

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/066468 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 290/06 (2006.01) **C08F 220/00** (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) **C08F 216/00** (2006.01)
C08F 222/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/050288

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2009 (13.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08170963.6 8. Dezember 2008 (08.12.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ARLT, Klaus** [DE/DE]; Telgerhuk 6, 46499 Hamminkeln (Ortsteil Brünen) (DE). **DORFNER, Reinhard** [DE/DE]; Rabensberg 2, 84558 Kirchweidach (DE). **FLAKUS, Silke** [DE/DE]; Baldestr. 31c, 85560 Ebersberg (DE). **BICHLER, Manfred** [DE/DE]; Mühlendorfer Str. 144, 84549 Engelsberg (DE). **WAGNER, Petra** [DE/DE]; Peter-Müllritter-Str. 6, 83308 Trostberg (DE). **SCHOLZ, Christian** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Str. 44, 83308 Trostberg (DE). **WIM-**

MER, Barbara [DE/DE]; Ponthal 1, 83342 Tacherting (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SEMICONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING COPOLYMERS

(54) Bezeichnung : SEMIKONTINUIERLICH BETRIEBENES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing copolymers with at least two process procedures i) and ii), wherein, i) in a first process procedure, copolymer is prepared in semicontinuous operating mode in a polymerization apparatus which comprises a polymerization reactor connected to a metering device, wherein acid monomer is initially charged in the metering device, and polyether macromonomer, acid monomer and water in the polymerization reactor, acid monomer is metered from the metering device into the polymerization reactor, free-radical polymerization initiator is introduced into the polymerization reactor before and/or during the metered addition of the acid monomer to the polymerization reactor, such that an aqueous reaction composition forms in the polymerization reactor, in which acid monomer and polyether macromonomer are reacted to form the copolymer by free-radical polymerization, the polymerization reactor is emptied after the metered addition of the acid monomer has ended and after at least 70 mol% of the initially charged polyether macromonomer has been converted, retaining a portion of the aqueous reaction composition present in the polymerization reactor, ii) in a second process procedure, copolymer is prepared in semicontinuous operating mode, wherein polyether macromonomer, acid monomer, water and the retained portion of the aqueous reaction composition are initially charged in a polymerization vessel, free-radical polymerization initiator is introduced into the polymerization vessel, acid monomer is metered into the polymerization vessel during and/or after the introduction of the free-radical polymerization initiator, where the ratio of the portion of the aqueous reaction composition retained and initially charged in the polymerization vessel to the total amount of the water used in the second process procedure, of the acid monomer used in the second process procedure and of the polyether macromonomer used in the second process procedure is 0.05 to 30% by weight.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/066468 A1



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren mit mindestens zwei Verfahrensdurchgängen i) und ii), wobei i) in einem ersten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationsvorrichtung, welche einen mit einer Dosiereinrichtung verbundenen Polymerisationsreaktor enthält, hergestellt wird, wobei Säuremonomer in der Dosiereinrichtung sowie Polyethermakromonomer, Säuremonomer und Wasser in dem Polymerisationsreaktor jeweils vorgelegt werden, Säuremonomer aus der Dosiereinrichtung in den Polymerisationsreaktor eindosiert wird, vor und/oder während der Eindosierung des Säuremonomers in den Polymerisationsreaktor radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, so dass in dem Polymerisationsreaktor eine wässrige Reaktionskomposition entsteht, in welcher Säuremonomer und Polyethermakromonomer unter Bildung des Copolymers durch radikalische Polymerisation umgesetzt werden, nach Beendigung der Dosierung des Säuremonomers und nach Umsetzung von mindestens 70 Mol-% des vorgelegten Polyethermakromonomers der Polymerisationsreaktor geleert wird, wobei eine Teilmenge der sich im Polymerisationsreaktor befindlichen wässrigen Reaktionskomposition einbehalten wird, ii) in einem zweiten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise hergestellt wird, wobei Polyethermakromonomer, Säuremonomer, Wasser sowie die einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition jeweils in einem Polymerisationsbehälter vorgelegt werden, radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsbehälter eingeleitet wird, während und/oder nach der Einleitung des radikalischen Polymerisationsinitiators Säuremonomer in den Polymerisationsbehälter eindosiert wird, wobei das Verhältnis der in den Polymerisationsbehälter vorgelegten, einbehaltenen Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition zu der Gesamtmenge des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Wassers, des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Säuremonomers und des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Polyethermakromonomers 0,05 bis 30 Gew.-% beträgt.

Semikontinuierlich betriebenes Verfahren zur Herstellung von Copolymeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers, das Copolymer sowie die Verwendung des Copolymers.

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

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

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

In der Praxis erfolgt die Copolymerisation meist in der Semi-Batch-Fahrweise. Die WO 2005/075529 beschreibt ein semikontinuierliches Herstellungsverfahren für besag-
35 te Copolymere, in welchem das Polyethermakromonomer vorgelegt wird und anschließend das Säuremonomer über die Zeit der Vorlage zudosiert wird. Obwohl das beschriebene Verfahren bereits kostengünstig ist und als Verfahrensprodukt Hochleistungsfließmittel erhalten werden, besteht weiterhin ein Bestreben, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie Qualität des Verfahrensprodukts noch weiter zu verbessern.

