

(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
20. August 2009 (20.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/100956 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 24/26 (2006.01) **C08F 222/02** (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) **C08F 222/04** (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01) **C08F 222/06** (2006.01)
C08F 220/08 (2006.01) **C08F 222/16** (2006.01)
C08F 220/64 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)
C08F 220/66 (2006.01) **C08L 33/02** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/050260

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Januar 2009 (12.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08101598.4 13. Februar 2008 (13.02.2008) 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): **SCHWEDE, Christian** [DE/DE]; Holzweg 3/1, 69469 Weinheim (DE). **VIERLE, Mario** [DE/DE]; Heisererplatz 11, 83512 Wasserburg (DE). **MANGEL, Timo** [DE/DE]; Pechleraustr. 6, 83308 Trostberg (DE). **ALBRECHT, Gerhard** [DE/DE]; Beilhackstrasse 1, 83209 Prien (DE). **HERZOG, Volker** [DE/DE]; Seeheimer Str. 25A, 64297 Darmstadt (DE). **ARLT, Klaus** [DE/DE]; Telgerhuk 6, 46499 Hamminkeln (Ortsteil Brünen) (DE).

(74) Anwalt: **BIELLER, Vera**; BASF SE, GVX/DT, 67056 Ludwigshafen (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:

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

(54) Title: CONTINUOUSLY OPERATED METHOD FOR PRODUCING COPOLYMERS

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

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a copolymer in continuous operation in a polymerization device, containing a polymerization reactor, which comprises supply lines and a drain, wherein radical polymerization initiators and acid monomers and polyether macro-monomers are introduced as monomer starting materials into said polymerization reactor through said supply lines, initiator, which is temperature-controlled to -20 to +120°C, monomer starting materials, and reaction composition, which contains copolymer, are provided in said polymerization reactor, and reaction composition, which contains copolymer, is conducted out of said polymerization reactor through said drain, wherein the introduction of said polyether macro-monomer into said polymerization reactor occurs separately from that of said acid monomer such that the polyether macro-monomer is mixed in the polymerization reactor with said initiator, monomer starting materials, and reaction composition containing copolymer and comes into contact with the acid monomer for the first time at the same time.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers in kontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationseinrichtung, enthaltend einen Zuführungsleitungen sowie einen Abfluss aufweisenden Polymerisationsreaktor, wobei durch die Zuführungsleitungen radikalischer Polymerisationsinitiator sowie Säuremonomer und Polyethermakromonomer als monomere Ausgangsstoffe in den Polymerisationsreaktor eingeleitet werden, in dem Polymerisationsreaktor auf -20 bis +120 °C temperierte Initiator, monomere Ausgangsstoffe, sowie Copolymer enthaltende Reaktionskomposition vorliegt, Copolymer enthaltende Reaktionskomposition durch den Abfluss aus dem Polymerisationsreaktor ausgeleitet wird, wobei die Einleitung des Polyethermakromonomers in den Polymerisationsreaktor in der Weise getrennt von der des Säuremonomers erfolgt, dass das Polyethermakromonomer in dem Polymerisationsreaktor mit der Initiator, monomere Ausgangsstoffe sowie Copolymer enthaltenden Reaktionskomposition vermischt wird und dabei erstmals mit dem Säuremonomer in Kontakt gerät.



WO 2009/100956 A2

Kontinuierlich 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 anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Silikatismehl, Kreide, Ruß,
10 Gesteinsmehl und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Derartige Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und 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,
30 welche durch radikalische Copolymerisation von Säuremonomeren mit Polyethermakromonomeren hergestellt werden. Üblicherweise erfolgt die Copolymerisation entweder in der Batch- oder in der Semi-Batch-Fahrweise.

Die EP-B-1 218 427 beschreibt ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für besagte
35 Copolymere, die als Fließmittel/Wasserreduzierungsmittel eine bessere Performance zeigen sollen als entsprechende Copolymere, die mit der Batch- bzw. Semi-Batch-Betriebsweise hergestellt worden sind. Gemäß dem in der EP-B-1 218 427 beschriebenen kontinuierlichen Herstellungsverfahren wird zunächst ein Monomerstrom hergestellt, welcher einerseits ein Säuremonomer und andererseits ein
40 Polyethermakromonomer enthält. Dieser vorab erzeugte, Säuremonomer und Polyethermakromonomer enthaltende Monomerstrom wird mit einem Initiatorstrom in

einer Reaktionszone polymerisiert, wobei schließlich ein Polymerstrom aus der Reaktionszone zurückgezogen wird.

Es konnte festgestellt werden, dass die zur Herstellung des Monomerstroms erfolgte
5 Vormischung des Säuremonomers und des Polyethermakromonomers Nachteile hat. Dies begründet sich u. a. dadurch, dass in dem Monomerstrom Säuremonomer und Polyethermakromonomer miteinander unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Beispielsweise zeigt das Polyethermakromonomer „ ethoxylierter Hydroxyvinylbutylether“ zusammen mit dem Säuremonomer „ Acrylsäure“
10 unterhalb von einem pH-Wert von ca. 7 (betrifft die zugrunde liegenden Polymerisationsbedingungen) erhebliche Hydrolysen Nebenreaktionen. Es hat sich gezeigt, dass die Nebenreaktionen im Ergebnis die Qualität des erhaltenen Copolymerdispergiermittels deutlich verschlechtern. Weiterhin erfordert die Erzeugung des Monomerstroms in der großtechnischen Praxis die Bereitstellung einer
15 effektiven Vormischeinrichtung, welche Säuremonomer sowie Polyethermakromonomer bereits vor der Hinzuführung des Initiators miteinander innig vermischt.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es somit, ein
20 wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Copolymeren bereit zu stellen, welche als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel, speziell als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel, eine gute Performance zeigen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers in
25 kontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationseinrichtung, enthaltend einen Zuführungsleitungen sowie einen Abfluss aufweisenden Polymerisationsreaktor, wobei durch die Zuführungsleitungen radikalischer Polymerisationsinitiator sowie Säuremonomer und Polyethermakromonomer als monomere Ausgangsstoffe in den Polymerisationsreaktor eingeleitet werden, in dem Polymerisationsreaktor auf -20 bis
30 +120 °C temperierte Initiator, monomere Ausgangsstoffe, sowie Copolymer enthaltende Reaktionskomposition vorliegt, Copolymer enthaltende Reaktionskomposition durch den Abfluss aus dem Polymerisationsreaktor ausgeleitet wird, wobei die Einleitung des Polyethermakromonomers in den Polymerisationsreaktor in der Weise getrennt von der des Säuremonomers erfolgt, dass das
35 Polyethermakromonomer in dem Polymerisationsreaktor mit der Initiator, monomere Ausgangsstoffe sowie Copolymer enthaltenden Reaktionskomposition vermischt wird und dabei erstmals mit dem Säuremonomer in Kontakt gerät.

