



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 251/00, 261/00, 289/00, C11D 3/37, D06L 3/02, 1/12, C02F 5/10</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/17444</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 1995 (29.06.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04187</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1994 (16.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 43 993.4 22. December 1993 (22.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Frank [DE/DE]; Pastoratsweg 15, D-47533 Kleve (DE). KLIMMEK, Helmut [DE/DE]; Moerser Strasse 369, D-47803 Krefeld (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gross St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, NO, PL, RO, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: GRAFT COPOLYMERS OF UNSATURATED MONOMERS AND POLYHYDROXY COMPOUNDS, PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: PPROPFCOPOLYMERISATE VON UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN UND POLYHYDROXYVERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to water-soluble, acid-group-containing graft copolymers which are at least partly biodegradable based on polyhydroxy compounds and monoethylenically unsaturated carboxylic, sulphonic and/or phosphonic acids or their salts and possibly other monomers. The invention also relates to a process for producing said graft copolymers at temperatures of up to 200 °C by means of radical polymerisation initiators, in that a total mixture of 1-60 wt % of polyhydroxy compounds, their derivatives or mixtures and 95-40 wt % of a monomer mixture containing at least one monoethylenically unsaturated carboxylic acid, at least one monoethylenically unsaturated sulphonic acid, a monoethylenically unsaturated sulphonic acid ester and/or vinyl phosphonic acid or their salts with monovalent cations and possibly other monomers is polymerised. The invention also relates to the use of the graft copolymers in aqueous systems for bonding polyvalent metal ions, inhibiting water hardness, as an additive in washing and cleaning agents, as a textile auxiliary, as a dispersant, especially for pigments, and as an auxiliary in paper and leather production.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Ppropfcopolymerisate mit zumindest teilweise biologischer Abbaubarkeit auf der Basis von Polyhydroxyverbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuren und/oder Phosphonsäuren oder den Salzen dieser Säuren sowie die ggf. weiteren Monomeren. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Ppropfcopolymerisate bei Temperaturen bis 200 °C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, indem eine Gesamtmischung aus 1 - 60 Gew. % Polyhydroxyverbindungen, deren Derivaten oder deren Mischungen und 95 - 40 Gew. % einer Monomermischung, die wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, einen monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureester und/oder Vinylphosphonsäure oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie ggf. weitere Monomere enthält, polymerisiert wird. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der Ppropfcopolymerisate in wässrigen Systemen, zur Bindung von mehrwertigen Metallionen, zur Inhibierung der Wasserhärte, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Textilhilfsmittel, Dispergiemittel, insbesondere für Pigmente sowie als Hilfsmittel bei der Papier- und Lederherstellung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Pfropf-Copolymerisate von ungesättigten Monomeren und Polyhydroxyverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Pfropfcopolymerisate mit einer zumindest teilweisen biologischen Abbaubarkeit auf der Basis von Polyhydroxyverbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren sowie ggf. weiteren Monomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in wäßrigen Systemen. Dazu zählen z. B. die Inhibierung der negativen Auswirkungen von Wasserhärte, die dispergierende Wirkung auf Pigmente, der Einsatz in Wasch- und Färbeflotten, sowie die Verwendung als Hilfsmittel bei der Papier- und Lederherstellung.

Bei diesen Anwendungen der wasserlöslichen Polymere kommt es darauf an, mehrwertige Metallionen zu komplexieren, Härtebildner des Wassers am Ausfallen zu hindern, Pigmente in hoher Konzentration bei niedriger Viskosität zu dispergieren oder Schmutzteilchen in Waschprozessen zu suspendieren und am Wiederaufziehen auf das Gewebe zu hindern.

Aufgrund einer in den letzten Jahren immer stärker in den Vordergrund tretenden ökologischen Betrachtungsweise war ein großer Teil der Bemühungen zur Entwicklung neuer Polymere auf deren biologische Abbaubarkeit gerichtet. In ganz besonderem Maße standen dabei die Produkte im Vordergrund, deren Anwendung und Entsorgung in wäßrigen Systemen erfolgte. In einigen Bereichen, wie etwa der Papierindustrie, erlebten daher abbaubare Polymere wie z. B. Stärken eine Renaissance als Bindemittel, in anderen Bereichen wurden Pfropfpolymerisate aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Stärke oder Zucker, und synthetischen Monomeren entwickelt. Für viele Anwendungen sind die technischen Anforderungen aber relativ hoch und können von den Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe nicht in der Weise erfüllt werden, wie es mit den bisher verwendeten rein synthetischen Polymeren der Fall war. Beispielhaft sind die Polycarboxylate in Misch-Schichten für Textilfasern zu nennen, bei denen als Kompromiß zwischen Abbaubarkeit und Schlichteeigenschaft oft eine Mischung aus Stärke und Polycarboxylat eingesetzt wird.

Ein anderes wichtiges Einsatzgebiet wasserlöslicher Polymere sind die Wasch- und Reinigungsmittel.

In den letzten Jahren war dort die Entwicklung durch den Ersatz der Polyphosphatbestandteile geprägt, die, wie bekannt, zu einer Überdüngung der Gewässer und den unter dem Stichwort Eutrophierung bekannten Problemen führen.

Polyphosphate besitzen neben der Primärwaschwirkung auch ein günstiges Sekundärwaschverhalten, in dem sie die Erdalkalimetallionen aus dem Waschwasser, den Textilien und dem Schmutz entfernen, die Ausfällungen unlöslicher Erdalkalimetallsalze auf den Textilien verhindern und den Schmutz in der Waschlauge suspendiert halten. Dadurch werden auch nach mehreren Waschgängen Inkrustationen und Vergrauungen unterdrückt. Als Ersatzstoffe für Polyphosphate werden derzeit Polycarboxylate, wie Polyacrylsäuren und Acrylsäure/Maleinsäurecopolymere wegen ihrer Bindefähigkeit für Erdalkalitionen und wegen ihres Kalkdispergiervermögens eingesetzt, die durch den sogenannten Hampshire-Test bzw. dessen Modifikation nach Richter-Winkler charakterisiert werden. [Richter, Winkler in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4].

Für Waschprozesse ist neben dem erwähnten Calciumbinde- und Dispergiervermögen auch das hydrophile Suspendiervermögen nach K. Schulze, G. Schreier "Die Photometrische Bestimmung des hydrophilen Suspendiervermögens - ein Beitrag zur Beurteilung des Schmutztragevermögens von Waschflotten" (Hüls Information, Chemische Werke Hüls AG) von großer Bedeutung. Das hydrophile Suspendiervermögen ist ein Maß für das Schmutztragevermögen von Waschmittelbuildern und wird durch Trübungsmessungen an einer Eisenoxidsuspension ermittelt. Die derzeit sich im Handel befindenden Polycarboxylate haben ein äußerst geringes hydrophiles Suspendiervermögen, das in etwa 10 bis 20fach niedriger liegt als das des Natriumtripolyphosphates.

Dem Problem der Eutrophierung konnte durch den Einsatz der Polycarboxylate begegnet werden. Ein biologischer Abbau dieser Polymeren findet jedoch nur in einem sehr begrenzten Maße statt, wobei die in der Literatur referierten Abbauraten zwischen 1 und 10 % liegen. Angaben hierzu sind in den Veröffentlichungen von J. Lester et. al. "The partitioning of polycarboxylic acids in activated sludge", Chemosphere, Vol. 21, Nos. 4-5, pp 443-450 (1990), H. Schumann "Elimination von ¹⁴C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen", Wasser Abwasser (1991) S. 376-383, P. Berth "Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in Waschmitteln", Angewandte Chemie (1975) S. 115-142 zu entnehmen.

Vom ökologischen Standpunkt her ist die Einbringung großer Mengen nicht abbaubarer

Verbindungen in die Umwelt bedenklich. Als Lösung bietet sich die Verwendung teilweise oder völlig biologisch abbaubarer, d.h. zu Kohlendioxid und Wasser mineralisierbarer Polymere an.

Polyhydroxyverbindungen vom Typ der Glycerine, Polysaccharide und Polyvinylalkohole stellen hinsichtlich ihrer bekannten biologischen Abbaubarkeit ideale Produkte dar, jedoch sind die anwendungstechnischen Eigenschaften ungenügend. Es hat deshalb Bemühungen gegeben, diesen Polyhydroxyverbindungen durch Modifizierung ein verbessertes Eigenschaftsniveau zu geben, so beschreibt z. B. die EP 0 427 349 A2 die Einführung von Carboxylgruppen in Polysaccharide durch Oxidation.

Das Calciumbindevermögen des so modifizierten Polysaccharids erfährt dadurch eine Verbesserung, erreicht aber bei weitem nicht das Niveau synthetischer Polycarboxylate. Mit dem Gewinn an Calciumbindevermögen verliert das Polysaccharid andererseits jedoch einen Teil seiner ursprünglich vorhandenen biologischen Abbaubarkeit.

Ein alternativer Weg für die Synthese von zumindest teilweise abbaubaren wasserlöslichen Polymeren ist die Pfropfcopolymerisation von Kohlenhydraten und ungesättigten carboxylgruppenhaltigen Monomeren.

In der EP 0 324 595 A2 werden polyacrylatfreie Cobuilder beschrieben, die durch eine sehr aufwendige mehrstufige Modifizierung von Polyhydroxyverbindungen, u.a. auf Basis von Polyvinylalkohol gebildet werden. Man verestert dabei die Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren mit einem Überschuß an Maleinsäureanhydrid in wasserfreien organischen Lösemitteln, trennt von nicht abreagierten Chemikalien ab und macht eine weitere Umsetzung mit Aminocarbonsäuren, um dann erneut durch Fällungsreaktionen in organischen Lösemitteln eine von Nebenprodukten gereinigte Verbindung zu erhalten. Aufgrund der angegebenen, langen Reaktionszeiten von z.T. 48 Stunden, der aufwendigen Herstellungsweise und der Hydrolyseanfälligkeit, wegen der das Produkt nicht mit alkalischen oder sauren Waschmittelbestandteilen direkt in Verbindung kommen darf, stellen diese Produkte weder eine technische noch ökonomische Lösung für in Waschmittel einzusetzende Massenprodukte dar.