40

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es somit, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Copolymeren bereit zu stellen, welche als Disper-

giermittel für hydraulische Bindemittel, speziell als Fließmittel eine gute Performance zeigen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren mit
5 mindestens zwei Verfahrensdurchgängen i) und ii), wobei

- 10 i) in einem ersten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationsvorrichtung, welche einen mit einer Dosiereinrichtung verbundenen Polymerisationsreaktor enthält, hergestellt wird, wobei Säuremonomer in der Dosiereinrichtung sowie Polyethermakromonomer, Säuremonomer und Wasser in dem Polymerisationsreaktor jeweils vorgelegt werden, Säuremonomer aus der Dosiereinrichtung in den Polymerisationsreaktor eindosiert wird, vor und/oder während der Eindosierung des Säuremonomers in den Polymerisationsreaktor radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, so dass in dem Polymerisationsreaktor eine wässrige Reaktionskomposition entsteht, in welcher Säuremonomer und Polyethermakromonomer unter Bildung des Copolymers durch radikalische Polymerisation umgesetzt werden, das molare Verhältnis von insgesamt eingesetztem Säuremonomer zu insgesamt eingesetztem Polyethermakromonomer 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt, das molare Verhältnis von in den Polymerisationsreaktor vorgelegten Säuremonomer zu dem in den Polymerisationsreaktor eindosierten Säuremonomer 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, nach Beendigung der Dosierung des Säuremonomers und nach Umsetzung von mindestens 70 Mol-% des vorgelegten Polyethermakromonomers der Polymerisationsreaktor geleert wird, wobei eine Teilmenge der sich im Polymerisationsreaktor befindlichen wässrigen Reaktionskomposition einbehalten wird,
- 30 ii) in einem zweiten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise hergestellt wird, wobei Polyethermakromonomer, Säuremonomer, Wasser sowie die einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition jeweils in einem Polymerisationsbehälter vorgelegt werden, radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsbehälter eingeleitet wird, während und/oder nach der Einleitung des radikalischen Polymerisationsinitiators Säuremonomer in den Polymerisationsbehälter eindosiert wird, wobei das Verhältnis der in den Polymerisationsbehälter vorgelegten, einbehaltenen Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition zu der Gesamtmenge des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Wassers, des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Säuremonomers und des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetz-
- 40

ten Polyethermakromonomers 0,05 bis 30 Gew.-% beträgt.

Als Säuremonomer sollen radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisenden Monomere verstanden werden, welche mindestens eine Säurefunktion enthalten und im wässrigen Medium als Säure reagieren. Weiterhin sollen als Säuremonomer auch radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisenden Monomere verstanden werden, welche aufgrund von Hydrolysereaktion im wässrigen Medium mindestens eine Säurefunktion ausbilden und im wässrigen Medium als Säure reagieren (Beispiel: Maleinsäureanhydrid oder basisch hydrolysierbare Ester wie Ethylacrylat). Polyethermakromonomere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind radikalisch copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer Kohlenstoffdoppelbindung, welche mindestens zwei Ether-Sauerstoffatome aufweisen und zwar mit der Maßgabe, dass die in dem Copolymer enthaltenen Polyethermakromonomerstruktureinheiten Seitenketten aufweisen, die mindestens zwei Ether-Sauerstoffatome enthalten.

Die im ersten Verfahrensdurchgang einbehaltende Teilmenge der sich im Polymerisationsreaktor befindlichen wässrigen Reaktionskomposition wirkt im nachfolgenden Reaktionsansatz (im zweiten Verfahrensdurchgang, insbesondere zu Beginn des zweiten Verfahrensdurchgangs) als Puffer (ein stabiler pH-Wert ist vorteilhaft für die Polymerisation) und als Viskositätsregulator (die Viskosität sollte zu Beginn der Polymerisation nicht zu niedrig sein). Dies zeigt sich insbesondere in der großtechnischen Praxis, wenn Ansätze von mehreren Tonnen gefahren werden und insbesondere zu Beginn des zweiten Verfahrensdurchgangs. Falls ein Kettenregler eingesetzt wird, kann in vielen Fällen in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit verhältnismäßig wenig Regler ein verhältnismäßig hoher Effekt erzielt werden, wobei vielfach sogar auf den Einsatz von Kettenregler verzichtet werden kann (Einsparung von Regler). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich ist, wobei die als Verfahrensprodukt erzeugten Copolymere als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel, speziell als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel, eine gute Performance zeigen.

Häufig wird die im ersten Verfahrensdurchgang einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition dem Polymerisationsreaktor entnommen und im zweiten Verfahrensdurchgang durch Einleiten in den Polymerisationsbehälter in dem Polymerisationsbehälter vorgelegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird im zweiten Verfahrensdurchgang als Polymerisationsbehälter der im ersten Verfahrensdurchgang verwendete Polymerisationsreaktor eingesetzt, wobei die im ersten Verfahrensdurchgang einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition im Polymerisationsreaktor verbleibt

und auf diese Weise im zweiten Verfahrensdurchgang in dem Polymerisationsbehälter vorgelegt wird. Dies kann in der Weise verwirklicht werden, dass nur eine Teilmenge der sich im Polymerisationsreaktor befindlichen wässrigen Reaktionskomposition nach Beendigung des ersten Verfahrensdurchgangs (also nachdem die Umsetzung der Monomere zumindest weitgehend erfolgt ist) aus dem Polymerisationsreaktor entfernt wird und der zweite Verfahrensdurchgang anschließend in dem Polymerisationsreaktor durchgeführt wird.

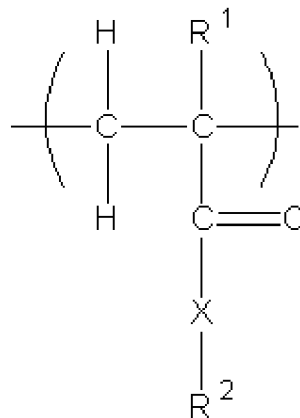
Häufig schließt sich dem zweiten Verfahrensdurchgang noch mindestens ein weiterer Verfahrensdurchgang an, in welchem eine einbehaltene Teilmenge einer wässrigen Reaktionskomposition aus einem jeweils vorherigen Verfahrensdurchgang eingesetzt wird.

In der Regel wird im ersten Verfahrensdurchgang nach Beendigung der Dosierung des Säuremonomers und nach Umsetzung von mindestens 85 Mol-% des vorgelegten Polyethermakromonomers der Polymerisationsreaktor geleert.

Meist beträgt das Verhältnis der in dem Polymerisationsbehälter vorgelegten, einbehaltenen Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition zu der Gesamtmenge des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Wassers, des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Säuremonomers und des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Polyethermakromonomers 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%.