Als Säuremonomer sollen radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine
40 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: Maleinsäureanhydrit). 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.

10

Wesentlich bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren ist, dass das Säuremonomer erst im Polymerisationsreaktor mit dem Polyethermakromonomer in Kontakt gerät, und zwar in Anwesenheit des Polymerisationsinitiators. Dies bedeutet, dass Nebenreaktionen zwischen Säuremonomer und Polyethermakromonomer im Vorfeld der Copolymerisation vermieden werden, da das erstmalige Inkontaktbringen von Säuremonomer und Polyethermakromonomer in Anwesenheit des Polymerisationsinitiators unter Polymerisationsbedingungen erfolgt. Auf diese Weise können vielfach in erheblichem Maße unerwünschte Nebenreaktionen (z.B. Hydrolysereaktionen) zwischen Säuremonomer und Polyethermakromonomer zurückgedrängt werden. Die erhaltenen Copolymer-Fließmittel, welche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, zeigen eine gute Performance als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel, bzw. als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel.

15

20

25

30

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens begründet sich darin, dass keine Einrichtung zur Vormischung des Säuremonomers mit dem Polyethermakromonomer erforderlich ist, deren Bereitstellung insbesondere für den großtechnischen Maßstab einen nicht unbeträchtlichen wirtschaftlichen Aufwand bedeuten würde. In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Durchmischung der beiden Monomere hingegen in der Reaktionskomposition, z. B. mit Hilfe einer Rührvorrichtung, mit welcher der Polymerisationsreaktor häufig ausgestattet ist.

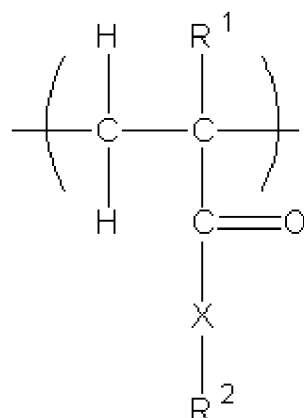
35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Säuremonomer durch Polymerisation umgesetzt und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) ist

40

4

(Ia)



mit

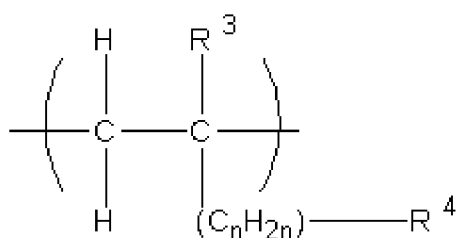
5

R¹ gleich oder verschieden (d.h. innerhalb des Copolymers entweder gleich oder verschieden substituiert) sowie repräsentiert durch H und/ oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe (bevorzugt H oder CH₃);

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 (bevorzugt NH-C₄H₈) und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit (d.h., dass -X nicht vorhanden ist);

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

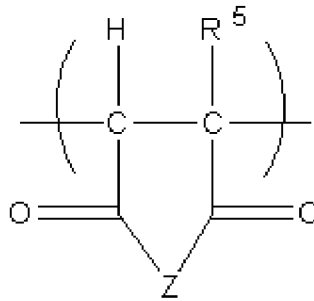
mit

25 R³ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe (bevorzugt CH₃);

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

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

(Ic)

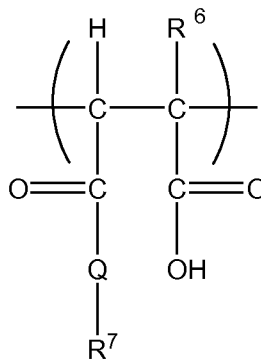


5 mit

R⁵ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe (bevorzugt H);

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

(Id)



15

mit

R⁶ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe (bevorzugt H);

20

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

25 R⁷ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, (C_nH_{2n})-SO₃H mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OH mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ und/oder (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ 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 (bevorzugt x' = 2) und/oder CH₂C(C₆H₅)H-, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 (bevorzugt α = 15 - 200) mit R⁹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe (bevorzugt CH₃).

30

Bezüglich R^2 , R^4 und R^7 in den Strukturformeln Ia, Ib und Id ist zu bemerken, dass die entsprechenden Säurefunktionen, insbesondere bei Zugabe von Basen, (im Polymer) deprotoniert vorliegen können (Salzbildung).

5

Die vorstehend und nachstehend benutzte Ausdrucksweise „gleich oder verschieden“ soll jeweils Konstanz oder Variabilität innerhalb des durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Copolymers bedeuten.