Aus der DE 37 14 732 C2 sind Copolymerisate ungesättigter Carbonsäuren mit alkalischen Lösungen zur Enolatbildung befähigter Monosaccharide bekannt, die teilweisen biologischen Abbau aufweisen und deren CaCO_3 -Bindevermögen im Rahmen handelsüblicher Polyacrylate liegen soll. Als zur Enolatbildung befähigte Monosaccharide wer-

den in erster Linie Glucose, Fructose, Mannose, Maltose, Xylose und Galactose erwähnt. Das Herstellungsverfahren ist technisch aufwendig und kompliziert, da nicht die Originalpolymerisatlösung, sondern der sich durch saure Fällung ergebende Niederschlag das Endprodukt des Herstellungsverfahrens darstellt, wobei das gefällte Polymerisat als schleimiger, schwer zu isolierender Niederschlag in einer schwierig abzutrennenden Form anfällt.

Aus der DE 40 03 172 A1 sind radikalisch initiierte Pfropfcopolymerisate aus Mono-, Oligo- bzw. Polysacchariden mit einer Kombination aus ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren als Waschmitteladditive bekannt, die zumindest eine teilweise biologische Abbaubarkeit aufweisen sollen. Darüber hinaus werden den Pfropfpolymerisaten vergleichbare bis bessere inkrustationsinhibierende Wirkungen in Textilwaschmitteln zugeschrieben als sie von den saccharidfreien Polymeren aus ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bekannt sind, wie sie beispielsweise in der EP 0 025 551 B1 beschrieben werden. Die als Rezepturbestandteil der DE 40 03 172 A1 vorgeschriebenen Dicarbonsäuren zeigen neben ihrer, dem Fachmann hinlänglich bekannten, schweren Polymerisierbarkeit noch einen weiteren Nachteil, der sich in einem teilweisen Verlust an Carboxylgruppen durch den Austritt von Kohlendioxid während der Polymerisation zeigt. Diese Kohlendioxidabspaltung ist in der Literatur beschrieben von BRAUN in Makromol. Chemie 96 (1966) 100-121 und TATE in Makromol. Chemie 109 (1967) 176-193 und bedeutet für das Verfahren einen ökonomischen Verlust. Außerdem wird die Effektivität des Polyelektrolyten durch den teilweisen Verlust der Carboxylgruppen gestört. Weiterhin werden die Polymerisate nach DE 40 03 172 A1 zwar durch Klärschlämme eliminiert, eindeutige Angaben zum biologischen Abbau sind jedoch nicht festzustellen.

In der japanischen Patentantragsveröffentlichung JP-A-61-31497 wird die Verwendung eines Pfropfpolymeren als biologisch abbaubare Waschmittelkomponente beschrieben. Diese Pfropfpolymeren sind aus Polysacchariden vom Typ Stärke oder Dextrin oder Cellulose und wasserlöslichen Monomeren aufgebaut, wobei unter den wasserlöslichen Monomeren diejenigen mit Carboxylgruppen und unter diesen wiederum (Meth)Acryl-, Itacon-, Malein- oder Fumarsäure eindeutig bevorzugt werden. In den Anwendungsbeispielen werden Pfropfpolymeren aus Dextrin und Acrylsäure beschrieben, die Dextringehalte von 67 bis 34 Gew% aufweisen. Die biologische Abbaubarkeit wurde entsprechend den MITI-Richtlinien getestet und bewegte sich zwischen 42 und 10 %, d. h. sie lag noch unter dem Gehalt an Naturstoff im Pfropfpolymerisat. Bezüglich des Calciumbindevermögens und der Beständigkeit gegen Hartwasser werden keine Angaben gemacht. Die Waschkraft eines dieser Pfropfpolymeren enthaltenden Waschmittels war,

trotz einer sehr hohen Einsatzmenge von 20 Gew% Pffropfpolymer, nur auf dem Niveau eines Vergleichswaschmittels mit der dem Pffropfpolymer entsprechenden Menge an Zeolith.

In der EP 0 465 287 A1 wird eine Waschmittelkomposition beschrieben, die u. a. ein Pffropfpolymer als Builder enthält, der aus synthetischer Polydextrose und einem ungesättigtem wasserlöslichen Monomer aufgebaut ist. Ausdrücklich bevorzugt werden die Monomeren (Meth)Acrylsäure bzw. in Kombination mit Malein- oder Itaconsäure. In den Beispielen werden lediglich Pffropfpolymer aus Polydextrose und Acrylsäure aufgeführt und bei einem Waschversuch wurde im Vergleich zu Zeolith eine um 46 % verminderte Inkrustation gefunden. Dieses Ergebnis ist deutlich schlechter als die Resultate der Waschversuche mit den Pffropfpolymerisaten gemäß DE 40 03 172 A1, wo Inkrustationsinhibierungen von bis zu 57 % erreicht wurden.

Demzufolge sind die Pffropfpolymerisate nach EP 0 465 287 A1 und nach JP-A-61-31497 in Waschprozessen weniger wirksam als die Polymerisate nach DE 40 03 172 A1. Für eine vergleichende Beurteilung des Calciumbindevermögens oder etwa der Inhibierung von Hartwasserbestandteilen der beschriebenen Pffropfpolymeren fehlen vergleichbare Daten. Da aber beide Eigenschaften die Waschwirkung wesentlich beeinflussen, dürften die Polymere nach DE 40 03 172 A1 auch darin besser sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, in einem einfachen technischen Verfahren unter Vermeidung decarboxylierender Monomerer Pffropfcopolymere mit Polyhydroxyverbindungen herzustellen, die ein verbessertes hydrophiles Suspendiervermögen aufweisen, die eine erhöhte Effizienz bezüglich der mehrwertige Metallionen komplexierenden Eigenschaften besitzen, sowie gute Inhibitoren für Wasserhärte sind und dispergierende Eigenschaften für Stoffe in wäßrigen Systemen haben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Copolymerisat aus Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und einer Monomermischung folgender Zusammensetzung:

- A) 45 - 96 Gew% monoethylenisch ungesättigte C3-C10-Monocarbonsäure allein oder in Mischungen untereinander und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen
- B) 4 - 55 Gew% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen

- C) 0 - 30 Gew% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert sind
- D) 0 - 45 Gew% anderer wasserlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere
- E) 0 - 30 Gew% anderer, in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere
Die Summe der Polymerisationskomponenten aus A bis E beträgt immer 100 Gew%.
- F) Der Anteil an Polyhydroxyverbindungen beträgt 1 - 60 Gew% bezogen auf die Gesamtmischung (Summe aus A bis F).

Polyhydroxyverbindungen sind erfindungsgemäß mono-, di-, oligo- und polymere Glycerine bzw. deren Gemische, teil- und vollverseifte Polyvinylalkohole, die aus Polyvinylestern bzw. Polyvinylethern bzw. aus Vinylether- bzw. Vinylestercopolymeren durch Verseifung oder Hydrolyse entstanden sind, sowie Polysaccharide pflanzlichen, tierischen, mikrobiellen oder synthetischen Ursprungs. Als Polysaccharide seien beispielhaft Stärke, Cellulose, Johannisbrotkernmehl, Dextran, Guargummi, Xanthan, Xylan, Pektin, Algin und Chitin sowie synthetische Polydextrose genannt. Aus kommerziellen Gründen ist der Einsatz von Stärke und Cellulose bevorzugt. Wegen der verbesserten Löslichkeit werden weiterhin bevorzugt modifizierte Polysaccharide eingesetzt, d.h. entweder durch thermische, mechanische, enzymatische, oxidative oder säurekatalytische Einwirkung im Molekulargewicht veränderte Polysaccharide (Reaktionsprodukte) bzw. durch chemische Modifizierung, wie Veresterung, Veretherung, Hydrierung und Umglykosidierung zu Derivaten veränderte Polysaccharide verwendet. Beispielhaft hierfür seien Weiß- und Gelbdextrine, Maltodextrine, oxidierte und säureabgebaute Stärken, Carboxymethylstärke, Dialdehydstärke, kationische, anionische und neutrale Ether und Ester der Cellulose und Stärke genannt. Ausgenommen werden Zucker und Zuckerderivate sowie Oligomere mit 1 bis 6 Monosaccharideinheiten, wie sie in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 21 381 beschrieben werden.

Weiterhin können als Polyhydroxyverbindungen erfindungsgemäß auch Mischungen der genannten Polyhydroxyverbindungen mit Mono- oder Oligosacchariden oder deren Derivaten verwendet werden.

Ebenso ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate Derivate mit Polyhydroxyverbindungen enthalten, die aus den genannten Polyhydroxyverbindungen und anderen Komponenten der Monomerenmischung im Verlauf des Herstellungsprozesses

gebildet werden.

Weitere, vorteilhaft zu verwendende Derivate von Polyhydroxyverbindungen sind Zuckersäuren wie z. B. Glucarsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure oder andere Polyhydroxycarbonsäuren wie etwa Dimethylhydroxypropionsäure, sowie Ester von Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Weinsäure- oder Citronensäureester von Polyglycerin, Zuckeralkoholen, Zuckercarbonsäuren, Mono- und Oligosacchariden, hydrierten und/oder chemisch modifizierten Mono- und Oligosacchariden, Aminozuckern, Triethanolamin, Trishydroxyethylmelamin.

Als Polyhydroxyverbindungen sind weiterhin verwendbar Mono- oder Difettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, wie Glycerin, Polyglycerin, von Derivaten von hydrierten Zuckern, Anhydroverbindungen, beispielsweise Sorbitan oder Anhydrosorbit. Beispielfhaft seien Sorbitanmonooleat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanstearat bzw. -isosteart, Sorbitanlaurat, Sorbitansesquioleat, Polyoxiethylenoleat, Polyoxyethylen und Polyoxypropylensorbitol und Triglycerinmonolaurat und Triglycerinsteart genannt.

Oftmals ist es von Vorteil, Polysaccharide mit einer kombinierten Modifizierung aus Molekulargewichtsabbau und chemischer Modifizierung einzusetzen, oder aber auch Mischungen verschiedener Polyhydroxyverbindungen zu verwenden.