Normalerweise wird durch die Umsetzung des Säuremonomers eine Struktureinheit erzeugt, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) ist

(Ia)



30

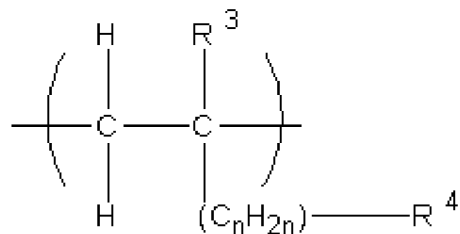
mit

R¹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

5 X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder O-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

10 R² gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para substituiertes C₆H₄-SO₃H, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R² durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



15

mit

R³ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

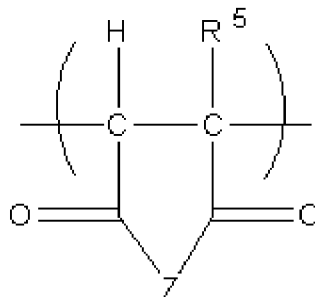
20

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

R⁴ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para substituiert vorliegendes C₆H₄-SO₃H;

25

(Ic)



30

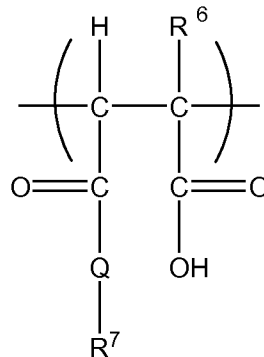
mit

R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe;

Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

5

(Id)



mit

10

R^6 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe;

Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

15

R^7 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(C_nH_{2n})-OH$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ und/oder $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $e = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $A' = C_{x'}H_{2x'}$ mit $x' = 2, 3, 4$ oder 5 und/oder $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R^9 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe.

20

Je nach pH-Wert können die Säuremonomerstruktureinheiten auch in deprotonierter Form als Salz vorliegen, wobei dann als Gegenionen Na^+ , K^+ sowie Ca^{2+} typisch sind.

25

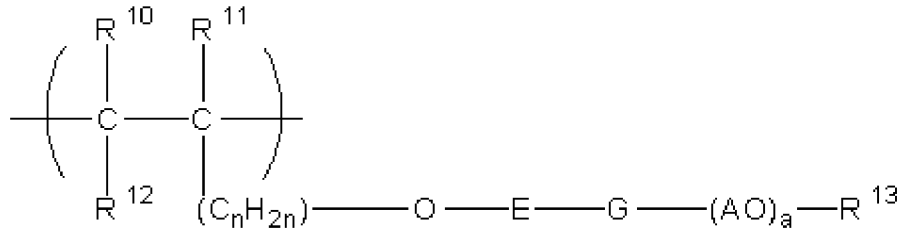
Typischerweise wird als Säuremonomer Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ein Halbester der Maleinsäure oder eine Mischung aus mehreren dieser Komponenten eingesetzt.

30

Meist wird durch die Umsetzung des Polyethermakromonomers eine Struktureinheit erzeugt, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) ist

35

(IIa)



mit

5

R^{10} , R^{11} sowie R^{12} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

10

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$ und/oder ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

15

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

20

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (bevorzugt $x = 2$) und/oder $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

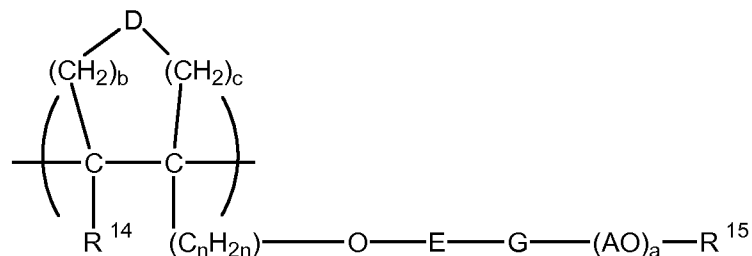
25

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350 (bevorzugt 10 - 200);

R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, CO-NH₂, und/oder COCH₃;

30

(IIb)



mit

R¹⁴ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

5

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₆ Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH₂-C₆H₁₀, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C₆H₄ und/oder durch eine nichtvorhandene Einheit;

10

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

15

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂CH(C₆H₅);

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5

20

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist:

b = 0, 1, 2, 3 oder 4 sowie c = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei b + c = 3 oder 4, und

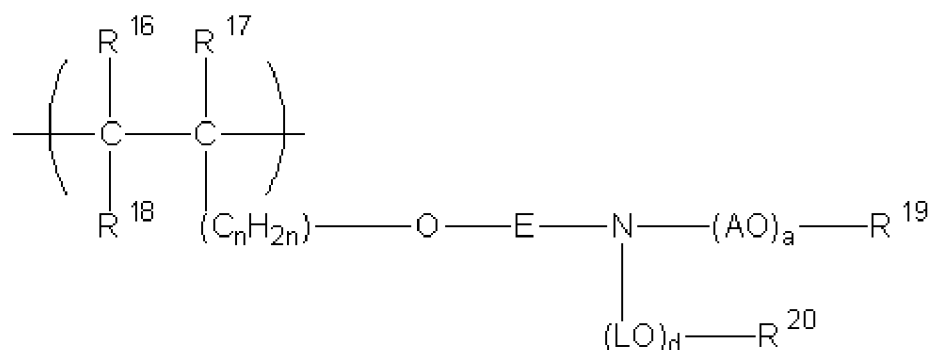
25

mit der Maßgabe dass wenn D NH und/oder O ist: b = 0, 1, 2 oder 3, c = 0, 1, 2 oder 3, wobei b + c = 2 oder 3;

R¹⁵ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe, CO-NH₂, und/oder COCH₃;

30

(IIc)



35

mit

5 R^{16} , R^{17} sowie R^{18} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe;

10 E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_6$ Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, $CH_2-C_6H_{10}$ und/oder ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 ;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

15 n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2-CH(C_6H_5)$;

20 a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

25 R^{19} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe,

R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe.

30 Häufig wird als Polyethermakromonomer ein Vinylether mit bevorzugt einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 4 bis 340 eingesetzt.