10

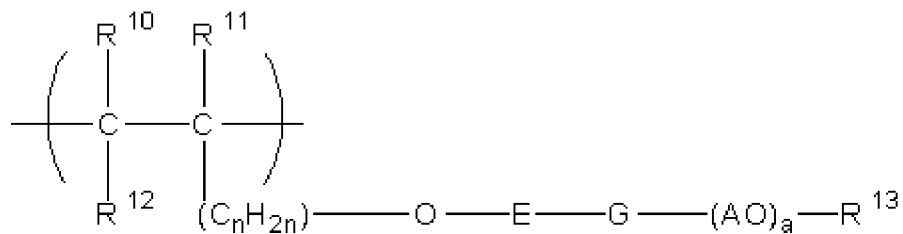
In der Praxis wird als Säuremonomer häufig Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrit, ein Halbesther der Maleinsäure oder eine Mischung aus mehreren dieser Komponenten eingesetzt.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Polyethermakromonomer durch Polymerisation umgesetzt und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) ist

20

(IIa)



mit

25

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 (bevorzugt H und/oder CH_3);

30

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_6$ Alkylengruppe (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 oder C_6 zwar jeweils typisch, jedoch bevorzugt C_2 und C_4), eine Cyclohexylgruppe, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit (d.h., dass -E nicht vorhanden ist);

35

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 (d.h., dass -G nicht vorhanden ist);

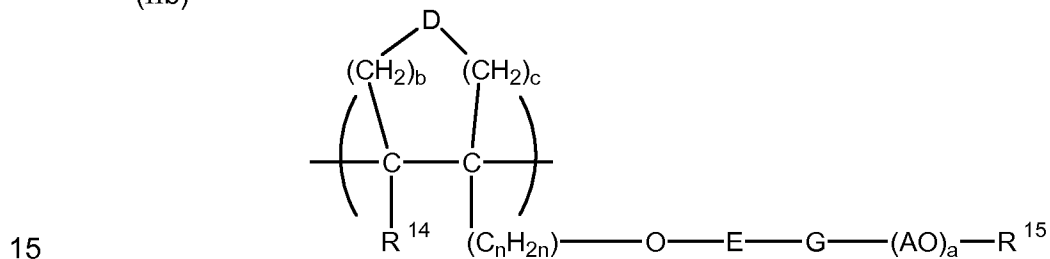
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (bevorzugt $x = 2$) und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

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 (bevorzugt 10 - 200);

10 R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe, $CO-NH_2$, und/oder $COCH_3$ (bevorzugt H, CH_3);

(IIb)



mit

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

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_6$ Alkylengruppe (bevorzugt C_2H_4), eine Cyclohexylgruppe, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch
25 eine nichtvorhandene Einheit (d.h. -E ist nicht vorhanden);

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 (d.h. -G ist nicht vorhanden)
30 vorliegt;

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

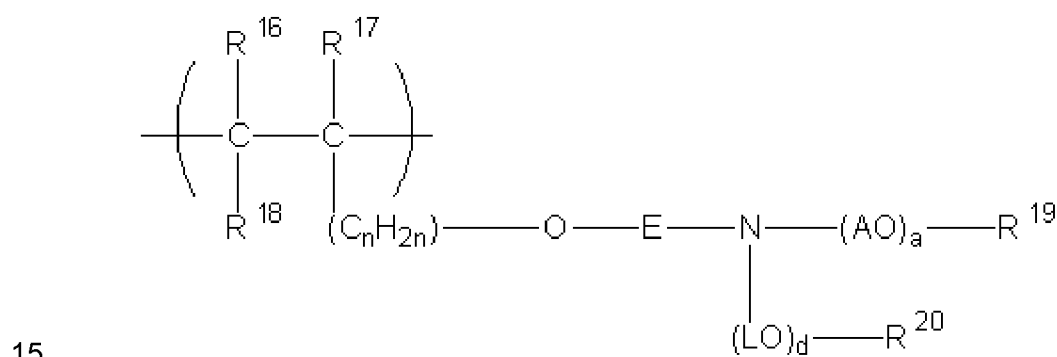
35 n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

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

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit (d.h. -D ist nicht vorhanden), 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
 5 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 ;

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe, $CO-NH_2$, und/oder $COCH_3$ (bevorzugt H);
 10

(IIc)



mit

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 (bevorzugt H und/oder CH_3);
 20

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_6$ Alkylengruppe (bevorzugt C_2H_4 oder C_4H_8), eine Cyclohexylgruppe, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit (d.h. -E ist nicht vorhanden);
 25

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $C_x H_{2x}$ 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 ;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $C_x H_{2x}$ mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (bevorzugt $x = 2$) und/oder $CH_2-CH(C_6H_5)$;
 35

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

5 d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350 (bevorzugt 10 - 200);

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

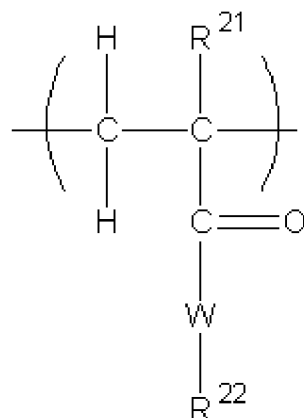
10 R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe (bevorzugt H).

Allgemein kann gesagt werden, dass die Poly-Alkoxyseitenketten $(AO)_a$ der Polyethermakromonomere zwar meist reine Poly-Ethoxyseitenketten sind, wobei
15 jedoch nicht selten auch gemischte Poly-Alkoxyseitenketten, insbesondere solche, die sowohl Propoxy- als auch Ethoxy-Gruppen enthalten, vorliegen.

In der Praxis wird häufig als Polyethermakromonomer alkoxyliertes Isoprenol (alkoxyliertes 3-Methyl-3-buten-1-ol) und/oder alkoxylierter Hydroxybutylvinylether
20 und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol (Allylalkohol bevorzugt gegenüber Methallylalkohol) mit normalerweise jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 4 bis 350 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist alkoxylierter Hydroxybutylvinylether.

