



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 Patentklassifikation⁴ : C08F 220/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/13146 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juli 1993 (08.07.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00268 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1987 (12.06.87) (30) Prioritätsdaten: P 36 20 149.9 14. Juni 1986 (14.06.86) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: SÜTTERLIN, Norbert [DE/DE]; Am Hang 4, D-6109 Mühlthal (DE). BLITZ, Hans-Dieter [DE/DE]; Büchnerstrasse 9, D-6104 Seeheim (DE). TRABITZSCH, Hans [DE/DE]; Weingartenstrasse 7, D-6104 Seeheim (DE). (81) Bestimmungsstaat: US.		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Gemäss Artikel 64 Absatz 3(c) Ziffer ii nach Veröffentlichung eines Patents, das auf der internationalen Anmeldung beruht, erteilt vom Patent und Markenamt der Vereinigten Staaten am 13. Juni 1989 (13.06.89) unter der Nummer 4,839,417.</i>
(54) Title: ODOURLESS WATER-SOLUBLE POLYMER OR COPOLYMER, ITS PRODUCTION AND USE (54) Bezeichnung: GERUCHSARMES WASSERLÖSLICHES POLYMERISAT ODER COPOLYMERISAT SEINE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG (57) Abstract Water-soluble polymers or copolymers of acrylic and/or methacrylic acids contain at least 50 % base moles of said acids and, as terminal groups, hydrogen atoms, hydroxyl groups, residues of a water-soluble mercaptane or residues formed therefrom with a sulfoxide group. These polymers or copolymers may be produced in an easily reproducible manner with no mercaptane odour in an aqueous solution by polymerization with an initiator system composed of hydrogen peroxide, a water-soluble mercaptane and an iron salt. They are useful for example as calcium-binding additives or as dispersing agents in aqueous systems. (57) Zusammenfassung Wasserlösliche Polymerisate oder Copolymerisate der Acryl- oder/und Methacrylsäure, die wenigstens 50 Grundmol-% dieser Säuren und als Endgruppen Wasserstoffatome, Hydroxylgruppen, Reste eines wasserlöslichen Mercaptans oder daraus gebildete Reste mit einer Sulfoxidgruppe enthalten, werden in gut reproduzierbarer Weise und frei von Mercaptangeruch in wässriger Lösung durch Polymerisation mittels eines aus Wasserstoffperoxid, einem wasserlöslichen Mercaptan und einem Eisensalz bestehenden Initiatorsystem erzeugt und beispielsweise als calciumbindender Zusatz oder als Dispergiermittel in wässrigen Systemen verwendet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Geruchsarmes wasserlösliches Polymerisat oder Copolymerisat
seine Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Polymerisate und Copolymerisate der Acryl- oder/und Methacrylsäure, von niedrigem bis mittlerem Molekulargewicht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung in wäßrigen Systemen.

Stand der Technik

Die Polymerisation von Acryl- oder Methacrylsäure, gegebenenfalls zusammen mit damit mischpolymerisierbaren Comonomeren, in wäßriger Lösung zu den entsprechenden wäßrigen Polymerisatlösungen ist eine Standardmethode; vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, S. 1019-21. Die Polymerisation kann bei 80 - 90 Grad C mittels Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat oder bei Raumtemperatur oder wenig darüber mittels Redox-Systemen, beispielsweise Kaliumperoxodisulfat und Natriumhydrogensulfit ausgelöst werden.

Weiterhin ist es bekannt, zur Herstellung solcher Polymerisate von niedrigem Molekulargewicht wasserlösliche Mercaptane, wie Thioglykolsäure, als Regler zuzusetzen.

Es ist schwierig, bei diesem Verfahren Polymerisate von bestimmtem Molekulargewicht reproduzierbar herzustellen. Die Eigenschaften der Polymerisate hängen stark vom Molekulargewicht ab, so daß schon geringe Schwankungen in der Produktion zu Produkten mit wechselnden Eigenschaften führen. Um eine bessere Reproduzierbarkeit der Eigenschaften zu gewährleisten, wird in der EP-A 127 388 vorgeschlagen, in wäßriger Lösung erhaltene Polymerisate der Acrylsäure nach dem Molekulargewicht zu fraktionieren, was aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt nach der Polymerisation erforderlich macht.