35 Als Polyethermakromonomer kommen insbesondere alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter Diethylenglykolmonovinylether und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol und/oder vinyliertes Methylpolyalkylenglykol mit bevorzugt jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 5 bis 300 in Frage.

40 Die Alkoxyeinheiten der Polyethermakromonomere liegen in der Regel als Ethoxygruppen oder als Gemisch aus Ethoxy- und Propoxygruppen vor (diese Polyethermakromonomere sind erhältlich aus der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung der entsprechenden Monomeralkohole.

Meist wird ein Peroxid enthaltendes Redoxinitiatorsystem als radikalischer Polymerisationsinitiator eingesetzt.

- 5 Typischerweise werden insgesamt mindestens 45 Mol-%, bevorzugt mindestens 80 Mol-% aller Struktureinheiten der Copolymere durch Einpolymerisieren von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt.

10 Die Erfindung betrifft außerdem Copolymere, welche gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren herstellbar sind.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymere als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel oder für latenthdraulische Bindemittel. Die erfindungsgemäßen Copolymere können beispielsweise auch (insbesondere in entwässerter Form)
15 als Additiv für die Zementproduktion (Mahlhilfe und „Wasserreduzierer“ für reine Portlandzemente bzw. Kompositzemente) eingesetzt werden.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

20

Synthesebeispiel 1

Ein Glasreaktor ausgestattet mit mehreren Zulaufmöglichkeiten, Rührer und pH-Elektrode wurde mit 425 g Wasser und 350 g Vinyloxybutylpolyethylenglycol-3000
25 (hergestellt durch Ethoxylierung von Hydroxybutylvinylether mit 66 mol EO) beschickt (Lösung A) und auf 13 °C temperiert. 35 % einer zweiten vorbereiteten, teilneutralisierten Lösung (Lösung B), bestehend aus 75 g Wasser und 42,4 g Acrylsäure (99 %) wurden über einen Zeitraum von 15 min in den Glasreaktor zu Lösung A gegeben. Weiterhin wurden 1,7 g 3-Mercaptopropionsäure in den Reaktor gegeben. Eine 3. Lösung
30 (Lösung C), bestehend aus 5 g einer Mischung aus Natriumsulfit, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, (Brüggolit FF6, Brüggemann GmbH) und 46 g Wasser wurde vorbereitet. Darauf wurden bei einer Temperatur von 13 °C 50 mg Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, gelöst in einigen Tropfen Wasser, sowie 2,5 g 50 %ige Wasserstoffperoxidlösung zu Lösung A gegeben. Zeitgleich wurden über 45 Minuten die noch verbliebene Lösung B und über 60 Minuten Lösung C in die Lösung A dosiert. Zum Abschluss wurde mit 20 %iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert.

40 Es wurde die wässrige Lösung eines Copolymers mit einem mittleren Molgewicht von $M_w = 29000$ g/mol (bestimmt durch GPC) und einem Feststoffgehalt von 40 % erhalten.

Für die im Anschluss durchgeführten Reaktionsansätze verblieben 42,5 g bzw. 85 g (entspricht ca. 4 bzw. 8 Gew.-% der gesamten Reaktionslösung) im Reaktionsreaktor.

Die Ansätze werden dann wie oben beschrieben wiederholt.

5

Synthesebeispiel 2 (4 Gew.-% Rest im Reaktor)

Ein Glasreaktor, beinhaltend 42,5 g Fließmittellösung entsprechend Synthesebeispiel 1 und ausgestattet mit mehreren Zulaufmöglichkeiten, Rührer und pH-Elektrode wurde mit 425 g Wasser und 350 g Vinyloxybutylpolyethylenglycol-3000 (hergestellt durch Ethoxylierung von Hydroxybutylvinylether mit 66 mol EO) beschickt (Lösung A) und auf 13 °C temperiert. 35 % einer zweiten vorbereiteten, teilneutralisierten Lösung (Lösung B), bestehend aus 75 g Wasser und 42,4 g Acrylsäure (99 %) wurden über einen Zeitraum von 15 min in den Glasreaktor zu Lösung A gegeben. Weiterhin wurden 1,7 g 3-Mercaptopropionsäure in den Reaktor gegeben. Eine 3. Lösung (Lösung C), bestehend aus 5 g einer Mischung aus Natriumsulfit, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, (Brüggolit FF6 Fa. Brüggemann GmbH) und 46 g Wasser wurde vorbereitet. Darauf wurden bei einer Temperatur von 13 °C 50 mg Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat, gelöst in einigen Tropfen Wasser, sowie 2,5 g 50 %ige Wasserstoffperoxidlösung zu Lösung A gegeben. Zeitgleich wurden über 45 Minuten die noch verbliebene Lösung B und über 60 Minuten Lösung C in die Lösung A dosiert. Zum Abschluss wurde mit 20 %iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert.

Es wurde die wässrige Lösung eines Copolymers mit einem mittleren Molgewicht von $M_w = 29000$ g/mol (bestimmt durch GPC) und einem Feststoffgehalt von 40 % erhalten.

Synthesebeispiel 3 (8 Gew.-% Rest im Reaktor)

30

Ein Glasreaktor, beinhaltend 85 g Fließmittellösung entsprechend Synthesebeispiel 1 und ausgestattet mit mehreren Zulaufmöglichkeiten, Rührer und pH-Elektrode wurde mit 425 g Wasser und 350 g Vinyloxybutylpolyethylenglycol-3000 (hergestellt durch Ethoxylierung von Hydroxybutylvinylether mit 66 mol EO) beschickt (Lösung A) und auf 13 °C temperiert. 35 % einer zweiten vorbereiteten, teilneutralisierten Lösung (Lösung B), bestehend aus 75 g Wasser und 42,4 g Acrylsäure (99 %) wurden über einen Zeitraum von 15 min in den Glasreaktor zu Lösung A gegeben. Weiterhin wurden 1,7 g 3-Mercaptopropionsäure in den Reaktor gegeben. Eine 3. Lösung (Lösung C), bestehend aus 5 g einer Mischung aus Natriumsulfit, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, (Brüggolit FF6 Fa. Brüggemann GmbH) und 46 g Wasser wurde vorbereitet. Darauf wurden bei einer Temperatur von 13 °C 50 mg Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat, gelöst in

einigen Tropfen Wasser, sowie 2,5 g 50 %ige Wasserstoffperoxidlösung zu Lösung A gegeben. Zeitgleich wurden über 45 Minuten die noch verbliebene Lösung B und über 60 Minuten Lösung C in die Lösung A dosiert. Zum Abschluss wurde mit 20 %iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert.