25 Neben dem Säuremonomer und dem Polyethermakromonomer können noch weitere Monomertypen zum Einsatz kommen. Dies wird dann in der Regel so in die Praxis umgesetzt, dass als monomerer Ausgangsstoff eine vinyllisch ungesättigte Verbindung in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, welche durch Polymerisation umgesetzt wird und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer
30 erzeugt, die gemäß der allgemeinen Formeln (IIIa) und/oder (IIIb) vorliegt

(IIIa)



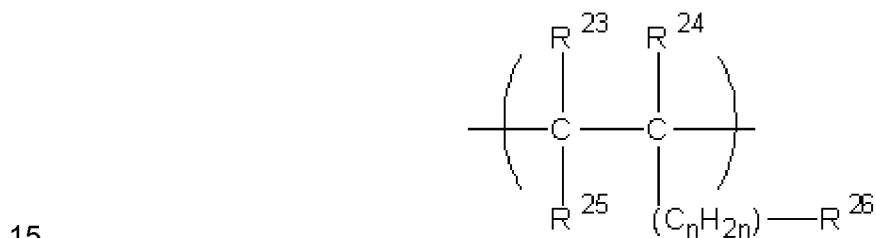
mit

5 R^{21} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Gruppe (bevorzugt H oder CH_3);

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

10 R^{22} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine verzweigte oder unverzweigte $C_1 - C_5$ -Monohydroxyalkylgruppe (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 oder C_5 ist zwar jeweils typisch, bevorzugt ist jedoch C_2 und/oder C_3);

(IIIb)



mit

20 R^{23} , R^{24} und R^{25} jeweils gleich oder verschieden sowie jeweils unabhängig repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $C_1 - C_4$ Alkylgruppe (bevorzugt H und/oder CH_3);

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

25 R^{26} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch (C_6H_5) , OH und/oder $OCOCH_3$.

30 Typische Monomere, welche durch Polymerisation die Struktureinheiten (IIIa) oder (IIIb) erzeugen sind beispielsweise 2-Hydroxypropylacrylat, Isoprenol oder Allylalkohol. Als weiteres typisches Monomer wäre in diesem Zusammenhang noch Hydroxybutylvinylether zu nennen.

35 Normalerweise werden insgesamt mindestens 45 Mol %, bevorzugt jedoch mindestens 80 Mol % aller Struktureinheiten des durch das Verfahren erzeugten Copolymers durch Polymerisation von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird soviel Polyethermakromonomer pro Mol Säuremonomer in den Polymerisationsreaktor eingeleitet, dass sich im gebildeten Copolymer ein arithmetisch mittleres molares Verhältnis von Säuremonomerstruktureinheiten zu Polyethermakromonomerstruktureinheiten von 20 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 12 : 1 bis 1 : 1 einstellt.

In der Regel wird als radikalischer Polymerisationsinitiator ein Redoxinitiator eingesetzt. Meist wird dann als Redoxinitiator das System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ gewählt, bevorzugt zusammen mit einem Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel kommen in Betracht Natriumsulfit, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Natriumhydroxymethansulfonat, Ascorbinsäure, Iso-Ascorbinsäure oder Mischungen davon. Als das Redox-Initiatorsystem kommen auch andere Systeme in Frage, z.B. solche die auf t-Butylhydroperoxid, Ammonium- oder Kaliumperoxidisulfat basieren.

In einer weniger bevorzugten Ausführungsform werden Initiatorbestandteile, z.B. H_2O_2 , und das Polyethermakromonomer in vorgemischter Form in einem Strom in den Polymerisationsreaktor eingeleitet.

Grundsätzlich können jedoch als Initiatoren sämtliche unter Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen wie z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Persulfate, Azoverbindungen und Perphosphate eingesetzt werden. In Kombination der Radikalbildner mit geeigneten Reduktionsmitteln erhält man bekannte Redoxsysteme bzw. Redoxkatalysatoren. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriumsulfit, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Natriumhydroxymethansulfonat, Ascorbinsäure, Iso-Ascorbinsäure, Amine wie Diethanolamin oder Triethanolamin, Hydroxylamin oder Mischungen davon. Zweckmäßigerweise setzt man bei Verwendung von Redoxsystemen bzw. Katalysatoren zusätzlich wasserlösliche Salze von Übergangsmetallen wie Eisen, Kobalt, Nickel oder Silber ein, bevorzugt werden hierbei Eisensalze verwendet.

Meist wird ein Kettenregler, welcher bevorzugt in gelöster Form vorliegt, in den Polymerisationsreaktor eingeleitet.

Die monomeren Ausgangsstoffe und/oder der Initiator können in Form ihrer wässrigen Lösungen in den Polymerisationsreaktor eingeleitet werden.

Bevorzugt liegt der Polymerisationsreaktor als kontinuierlich betriebener Rührkessel vor.

Häufig weist die Polymerisationseinrichtung noch mindestens einen dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten, kontinuierlich betriebenen Reaktor auf, in welchem über den Abfluss des Polymerisationsreaktors die Copolymer enthaltende Reaktionskomposition eingeleitet wird. In den nachgeschalteten Reaktor können dann monomere Ausgangsstoffe und/oder Initiatorbestandteile eingeleitet werden.

Die Erfindung betrifft außerdem Copolymer, welches gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren herstellbar ist. Das erfindungsgemäße Copolymer liegt normalerweise als Kammpolymer vor.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Copolymers als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Zur Veranschaulichung der Ausführungsbeispiele zeigt die Zeichnung in Fig. 1 einen schematischen Anlagenaufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, sowie in Fig. 2 ein entsprechendes Vergleichsschema zur Durchführung eines Verfahrens, welches nicht gemäß der Erfindung ist.

Beschreibung der eingesetzten Polymerisationseinrichtung:

Ein Beispiel einer typischen im Labormaßstab ausgelegten Produktionsanlage für die kontinuierliche Produktion der beschriebenen Copolymere ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Reaktionseinheit besteht aus zwei doppelwandigen Reaktoren (1 und 1a), beide ausgestattet mit Rührvorrichtungen (2 und 2a) und Motoren (3 und 3a). Das Gesamtvolumen der Reaktoren beträgt 0,657 dm³ (Reaktor 1) und 0,311 dm³ (Reaktor 1a). Die Reaktoren sind mit einer Rohrleitung verbunden (4).