Aufgabe und Lösung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Polymerisaten der Acryl- oder/und Methacrylsäure oder von Copolymerisaten dieser Säuren mit anderen, damit mischpolymerisierbaren Monomeren unter gezielter Einstellung des Molekulargewichts. Weiterhin soll der unangenehme Geruch, der den mit Mercaptanen hergestellten Polymerisaten von niederem bis mittlerem Molekulargewicht sonst zu eigen ist, vermieden werden.

Es wurde gefunden, daß die Polymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäure oder die Mischpolymerisation von mindestens 50 Mol % Acryl- oder/und Methacrylsäure mit höchstens 50 Mol % eines oder mehrerer anderer damit mischpolymerisierbarer Monomere, jeweils bezogen auf die Molsumme der polymerisierbaren Monomere, in wäßriger Lösung dann in gut reproduzierbarer Weise zu einem wasserlöslichen Polymerisat mit vorbestimmbarem Molekulargewicht führt, wenn die Polymerisation mittels eines Redoxsystems aus Wasserstoffperoxid, einem wasserlöslichen Eisensalz und einem wasserlöslichen Mercaptan ausgelöst wird.

Die reduzierte Viskosität des entstehenden Polymerisats, die ein Maß für die Größe des durchschnittlichen Molekulargewichts bzw. Polymerisationsgrades darstellt, erweist sich als wenig oder gar nicht abhängig von der eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid, was das Verfahren gegenüber Schwankungen in der Konzentration des Wasserstoffperoxids weitgehend unempfindlich macht.

Dagegen ergibt sich eine eindeutige und reproduzierbare Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Menge des wasserlöslichen Mercaptans. Diese Abhängigkeit erstreckt sich bis herab zu Molekulargewichten von einigen Tausend, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Molekulargewicht (Gewichts- bzw. Zahlenmittelwert) von Polyacrylsäure, hergestellt in 50 %iger wäßriger Lösung in Gegenwart von 1,5 - 7,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 0,005 Gew.-% Eisen-II-sulfat und 1 bis 5 Gew.-% Mercaptoäthanol (jeweils bez. auf Acrylsäure) bei 20 Grad C Anfangstemperatur. Alle Molekulargewichte beziehen sich auf eine mit dem Natriumsalz der Polyacrylsäure erstellte GPC-Eichkurve.

Mercapto- äthanol	Wasserstoff- peroxid	Molekulargewicht Gew.-Mittel	Zahlenmittel	Unein- heitlichkeit
0,5	1,5	57 000	18 000	2,3
1	3,3	28 100	11 200	1,5
2	3,3	14 600	5 360	1,73
5	3,3	4 940	1 460	2,39
7	4,5	3 360	1 860	0,81
10	4,5	2 300	1 350	0,70
20	7,5	1 250	770	0,61

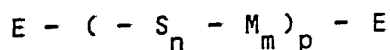
Die verhältnismäßig geringe Uneinheitlichkeit ist ein Vorteil, der der spezifischen Wirksamkeit zugute kommt.

Es ist zwar an sich bekannt, durch Einsatz von Mercaptanen Polymerisate von geringem Molekulargewicht zu erzeugen, jedoch ist gerade bei Einsatz großer Mengen an Mercaptanen die Reproduzierbarkeit im Gegensatz zum Verfahren der Erfindung in der Regel unbefriedigend. Weiterhin werden hohe Mercaptanmengen wegen des äußerst unangenehmen Geruchs der damit

hergestellten Polymerisate möglichst vermieden.
Überraschenderweise sind die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate bzw. ihre wäßrigen Lösungen fast geruchslos, was vermutlich auf die Oxydation des Schwefelatoms des Mercaptans oder von dessen Folgeprodukten zu einer Sulfoxidgruppe zurückzuführen ist.

Ausführung der Erfindung

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate haben die Struktur



worin E eine Endgruppe der Struktur H-, RS-, R-SO- oder HO-

R den Rest eines wasserlöslichen Mercaptans

S eine polymerisierte Einheit der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von deren einwertigem Salz,

M eine polymerisierte Einheit eines oder verschiedener mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mischpolymerisierbarer Comonomerer

p die mittlere Gesamtzahl der Einheiten S und M,

n der prozentuale Anteil der Einheiten S in Grundmol-%,

m der prozentuale Anteil der Einheiten M in Grundmol-% bedeuten.