5

Es wurde die wässrige Lösung eines Copolymers mit einem mittleren Molgewicht von $M_w = 29000$ g/mol und einem Feststoffgehalt von 40 % erhalten.

Fazit der Ergebnisse der Synthesebeispiele:

10

Für die Synthesebeispiele 2 und 3, welche eine einbehaltende Teilmenge von 4 bzw. 8 Gew.-% der wässrigen Reaktionskomposition des ersten Verfahrensdurchganges (hier Synthesebeispiel 1) aufwiesen, konnte eine schwache Pufferwirkung durch die einbehaltende Teilmenge festgestellt werden, welche sich durch einen etwas stabileren pH-Wert während der Polymerisation zeigte. Eine Regulierung der Viskosität konnte bei den im Labormaßstab durchgeführten Synthesebeispielen nur im Ansatz aber nicht nennenswert beobachtet werden. Beide Effekte, sowohl die Pufferwirkung als auch die Regulierung der Viskosität, zeigen sich insbesondere im großtechnischen Maßstab. Hier kommt es zu einer deutlichen Pufferwirkung durch die einbehaltende Teilmenge und es kann eine deutliche Reglereinsparung beobachtet werden.

15

20

Vergleichsbeispiel (Vgl.) – entsprechend zu den Herstellungsbeispielen

25

Käufliches Betonfließmittel Glenium® 115 (von BASF Construction Polymers GmbH) auf Basis eines Copolymerisats aus Vinyloxybutylenpoly(ethylenglykol), einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und eines ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäurederivats - das Polymer gemäß dem Vergleichsbeispiel weist gegenüber den Copolymerentypen aus den Synthesebeispielen eine verwandte Polymerarchitektur auf.

30

Zur Bewertung der Copolymerlösungen wurden Mörteltests durchgeführt. Die experimentellen Durchführungen sind im Anwendungsbeispiel beschrieben. Bei den Tests sollte geprüft werden, ob die erfindungsgemäßen Copolymerlösungen unter den gleichen Testbedingungen (w/z-Wert, Temperatur, Zuschläge, etc.) bei gleicher oder geringerer Dosierung eine vergleichbar gute Performance, d.h. die gleiche Verflüssigung zeigen.

35

Anwendungsbeispiel / Durchführung der Mörteltests:

40

876,65 g Portlandzement (CEM I 42,5 R, Karlstadt) wurden mit 1350 g Normensand, 567,87 g Quarzsand und 350,66 g Wasser, welches die erfindungsgemäßen Produkte bzw. das Vergleichsprodukt in gelöster Form enthielt, angerührt. Unmittelbar nach der

Herstellung der Mörtelmischung erfolgten die Bestimmung des Ausbreitmaßes sowie dessen zeitliche Veränderung über einen Zeitraum von 30 Minuten.

Die Ergebnisse der Prüfung sind nachstehend tabellarisch aufgeführt.

5

Zusatzmittel	Feststoff [Gew.-%]	Dosierung [Gew.-%]	Fließmaß in cm nach		
			0 min.	15 min.	30 min.
Bsp.1 (0 % Rest)	33,2	0,12	24,9	22,5	21,8
Bsp.2 (4 % Rest)	33,2	0,11	24,4	22	20,8
Bsp.3 (8 % Rest)	33,2	0,115	25	22,7	21,6
Vgl.	33,2	0,13	24,4	23,5	22,9
w/z = 0,42; Zement: Karlstadt CEM I 425,5 R					

Gesamtfazit der Ergebnisse der Vergleichsversuche:

10

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Qualität der Fließmittel auf Basis der die Erfindung betreffenden Copolymere aus den Synthesebeispielen 2 und 3 (4 und 8 Gew.-% Rest) vergleichbar mit der Qualität des Copolymers aus Synthesebeispiel 1 (kein Rest) und hervorragend im Vergleich mit dem sich bereits in der Praxis bewährten Hochleistungspolymer (Vgl.) ist. Gegenüber dem kommerziell erhältlichen Produkt zeigen die erfindungsgemäßen Copolymere wirtschaftliche Vorteile, die nicht nur das Verfahren sondern auch die Dosierung betreffen.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren mit mindestens zwei Verfahrensdurchgängen i) und ii), wobei

5

i) in einem ersten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationsvorrichtung, welche einen mit einer Dosiereinrichtung verbundenen Polymerisationsreaktor enthält, hergestellt wird, wobei Säuremonomer in der Dosiereinrichtung sowie Polyethermakromonomer, Säuremonomer und Wasser in dem Polymerisationsreaktor jeweils vorgelegt werden, Säuremonomer aus der Dosiereinrichtung in den Polymerisationsreaktor eindosiert wird, vor und/oder während der Eindosierung des Säuremonomers in den Polymerisationsreaktor radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, so dass in dem Polymerisationsreaktor eine wässrige Reaktionskomposition entsteht, in welcher Säuremonomer und Polyethermakromonomer unter Bildung des Copolymers durch radikalische Polymerisation umgesetzt werden, das molare Verhältnis von insgesamt eingesetztem Säuremonomer zu insgesamt eingesetztem Polyethermakromonomer 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt, das molare Verhältnis von in den Polymerisationsreaktor vorgelegten Säuremonomer zu dem in den Polymerisationsreaktor eindosierten Säuremonomer 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, nach Beendigung der Dosierung des Säuremonomers und nach Umsetzung von mindestens 70 Mol-% des vorgelegten Polyethermakromonomers der Polymerisationsreaktor geleert wird, wobei eine Teilmenge der sich im Polymerisationsreaktor befindlichen wässrigen Reaktionskomposition einbehalten wird,

20

25

ii) in einem zweiten Verfahrensdurchgang Copolymer in semikontinuierlicher Betriebsweise hergestellt wird, wobei Polyethermakromonomer, Säuremonomer, Wasser sowie die einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition jeweils in einem Polymerisationsbehälter vorgelegt werden, radikalischer Polymerisationsinitiator in den Polymerisationsbehälter eingeleitet wird, während und/oder nach der Einleitung des radikalischen Polymerisationsinitiators Säuremonomer in den Polymerisationsbehälter eindosiert wird, wobei das Verhältnis der in den Polymerisationsbehälter vorgelegten, einbehaltenen Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition zu der Gesamtmenge des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Wassers, des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Säuremonomers und des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Polyethermakromonomers 0,05 bis 30 Gew.-% beträgt.