Für die unter A) genannten monoethylenisch ungesättigten C3- bis C10-Monocarbonsäuren kommen Acrylsäure, Vinylessigsäure, 3-Vinylpropionsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Dimethacrylsäure, 2-Pentensäure, 3-Hexensäure und 2-Hexensäure, deren Alkali- und/oder Ammonium- und/oder Aminsalze sowie entsprechende Mischungen in Frage. Bevorzugt sind Methacrylsäure, Acrylsäure und Vinylessigsäure, besonders bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Bei den in der Gruppe B) genannten sulfonsäurehaltigen Monomeren und monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureestern sind insbesondere Vinyl-, Allyl- und Methallylsulfonsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure sowie Schwefelsäureester des Hydroxyethyl(meth)acrylats oder von olefinisch ungesättigten Alkoholen, wie z.B. Allyl- und Methallylsulfat und/oder deren Alkali- und/oder Ammonium- und/oder Aminsalze bevorzugt.

Die unter C) genannten Monomere sind Polyglykoether und Polyglykolester und/oder Ester von (Meth)Acrylsäure und (Meth)Allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen

sein können, beispielhaft seien hier ein mit 10 Mol Äthylenoxid verätherter Allylalkohol und ein Methoxypoly(ethylenglykol)methacrylat mit 20 Ethylenoxideinheiten genannt.

Die unter D) genannten Monomere haben aufgrund ihrer Funktionalität einen das Molekulargewicht erhöhenden Charakter, was durch einen höheren Polymerisationsgrad bzw. durch Verzweigungen und Vernetzungen erreicht wird. Geeignet sind somit gut polymerisierbare Monomere und solche mit zwei oder mehreren ethylenischen Doppelbindungen, die als bifunktionelle Vernetzer wirken oder auch Monomere mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer anderen funktionellen Gruppe. Beispiele hierfür sind Acrylamid, Allylmethacrylat und Glycidylmethacrylat.

Als Monomere nach E) kommen beispielsweise Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl-(meth)acryläureester, Maleinsäuremono- und -dialkylester sowie N-Alkyl- und N,N-Dialkyl-(meth)acrylamide und Vinylcarbonsäureester in Frage, z.B. Methyl-, Ethyl- und Butyl(meth)acrylate, die entsprechenden Hydroxyethyl-, -propyl-, -butyl-(meth)acrylate, N-Methyl-, N-Dimethyl-, N-tert.-Butyl- und N-Octadecylacrylamid sowie Maleinsäuremono- und -diethylester sowie Vinylacetat und Vinylpropionat, sofern die damit hergestellten Copolymere wasserlöslich sind.

Die vorgenannte Aufzählung der speziellen Polyhydroxyverbindungen und speziellen Monomeren ist nur beispielhaft erwähnt und soll keinerlei einschränkende Wirkung haben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden in Lösung oder Suspension erhalten werden.

Vorzugsweise wird die Polymerisation der Monomeren in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von in Radikale zerfallenden Polymerisationsinitiatoren. Verwendet werden können Redoxsysteme und thermisch zerfallende Radikalbildner bzw. Kombinationen daraus, aber auch durch Strahlen initiierte Katalysatorsysteme.

Als Initiatoren eignen sich vor allem Peroxide, wobei Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Peroxodisulfate bzw. deren Kombination bevorzugt sind. Die Initiatoren werden kombiniert mit an sich bekannten Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumsulfit, Hydrazin, Schwermetallsalzen u. a.. Das Initiatorsystem kann je nach Durchführung der Polymerisation kontinuierlich dosiert oder in Portionen oder bei wechselnden pH-Werten zugefügt werden. Die Molekulargewichte können in bekannter Weise durch Regler, wie z. B. Mercaptoverbindungen, beeinflusst werden.

Die Pffropfcopolymerisation kann unter adiabatischen oder isothermen Bedingungen durchgeführt werden, wobei die Reaktion beispielsweise so geführt werden kann, daß man einen Teil des Monomerengemisches vorlegt, die Polymerisation startet und dann die Monomerenmischung zudosiert. Die Polyhydroxykomponente wird entweder komplett in die Vorlage gegeben oder zusammen mit der Monomerenmischung dosiert oder aber nur zu einem Teil vorgelegt und zum anderen Teil dosiert. Bei der Copolymerisation kann die Temperatur in einem weiten Bereich schwanken. Dieser Bereich liegt zwischen 0° C und 200° C. Je nach den zu verwendenden Initiatoren können Temperaturen zwischen 10 C und 150° C, vorzugsweise zwischen 20° C und 120° C optimal sein. Möglich ist es, die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels bei reduziertem oder erhöhtem Druck durchzuführen.

Bevorzugt wird die Polymerisation unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt. Der Polymerisationsstart erfolgt dann zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, z. B. bei 25 °C. Die durch die freiwerdende Polymerisationswärme erreichte Endtemperatur hängt von den eingesetzten Monomeren und Konzentrationsverhältnissen ab und kann bei einem entsprechenden Druck beispielsweise bis 180 °C betragen.

Während der Copolymerisation kann der pH-Wert der Reaktionsmischung in einem weiten Bereich schwanken. Vorteilhaft wird die Copolymerisation bei niedrigen pH-Werten durchgeführt, etwa in der Art, daß die eingesetzte Acrylsäure nicht oder nur teilweise vorneutralisiert wird und man gegebenenfalls erst gegen Ende der Polymerisation neutral (pH 7 - 8) einstellt. Im Falle der Verwendung von Polysacchariden kann es bei der abschließenden Neutralisation zu Verfärbungen des Polymerisates kommen, die sich durch eine Neutralisation der sauren Monomeren vor der Polymerisation verhindern läßt. Es ist jedoch immer darauf zu achten, daß durch die pH-Werteinstellung das Copolymerisationsverhalten der Monomeren gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäßen Pffropfcopolymerisate können in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise hergestellt werden.

In den folgenden Beispielen werden Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymerisate erläutert. Es wird insbesondere gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate gegenüber dem Stand der Technik sowohl ein überlegenes hydrophiles Suspensionsvermögen als auch ein erhöhtes Bindevormögen für mehrwertige Kationen aufweisen und darüber hinaus eine starke Verzögerung der Ausfällung unlöslicher Calcium- und Magnesiumsalze bewirken.

Die erfindungsgemäßen Pffropfcopolymerisate können als Dispergier- und Komplexier-

mittel eingesetzt werden. Mit ihnen werden mehrwertige Metallionen in wasserlöslichen Komplexen gebunden. Sie dienen zur Inhibierung von Wasserhärte. Sie sind Hilfsmittel und Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Wasch- und Färbeflotten, wobei sie im besonderen als Cobuilder hervorragend geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Pffropfcopolymerisate sind gut biologisch abbaubar und können sehr gut in Textilwaschmitteln, Geschirrspülmitteln, Kalk- und Kesselsteinentfernern, Wasserbehandlungsmitteln und Textilhilfsmitteln verwendet werden. Die Pffropfcopolymerisate können dabei in wäßriger Lösung, als Pulver oder als Granulat eingesetzt werden.

In der folgenden Tabelle wird angegeben, in welchen Mengen (als Gewichtsprozent) die Pffropfcopolymerisate im allgemeinen in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

Pulverwaschmittel (Textilien)	3 bis 30 %
Wasserenthärter	5 bis 30 %
Reinigungsmittel /z.B. Haushaltsreiniger)	1 bis 5 %
Geschirreiniger (maschinell)	5 bis 25 %

Dabei können beispielhaft, die Erfindung jedoch nicht beschränkende Rezepturen für Wasch- und Reinigungsmittel angegeben werden:

Pulverwaschmittel	A	B
Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	8 %	6%
Fettalkoholethoxylat	5 %	5%
Seife	3 %	5%
Zeolith A	25 %	-
Natriumcarbonat	15 %	25%
Natriummetasilikat	5 %	5%
Magnesiumsilikat	1 %	-
Natriumperborat	20 %	15%
Pffropfcopolymerisate	5 %	10%
Natriumsulfat, Wasser u.a.	ad 100 %	ad 100%
Geschirreiniger (maschinell)		
Tensid, schaumarm	2 %	
Natriummetasilikat	50 %	

Natriumcarbonat		5 %
Pfropfcopolymerisate		5 %
Natriumsulfat	ad	100 %

Klarspüler

Tensid, schaumarm		10 %
Pfropfcopolymerisate		5 %
Isopropanol		10 %
Cumolsulfonat		2 %
Wasser	ad	100 %

Geschirrspülmittel (manuell)

Paraffinsulfonat, Na-Salz		20 %
Fettalkoholethersulfat, Na-Salz		5 %
Betain		3 %
Pfropfcopolymerisate		2 %
Wasser	ad	100 %

Allzweckreiniger

Paraffinsulfonat, Na-Salz		5 %
Fettalkoholethoxylat		5 %
Isopropanol		5 %
Pfropfcopolymerisate	1 -	3 %
Wasser	ad	100 %

Toilettenreinigungsmittel

Fettalkoholsulfat		25%
Pulverseife		5%
Fettalkoholethoxylat		20%
Pfropfcopolymerisate		3%
Natriumbicarbonat		20%
Parfümöl		5%
Natriumsulfat	ad	100%

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind als Hilfsmittel bei der Veredlung von Textilien oder Textilmaterialien vorteilhaft verwendbar. So beim Abkochen bzw. Beuchen von

Baumwolle unter Bindung der Härtebildner und unter Dispergierung der Baumwollbegleitsubstanzen bzw. Verunreinigungen, deren Wiederaufziehen verhindert wird und indem sie die Wirkung von Tensiden unterstützen. Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden als Stabilisatoren beim Bleichen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt; bei der zusätzlichen Verwendung von stabilisierenden Silikaten verhindern sie Silikatabscheidungen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind auch als Hilfsmittel in Wasch- und Färbeflotten kontinuierlicher und diskontinuierlicher Art anwendbar, wobei der unfixierte Farbstoff entfernt wird und gute Wasch-, Wasser- und Reibechtheiten erreicht werden. Im Falle von Polyesterfasern wird zusätzlich die Abtrennung von sich herauslösenden und den Färbeprozess störenden oligomeren Polyesterbestandteilen durch die dispergierende Wirkung der Polymeren erreicht.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate fördern beim Färben von Zellulosefasern die Löslichkeit von Reaktiv- und Direktfarbstoffen und bewirken eine verbesserte Egalität des Farbstoffes auf der Faser, insbesondere bei Anwesenheit hoher Salzmengen in der Flotte. Sie können als Mittel zum Anteigen der Farbstoffe in der Küpenfärberei oder als Dispergatoren im Pigmentierungsbad vorteilhaft eingesetzt werden. Bei Schwefelfärbungen unterstützen sie die Feinverteilung der Farbstoffe und verhindern das Bronzieren.