Dabei entspricht p dem Polymerisationsgrad, der sich aus den Mittelwerten der Anzahl der Einheiten von Acryl- oder Methacrylsäure (S) und gegebenenfalls der Comonomeren (M) ergibt. Die Werte n und m beziehen sich auf die Gesamtanzahl der den Einheiten S und M zugrundeliegenden Monomeren, was als Grundmolprozent bezeichnet wird. n hat einen Wert

im Bereich von 50 bis 100 % und m einen Wert zwischen 0 und 50 %. Die Einheiten S und M liegen im Regelfall in statistischer Verteilung vor, so daß sich die Indizes n und m nur auf ihre Mengenanteile, jedoch nicht auf ihre Reihenfolge beziehen.

Durch Start oder Abbruch einer Polymerisationskette an den aus dem Zerfall von Wasserstoffperoxid gebildeten Hydroxylradikalen entstehen Hydroxylgruppen als Endgruppen E. Durch Übertragungsreaktionen an dem wasserlöslichen Mercaptan entstehen Endgruppen $E = H$ und $E = RS-$ bzw. durch Oxydation des Schwefelatoms $R-SO-$. Andere Endgruppen kommen nicht vor.

Die Säureeinheiten S werden vorzugsweise aus Acrylsäure gebildet. Acryl- und Methacrylsäure können jeweils für sich zu Homopolymerisaten oder gemeinsam zu einem Mischpolymerisat beider Säuren polymerisiert werden. Das gleiche gilt für die einwertigen Salze dieser Säuren, d.h. Salze von einwertigen Kationen, wie Alkali- und Ammoniumsalzen. Neben diesen Säuren oder ihren Salzen können ein oder mehrere andere Comonomere am Aufbau der wasserlöslichen Polymerisate beteiligt sein, wobei deren Mengenanteil je nach ihrer hydrophilen oder hydrophoben Natur so zu bemessen ist, daß das Polymerisat als ganzes wasserlöslich ist.

Stark hydrophile Comonomere, insbesondere solche, die bei Raumtemperatur mehr als 10 gewichtsprozentige wäßrige Lösungen bilden, können bis zu 50 Mol-% der Monomeren ausmachen. Dazu gehören z.B. Acryl- und Methacrylamid, N-Methylol-acryl- und -methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, insbesondere solche mit 2 bis 4

C-Atomen im Hydroxyalkylrest, Dialkylaminoalkylester und Dialkylaminoalkylamide der Acryl- und Methacrylsäure, die in der Regel 4 bis 10 C-Atome im Dialkylaminoalkylrest enthalten.

Eine wichtige Gruppe von Comonomeren besteht aus schwach hydrophilen Verbindungen, die bei Raumtemperatur 1 bis 10 prozentige wäßrige Lösungen bilden. Hier erweisen sich gerade solche Polymerisate, die infolge eines hohen Anteils an diesen Comonomeren an der Grenze der Wasserlöslichkeit stehen, für verschiedene Anwendungen als besonders vorteilhaft.

Der höchstzulässige Anteil dieser Comonomeren richtet sich auch nach der verwendeten Säure und eventuellen weiteren Comonomeren von höherer Hydrophilie. Acrylsäure kann mit einem höheren Anteil dieser Monomeren mischpolymerisiert werden als Methacrylsäure. Ebenso vertragen die wasserlöslichen Salze der Acryl- oder Methacrylsäure höhere Anteile dieser Comonomeren als die freien Säuren, ohne die Wasserlöslichkeit zu verlieren.

Für die Anwendung des Polymerisats als calciumbindendes Mittel erweist sich Äthylacrylat als das bestgeeignete Comonomer. Mischpolymerisate aus 60 - 90 Mol% Acrylsäure und 40 bis 10 Mol% Äthylacrylat zeichnen sich durch ein besonders hohes Calciumbindevermögen aus.