30

35

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im ersten Verfahrensdurchgang einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition dem Polymerisationsreaktor entnommen wird und im zweiten Verfahrensdurchgang durch Einleiten in den Polymerisationsbehälter in dem Polymerisationsbehälter vorgelegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensdurchgang als Polymerisationsbehälter der im ersten Verfahrensdurchgang verwendete Polymerisationsreaktor eingesetzt wird, wobei die im ersten Verfahrensdurchgang einbehaltene Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition im Polymerisationsreaktor verbleibt und auf diese Weise im zweiten Verfahrensdurchgang in dem Polymerisationsbehälter vorgelegt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich dem zweiten Verfahrensdurchgang noch mindestens ein weiterer Verfahrensdurchgang anschließt, in welchem eine einbehaltene Teilmenge einer wässrigen Reaktionskomposition aus einem jeweils vorherigen Verfahrensdurchgang eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Verfahrensdurchgang nach Beendigung der Dosierung des Säuremonomers und nach Umsetzung von mindestens 85 Mol-% des vorgelegten Polyethermakromonomers der Polymerisationsreaktor geleert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der in dem Polymerisationsbehälter vorgelegten, einbehaltenen Teilmenge der wässrigen Reaktionskomposition zu der Gesamtmenge des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Wassers, des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Säuremonomers und des im zweiten Verfahrensdurchgang eingesetzten Polyethermakromonomers 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, beträgt.

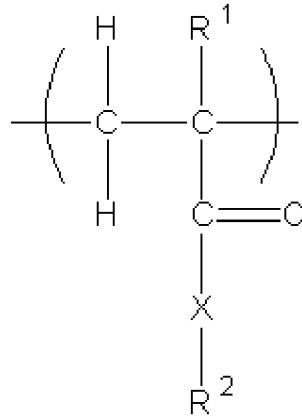
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Umsetzung des Säuremonomers eine Struktureinheit erzeugt wird, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) ist

35

40

16

(Ia)



mit

5

R¹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

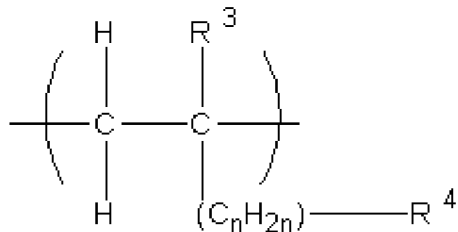
10

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder O-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

15

R² gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para substituiertes C₆H₄-SO₃H, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R² durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



20

mit

R³ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

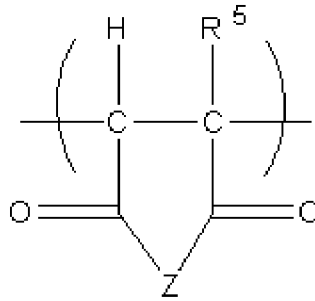
25

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

R⁴ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para substituiert vorliegendes C₆H₄-SO₃H;

30

(Ic)

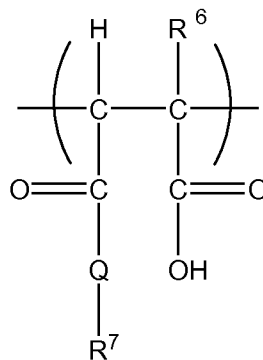


5 mit

R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

10 Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

(Id)



15 mit

R^6 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

20 Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

25 R^7 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ und/oder $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $A' = C_{x'}H_{2x'}$ mit $x' = 2, 3, 4$ oder 5 und/oder $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R^9 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

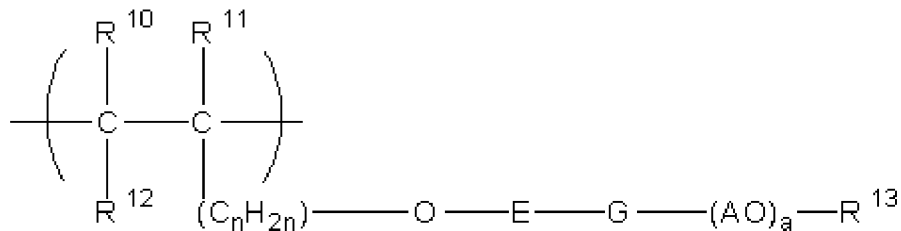
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Säuremonomer Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ein Halbester der Maleinsäure oder eine Mischung aus mehreren dieser Komponenten eingesetzt wird.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Umsetzung des Polyethermakromonomers eine Struktureinheit erzeugt wird, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) ist

10

(IIa)



mit

15

R^{10} , R^{11} sowie R^{12} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe;

20

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_6$ Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit;

25

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (bevorzugt $x = 2$) und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

30

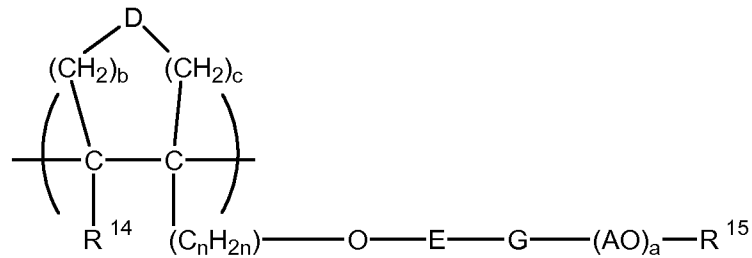
n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350 (bevorzugt 10 - 200);