Reaktor (1) ist durch Zuleitungen mit den Vorratsgefäßen der Reaktanden verbunden. Mittels zwischengeschalteter Pumpen kann ein definierter Stoffstrom eingestellt werden. Der Anlagenaufbau enthält die folgenden Vorratsgefäße (Verschließbare Glasbehälter mit Magnetrührvorrichtung): (5) für die Vinyletherkomponente (das Polyethermakromonomer); (6) für eine wässrige Basenlösung zur Einstellung des in der Reaktion benötigten pH-Wertes, (7) für H₂O, (8) für das Säuremonomer 2-Propensäure (Acrylsäure), (9) für die Kettenübertragungskomponente, (10) für die erste Initiatorbestandteilkomponente, (11) für die zweite Initiatorbestandteilkomponente und (12) für die dritte Initiatorbestandteilkomponente. Die Zuleitungsrohre der Vorratsgefäße (5.1, 6.1, 7.1, 8.1, 9.1, 10.1, 11.1 und 12.1) führen durch den Reaktordeckel in den Reaktor und das Reaktionsmedium, wobei die Eindringtiefe in das Reaktionsmedium so gewählt ist, dass die Dosierung in eine Zone mit hoher Durchmischungseffizienz erfolgt. Zur

Gewährleistung der Verhinderung einer Vorvermischung von Säuremonomer und Polyethermakromonomer wird ein maximaler Abstand der Zuleitungen 5.1 und 8.1 am Reaktor gewählt. Reaktor (1a) ist ebenfalls durch Zuleitungen (13.1 und 14.1) mit den Vorratsgefäßen (13) und (14) (Volumen jeweils 5,00 dm³) für Reaktanden verbunden.

- 5 Mittels ebenfalls zwischengeschalteter Pumpen kann ein definierter Stoffstrom eingestellt werden. Weiterhin enthält der Anlagenaufbau folgende Komponenten: (13) für H₂O oder eine wässrige Basenlösung und (14) für die zweite Initiatorkomponente. Reaktor 1 und 1a enthalten jeweils noch eine Temperatursonde (15 und 15a).

10 Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1: Gemäß Erfindung: Herstellung eines Polymers ohne Vormischung der Monomerkomponenten

- 15 Die Apparatur wird zu Beginn mit Wasser gespült und die Reaktoren 1 und 1a mit Wasser geflutet. In Vorratsgefäß 5 werden 4,478 kg H₂O vorgelegt und unter Rühren 0,022 kg einer wässrigen KOH-Lösung (20 Gew.-%) sowie als Polyethermakromonomer 4,500 kg Vinyloxybutylpoly(ethylenoxid) mit einer zahlenmittleren Molmasse von 6000 g·mol⁻¹ zugegeben. Die Lösung wird bis zur
- 20 vollständigen Auflösung des Vinyloxybutylpoly(ethylenoxid)s gerührt. Vorratsgefäß 6 wird mit 0,100 kg einer wässrigen KOH-Lösung (20 Gew.-%) befüllt, Vorratsgefäß 7 mit 0,100 kg entionisiertem Wasser. In Vorratsgefäß 8 werden 0,420 kg H₂O vorgelegt und unter Rühren 0,280 kg des Säuremonomers 2-Propensäure (Acrylsäure) eingetragen. Vorratsgefäß 9 wird mit 0,500 kg einer 8%-igen Lösung von 3-MPS
- 25 (3-Mercaptopropansäure) befüllt, Vorratsgefäß 10 mit einer 5 %igen H₂O₂ Lösung. In Vorratsgefäß 11 werden 0,235 kg Wasser vorgelegt, unter Rühren 0,015 kg Brüggolit[®] FF6 M (Brüggolit[®] FF6 M ist ein Gemisch aus Natriumsulfit, Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure und Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, beziehbar bei der BrüggemannChemical L.
- 30 Brüggemann KG) zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Vorratsgefäß 12 wird mit 0,150 kg einer wässrigen Lösung von FeSO₄·7H₂O (1,4 Gew.-%) befüllt. Vorratsgefäß 13 wird mit 0,100 kg entionisiertem Wasser, Vorratsgefäß 14 mit 0,150 kg einer Brüggolit[®] FF6 M-Lösung befüllt, die in analoger Weise zu der in Vorratsgefäß 11 eingefüllten hergestellt wurde.

- 35 Zu Beginn der Reaktion werden die beiden Rührer sowie alle Pumpen gestartet und Kühlwassermanteltemperatur so eingestellt, dass die Temperatur des Reaktionsmediums konstant 15 °C beträgt. Die Stoffströme der Reaktanden aus Vorratsgefäß 5, 8 und 9 werden entsprechend eingestellt, dass die Summe der
- 40 mittleren Verweilzeiten 20 Minuten in Reaktor 1 und 10 Minuten in Reaktor 1a betragen. Die weiteren Stoffströme werden wie folgt eingestellt: KOH-Lösung (Vorratsgefäß 6): 0,008 kg·h⁻¹; H₂O (Vorratsgefäß 7): 0,006 kg·h⁻¹;