Sehr gute Ergebnisse werden auch mit Methylacrylat, Acrylnitril und niederen Hydroxyalkylestern der Acryl- und Methacrylsäure (mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest) erzielt. Ebenso sind Gemische der genannten Comonomeren vorteilhaft. Für andere Anwendungsgebiete kommen auch weitere Comonomere, wie andere Acrylsäure- und Methacrylsäurealkylester und Methacrylnitril, in Betracht.

Noch stärker hydrophobe Comonomere, die bei Raumtemperatur weniger als 1-prozentige wäßrige Lösungen bilden, verleihen dem Mischpolymerisat zunehmenden Tensidcharakter. Das gilt zum Beispiel für die höheren Ester der Acryl- oder Methacrylsäure oder anderer ungesättigter, polymerisierbarer Mono- oder Dicarbonsäuren, wobei die Alkylreste beispielsweise 4 bis 18 C-Atome enthalten können. Der Anteil dieser hydrophoben Comonomeren geht in der Regel über 20 Mol% nicht hinaus.

Das Molekulargewicht der Polymerisate kann durch die Einstellung der Polymerisationsbedingungen, insbesondere durch die Wahl der Menge des wasserlöslichen Mercaptans, in einem weiten Bereich gewählt und mit hoher Genauigkeit reproduziert werden. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts kann im Bereich von 800 bis 100 000 liegen. Bevorzugt ist der Molekulargewichtsbereich von 800 bis 20 000. Die Uneinheitlichkeit liegt insbesondere bei Verwendung von Mercaptoäthanol in der Regel unter 3, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5. Die Molekulargewichte beziehen sich auf eine mit dem Natriumsalz der Polyacryl- bzw. Polymethacrylsäure erstellte GPC-Eichkurve.

Das Polymerisationsverfahren wird in wäßriger Lösung durchgeführt, was voraussetzt, daß das Monomergemisch als Ganzes in Wasser löslich ist. Acryl- bzw. Methacrylsäure wirken dabei als Lösungsvermittler für die nicht oder wenig wasserlöslichen Monomeren, so daß diese in höherer Konzentration vorliegen können als ihrer Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Vorzugsweise enthält die wäßrige Monomerenlösung 10 bis 60 Gew.-% polymerisierbare Monomere.

Das Initiatorsystem ist ein Redoxsystem, das Wasserstoffperoxid als oxydierende Komponente enthält. Außerdem wirkt das Wasserstoffperoxid oxydierend auf die Schwefelatome des Mercaptans ein. Seine Konzentration kann 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren betragen. Das wasserlösliche Mercaptan bildet gleichzeitig die reduzierende Komponente des Redoxsystems und einen Molekulargewichtsregler. Geeignet sind z.B. Mercaptoäthanol, welches bevorzugt ist, und Thioglykolsäure. Wasserstoffperoxid wird in einem Molverhältnis von etwa dem 0,1- bis 10-fachen des Mercaptans eingesetzt. Um den Mercaptangeruch zu unterdrücken, ist eine äquivalente oder überschüssige Menge des Wasserstoffperoxids im Verhältnis zum Mercaptan empfehlenswert. Die Menge des wasserlöslichen Mercaptans richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht. Werden 0,5 bis 1 Gew.-% eingesetzt, so sind Polymerisate mit Molekulargewichten im Bereich von 10 000 bis 100 000 erreichbar. Vorzugsweise werden 1 bis 20 Gew.-% des Mercaptans eingesetzt, wobei Polymerisate mit Molekulargewichten von 800 bis 10 000 herstellbar sind.

Als wasserlösliches Eisensalz eignen sich besonders die Salze des zweiwertigen Eisens, z.B. Eisen-II-Sulfat. Das Eisenion wirkt katalytisch auf die Redoxreaktion ein, so daß niedrige Konzentrationen, z.B. 10 - 1 000 ppm ausreichen. Höhere Konzentrationen sind anwendbar, können aber Nebenreaktionen und Verfärbungen auslösen.