Beim Färben von Synthesefasern wird durch die erfindungsgemäßen Polymerisate die Bildung von Agglomeraten aus Dispersionsfarbstoffen verhindert, so daß Ablagerungen in den Wickelkörpern vermieden werden.

Bei der Nachwäsche von Echtfärbungen und Drucken werden durch die erfindungsgemäßen Polymerisate nicht fixierte Farbstoffanteile gebunden und das Wiederaufziehen wird drastisch reduziert. Durch die erhöhte Diffusion der Farbstoffe zur Waschflotte wird durch die Polymerisate eine optimale Entfernung unfixierter Farbstoffe unter Einsparung von Wasser und Energie erreicht.

Die erfindungsgemäßen Produkte stellen so beim Nachbehandeln von Naphtholfärbungen einen wirkungsvollen Ersatz für Polyphosphate dar, bei der Nachwäsche von Reaktivdrucken werden Ausfällungen von Calciumalginat verhindert.

Die dispergierende und komplexbildende Wirkung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt dabei ohne Remobilisierung von Schwermetallverbindungen, sowohl aus Farbstoffchromophoren (Reaktiv-, Metallkomplexfarbstoffen) als auch aus an sich wasserun-

löslichen, natürlichen oder industriell verursachten Ablagerungen.

Die Einsatzmengen können in der Praxis gegenüber herkömmlichen Hilfsmitteln, wie Polyacrylaten bis um das 3- bis 5-fache reduziert werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in Kombination mit Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden, in unneutralisierter Form (als saure Einstellung) in Kombination mit komplexierend wirkenden organischen Säuren, wie Citronensäure, Milchsäure, Gluconsäure und Phosphonsäuren und Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Derartige Kombinationen werden beispielsweise vorteilhaft anstelle der bisher üblichen mehrstufigen, in jeweils separaten Bädern erfolgenden Vorbehandlung, beispielsweise von hochbelasteter Baumwolle oder Baumwolllinters, mit den Stufen saure Extraktion, Choritbleiche, Abkochen und H_2O_2 -Bleiche, in der Weise vorgenommen, daß die Vorbehandlung in nur einem veränderbaren Behandlungsbad unter Zusatz der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt.

Diese erfindungsgemäße Verfahrensweise läßt sich auch auf Continue-Prozesse übertragen. Die genannten Verfahrensweisen vermeiden die Bildung von unerwünschten organischen Halogenverbindungen und entsprechende Umweltbelastungen.

Die Polymerisate eignen sich als Zusätze zum Entschlichten von wasserhärteempfindlichen Faserschichten, z.B. Polyesterschichten.

Bei der Lederherstellung bewirken die erfindungsgemäßen Polymerisate während der Chromgerbung eine erhöhte Chromaufnahme durch das Leder und in der Nachgerbung füllende und weismachende Eigenschaften des Leders.

Aufgrund der dispergierenden und schwermetallkomplexierenden aber nicht remobilisierenden Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate weiterhin in vorteilhafter Weise als Hilfsmittel bei der Papierherstellung, beispielsweise beim Bleichen von Zellstoff und anderen Fasermaterialien, zur Herstellung von Dispersionen von Pigmenten und Füllstoffen, wie Kaolin, Calciumcarbonat, Satinweiß, Talkum, Titandioxid, Aluminiumhydroxid und Bariumsulfat, sowie zur Herstellung von Streichfarben, wobei Füllstoff- und Pigmentslurries und Streichfarben mit hohem Feststoffgehalt und hoher

Lagerstabilität erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können in Kombination mit anderen Hilfsmitteln eingesetzt werden.

Aufgrund der hohen Effizienz der erfindungsgemäßen Polymerisate, aus der sich niedrige Einsatzkonzentrationen in der Anwendung ergeben, und der guten biologischen Abbaubarkeit weisen die Produkte eine hohe ökologische Akzeptanz auf.

Die in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ausgeführten Polymerisationsreaktionen wurden im 2-Liter-Reaktionskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Dosiereinrichtungen für flüssige und gasförmige Stoffe durchgeführt.

Beispiel 1

248,9 g Acrylsäure, 133,2 g dest. Wasser, 64,0 g 50%ige Natronlauge, 64,5 g Natriummethallylsulfonat, 201,8 g einer 25%igen wäßrigen Lösung von MOWIOL 5-88 (Polyvinylalkohol der Fa. HOECHST) und 107,6 g einer 60%igen wäßrigen Lösung von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat (20 mol EO) werden im Polymerisationsreaktor vermischt und auf 15°C abgekühlt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 20 mg Eisen-II-sulfat, gelöst in 17,8 g dest. Wasser, 4,0 g Natriumdisulfit und 5 g tert.-Butylhydroperoxid (70%ig), gelöst in 17,8 g dest. Wasser, gestartet. Die Temperatur steigt innerhalb von 2 Minuten auf 65°C, dann wird mittels eines Heizbades auf 75°C erhöht und über 1,5 Stunden mit der Dosierung eines zweiten Initiatorsystems aus den Komponenten 17 g t-Butylhydroperoxid(70%ig) gelöst in 66,7 g dest. Wasser und 10 g Natriumdisulfit gelöst in 66,7 g dest. Wasser begonnen. Nach Ablauf der Dosierung wurde noch 30 Minuten nachgerührt, abgekühlt und mit 163,6 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 43,1% und ist von trübem Aussehen, die Trübung ist im Zustand stabil und verschwindet beim Verdünnen. Der Restgehalt an Acrylsäure beträgt 20 ppm, der an Methallylsulfonat 0,2%, das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 29\ 128$.

Beispiel 2

212,1 g Acrylsäure, 200,0 g dest. Wasser, 75,0 g Natriummethallylsulfonat, 54,5 g 50%ige Natronlauge und 150,0 g Triglycerin werden im Polymerisationsreaktor vorgelegt und bei 24°C mit 5,9 g Mercaptoethanol, 26 mg Eisen-II-sulfat, gelöst in 10 g dest.

Wasser, und 4 g Wasserstoffperoxid(35%ig), gelöst in 10 g dest. Wasser versetzt. Die Polymerisation setzt spontan ein und erreicht nach 4 Minuten 101°C, um dann wieder abzufallen. Ab 75°C wird über 1,5 Stunden ein zweites Initiatorsystem bestehend aus 10,7 g Natriumpersulfat, gelöst in 50 g dest. Wasser und 10,7 g Natriumdisulfit, gelöst in 50 g Wasser zudosiert. Nach dem Ende der Dosierung wird 30 Minuten nachgerührt, abgekühlt und mit 139,4 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das farblose, klare Endprodukt hat einen pH-Wert von 5,8 und einen Trockensubstanzgehalt von 52,8 %, der Restgehalt an Acrylsäure beträgt 15 ppm, das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 5907$.

Beispiel 3

Hier wird bis auf die Initiatoren das Beispiel 2 wiederholt. Der Polymerisationsstart wird durch 20 mg Eisen-II-sulfat, gelöst in 10 g dest. Wasser, 3 g Natriumdisulfit und 4 g t-Butylhydroperoxid(30%ig), gelöst in 10 g dest. Wasser ausgelöst, wobei die Temperatur von 20°C auf 98°C ansteigt. Die analog zu Beispiel 1 durchzuführende zweite Initiierung besteht aus 12 g t-Butylhydroperoxid(70%ig), gelöst in 50 g dest. Wasser und 9 g Natriumdisulfit, gelöst in 50 g dest. Wasser.

Das Endprodukt ist eine klare, farblose Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 51,4 % und einem Restgehalt an Acrylsäure von 10 ppm, das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 11480$.

Beispiel 4

Hier wird das Beispiel 1 mit der Änderung wiederholt, daß die Polyvinylalkohollösung gegen 50,4 g Triglycerin ausgetauscht werden und die Wassermenge auf 284,6 g erhöht wird.

Das klare, farblose Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 43,2%, einen Restgehalt an Acrylsäure von < 10ppm und an Methallylsulfonat von 0,16%. Das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 23540$.

Beispiel 5

In Abänderung zum Beispiel 4 wurde die Menge an Triglycerin auf 194,6 g erhöht und die Initiierung wie folgt durchgeführt: Polymerisationsstart mit 10 g Mercaptoethanol, 30mg Eisen-II-sulfat und 6 g Natriumdisulfit, gelöst in 17,8 g dest. Wasser und 8 g t-Butylhydroperoxid(70%ig), gelöst in 17,8 g dest. Wasser. Die analog zu Beispiel 1

durchzuführende zweite Initiierung wurde mit 14 g Natriumpersulfat, gelöst in 66 g dest. Wasser und 10 g Natriumdisulfit, gelöst in 66 g dest. Wasser durchgeführt.

Das klare, farblose Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 50,3 %, einen Restgehalt an Acrylsäure von 10 ppm und an Methallylsulfonat von 0,3%, das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 3\ 470$.

Beispiel 6

Hier wird in Abänderung zu Beispiel 3 das Triglycerin durch 150,8 g des Stärkedextrins Maltodextrin MD 20 (Fa. AVEBE) ersetzt und die Initiierung zum Polymerisationsstart erfolgt, nach Zugabe von 10 g Mercaptoethanol, mit 20 mg Eisen-II-sulfat und 3 g Natriumdisulfit, gelöst in 10 g dest. Wasser und 4 g t-Butylhydroperoxid(70%ig), gelöst in 10 g dest. Wasser. In der analog zu Beispiel 1 durchzuführenden zweiten Initiierung werden 10 g Natriumpersulfat und 10 g Natriumdisulfit, jeweils gelöst in 50 g dest. Wasser eingesetzt.

Das Endprodukt ist eine klare Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 54,7 % und einem Restgehalt an Acrylsäure von < 20 ppm. Das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 2\ 996$.