35

R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe, CO-NH₂, und/oder COCH₃;

(IIb)



mit

5

R^{14} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

10

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

15

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

20

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

25

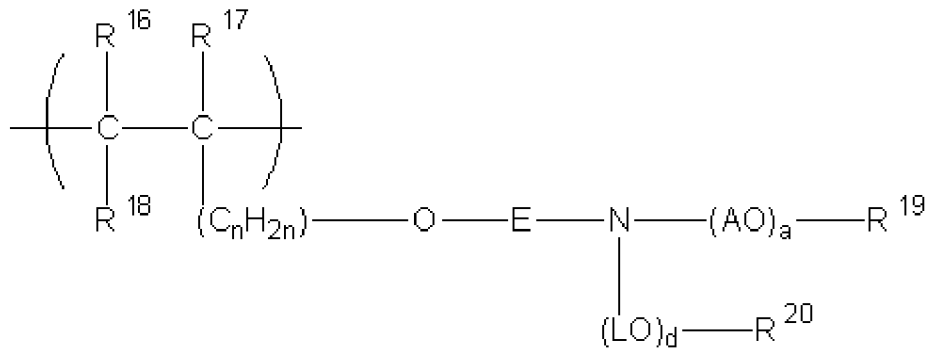
D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist: $b = 0, 1, 2, 3$ oder 4 sowie $c = 0, 1, 2, 3$ oder 4, wobei $b + c = 3$ oder 4, und mit der Maßgabe dass wenn D NH und/oder O ist: $b = 0, 1, 2$ oder 3, $c = 0, 1, 2$ oder 3, wobei $b + c = 2$ oder 3;

30

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, CO-NH₂, und/oder COCH₃;

35

(IIc)



5 mit

R¹⁶, R¹⁷ sowie R¹⁸ jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

10

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₆ Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH₂-C₆H₁₀ und/oder ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C₆H₄;

15 A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂CH(C₆H₅);

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

20 L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂-CH(C₆H₅);

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

25 d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

R¹⁹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe,

30 R²⁰ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyethermakromonomer ein Vinylether mit bevorzugt einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 4 bis 340 eingesetzt wird.

35

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyethermakromonomer alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxylierter Diethylenglykolmonovinylether und/oder alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol und/oder vinyliertes Methylpolyalkylenglykol mit bevorzugt jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 5 bis 300 eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Peroxid enthaltendes Redoxinitiatorsystem als radikalischer Polymerisationsinitiator eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass insgesamt mindestens 45 Mol-%, bevorzugt mindestens 80 Mol-% aller Struktureinheiten der Copolymere durch Einpolymerisieren von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt werden.
14. Copolymere herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 14 als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel und/oder für latenthdraulische Bindemittel.

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/050288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F290/06 C08F290/14 C08F222/00 C08F220/00 C08F216/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/075529 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 18 August 2005 (2005-08-18) page 14, paragraph 3 - page 15, paragraph 4 page 9, paragraph 5 page 4, paragraph 3 - page 14, paragraph 2 examples page 3, paragraph 5 - page 4, paragraph 2 claims 12-18 claims 1-11 ----- -/--	1-15

☒ 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

17 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

04/03/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/050288

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/161724 A1 (MORARU ET AL) 12 July 2007 (2007-07-12) abstract paragraph [0034] examples claims 1-38 paragraphs [0013] - [0058] -----	1-15
X	WO 2007/076941 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; GOLDSCHMIDT GMBH [DE]; ALBRECHT GERHARD []) 12 July 2007 (2007-07-12) page 4, paragraphs 2,3 page 9, paragraph 5 page 13, paragraph 3 - page 14, paragraph 2 examples claims 13-20 page 4, paragraph 4 - page 12, paragraph 4 claims 1-12 -----	1-15
X	EP 0 894 811 A (SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE]) 3 February 1999 (1999-02-03) claims 9-14 page 6, lines 36,37 page 5, lines 15,16 claim 1 page 3, line 7 - page 7, line 6 examples -----	1-15
X	US 4 471 100 A (TSUBAKIMOTO TSUNEO [JP] ET AL) 11 September 1984 (1984-09-11) claims 6,13 column 4, lines 64,65 column 5, lines 14-36 claims 1-8,13-15 -----	1-15
X	EP 0 736 553 A (SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE] SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]) 9 October 1996 (1996-10-09) examples claim 6 page 6, lines 17-24 page 8, lines 43-45 page 9, line 1 page 2, line 50 - page 9, line 15 -----	1-15
A	US 5 326 657 A (SUGA MASANOBU [JP] ET AL) 5 July 1994 (1994-07-05) abstract claims 1-8 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/050288