Die Polymerisation kann im Temperaturbereich von 10 bis 60 Grad C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, begonnen werden. Im Laufe der Polymerisation steigt die Temperatur erheblich an. Die Polymerisation kann in der Weise ausgelöst werden, daß man der wäßrigen Monomerlösung die Komponenten des

Initiatorsystems zusetzt, vorzugsweise in der Reihenfolge Eisensalz, Wasserstoffperoxid, Mercaptan. Gewünschtenfalls können auch das wasserlösliche Mercaptan und das Eisensalz vorher in der Monomerenlösung gelöst und das Wasserstoffperoxid allein zur Polymerisationsauslösung zugesetzt werden. Ebenso ist es möglich, im Lauf der Polymerisation weitere Anteile der Monomeren und/oder des Redoxsystems bzw. seiner Komponenten gleichmäßig oder portionsweise unter Rühren zuzugeben.

Die Polymerisation ist in der Regel nach wenigen Minuten abgeschlossen. Es entsteht eine klare viskose Polymerisatlösung. Ihre Viskosität hängt vom Molekulargewicht des Polymerisats und vom Feststoffgehalt ab. Es ist vorteilhaft, diese Größen so aufeinander abzustimmen, daß die Viskosität nicht über 100 Pa.s, vorzugsweise nicht über 20 Pa.s liegt.

Für viele Zwecke kann die Polymerisatlösung als solche eingesetzt werden. Sie kann jedoch auch in bekannter Weise, z.B. durch Walzentrocknung oder Sprühtrocknung, in ein pulverförmiges Festprodukt umgewandelt werden, das sich bei Bedarf wieder in Wasser lösen läßt.

Anwendung

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich für alle Zwecke, für die bisher entsprechende Acrylsäure- oder Methacrylsäurepolymerisate von niedrigem bis mittlerem Molekulargewicht eingesetzt worden sind, zeichnen sich vor diesem aber in der Regel durch eine höhere Wirksamkeit je Gewichtseinheit aus.

Das Anwendungsgebiet läßt sich im weitesten Sinne mit der Dispergierung von feststoffreichen und feststoffarmen wäßrigen Systemen umschreiben. Dazu gehören Dispergiermittel für Mineralstoffe und Pigmente in feststoffreichen Systemen, Sedimentationsverzögerer für Trübstoffe, Krustenverhinderer mit Wirksamkeit gegen Calciumcarbonat- und Calciumphosphat-Krusten, calciumbindende Mittel und Zusätze zu Wasch- und Reinigungsflotten, Kalt- und Heißwassersystemen, Phosphatersatzstoffe, die z.B. in Anteilen von 1 bis 10 Gew.-% in Waschmitteln eingesetzt werden können. Weitere Anwendungen sind Viskositätsregulierungsmittel für wäßrige Beschichtungsmassen, Verlaufshilfsmittel, Appreturen und Schlichten für Textilien.

Beispiel 1

In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Glasgefäß werden 300 g Wasser, 100 g Acrylsäure, 0,5 g Mercaptoäthanol und 0,01 g Eisen-II-sulfat vorgelegt und 5 g 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. In kurzer Zeit steigt die Temperatur auf 80 - 90 Grad C an. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und nochmals 100 g Acrylsäure und 0,5 g Mercaptoäthanol zugegeben. Die Polymerisation dieser zweiten Stufe wird wiederum durch Zusatz von 5 g 30%iger Wasserstoffperoxidlösung ausgelöst. Man erhält eine klare, ca. 40 %ige Polymerisatlösung von schwach säuerlichem Geruch und einer Viscosität von ca. 10 000 mPas. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts beträgt 57 000; die Uneinheitlichkeit 2,3.

Beispiele 2 - 6

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, jedoch werden anstelle der dort genannten Mengen Mercaptoäthanol und Wasserstoffperoxid die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Mengen eingesetzt.

Weiterhin sind in der Tabelle die Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der erhaltenen Molekulargewichte sowie die sich dadurch ergebende Uneinheitlichkeiten dargestellt. Die Produkte sind frei von Geruch nach Schwefelverbindungen.