Beispiel 7

212,1 g Acrylsäure, 284 g dest. Wasser, 54,5 g 50%ige Natronlauge, 194,6 g Maltodextrin MD 20 (Stärkedextrin der Fa. AVEBE) und 75 g Natriummethallylsulfonat werden miteinander gelöst und bei 15°C mit 20 mg Eisen-II-sulfat und 4 g Natriumdisulfit, gelöst in 17,8 g dest. Wasser, sowie 5 g t-Butylhydroperoxid(70%ig), gelöst in 17,8 g dest. Wasser versetzt. Die Temperatur steigt innerhalb von 4 Minuten auf 70°C, dann wird mit der Dosierung der zweiten Initiierung, bestehend aus den Lösungen von 14 g Natriumpersulfat und 10 g Natriumdisulfit in jeweils 66 g dest. Wasser, über 1,5 Stunden begonnen. Danach wird 30 Minuten nachgerührt und nach dem Abkühlen mit Natronlauge neutralisiert. Das leicht trübe Polymerisat hat einen Trockensubstanzgehalt von 49,9 %, einen Restgehalt an Acrylsäure von < 20 ppm und an Methallylsulfonat von 0,18%. Das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 26\ 225$.

Beispiel 8

Hier wird das Beispiel 3 mit der Änderung wiederholt, daß zusätzlich 2 g Allylglycidylether in der Rezeptur eingesetzt werden und das in der analog zu Beispiel 1

durchzuführenden zweiten Initiierungsstufe 12g Natriumpersulfat und 10 g Natriumdisulfid, jeweils in 50 g dest. Wasser gelöst, Verwendung finden.

Das farblose, klare Polymerisat hat einen Trockensubstanzgehalt von 52,8 % und einen Restgehalt an Acrylsäure von < 20 ppm, das Molekulargewichtsmittel beträgt $M_w = 14872$.

Vergleichsbeispiel 1 (nach DE 37 14 732 C2, Beispiel 2)

108 g Acrylsäure werden mit 300 g 20%iger Natronlauge neutralisiert. 91 g Glucose werden in 100 g Wasser gelöst und mit 49 g 35%iger H₂O₂-Lösung vermischt. 100 g Wasser werden im Reaktionsgefäß auf 85 °C erhitzt, und dann läßt man über 90 Minuten die Acrylsäure- und Glucoselösung zulaufen, der pH-Wert wird bei 9,0 gehalten. 10 Minuten nach Abschluß der Dosierung steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß plötzlich auf 103 °C an, und das Polymerisat verfärbt sich gelb. Anschließend wird abgekühlt. Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 30,6 % und eine Viskosität von 220 mPa.s. Durch Zugabe von Salzsäure läßt sich das Polymer in Form eines schleimigen Niederschlags ausfällen, der schwierig abtrennbar ist.

Vergleichsbeispiel 2 (nach DE 40 03 172 A1, Beispiel 21)

243 g Wasser, 160 g Saccharose, 47,9 g Maleinsäureanhydrid, 0,57 g phosphorige Säure und 2 g Natriumhydrogensulfid werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und im Stickstoffstrom 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Dann fügt man zur Vorlage langsam 70,5 g 50%ige Natronlauge zu und dosiert innerhalb von 5 Stunden bei 80 °C eine Lösung von 133,6 g Acrylsäure in 141,9 g Wasser und innerhalb von 6 Stunden Lösungen von 8,1 g 35%igen Wasserstoffperoxid in 37,6 g Wasser und 2,85 g Natriumsulfat in 40 g Wasser gleichmäßig dazu. Anschließend wird der Ansatz noch 2 Stunden nacherhitzt. Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 37,7 % und eine Viskosität von 155 mPa.s.

Vergleichsbeispiel 3 (nach DE 40 03 172 A1, Beispiel 25)

290 g Maltodextrin MD 14 (Dextroseäquivalentwert 14, Fa. Avebe), 470 g Wasser, 4,2 ml 0,1%ige wäßrige Lösung von Eisen-II-ammoniumsulfat, 101,4 g Maleinsäureanhydrid und 74,5 g Natriumhydroxid werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nach Siedebeginn dosiert man innerhalb von 5 Stunden eine Mischung aus 120 g Acrylsäure und 132,7 g einer 50%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der

Acrylamidomethylpropansulfonsäure und innerhalb von 6 Stunden 80 g 30%iges Wasserstoffperoxid und eine Lösung von 24 g Natriumpersulfat in 72 g Wasser und hält dabei die Temperatur am Siedepunkt des Gemisches. Nach Ende der letzten Initiatordosierung wird 1 h nacherhitzt. Dann wird mit 155 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Man erhält eine trübe braune Lösung mit einem Feststoffgehalt von 45,2 % und einer Viskosität von 560 mPa.s. Innerhalb von 14 Tagen hat sich aus der trüben Lösung ein Niederschlag abgesetzt.

Beispiel 9 - Bestimmung der Beständigkeit gegenüber hartem Wasser

Zu einem Prüfwasser von 33,6 °dH (reine Calciumhärte) wird eine bestimmte Menge 10%iger PfropfcopolymerLösung gegeben, 5 Minuten auf einer Heizplatte gekocht und anschließend optisch bezüglich Klarheit, Opaleszenz und Trübung beurteilt. Durch Variation der Menge an Pfropfcopolymer wird die Konzentration an Gramm Produkt (Trockensubstanz) pro Liter Hartwasser ermittelt, bei der nach vorhergehender Trübung/Opaleszenz erstmals eine klare Lösung auftritt.

Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse machen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eine wirksame und verbesserte Inhibierung von Kesselstein oder ähnlichen Ablagerungen bzw. Ausfällungen von Bestandteilen des Hartwassers erreicht werden kann.

Tabelle 1

Produkt Beispiel	Hartwasserbeständigkeit, klar bei (g T.S. / l)
1	0,5
2	2,5
3	2,5
4	0,5
5	0,5
7	0,5
8	2,0
Vergleichsbeispiel 1	>3,0
Vergleichsbeispiel 2	3,0

Beispiel 10 - Bestimmung des Calciumbindevermögens

Das Calciumbindevermögen wird nach dem sog. Hampshire-Test durchgeführt, bei dem man das Polymer in Gegenwart von Carbonationen mit Calciumacetatlösung titriert. Der Endwert der Titration wird in mg CaCO₃/g Polymer angegeben.

Durchführung: 1 g Komplexbildner (erfindungsgemäßes Polymerisat oder Vergleichsprodukt) wird in 50 ml dest. Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert, mit 10 ml 2%iger Natriumcarbonatlösung versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und der pH-Wert auf 11,0 eingestellt. Die Titration erfolgt mit 0,25 m Calciumacetatlösung bis zum Auftreten einer andauernden deutlichen Trübung/Fällung. Die Vorstufe zur Trübung macht sich in einer leichten Opaleszenz bemerkbar, der Übergang ist je nach Komplexbildner schmal oder breit. Einige der erfindungsgemäßen Polymerisate haben eine so hohe Komplexfähigkeit, daß außer einer Opaleszenz keine weitere Trübung auftritt

Tabelle 2

Produkt Beispiel Nr.	Calciumbindevermögen nach Hampshire (mg CaCO ₃ /g Polymer)
1	1600
3	1184
5	>1600
6	1374
7	>1600
Polyacrylsäure	710
Maleinsäure/Acrylsäure- Copolymer (30/70Gew.%)	625
Vergleichsbeisp. 1	299
Vergleichsbeisp. 2	697

Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen sehr hohe Werte für das Calciumbindevermögen. Durch Mitverwendung von Maleinsäureanhydrid (Vergleichsbeispiele 2 und 4) bzw. durch das Fehlen von Sulfonsäuregruppen enthaltendem Monomer (Vergleichsbeispiel 1) entstehen Polymerisate mit schlechterem Bindevermögen für Calcium.

Beispiel 11 - Bestimmung des hydrophilen Suspendiervermögens

Das Schmutztragevermögen von Waschmittelbuildern kann durch die Bestimmung des hydrophilen Suspendiervermögens charakterisiert werden. dabei wird als Maß für das Schmutztragevermögen das Suspendiervermögen gegenüber pulverisiertem Eisenoxid angesehen. Die Bestimmung des Suspendiervermögens erfolgt durch photometrische Trübungsmessung einer Suspension, die aus der Prüfsubstanz, einem Eisenoxidpigment und dem Tensid MARLON A (Alkylbenzolsulfonat) besteht. In einem Schüttelzylinder wird das Eisenoxid in einer wäßrigen Lösung der Testsubstanz unter Zusatz von MARLON A intensiv geschüttelt und nach 24 Stunden die Stärke der dann noch zu beobachtenden Trübung photometrisch bestimmt. Gemessen wird die Extinktion E_{450} bei 450 nm in einer 1 cm-Küvette.

Die ermittelten Extinktionswerte stellen Maßzahlen für das hydrophile Suspendiervermögen dar. Produkte mit hoher Suspendieraktivität stabilisieren die Pigmente in der wäßrigen Phase und weisen hohe Extinktionswerte auf.

Tabelle 3

Polymer nach Beispiel	Extinktion E_{450}
2	150
3	60
5	160
6	170
Natriumtripolyphosphat	140
Handelsprodukt* aus Malein- säure/Acrylsäure (30/70Gew.%)	6

* Sokalan CP5 (BASF AG)

Beispiel 12 - Inkrustierverhalten bei einem Waschversuch

In einer Haushaltswaschmaschine wurde Baumwollgewebe mit einer Waschpulverformulierung gewaschen, die 10 Gew.% Polymertrockensubstanz als Builder enthält. Nach 12 Wäschen bei 90°C mit Wasser von 13°dH wurde der Restaschegehalt des Gewebes ermittelt. Als Vergleichspolymer wurde ein Handelsprodukt aus Maleinsäure/Acrylsäure

(30/70Gew.%) herangezogen. Die Vergrauungsinhibierung wurde in einer Linitest-Laborwaschmaschine ermittelt.

