol) Methylpolyethylenglycol-1000-monovinylether, der 300 ppm Butylhydroxitoluol (BHT) als Antioxidanz enthält, vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Durch Einperlen von Stickstoff über ein Bodenventil wird der Reaktor während der Aufheizphase inertisiert. Über einen beheizten Tropftrichter werden 15,7 g (0,16 mol) Maleinsäureanhydrid innerhalb 1,5 h zugetropft, während insgesamt 3,6 g Azo-dibutyronitril, aufgeteilt in gleichen Portionen zu je 0,6 g alle 15 Minuten als Feststoff zugegeben werden. Die Reaktionsmischung färbt sich im Laufe der Polymerisation zunehmend bräunlich und wird leicht viskos. Nach Beendeter Zugabe des Initiators lässt man noch 1 h bei 90 °C nachrühren. Anschließend wird das dunkelbraune Rohprodukt auf 50 °C abgekühlt und durch Zugabe von 300 g Wasser abgedünnt. Nach Neutralisation mit 11,2 g einer wässrigen 50 %igen Natronlauge erhält man eine Polymerlösung mit einem pH-Wert von 6,4 und ein Feststoffgehalt von 35,3 Gew.-%. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, welches durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyethylenglycol als Standard ermittelt wird, liegt bei 30.900 g/Mol.

- vergleichender Mörteltest zu Synthesebeispiel 2:

Nachstehend ist ein Mörteltest aufgeführt, bei dem das Verfahrensprodukt (Copolymerlösung) von Synthesebeispiel 2 mit einem analogen, durch wässrige Polymerisation hergestellten Produkt hinsichtlich Wirkung verglichen wird. Das Vergleichsprodukt (eine wässrige Copolymerlösung) wurde gemäß WO 2005/075529 durch radikalische Polymerisation in wässrigem Medium hergestellt. Als Standardrichtrezeptur wurde folgende Mischung gewählt:

- Portlandzement CEM II B/S 270,00 g
 Normensand (0-2 mm, EN 196-1) 675,00 g
 Dispergiermittel gemäß Beispiel 0,54 g (= 0,20 Massen-% Feststoff bezogen auf Zement)
 5 Anmachwasser nach Bedarf

Die Mörtelmischungen wurden gemäß DIN EN 196-1, Abs. 6.3 zubereitet. Zur Beurteilung des Fließverhaltens wurde das Ausbreitmaß des Mörtels nach 15 Hüben auf dem Schocktisch gemessen.

10

Fließmittel	Ausbreitmaß in cm nach	
	5 min.	40 min
Produkt gemäß der WO 2005/075529	22,5	20,4
Produkt gemäß Synthesebeispiel 2	22,9	20,6

Die Tabelle zeigt, dass bezüglich Ausbreitmaß die verglichenen Produkte in etwa gleich gut sind und jeweils die Anforderungen eines qualitativ hochwertigen Hochleistungsfließmittels erfüllen.

15

Synthesebeispiel 3

- Gemäß Synthesebeispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter 1 zunächst 30,5 g (0,31 mol) Maleinsäureanhydrid in 140 g (0,28 mol) Methylpolyethylenglycol-500-monovinylether gelöst. In einem separaten Vorlagebehälter 2 werden 12,1 g (0,14 mol) Acrylsäuremethylester vorgelegt. Sowohl von der Maleinsäure-Vinylether Mischung als auch vom Acrylsäuremethylester werden jeweils 10 Massen-% in ein beheizbares Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und zwei Anschlüssen für separate Zuläufe, gepumpt und auf 85 °C erwärmt. Durch Einperlen von Stickstoff über ein Bodenventil wird der Reaktor während der Aufheizphase inertisiert. Der Rest der in den Vorlagebehältern 1 und 2 befindlichen Monomere wird über die zwei Zuläufe parallel mit konstantem Volumenstrom innerhalb 1,5 h dosiert. Insgesamt 4,0 g Azo-dibutyronitril, aufgeteilt in jeweils gleiche Portionen, werden alle 15 Minuten als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich bräunlich. Nach Beendeter Zugabe des Initiators lässt man noch 1 h bei 85 °C nachrühren. Anschließend wird das dunkelbraune Rohprodukt auf 40 °C abgekühlt und durch Zugabe von 320 g Wasser abgedünnt. Nach Neutralisation mit 54,0 g einer wässrigen 20 %igen Natronlauge erhält man eine dunkelbraune Polymerlösung mit einem pH-Wert von 6,6 und ein Feststoffgehalt von 35 Gew.-%. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, welches durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyethylenglycol als Standard ermittelt wird, liegt bei 15.500 g/Mol.

Synthesebeispiel 4

- 5 Gemäß Synthesebeispiel 2 wird in einem beheizten Reaktor 150 g (0,15 mol) Methylpolyethylenglycol-1000-monovinylether, der 300 ppm Butylhydroxitoluol (BHT) als Antioxidanz enthält, bei 80 °C vorgelegt. Durch Einperlen von Stickstoff über ein Bodenventil wird die Monomermischung und der Reaktor inertisiert. Danach wird über den Zulauf A 7,45 g Azo-Initiator, gelöst in 30 ml Toluol, innerhalb 75 min. zudosiert. Parallel dazu wird über den Zulauf B 7,45 g (0,45 mol) Acrylsäureethylester innerhalb 60 min. zugegeben. Nach beendeter Initiator Zugabe wird die gelbbraune Polymerisationsmischung noch 45 min. bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wird anschließend auf 40 °C abgekühlt und mit 150 ml Wasser abgedünnt. Es resultiert eine hellbraune Polymerlösung mit einem Feststoffanteil von 46 %. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, welches durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyethylenglycol als Standard ermittelt wird, liegt bei 35.000 g/Mol.