Tabelle 1:

Nr.	Beispiel	Wasser (g)	Monomere (g)	Mercapto- äthanol (g)	Wasserstoff- peroxid- lösung 30 %ig (g)	Eisen(II)- sulfat (g)	Feststoff- gehalt (%)	Mw	Mn	U
1	300 1. Stufe: 100 Acrylsäure 2. Stufe: 100 Acrylsäure	300	0,5	0,5	5,0	0,01		1)	2)	3)
2	300 1. Stufe: 100 Acrylsäure 2. Stufe: 100 Acrylsäure	-	1,0	1,0	10,0	0,01	40	$5,7 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	2,3
3	300 1. Stufe: 100 Acrylsäure 2. Stufe: 100 Acrylsäure	-	1,0	1,0	10,0	-	40	$2,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	1,5
4	300 1. Stufe: 100 Acrylsäure 2. Stufe: 100 Acrylsäure	-	2,0	2,0	10,0	0,01	40	$1,46 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^3$	1,7
5	545 1. Stufe: 181 Acrylsäure 2. Stufe: 181 Acrylsäure	-	5,0	5,0	10,0	0,01	40	$5,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	2,4
6	526 1. Stufe: 175 Acrylsäure 2. Stufe: 175 Acrylsäure	-	12,7	12,7	27,3	0,018	40	$3,3 \cdot 10^3$	$1,86 \cdot 10^3$	0,81
			35,0	35,0	43,8	0,0175	40	$1,25 \cdot 10^3$	$7,77 \cdot 10^2$	0,61

1) Mw = Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts

2) Mn = Zahlenmittelwert des Molekulargewichts

3) U = Uneinheitlichkeit

Beispiel 7

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 545 g Wasser, 181 g Methacrylsäure, 12,7 g Mercaptoäthanol und 0,018 g Eisen(II)sulfat vorgelegt und 27,2 g 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. In kurzer Zeit steigt die Temperatur auf 80 - 90 Grad C an. Man erhält eine ca. 28 %-ige Polymerisatlösung, die frei von Geruch nach Schwefelverbindungen ist. Ihre Viskosität beträgt ca. 100 mPas.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes liegt bei 2180, das Zahlenmittel bei 1310 und die Uneinheitlichkeit bei 0,66.

Das Polymerisat besitzt eine hohe Wirksamkeit als Pigmentverteiler in wäßrigen Überzugsmittelsystemen.

Beispiel 8

Gemäß Beispiel 1 werden 555 g Wasser, 277,5 g Methacrylsäure, 97,5 g Acrylsäure, 33,3 g Mercaptoäthanol, 0,018 g Eisen(II)sulfat und 40,7 g 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung zur Reaktion gebracht. Man erhält eine schwach säuerlich riechende, 40 %-ige, klare Polymerisatlösung mit einer Viskosität von ca. 400 mPas. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes beträgt 2940, das Zahlenmittel 1600, die Uneinheitlichkeit 0,84. Das Polymerisat besitzt eine gute Wirksamkeit als Pigmentverteiler.

Beispiele 9 - 18

Die Beispiele 9 - 18 beschreiben die Copolymerisate von Methacrylsäure oder Acrylsäure mit Estern, Hydroxyestern, Amiden und Nitrilen der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Es wird wie in Beispiel 1 verfahren.

Die Zusammensetzung der Monomergemische sowie die verwendeten Mengen an Mercaptoäthanol und Wasserstoffperoxid sind zusammen mit den erhaltenen Molekulargewichten in Tabelle 2 angegeben.

Alle Polymerisatlösungen sind frei von Geruch nach Schwefelverbindungen. Die Polymerisate der Beispiele 9, 10, 11, 15, 16 und 17 besitzen ein besonders hohes Calcium-Bindevermögen von $> 1000 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ eingesetzter Festsubstanz. Im Vergleich dazu hat reine Polyacrylsäure vergleichbaren Molekulargewichts nur ein Calciumbindevermögen von ca. $500 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ Festsubstanz.

Das Calciumbindevermögen wird folgendermaßen bestimmt:

1 g Polymerisat-Trockensubstanz werden in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ml 2-%iger Sodalösung versetzt. Die Lösung wird mit Natronlauge auf pH 9 eingestellt und bei diesem Wert mit einer 4,41 %igen wäßrigen Lösung von Calciumacetat bis zur bleibenden Trübung titriert. Das Calciumbindevermögen pro Gramm Polymerisat ergibt sich aus der in Milliliter bestimmten Titrationsmenge durch Multiplikation mit dem Faktor 25.