- Initiatorkomponenten 10, 11 und 12: $0,030 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$; $0,036 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ und $0,020 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Als Stoffströme der Reaktanden in Reaktor 1a werden eingestellt: H_2O (Vorratsgefäß 13): $0,006 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ und Initiatorkomponente 2 (Vorratsgefäß 14): $0,006 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Es ist gewährleistet, dass die Einleitung des Polyethermakromonomers in den
- 5 Polymerisationsreaktor in der Weise getrennt von der des Säuremonomers erfolgt, dass das Polyethermakromonomer in dem Polymerisationsreaktor mit der Initiator, monomere Ausgangsstoffe sowie Copolymer enthaltenden Reaktionskomposition vermischt wird und dabei erstmals mit dem Säuremonomer in Kontakt gerät. Nach Einstellen der Stoffströme wird in Zeitabständen, die der Summe der mittleren
- 10 Verweilzeiten der Reaktoren entsprechen jeweils eine Probe entnommen und per Größenausschlusschromatographie analysiert. Der stationäre Zustand des Versuchs ist dann erreicht, wenn sich die Form des Gelchromatographieelutionsdiagramms (GPC-Diagramms) und die ermittelten Molmassenmittelwerte in Abhängigkeit von der Zeit nicht mehr ändern. Nach Erreichen des stationären Zustands wird eine für die
- 15 Versuchsbedingungen repräsentative Probe entnommen (Polymer 1) und per Größenausschlusschromatographie analysiert und daraus die Molmassenverteilung und deren Mittelwerte sowie der Umsatz ermittelt. Am Ende der Reaktion werden alle Stoffströme auf Null gestellt und die Apparatur mit Wasser gespült.
- 20 Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines Polymers unter Vormischung der Monomerkomponenten in einem Vorratsgefäß sowie Dosierung aus diesem Vorratsgefäß
- In Vorratsgefäß 5 wird zunächst die wie in Beispiel 1 beschriebene
- 25 Vinyloxybutylenpoly(ethylenglykol)-Lösung (Vinyloxybutylpoly(ethylenoxid)-Lösung) hergestellt und anschließend unter weiterem Rühren die in Beispiel 1 beschriebene Menge an Wasser und 2-Propensäure in Vorratsgefäß 5 eingemischt. Die Stoffströme werden analog zu den in Beispiel 1 beschrieben eingestellt. Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Beispiel 1. Nach Erreichen des stationären Zustands des Versuchs
- 30 durch ein, wie in Beispiel 1 beschriebenes Vorgehen, wird eine Probe entnommen (Polymer 2) und die Molmassenverteilung, deren Mittelwerte sowie der Umsatz mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt.
- Vergleichsbeispiel 2: Herstellung eines Polymers unter Vormischung der
- 35 Monomerkomponenten mittels einer Vormischeinheit (temperiert auf 25°C)
- Die Polymerisationsanlage im Labormaßstab wird durch den Einbau einer Vormischeinheit modifiziert (Fig. 2). Die Vormischeinheit besteht aus einem mittels Rührwerk durchmischten temperierbaren Behälter (mit einem Volumen von $0,55 \text{ dm}^3$),
- 40 der mit zwei Zuleitungen für die zu mischenden wässrigen Lösungen und einer Ableitung für die gemischte Lösung ausgestattet ist. Hierzu wird die Vormischeinheit in die Zuleitung 5.1 eingebaut und zusätzlich die Zuleitung 8.1 an die Vormischeinheit

angeschlossen, so dass die Monomerkomponenten miteinander vermischt werden und mittels einer Zuleitung gemeinsam in den Reaktor dosiert werden.

- Die Stoffströme werden analog zu denen in Beispiel 1 beschrieben eingestellt. Die
- 5 Versuchsdurchführung erfolgt analog Beispiel 1, wobei zur Simulation der Raumtemperatur eine Temperatur im Vormischer von 25 °C eingestellt wird. Nach Erreichen des stationären Zustands des Versuchs durch ein, wie in Beispiel 1 beschriebenes Vorgehen, wird eine Probe entnommen (Polymer 3) und die Molmassenverteilung, deren Mittelwerte sowie der Umsatz mittels
- 10 Größenausschlusschromatographie bestimmt.

Vergleichsbeispiel 3: Herstellung eines Polymers unter Vormischung der Monomerkomponenten mittels einer Vormischeinheit (temperiert auf 35 °C)

- 15 Anlagenaufbau und Durchführung der Polymerisation analog zu Vergleichsbeispiel 2, wobei die Vormischeinheit auf 35 °C temperiert wurde. Nach Erreichen des stationären Zustands des Versuchs durch ein, wie in Beispiel 1 beschriebenes Vorgehen, wird eine Probe entnommen (Polymer 4) und die Molmassenverteilung, deren Mittelwerte sowie der Umsatz mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt.

20

Analyse der Copolymere aus Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3:

- Die Polymere aus Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 werden mittels Größenausschlusschromatographie bezüglich mittlere Molmasse und Umsatz
- 25 analysiert (Säulenkombination: Suprema 1000 und Suprema 30 der Firma PSS, Mainz; Eluent: wässrige Lösung aus Na_2HPO_4 (0,03 mol/l) und 0,5 g/l Natriumazid; Injektionsvolumen 50 µl; Flussrate 0,8 ml/min). Die Kalibration zur Bestimmung der mittleren Molmasse erfolgte mit linearen Poly(ethylenoxid)standards. Als Maß für den Umsatz wird der Peak des Copolymers auf eine relative Höhe von 1 normiert und die
- 30 Höhe des Peaks des nicht umgesetzten Makromomers/PEG-haltigen Oligomers als Maß für den Gehalt an Restmonomer verwendet.

35

40

Folgende Werte konnten ermittelt werden:

Polymername	Restmonomer / Relative Höhe zum Polymerpeak	$\overline{M}_w$ / g·mol ⁻¹
Polymer 1 (aus Beispiel 1)	0,40	41.800
Polymer 2 (aus Vergleichsbeispiel 1)	2,25	10.700
Polymer 3 (aus Vergleichsbeispiel 2)	0,82	34.000
Polymer 4 (aus Vergleichsbeispiel 3)	1,30	26.000

Die unter Vormischung der Monomere hergestellten Polymere 2, 3 und 4 zeigen deutlich höhere Gehalte an nicht zum Polymer umgesetztes Makromonomer / Polyethylenglycol (PEG) haltigen Oligomern als Polymer 1, das mittels erfindungsgemäßer Dosierung der Komponenten in den Reaktor hergestellt wurde. Eine Vormischung der Komponenten resultiert also deutlich in einem höheren Hydrolysegrad und somit in einer Umsatzreduzierung.