Waschpulverzusammensetzung:

Alkylbenzolsulfonat	6%
Fettalkoholethoxylat	5%
Pulverseife	5%
Natriumcarbonat	25%
Natriumbicarbonat	25%
Natriumperborat	15%
Polymer (100% Feststoff)	10%
Natriumsulfat	ad 100%

Tabelle 4

Polymer	% Restasche	%Aufhellung
Beispiel 3	0,68	79
Beispiel 5	0,64	
Handelsprodukt	0,85	76

Beispiel 13 - Wäsche von Färbungen

Hier wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate am Beispiel einer diskontinuierlichen Wäsche nach einer Reaktivfärbung an einem Baumwollgewebe beschrieben.

Zunächst läßt man die Farbflotte ab und dann wird

1. im Überlauf 10 min bei 60 °C gespült
2. auf frischem Bad bei 90 °C 10 min gespült
3. mit 1g/l Polymerisat nach Beispiel 5 10 min bei 90 - 95 °C belassen
15 min bei 45 °C gespült.

Das Baumwollgewebe ist intensiv gefärbt, frei von Ausblutungen und hat eine gute Waschechtheit.

Die oben angegebenen Zeiten, Temperaturen und Reihenfolgen sind beispielhaft. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Polymerisate kann auch unter anderen Waschverfah-

rensbedingungen erfolgen.

Beispiel 14 - Verhalten der Dispergiermittel in stark alkalischer Flotte

Prüflösungen (500 ml Flotte) aus Wasser mit 24°dH, und 10g/l NaOH und dem erfindungsgemäßen Polymerisat werden auf Kochtemperatur erhitzt, 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann abgekühlt. Das Flottendefizit wird durch Wasserzusatz (20°dH) ausgeglichen.

Die Tabelle 6 gibt das Aussehen der Lösungen in Abhängigkeit von der Einsatzmenge verglichen mit den Handelsprodukten I, II und III an:

Tabelle 5

Einsatzmenge	0,5 g/l	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Produkt				
Produkt I	Ausflockung	Ausflockung	Ausflockung	klar
Produkt II	Ausflockung	Ausflockung	opal-klar	klar
Produkt III	opal-trüb	klar	klar	klar
Polymerisat nach Beisp.5	opal-trüb	klar	klar	klar

Klare Lösungen werden erhalten bei Einsatzmengen ab

3 g/l mit I

2 g/l mit II

1 g/l mit III

1 g/l Polymerisat nach Beispiel 5

Beispiel 15

Rohbaumwollstränge werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 mit 5 ml Essigsäure 30 Minuten abgekocht. 200 ml der Flotte werden anschließend auf 60°C abgekühlt und

mit jeweils

0,5 g/l, 1,0 g/l und 2 g/l des Polymerisats nach Beispiel 5
0,05 g/l Indanthrenblau BC Coll
20,0 ml/l NaOH 50 %ig und
5,0 g/l Hydrosulfit konz.
versetzt.

Nach einer Verweilzeit von 15 Minuten (bei 60°C) wurde die Flotte jeweils durch ein
Blaubandfilter abgesaugt.

Die Polymerisate zeigen eine gute Dispergierwirkung und verhindern bei den verwendeten
Einsatzkonzentrationen die Abscheidung von Ausflockungen.

Beispiel 16

Schwarzgefärbte PES-Flocke wurde bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit einer
Flotte von 1 g/l Polymerisat nach Beispiel 5 und 1g/l SOLOPOL DP (Fettamin-
ethoxylat, Handelsbezeichnung der Firma Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Kre-
feld) 20 Minuten bei 70° - 80°C behandelt und dann heiß und kalt gespült. Oligomere,
Farb- und Faserstaub werden von den Fasern entfernt.

Beispiel 17

Eine Bleiche von 100 % Baumwollinters mit einem Weißgrad von 29,5 (nach Elrepho)
wurde in einem Bad mit einem Flottenverhältnis von jeweils 1 : 20 mit folgenden
Behandlungsstufen durchgeführt:

1. Stufe Behandlung mit einer Flotte aus
 - 1 ml/l HCl konz. (37 %ig)
 - 2 ml/l einer Kombination enthaltend
 - 42,0 Teile des erfindungsgemäßen Polymerisats nach Beispiel 5, in
saurer Endeinstellung
 - 10,0 Teile Milchsäure
 - 25,0 Teile Gluconsäure
 - 4,0 Teile Phosphonsäure
 - 14,0 Teile eines C12-C18 Fettalkoholpolyglycoethersulfats und

5,0 Teilen eines schaumdämpfenden EO-PO-Blockpolymerisats
erfolgte innerhalb von 30 Minuten bei 25°C

- 2. Stufe**
- A) Behandlung mit einer Flotte aus
10 ml/l NaOH, 50 %ig
2 g/l Lavoral S313 (Polyacrylsäure, Handelsprodukt der Chemischen
Fabrik Stockhausen GmbH)
45 Minuten bei 95°C
- B) Behandlung mit einer Flotte aus
10 ml/l NaOH 50 %ig
2 g/l der Kombination nach Stufe 1
45 Minuten bei 95°C
- C) Behandlung mit einer Flotte aus
10 ml/l NaOH 50 %ig
2 g/l des erfindungsgemäßen Polymerisats nach Beispiel 5
erfolgte innerhalb von 45 Minuten bei 95°C
- 3. Stufe** Behandlung mit einer Flotte aus
3 ml/l der Kombination nach Stufe 1 und
8 ml/l Wasserstoffperoxid 35 %ig
erfolgte innerhalb von 45 Minuten bei 95°C
Das Wasserstoffperoxid wird zuvor in einer Lösung aus der Kombination
nach Stufe 1 und einer Teilmenge des Wasser verdünnt und erhitzt langsam
zugesezt.

Die Flotte wird abgelassen und das Material unter Zusatz von 2 ml/l Polymerisat nach
Beispiel 5 bei 80°C heiß gespült.

Der Weißgrad von mehreren Proben lag zwischen 69 und 70%.

Beispiel 18:

Zu einer Mischung aus 334,6 g dest. Wasser, 248,9 g Acrylsäure, 50,4 g Weinsäure, 64,5 g Natriummethallylsulfonat und 107,6 g Methoxypolyethylenglykolmethacrylat (20 Mol EO)(60%ige Lösung in Wasser) werden bei 10°C 20 mg Eisen(II)sulfat und 4 g Natriumdisulfit sowie 5 g t-Butylhydroperoxid (70%ig), jeweils gelöst in 17,8 g Wasser, zugegeben. Die Temperatur erhöht sich durch die einsetzende Polymerisationsreaktion auf 53°C und wird dann durch ein Heizbad auf 70°C gesteigert, worauf innerhalb 1 h zwei Lösungen aus 14 g Natriumpersulfat und 10 g Natriumdisulfit in jeweils 50 g Wasser zugetropft werden. Am Ende wird das Polymerisat mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. Die klare Polymerlösung hat einen Trockensubstanzgehalt von 42,2 % und eine Viskosität von 720 mPas.

Beispiel 19:

In Abänderung zu Beispiel 4 wurden anstelle von Triglycerin 56,1 g Natriumgluconat eingesetzt, sowie die Wassermenge auf 334,6 g erhöht. Die Initiierung der Polymerisation erfolgte bei 15°C durch die Zugabe von 20 mg Eisen(II)sulfat, 4 g Natriumdisulfit und 5 g t-Butylhydroperoxid (70%ig), jeweils gelöst in 17,8 g dest. Wasser. Nach Erreichen von 62°C wird die Temperatur mittels eines Heizbades auf 73°C erhöht und mit der Dosierung von 17 g t-Butylhydroperoxid (70%ig) und 10 g Natriumdisulfit, jeweils gelöst in 50 g Wasser, über eine Stunde begonnen. Nach Abschluß der Polymerisation wird mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Endprodukt ist eine klare Lösung mit 42,8% Trockensubstanz und die Hartwasserbeständigkeit beträgt 0,5 g TS/l.

Beispiel 20:

In Abänderung von Beispiel 19 werden anstelle von 56,1 g Natriumgluconat 50 g eines Citronensäureesters von Polyglycerin eingesetzt. Der Citronensäureester wurde durch direkte Kondensation von 0,3 Mol Polyglycerin mit 1,5 Mol Citronensäure (entsprechend der PCT/EP 92/00512, Seite 12, Bsp. 1) hergestellt, wobei entstehendes Kondensationswasser durch azeotrope Destillation entfernt wurde.

Beispiel 21:

In Abänderung von Beispiel 4 wurde das Triglycerin durch Glycerin ersetzt. Die Polymerisationsinitiierung erfolgte nach Zusatz von 10 g Mercaptoethanol und 30 mg Eisen(II)sulfat bei 15 °C durch 8 g t-Butylhydroperoxid (70%ig) und 6 g Natriumdisulfit, jeweils gelöst in 17,8 g Wasser. Nach einem Temperaturanstieg auf 100°C läßt man auf 78°C abkühlen und dosiert dann über 1 Stunde zwei Lösungen von 17 g t-Butylhydroperoxid(70%ig) und 10 g Natriumdisulfit, jeweils gelöst in 66 g Wasser. Nach dem Abkühlen wird mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Endprodukt ist eine klare Lösung mit 44,1% Trockensubstanz und einer Hartwasserbeständigkeit von 0,5 g TS/l.

Beispiel 22:

In Abänderung von Beispiel 21 wurde die Gewichtsmenge Natriummethallylsulfonat durch Acrylamidopropansulfonsäure ersetzt und die Menge Mercaptoethanol auf 2 g reduziert. Die Polymerisationsinitiierung erfolgte mit 20 mg Eisen(II)sulfat, 4g Natriumdisulfit und 5g t-Butylhydroperoxid(70%ig).

Das Endprodukt war eine klare Lösung mit 42,5% TS und einer Hartwasserbeständigkeit von 0,5 g TS/l.

Beispiel 23:

180 g dest. Wasser, 124,4 g Acrylsäure, 32g 50%ige Natronlauge, 303,5 g 41%ige Acrylamidlösung, 64,5 g Natriummethallylsulfonat, 46,2 g Glycerin und 107,5 g einer 60%igen Lösung von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat(20Mol EO) werden miteinander gelöst und dann mit 20 mg Eisen(II)sulfat und 4 g Natriumdisulfit, gelöst in 17,8 g Wasser sowie 5 g t-Butylhydroperoxid(70%ig), gelöst in 17,8 g Wasser versetzt. Die Temperatur steigt von 15°C auf 100°C an, um dann wieder abzufallen. Ab 75°C werden über 1 Stunde 17 g t-Butylhydroperoxid(70%ig) und 10 g Natriumdisulfit, jeweils gelöst in 50 g Wasser zudosiert. Nach dem Ende der Polymerisation wird mit Natronlauge neutralisiert. Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 42,1 %, eine Viskosität von 280 mPas und eine Hartwasserbeständigkeit von 0,5 g TS/l.