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	Wasser (g)	Monomere (g)	Mercapto- äthanol (g)	Wasserstoff- peroxid- lösung 30 %ig (g)	Eisen(II)- sulfat (g)	Feststoff- gehalt (%)	Mw	Mn	U	CaCO ₃ -Binde- vermögen (mg CaCO ₃ /g Trockensubstanz)
9	600	1. Stufe: 170 Acrylsäure 30 Acrylsäure- äthylester 2. Stufe: 170 Acrylsäure 30 Acrylsäure- äthylester	12,0	20	0,02	40	3,4·10 ³	1,73·10 ³	0,96	1830
10	563	1. Stufe: 163,5 Acrylsäure 24,1 Acrylsäure- methylester 2. Stufe: 163,5 Acrylsäure 24,1 Acrylsäure- methylester	7,5	18,7	0,018	40	3,6·10 ³		0,58	1034
11	600	160 Acrylsäure 40 Acrylsäure- methylester	12,0	20,0	0,02	28	2,36·10 ³		0,69	2800
12	563	1. Stufe: 167,6 Acrylsäure 20,0 Acrylsäure- amid 2. Stufe: 167,6 Acrylsäure 20,0 Acrylsäure- amid	7,5	18,7	0,018	43	3,39·10 ³		0,91	550
13	563	1. Stufe: 163,4 Acrylsäure 24,2 Methacryl- säureamid 2. Stufe: 163,4 Acrylsäure 24,2 Methacryl- säureamid	7,5	18,7	0,018	42	3,06·10 ²		0,80	640

Fortsetzung zu Tabelle 2:

Nr.	Beispiel	Wasser (g)	Monomere (g)	Mercapto- äthanol (g)	Wasserstoff- peroxid- Lösung 30 %ig (g)	Eisen(II)- sulfat (g)	Feststoff- gehalt (%)	Mw	Mn	U	CaCO ₃ -Binde- vermögen (mg CaCO ₃ /g Trockensubstanz)
14	600	196,0 4,0	Acrylsäure Acrylsäure- n-butylester	12,0	20	0,01		2,18·10 ³	1,35·10 ³	0,62	611
15	600	160,0 40,0	Acrylsäure Acrylsäure- nitril	12,0	20,0	0,02	27	2,41·10 ³		0,44	2280
16	540	108,0 72,0	Acrylsäure 2-Hydroxy- äthylacrylat	13,5	18,5	0,018	26	2,3·10 ³		0,86	2800
17	540	162,0 18,0	Acrylsäure 2-Hydroxy- äthylacrylat	13,5	18,5	0,018	26	1,47·10 ³		0,54	1350
18	540	162,0 18,0	Methacryl- säure 2-Hydroxy- äthylacrylat	13,5	18,5	0,018	27	1,92·10 ³	1,26·10 ³	0,52	502

Beispiele 19 - 22

Die Beispiele 19 - 22 demonstrieren die Unempfindlichkeit der Molekulargewichtssteuerung von der Wasserstoffperoxidkonzentration.

Im übrigen wird wie in Beispiel 1 verfahren.

Tabelle 3:

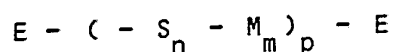
Beispiel Nr.	Wasser (g)	Acrylsäure (g) 1. Stufe 2. Stufe	Mercapto- äthanol pro Stufe (g)	Wasserstoff- peroxid- lösung 30 %ig 1. Stufe 2. Stufe (g)	Eisen (II)- sulfat (g)	Feststoff- gehalt (%)	Mw
19	300	100 100	2,0	5 5	0,01	40	$1,35 \cdot 10^4$
20	300	100 100	2,0	10 10	0,01	40	$1,4 \cdot 10^4$
21	300	100 100	2,0	20 20	0,01	40	$1,3 \cdot 10^4$
22	300	100 100	2,0	30 30	0,01	40	$1,35 \cdot 10^4$

Beispiel 23

Es wird verfahren wie in Beispiel 1. Anstelle von Mercaptoäthanol wird die äquivalente Menge Thioglykolsäure verwendet. Gegenüber Beispiel 1 wird hier ein wesentlich höhermolekulares Polymerisat mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung erhalten. ($M_w = 334.000$, $U = 13,05$).