Anwendungstests

Die Polymere 1 bis 4 werden auf ihre Eigenschaften als Betonverflüssiger in einem geeigneten Testsystem untersucht. Hierzu werden zuvor alle Polymere mit einer Lösung von NaOH in Wasser (20 Gew.-%) auf einen pH-Wert von $6,5 \pm 0,2$ eingestellt und mit geringen Mengen eines konventionellen Entschäumers zur Steuerung des Luftporengehalts versetzt.

Bei der Durchführung der Tests werden zunächst 6,00 kg eines Zements CEM I 52,5 R; 9,41 kg Quarzsand und 19,17 kg Zuschläge 30 Sekunden lang trocken gemischt; 1,05 kg Wasser zugegeben und weitere 90 Sekunden gemischt. Anschließend werden erneut 1,05 kg Wasser und jeweils $8,40 \cdot 10^{-3}$ kg Polymer (basierend auf dem Polymerfeststoffgehalt) zugegeben und weitere 90 Sekunden gemischt (entspricht einem Wasser/Zementverhältnis von 0,35 und einer Polymerdosierung von 0,14 % Feststoff bezogen auf die Zementeinwaage). Anschließend wird das Ausbreitmaß gemäß DIN EN 12350-5 direkt nach der Herstellung sowie nach 10 und 30 Minuten bestimmt. Folgende Werte wurden ermittelt:

Polymer	Ausbreitmaß / cm			Bemerkung
	nach Herstellung	10 Minuten	30 Minuten	
Polymer 1	48,5	39	33,5	bei 30 Minuten nicht mehr verarbeitbar
Polymer 2	37	34	-	
Polymer 3	37,5	31	-	
Polymer 4	33,5	33	-	

Das erfindungsgemäß hergestellte Polymer 1 zeigt bei gleicher Dosierung eine deutlich bessere Verflüssigungswirkung direkt nach Herstellung des Betons als die unter Vormischung hergestellten Polymere 2, 3 und 4. Weiterhin weist es eine deutlich

5 bessere Konsistenzhaltung auf. Beton, der unter Verwendung der Polymere 2, 3 und 4 hergestellt wurde, ist nach 30 Minuten nicht mehr verarbeitbar. Somit führt die erfindungsgemäße Herstellung der Polymere zu Polymeren mit deutlich besseren Anwendungseigenschaften.

10

15

20

25

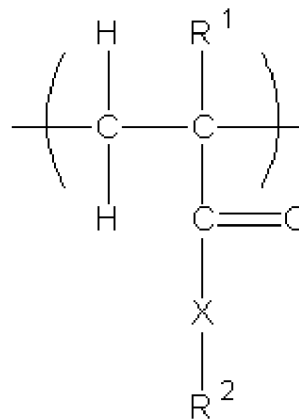
30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers in kontinuierlicher Betriebsweise in einer Polymerisationseinrichtung, enthaltend einen Zuführungsleitungen sowie einen
 5 Abfluss aufweisenden Polymerisationsreaktor, wobei durch die Zuführungsleitungen radikalischer Polymerisationsinitiator sowie Säuremonomer und Polyethermakromonomer als monomere Ausgangsstoffe in den Polymerisationsreaktor eingeleitet werden, in dem Polymerisationsreaktor auf -20 bis +120 °C temperierte
 10 Initiator, monomere Ausgangsstoffe, sowie Copolymer enthaltende Reaktionskomposition vorliegt, Copolymer enthaltende Reaktionskomposition durch den Abfluss aus dem Polymerisationsreaktor ausgeleitet wird, wobei die Einleitung des Polyethermakromonomers in den Polymerisationsreaktor in der Weise getrennt von der des Säuremonomers erfolgt, dass das Polyethermakromonomer in dem
 15 Polymerisationsreaktor mit der Initiator, monomere Ausgangsstoffe sowie Copolymer enthaltenden Reaktionskomposition vermischt wird und dabei erstmals mit dem Säuremonomer in Kontakt gerät.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Säuremonomer durch Polymerisation umgesetzt und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer
 20 erzeugt wird, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) ist

(Ia)



25

mit

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

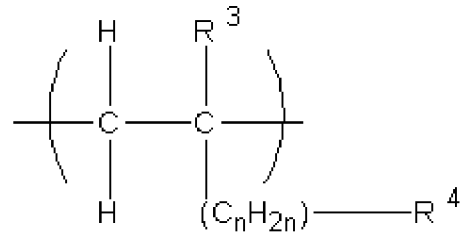
30

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;

R^2 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ und/oder para substituiertes $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R^2 durch OH repräsentiert wird;

5

(Ib)



mit

10

R^3 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_1 - \text{C}_4$ Alkylgruppe;

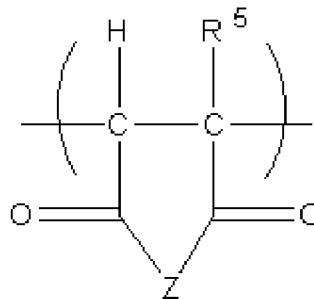
$n = 0, 1, 2, 3$ oder 4

15

R^4 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ und/oder para substituiert vorliegendes $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$;

20

(Ic)



mit

25

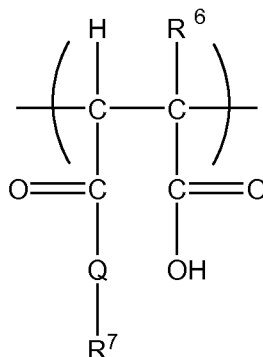
R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_1 - \text{C}_4$ Alkylgruppe;

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

30

20

(Id)



mit

5

R⁶ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe;

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

10

R⁷ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, (C_nH_{2n})-SO₃H mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OH mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ und/oder (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ mit m = 0, 1, 2, 3 oder 4, e = 0, 1, 2, 3 oder 4, A' = C_xH_{2x} mit x' = 2, 3, 4 oder 5 und/oder CH₂C(C₆H₅)H-, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R⁹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁ - C₄ Alkylgruppe.