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005075529	A	18-08-2005	AT 411344 T AU 2005209997 A1 BR PI0507444 A CA 2554763 A1 CN 1997679 A DE 102004005434 A1 EP 1711544 A2 ES 2311210 T3 JP 2007523235 T KR 20070028310 A US 2007161724 A1	15-10-2008 18-08-2005 10-07-2007 18-08-2005 11-07-2007 25-08-2005 18-10-2006 01-02-2009 16-08-2007 12-03-2007 12-07-2007
US 2007161724	A1	12-07-2007	AT 411344 T AU 2005209997 A1 BR PI0507444 A CA 2554763 A1 CN 1997679 A DE 102004005434 A1 EP 1711544 A2 WO 2005075529 A2 ES 2311210 T3 JP 2007523235 T KR 20070028310 A	15-10-2008 18-08-2005 10-07-2007 18-08-2005 11-07-2007 25-08-2005 18-10-2006 18-08-2005 01-02-2009 16-08-2007 12-03-2007
WO 2007076941	A	12-07-2007	AU 2006332146 A1 CA 2628740 A1 CN 101341180 A DE 102005061153 A1 EP 1966258 A1 KR 20080084973 A	12-07-2007 12-07-2007 07-01-2009 28-06-2007 10-09-2008 22-09-2008
EP 0894811	A	03-02-1999	CA 2244384 A1 DE 19834173 A1 JP 11116643 A PL 327787 A1 US 6211317 B1	01-02-1999 04-02-1999 27-04-1999 15-02-1999 03-04-2001
US 4471100	A	11-09-1984	DE 3260845 D1 EP 0056627 A2	08-11-1984 28-07-1982
EP 0736553	A	09-10-1996	AT 202368 T BG 100477 A BR 9601288 A CA 2173570 A1 CZ 9600945 A3 DE 19513126 A1 DK 736553 T3 ES 2158180 T3 HU 9600903 A2 JP 3429410 B2 JP 8283350 A NO 961258 A PL 313654 A1 SK 43296 A3 TR 960909 A2 US 5798425 A	15-07-2001 31-01-1997 13-01-1998 08-10-1996 16-10-1996 10-10-1996 03-09-2001 01-09-2001 28-04-1997 22-07-2003 29-10-1996 08-10-1996 14-10-1996 05-03-1997 21-10-1996 25-08-1998
US 5326657	A	05-07-1994	JP 2851722 B2	27-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/050288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5326657	A	JP 5036305 A	12-02-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050288

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F290/06 C08F290/14 C08F222/00 C08F220/00 C08F216/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/075529 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 18. August 2005 (2005-08-18) Seite 14, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 4 Seite 9, Absatz 5 Seite 4, Absatz 3 - Seite 14, Absatz 2 Beispiele Seite 3, Absatz 5 - Seite 4, Absatz 2 Ansprüche 12-18 Ansprüche 1-11 ----- -/--	1-15



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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, Andrew

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050288

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/161724 A1 (MORARU ET AL) 12. Juli 2007 (2007-07-12) Zusammenfassung Absatz [0034] Beispiele Ansprüche 1-38 Absätze [0013] - [0058] -----	1-15
X	WO 2007/076941 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; GOLDSCHMIDT GMBH [DE]; ALBRECHT GERHARD []) 12. Juli 2007 (2007-07-12) Seite 4, Absätze 2,3 Seite 9, Absatz 5 Seite 13, Absatz 3 - Seite 14, Absatz 2 Beispiele Ansprüche 13-20 Seite 4, Absatz 4 - Seite 12, Absatz 4 Ansprüche 1-12 -----	1-15
X	EP 0 894 811 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE]) 3. Februar 1999 (1999-02-03) Ansprüche 9-14 Seite 6, Zeilen 36,37 Seite 5, Zeilen 15,16 Anspruch 1 Seite 3, Zeile 7 - Seite 7, Zeile 6 Beispiele -----	1-15
X	US 4 471 100 A (TSUBAKIMOTO TSUNEO [JP] ET AL) 11. September 1984 (1984-09-11) Ansprüche 6,13 Spalte 4, Zeilen 64,65 Spalte 5, Zeilen 14-36 Ansprüche 1-8,13-15 -----	1-15
X	EP 0 736 553 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE] SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) Beispiele Anspruch 6 Seite 6, Zeilen 17-24 Seite 8, Zeilen 43-45 Seite 9, Zeile 1 Seite 2, Zeile 50 - Seite 9, Zeile 15 -----	1-15
A	US 5 326 657 A (SUGA MASANOBU [JP] ET AL) 5. Juli 1994 (1994-07-05) Zusammenfassung Ansprüche 1-8 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050288

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005075529 A	18-08-2005	AT 411344 T	15-10-2008
		AU 2005209997 A1	18-08-2005
		BR PI0507444 A	10-07-2007
		CA 2554763 A1	18-08-2005
		CN 1997679 A	11-07-2007
		DE 102004005434 A1	25-08-2005
		EP 1711544 A2	18-10-2006
		ES 2311210 T3	01-02-2009
		JP 2007523235 T	16-08-2007
		KR 20070028310 A	12-03-2007
		US 2007161724 A1	12-07-2007
US 2007161724 A1	12-07-2007	AT 411344 T	15-10-2008
		AU 2005209997 A1	18-08-2005
		BR PI0507444 A	10-07-2007
		CA 2554763 A1	18-08-2005
		CN 1997679 A	11-07-2007
		DE 102004005434 A1	25-08-2005
		EP 1711544 A2	18-10-2006
		WO 2005075529 A2	18-08-2005
		ES 2311210 T3	01-02-2009
		JP 2007523235 T	16-08-2007
		KR 20070028310 A	12-03-2007
WO 2007076941 A	12-07-2007	AU 2006332146 A1	12-07-2007
		CA 2628740 A1	12-07-2007
		CN 101341180 A	07-01-2009
		DE 102005061153 A1	28-06-2007
		EP 1966258 A1	10-09-2008
		KR 20080084973 A	22-09-2008
EP 0894811 A	03-02-1999	CA 2244384 A1	01-02-1999
		DE 19834173 A1	04-02-1999
		JP 11116643 A	27-04-1999
		PL 327787 A1	15-02-1999
		US 6211317 B1	03-04-2001
US 4471100 A	11-09-1984	DE 3260845 D1	08-11-1984
		EP 0056627 A2	28-07-1982
EP 0736553 A	09-10-1996	AT 202368 T	15-07-2001
		BG 100477 A	31-01-1997
		BR 9601288 A	13-01-1998
		CA 2173570 A1	08-10-1996
		CZ 9600945 A3	16-10-1996
		DE 19513126 A1	10-10-1996
		DK 736553 T3	03-09-2001
		ES 2158180 T3	01-09-2001
		HU 9600903 A2	28-04-1997
		JP 3429410 B2	22-07-2003
		JP 8283350 A	29-10-1996
		NO 961258 A	08-10-1996
		PL 313654 A1	14-10-1996
		SK 43296 A3	05-03-1997
		TR 960909 A2	21-10-1996
		US 5798425 A	25-08-1998
US 5326657 A	05-07-1994	JP 2851722 B2	27-01-1999

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2009/050288

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

US 5326657

A

JP

5036305 A

12-02-1993