Patentansprüche

1. Wasserlösliches Polymerisat oder Copolymerisat der Acryl- oder/und Methacrylsäure der Struktur



- worin E eine Endgruppe der Struktur H-, RS-, R-SO- oder HO-
- R den Rest eines wasserlöslichen Mercaptans
- S eine polymerisierte Einheit der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder von deren einwertigem Salz
- M eine polymerisierte Einheit eines oder verschiedener mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mischpolymerisierbarer Comonomerer
- p die mittlere Gesamtzahl der Einheiten S und M,
- n der prozentuale Anteil der Einheiten S in Grundmol-%,
- m der prozentuale Anteil der Einheiten M in Grundmol-% bedeuten

wobei p den Mindestwert von 10 hat, n einen Wert von 50 bis 100 % und m einen Wert von 0 bis 50 % hat und die Einheiten S und M gemischt auftreten können.

2. Wasserlösliches Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Einheiten M von niederen Alkylestern der Acryl- und/oder Methacrylsäure ableiten.

3. Wasserlösliches Polymerisat nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsgrad p einen Wert von 10 bis 250, insbesondere 10 bis 150 hat.
4. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Polymerisats oder Copolymerisats der Acryl- oder/und Methacrylsäure, bei dem eine wäßrige Lösung, die 50 bis 100 Mol% an Acryl- oder Methacrylsäure und gegebenenfalls bis zu 50 Mol% eines oder verschiedener mit Acryl- bzw. Methacrylsäure mischpolymerisierbaren Comonomeren, bezogen auf die Molsumme der polymerisierbaren Monomeren, und ein Initiatorsystem enthält, auf eine zur Auslösung der radikalischen Polymerisation geeignete Temperatur gebracht wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Initiatorsystem eine Mischung aus Wasserstoffperoxid, einem wasserlöslichen Eisen-Salz und einem wasserlöslichen Mercaptan eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere niedere Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Mercaptan Mercaptoäthanol eingesetzt wird.
7. Verwendung des wasserlöslichen Polymerisats oder Copolymerisats als calcium-bindender Zusatz in wäßrigen Systemen, insbesondere in Wasch- und Reinigungsflotten und in Kalt- oder Heißwassersystemen.

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymerisat aus 60 bis 90 Mol% Acrylsäure und 40 bis 10 Mol% Äthylacrylat eingesetzt wird.
9. Verwendung des wasserlöslichen Polymerisats oder Copolymerisats als Dispergiermittel für Mineralstoffe und Pigmente in feststoffreichen wäßrigen Systemen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 87/00268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 4 C 08 F 220/06

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)

Int. Cl. 4 C 08 F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 3 080 347 (C.L. SANDBERG) 5 March 1963 see claims 1-9; column 2-4 ---	1-9
Y	US, A, 4 095 035 (V. LAMBERTI) 13 June 1978 see claims 1-3; column 3 ---	1-9
Y	EP, A, 0 113 048 (BASF) 11 July 1984 see claims 1-9; pages 6-7 -----	1-9

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
7 September 1987 (07.09.87)

Date of mailing of the international search report
6 October 1987 (06.10.87)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 87/00268 (SA 17513)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/09/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3080347		GB-A- 954834 GB-A- 954835 FR-A- 1255559	
US-A- 4095035	13/06/78	US-A- 3922230	25/11/75
EP-A- 0113048	11/07/84	DE-A- 3244989 JP-A- 59113009 DE-A- 3320864	07/06/84 29/06/84 13/12/84

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/DE 87/00268**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴	C 08 F 220/06	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US, A, 3080347 (C.L. SANDBERG) 5. März 1963 siehe Ansprüche 1-9; Spalte 2-4 --	1-9
Y	US, A, 4095035 (V. LAMBERTI) 13. Juni 1978 siehe Ansprüche 1-3; Spalte 3 --	1-9
Y	EP, A, 0113048 (BASF) 11. Juli 1984 siehe Ansprüche 1-9; Seiten 6-7 -----	1-9
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
7. September 1987	- 6 OCT 1987	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	L. ROSSI	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00268 (SA 17513)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/09/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3080347		GB-A- 954834 GB-A- 954835 FR-A- 1255559	
US-A- 4095035	13/06/78	US-A- 3922230	25/11/75
EP-A- 0113048	11/07/84	DE-A- 3244989 JP-A- 59113009 DE-A- 3320864	07/06/84 29/06/84 13/12/84

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82