Beispiel 24:

In 281 g dest. Wasser werden 250,2 g Acrylsäure, 64,3 g Natronlauge (50%ig), 88,5 g Natriummethylsulfonat und 176,9 g Glycerin gelöst und mit 6,95 g Mercaptoethanol, 0,0312 Eisen-II-sulfat versetzt. Es wird eine Temperatur von 18°C eingestellt und die Polymerisation durch Zugabe von 4,72 g Wasserstoffperoxid (35%ig) gestartet. Nach 10 Minuten erreicht man mit 96°C das Temperaturmaximum und läßt danach auf 75°C abkühlen, um dann bei dieser Temperatur die Dosierung zweier Lösungen aus 12,6 g Natriumpersulfat in 59 g Wasser und 2,5 g Natriumdisulfit in 59 g Wasser über 1 Stunde durchzuführen. Zum Abschluß wird abgekühlt und mit 163,3 g Natronlauge (50%ig) neutralisiert. Das Polymerisat ist von heller Farbe, hat einen Trockensubstanzgehalt von 46,2 %, einen pH-Wert von 5,7 und eine Viskosität von 240 mPas.

Beispiel 25:

Hier wurde ein Polymerisat aus 50 Gew. % Natriumacrylat, 15 Gew. % Natriummethylsulfonat, 5 Gew. % Methoxypolyethylenglykolphosphat und 30 Gew. % Glycerin hergestellt. Die farblose, klare, wäßrige Polymerisatlösung hatte einen Trockensubstanzgehalt von 45,8 %, eine Viskosität von 133 mPas und einen pH-Wert von 5,5.

Beispiel 26:

Hier wurde ein Polymerisat aus 76,1 Gew. % Acrylsäure, 15,7 Gew. % Natriummethylsulfonat und 8,2 Gew. % Glycerin aufgebaut. Die wäßrige, farblose und klare Polymerisatlösung hatte einen pH-Wert von 5,5, einen Trockensubstanzgehalt von 42,8 % und eine Viskosität von 117 mPas.

Beispiel 27 - Peroxidstabilisierung in Bleichflotten

In diesem Versuch soll die Stabilisierungswirkung von Sequestriermitteln gegenüber der Flotte getestet werden. Der Flotte werden die einer Durchschnittsbaumwolle entsprechenden Mengen an Mineralien zugesetzt und ein Sequestriermittel, bzw. ein Komplexbildner. Die Bleichflotte wurde mit folgenden Zusätzen in Weichwasser angesetzt:

1,0 g/l Netzmittel (Mischung aus Isotrideylalkoholethoxylat und
Alkansulfonat)

0,2 g/l Magnesiumchlorid

1,0 g/l Stabilisator

4,0 ml/l Natronlauge (50%ig)

8,0 ml/l Wasserstoffperoxid (35%ig)

Der Restperoxidgehalt wird nach bestimmten, in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten/Temperaturen permanganometrisch bestimmt. Verglichen werden Ansätze mit Stabilisatoren aus erfindungsgemäßem Polymerisat nach Beispiel 1, mit Wasserglas (als Stand der Technik) und eine Blindprobe ohne Stabilisator. Man erkennt die gute, Peroxid stabilisierende Eigenschaft des erfindungsgemäßen Polymerisats:

Zeit (Min)	Temperatur (°C)	Restperoxidgehalt der Flotte (%)		
		Natriumwasserglas	Bsp. 1	Blindversuch
0	20	100	100	100
20	70	48,8	80,3	59,1
40	98	3,0	13,2	7,1
55	98	0,8	1,8	0,8
70	98	0,5	1,0	0,0

Beispiel 28 - Chromauszehrung bei der Lederherstellung

Bei der Chromgerbung werden Chromsalze in Gegenwart von Polymeren auf dem Leder fixiert. Der Erfolg der Chromgerbung bestätigt sich in einer möglichst hohen Chromaufnahme durch das Leder und einer möglichst hohen Schrumpftemperatur des Leders. Die Chromaufnahme des Leders wird indirekt durch das in der Flotte zurückbleibende Chromsalz bestimmt und mit dem Begriff Auszehrung benannt. Als Schrumpftemperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der das Leder zu schrumpfen beginnt. In der folgenden Tabelle sind die Chromgehalte der Gerbflotte, die daraus berechnete Auszehrung und die Schrumpftemperatur angegeben. Vergleichsbasis ist ein handelsübliches Acrylsäure/DIMAPA-Copolymer:

Polymer	Chromgehalt der Flotte (g Cr ₂ O ₃ /l)		Auszehrung (%)	Schrumpftemp. (°C)
	n. 3 hr	Vers.-Ende		
Handelspr.	2,28	0,81	64,5	95
Beisp. 24	3,19	0,61	80,9	95
Beisp. 2	2,84	0,61	78,5	94
Beisp. 26	2,77	0,40	85,4	94

Durch die erfindungsgemäßen Polymerisate wird ein sehr hoher Anteil Chromsalz aus der Flotte im Leder fixiert, die Chromauszehrung ist als sehr gut zu bezeichnen

Beispiel 29 - Nachgerbung von Leder

Bei der Nachgerbung von Leder werden Eigenschaften wie Weichheit, Narbenfestigkeit und Egalität beeinflusst. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse eines Nachgerbversuches mit erfindungsgemäßen Polymeren und dem Handelsprodukt aus Beispiel 28 als Vergleich aufgeführt. Verwendet wurden Rindhäute (wet blue, 1,8-1,0 Falzstärke). Die Beurteilung der Versuchsergebnisse geht von 1 bis 5, wobei 1 den besten Wert darstellt.

<u>Polymer</u>	<u>Weichheit</u>	<u>Narbenfestigkeit</u>	<u>Egalität</u>
Handelspr.	3-4	2	3
Beisp. 26	3-4	2	3
Beisp. 2	4	2	3-4

Patentansprüche

- 1) Pfcopolymerisate aus Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und einer Monomermischung, erhältlich durch radikalische Pfcopolymerisation einer Monomermischung aus
 - A) 45 - 96 Gew% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C3-C10-Monocarbonsäure und/oder wenigstens einem Salz einer solchen Monocarbonsäure mit einwertigem Kation,
 - B) 4 - 55 Gew% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltiger Monomeren, eines monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureesters und/oder Vinylphosphonsäure und/oder wenigstens einem Salz dieser Säuren mit einwertigen Kationen,
 - C) 0 - 30 Gew% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist,
 - D) 0 - 45 Gew% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
 - E) 0 - 30 Gew% anderer, in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere;die in der Summe aus A bis E 100 Gew% beträgt,
in Gegenwart von Polyhydroxyverbindungen und/oder deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, wobei der Gehalt der Polyhydroxyverbindungen und/oder deren Derivate und/oder deren Reaktionsprodukte in der Gesamtmischung 1 - 60 Gew.%, vorzugsweise 5 - 40 Gew.% und bevorzugt 5 - 30 Gew.% beträgt.
- 2) Pfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyhydroxyverbindungen Polysaccharide, bevorzugt Stärke, Stärkeabbauprodukte und Stärkederivate, Cellulose, Celluloseabbauprodukte und/oder Cellulosederivate enthalten.

- 3) Profpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyhydroxyverbindungen Polyvinylalkohol und/oder teilverseifte Polyvinylacetate und/oder teilhydrolysierte Polyvinylether enthalten.
- 4) Profpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyhydroxyverbindungen Glycerin und/oder Polyglycerine, insbesondere Diglycerin, Triglycerin und Monoisopropylidendiglycerin oder Monoisopropylidentriglycerin enthalten.
- 5) Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere A Acryl- und/oder Methacrylsäure, deren Alkali/Ammonium- und/oder Aminsalze enthalten.
- 6) Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere B Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Sulfatoethyl(meth)acrylat, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen enthalten.
- 7) Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte, mit Alkylenoxid modifizierte Verbindungen Allylalkohol oder die Ester von ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten, deren Alkoholkomponente mit Alkylenoxid modifiziert ist.
- 8) Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomer D molekulargewichtserhöhend wirkende Monomere, bevorzugt solche mit mehrfach monoethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und/oder mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer weiteren funktionellen vernetzend wirkenden Gruppe enthalten.
- 9) Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomer E Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester, Maleinsäuremono- und/oder -dialkylester, N-Alkyl und/oder N,N-Dialkyl(meth)acrylamide und/oder Vinylcarbonsäureester enthalten.
- 10) Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten nach Ansprüchen 1 - 9 aus

Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Lösung oder Suspension bei Temperaturen bis 200 °C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gesamtmischung aus 1 - 60 Gew%, bevorzugt 5 - 40 Gew.% und insbesondere bevorzugt 5 - 30 Gew.% Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und 95 - 40 Gew% einer Monomermischung aus

- A) 45 - 96 Gew% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C3-C10-Monocarbonsäure oder deren Salzen mit einwertigen Kationen,
 - B) 4 - 55 Gew% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren, eines monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureesters und/oder Vinylphosphonsäure und/oder den Salzen dieser Säuren mit einwertigen Kationen,
 - C) 0 - 30 Gew% wenigstens einer wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert wurde,
 - D) 0 - 45 Gew% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen radikalisch polymerisierbarer Monomeren,
 - E) 0 - 30 Gew% anderer in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomeren,
- die in der Summe aus A bis E 100 % beträgt, eingesetzt wird und daß die Bestandteile der Gesamtmischung aus Polyhydroxykomponenten und monoethylenisch ungesättigten Monomeren zur Polymerisation entweder insgesamt oder lediglich in Teilen vorgelegt und der Rest dosiert oder alle Bestandteile dosiert werden.