Synthesebeispiel 5

- 20 Gemäß Synthesebeispiel 2 wird in einem beheizten Reaktor 100 g (0,08 mol) α -Vinyloxy- ω -(2-methyl-propan-2-ol)-poly(oxy-1,2-ethandiyl), mit einem mittleren Molekulargewicht von 1200 g/mol und mit 300 ppm Kerobit® TP 26 stabilisiert, bei 80 °C vorgelegt. Über einen Zulauf A werden 5,6 g 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), gelöst in 15 ml Toluol (Initiatorlösung), innerhalb 60 min zugeführt. Parallel dazu wird über den Zulauf B 16,8 g (0,16 mol) Acrylsäureethylester innerhalb 60 min. dosiert. Nach Beendeter Zufuhr der Initiatorlösung lässt man noch 1 h bei 90 °C nachrühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 117 g Copolymer in Form einer hellorange gefärbten, viskosen Flüssigkeit. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, welches durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyethylenglycol als Standard ermittelt wird, liegt bei 24500 g/Mol.

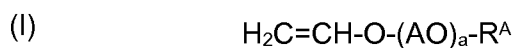
Die Produkte der Synthesebeispiele 1 bis 5 sind jeweils hochwertige Dispergiermittel bzw. Fließmittel für hydraulische Bindemittel.

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung in welchem ein Vinyloxyalkylpolyetherderivat mit einem Säuremonomerderivat
5 unter Bildung des Copolymers in Anwesenheit eines radikalischen Polymerisationsinitsators durch radikalische Polymerisation umgesetzt wird, wobei die radikalische Polymerisation in einem Medium abläuft, welches weniger als 25 Gew.-% Wasser sowie in der Gesamtheit mehr als 60 Gew.-% Copolymer, Vinyloxyalkylpolyetherderivat und Säuremonomerderivat enthält, das molare Verhältnis von eingesetztem Säuremonomerderivat zum eingesetzten Vinyloxyalkylpolyetherderivat 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt und
10 das Vinyloxyalkylpolyetherderivat vorliegt gemäß der allgemeinen Formel (I)



- 15 mit R^A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$, eine lineare oder verzweigte C_1-C_{12} Alkylgruppe, C_1-C_8 Cycloalkylgruppe, Phenylgruppe oder C_7-C_{12} Arylalkylgruppe,

- A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5
20 sowie

- a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 - 350,
das Molverhältnis von eingesetztem Vinyloxyalkylpolyetherderivat zum eingesetzten
25 radikalischen Polymerisationsinitsator 2 bis 100 beträgt und das eingesetzte Vinyloxyalkylpolyetherderivat in der Form bereitgestellt wird, dass dem eingesetzten Vinyloxyalkylpolyetherderivat 0,1 ppm bis 10000 ppm eines als organische Verbindung vorliegenden Stabilsators zugesetzt ist, der sich für die Hemmung der oxidativen Zersetzung von in Polyethern vorhandenen Alkoxygruppen eignet und/oder das eingesetzte Vinyl-
30 oxyalkylpolyetherderivat unter Abreicherung von gelöstem Sauerstoff mit gelöstem Stickstoff angereichert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Säuremonomerderivat Maleinsäureanhydrid, Ester der Methacrylsäure, Ester der Maleinsäure
35 und/oder Ester der Acrylsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und/ oder 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in dem Medium, in dem die radikalische Polymerisation abläuft, während der radikalischen Polymerisation zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 70 und 100 °C, beträgt.
40

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der radikalischer Polymerisationsinitiator als Azoverbindung, als Peroxid, als Persulfat oder als Hydrazon, bevorzugt als Azoverbindung, vorliegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als radikalischer Polymerisationsinitiator verschiedene Azoinitiatoren eingesetzt werden, welche jeweils unterschiedliche Zerfallstemperaturen aufweisen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation in einem Medium abläuft, welches weniger als 5 Gew.-% Wasser sowie in der Gesamtheit mehr als 80 Gew.-% Copolymer, Vinyloxyalkylpolyetherderivat und Säuremonomerderivat enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R^A als Methylgruppe vorliegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R^A als $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ vorliegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) A gleich oder verschieden ist und durch C_xH_{2x} mit $x = 2$ repräsentiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) a gleich oder verschieden ist sowie repräsentiert wird durch eine ganze Zahl von 8 - 200.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass weitere vinyliche Verbindungen als Comonomer eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kettenregler, welcher bevorzugt als Mercaptoverbindung vorliegt, eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium, in welchem die radikalische Polymerisation abläuft, weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, Wasser aufweist.
14. Copolymer aufweisende Polymerisationsmischung herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verwendung einer Copolymer aufweisenden Polymerisationsmischung gemäß Anspruch 14 als Fließmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere für Zement oder Gips, und/oder als Fließmittel für latenthdraulische Bindemittel.

5

10

15

20

25

30

35

40