- 11) Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten nach Ansprüchen 1 - 9 aus Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten und/oder deren Derivaten und monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Lösung oder Suspension bei Temperaturen bis 200 °C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxyverbindungen Polysaccharide, bevorzugt Stärke, Stärkeabbauprodukte und Stärkederivate, Cellulose, Celluloseabbauprodukte

und/oder Cellulosederivate verwendet werden.

- 12) Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten nach Ansprüchen 1 - 9 aus Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten, deren Derivaten oder deren Mischungen und monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Lösung oder Suspension bei Temperaturen bis 200 °C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxyverbindungen Polyvinylalkohol und/oder teilverseifte Polyvinylacetate und/oder teilhydrolysierte Polyvinylether verwendet werden.
- 13) Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten nach Ansprüchen 1 - 9 aus Polyhydroxyverbindungen, deren Reaktionsprodukten, deren Derivaten oder deren Mischungen und monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Lösung oder Suspension bei Temperaturen bis 200 °C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxyverbindungen Glycerin und/oder Polyglycerine, insbesondere Diglycerin, Triglycerin und Monoisopropylidendiglycerin oder Monoisopropylidentriglycerin verwendet werden.
- 14) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 zur Bindung von mehrwertigen Metallionen.
- 15) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 zur Inhibierung der Wasserhärte.
- 16) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Zusatz und Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 17) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Zusatz und Komponente in Waschflotten.
- 18) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel bei der Textilveredlung.
- 19) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel bei der Vorbehandlung von Faserrohstoffen oder Textilmaterialien.
- 20) Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel

zum Abkochen, Beuchen und Bleichen von Faserrohstoffen, Fasern und Textilmaterialien.

- 21) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel beim Färben von natürlichen und/oder synthetischen Fasern oder Textilmaterialien.
- 22) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel beim Textildruck, insbesondere bei der Nachwäsche von Reaktivdrucken und Echtfärbungen von natürlichen und/oder synthetischen Fasern oder Textilmaterialien.
- 23) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel beim Entschlichten von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Textilmaterialien.
- 24) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel nach den Ansprüchen 18 - 23 dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kombination mit Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden eingesetzt werden.
- 25) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel nach den Ansprüchen 18 - 24 dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kombination mit komplexbildenden Carbonsäuren eingesetzt werden.
- 26) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel nach den Ansprüchen 19 und 20, 24 und 25 dadurch gekennzeichnet, daß sie zum chloritfreien Bleichen, vorzugsweise in mehrstufigen Verfahren in einem veränderbaren Behandlungsbad oder in solchen Continue-Prozessen eingesetzt werden.
- 27) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 zur Herstellung von Pigment- und Farbstoffdispersionen.
- 28) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel bei der Papierherstellung zur Herstellung von Pigment- und Füllstoffdispersionen sowie von Streichfarben.
- 29) Verwendung der Pffropfcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 - 9 als Hilfsmittel bei der Lederherstellung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International lication No
PCT/EP 94/04187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F251/00 C08F261/00 C08F289/00 C11D3/37 D06L3/02
 D06L1/12 C02F5/10

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 C11D D06L C02F

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.
X,P	WO,A,94 01476 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSSEN GMBH) 20 January 1994 see claims ---	1,2, 5-11, 14-29
X	EP,A,0 441 197 (BASF AG) 14 August 1991 cited in the application see example 25 ---	1,2,5,6, 10,11,16
X,P	DE,A,43 16 740 (HÜLS AG) 24 November 1994 see claim 1; example 1 ---	1,2,5,6, 10,11,16
X	EP,A,0 184 894 (CALGON CORP.) 18 June 1986 see claim 5; examples 3,4,7 ---	1,2,5,6, 10,11,15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 4 May 1995	Date of mailing of the international search report 07.06.95
--	---

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 Loiselet-Taisne, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 94/04187

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 103 254 (BASF AG.) 21 March 1984 see example 14 ---	1-3,5,6, 10,11, 15-17
X	EP,A,0 479 245 (PHILIPS PETROLEUM CO.) 8 April 1992 see page 18, line 25 - line 31; example 1; table XVI ---	1,2,5,6, 10,11
X	US,A,5 264 470 (EOFF) 23 November 1993 see claims 1-20; example 1; table 1 ---	1,2,5,6, 10,11
A	US,A,3 709 780 (R. C. SLAGEL ET AL.) 9 January 1973 see claims 1,2 -----	27,28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/04187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9401476	20-01-94	DE-C- 4221381	10-02-94
		AU-B- 4501293	31-01-94
		CA-A- 2138769	20-01-94
		CN-A- 1087649	08-06-94
		EP-A- 0648234	19-04-95
		FI-A- 946207	30-12-94
		SI-A- 9300359	31-03-94

EP-A-0441197	14-08-91	DE-A- 4003172	08-08-91
		AU-B- 628712	17-09-92
		AU-A- 7017291	08-08-91
		JP-A- 4356513	10-12-92
		US-A- 5227446	13-07-93

DE-A-4316740	24-11-94	NONE	

EP-A-0184894	18-06-86	AU-B- 615353	26-09-91
		AU-A- 4359889	01-02-90
		AU-A- 4819285	15-05-86
		AU-A- 8115991	31-10-91
		CA-A- 1239742	26-07-88
		DE-A- 3566387	29-12-88
		JP-B- 6085919	02-11-94
		JP-A- 61114797	02-06-86
		US-A- 4618448	21-10-86

EP-A-0103254	21-03-84	DE-A- 3233777	15-03-84
		DE-A- 3374938	28-01-88
		JP-A- 59064612	12-04-84

EP-A-0479245	08-04-92	US-A- 5106929	21-04-92
		US-A- 5130389	14-07-92
		US-A- 5098970	24-03-92
		AU-B- 641045	09-09-93
		AU-A- 8468891	02-04-92
		CA-A- 2043662	02-04-92
		JP-A- 5132528	28-05-93
		US-A- 5354806	11-10-94
		CA-A- 2044776	13-04-92
		US-A- 5286827	15-02-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 94/04187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0479245		CA-A- 2043661	01-05-92
		US-A- 5110887	05-05-92
		US-A- 5290871	01-03-94
		US-A- 5331021	19-07-94
		US-A- 5214117	25-05-93
		US-A- 5290870	01-03-94
		US-A- 5219970	15-06-93
		US-A- 5357000	18-10-94
		US-A- 5206326	27-04-93
US-A-5264470	23-11-93	CA-A- 2103934	01-07-94
		EP-A- 0605084	06-07-94
		NO-A- 933117	01-07-94
US-A-3709780	09-01-73	US-A- 3770673	06-11-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International() :enzeichen

PCT/EP 94/04187

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F251/00 C08F261/00 C08F289/00 C11D3/37 D06L3/02
D06L1/12 C02F5/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C11D D06L C02F

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.
X,P	WO,A,94 01476 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSSEN GMBH) 20. Januar 1994 siehe Ansprüche ---	1,2, 5-11, 14-29
X	EP,A,0 441 197 (BASF AG) 14. August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 25 ---	1,2,5,6, 10,11,16
X,P	DE,A,43 16 740 (HÜLS AG) 24. November 1994 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,2,5,6, 10,11,16
X	EP,A,0 184 894 (CALGON CORP.) 18. Juni 1986 siehe Anspruch 5; Beispiele 3,4,7 ---	1,2,5,6, 10,11,15
	-/--	

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

4. Mai 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07.06.95

Name und Postanschrift der Internationale 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

Loiselet-Taisne, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 103 254 (BASF AG.) 21. März 1984 siehe Beispiel 14 ---	1-3,5,6, 10,11, 15-17
X	EP,A,0 479 245 (PHILIPS PETROLEUM CO.) 8. April 1992 siehe Seite 18, Zeile 25 - Zeile 31; Beispiel 1; Tabelle XVI ---	1,2,5,6, 10,11
X	US,A,5 264 470 (EOFF) 23. November 1993 siehe Ansprüche 1-20; Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1,2,5,6, 10,11
A	US,A,3 709 780 (R. C. SLAGEL ET AL.) 9. Januar 1973 siehe Ansprüche 1,2 -----	27,28

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International ktenzeichen

PCT/EP 94/04187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9401476	20-01-94	DE-C- 4221381	10-02-94
		AU-B- 4501293	31-01-94
		CA-A- 2138769	20-01-94
		CN-A- 1087649	08-06-94
		EP-A- 0648234	19-04-95
		FI-A- 946207	30-12-94
		SI-A- 9300359	31-03-94
EP-A-0441197	14-08-91	DE-A- 4003172	08-08-91
		AU-B- 628712	17-09-92
		AU-A- 7017291	08-08-91
		JP-A- 4356513	10-12-92
		US-A- 5227446	13-07-93
DE-A-4316740	24-11-94	KEINE	
EP-A-0184894	18-06-86	AU-B- 615353	26-09-91
		AU-A- 4359889	01-02-90
		AU-A- 4819285	15-05-86
		AU-A- 8115991	31-10-91
		CA-A- 1239742	26-07-88
		DE-A- 3566387	29-12-88
		JP-B- 6085919	02-11-94
		JP-A- 61114797	02-06-86
		US-A- 4618448	21-10-86
EP-A-0103254	21-03-84	DE-A- 3233777	15-03-84
		DE-A- 3374938	28-01-88
		JP-A- 59064612	12-04-84
EP-A-0479245	08-04-92	US-A- 5106929	21-04-92
		US-A- 5130389	14-07-92
		US-A- 5098970	24-03-92
		AU-B- 641045	09-09-93
		AU-A- 8468891	02-04-92
		CA-A- 2043662	02-04-92
		JP-A- 5132528	28-05-93
		US-A- 5354806	11-10-94
		CA-A- 2044776	13-04-92
		US-A- 5286827	15-02-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International ktenzeichen

PCT/EP 94/04187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0479245		CA-A- 2043661	01-05-92
		US-A- 5110887	05-05-92
		US-A- 5290871	01-03-94
		US-A- 5331021	19-07-94
		US-A- 5214117	25-05-93
		US-A- 5290870	01-03-94
		US-A- 5219970	15-06-93
		US-A- 5357000	18-10-94
		US-A- 5206326	27-04-93

US-A-5264470	23-11-93	CA-A- 2103934	01-07-94
		EP-A- 0605084	06-07-94
		NO-A- 933117	01-07-94

US-A-3709780	09-01-73	US-A- 3770673	06-11-73