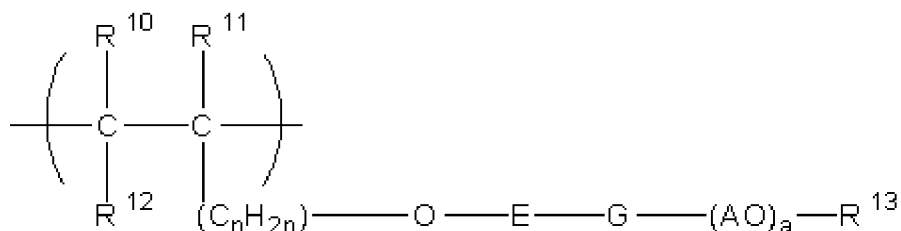
15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als
 20 Säuremonomer Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrit, ein Halbesther der Maleinsäure oder eine Mischung aus mehreren dieser Komponenten eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
 25 Polyethermakromonomer durch Polymerisation umgesetzt und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt wird, die gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) ist

(IIa)

30



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, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder 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;

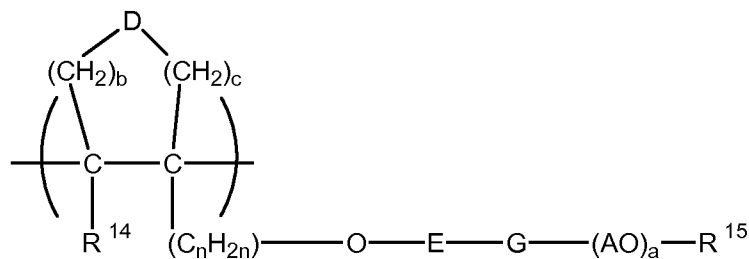
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (bevorzugt $x = 2$) und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

20 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);

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

(IIb)



30

mit

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

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 C₆H₄ und/oder durch eine nichtvorhandene Einheit;

5 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;

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

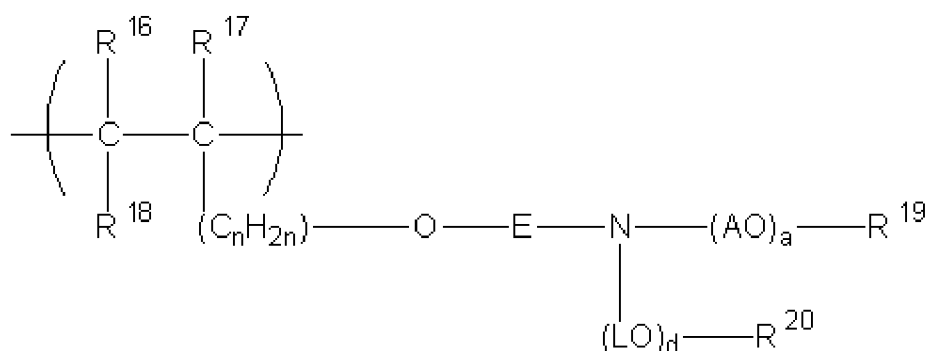
n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5

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

15 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;

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

25 (IIc)



mit

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

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 durch eine nicht vorhandene Einheit;

5

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

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

10

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

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

15

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

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

20

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

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyethermakromonomer alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol mit bevorzugt jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 4 bis 350 eingesetzt wird.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als monomerer Ausgangsstoff eine vinylich ungesättigte Verbindung in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, welche durch Polymerisation umgesetzt wird und dadurch eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt wird, die gemäß der allgemeinen Formeln (IIIa) und/oder (IIIb) vorliegt

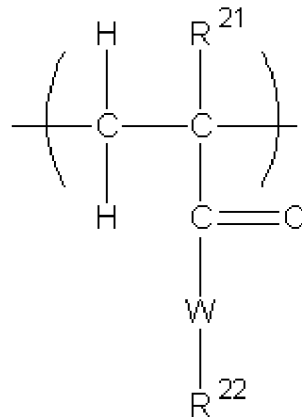
30

35

40

24

(IIIa)



mit

5

R^{21} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Gruppe;

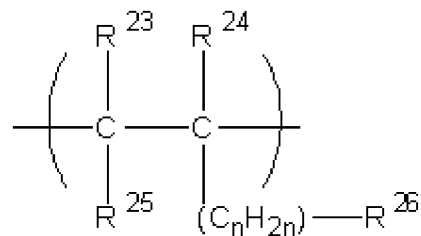
W gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

10

R^{22} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_5 -Monohydroxyalkylgruppe;

(IIIb)

15



mit

20

R^{23} , R^{24} und R^{25} jeweils gleich oder verschieden sowie jeweils unabhängig repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

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

25

R^{26} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch (C_6H_5) , OH und/oder $-\text{COCH}_3$.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als radikalische Polymerisationsinitiator ein Redoxinitiator eingesetzt wird.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Redoxinitiator das System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ gewählt wird, welches zusammen mit einem Reduktionsmittel eingesetzt wird.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Natriumsulfit, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Natriumhydroxymethansulfonat, Ascorbinsäure, Iso-Ascorbinsäure oder Mischungen davon, eingesetzt werden.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass soviel Polyethermakromonomer pro Mol Säuremonomer in den Polymerisationsreaktor eingeleitet wird, dass sich im gebildeten Copolymer ein arithmetisch mittleres molares Verhältnis von Säuremonomerstruktureinheiten zu
- 15
- Polyethermakromonomerstruktureinheiten von 20:1 bis 1:1, bevorzugt von 12:1 bis 1:1 einstellt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass insgesamt mindestens 45 Mol %, bevorzugt jedoch mindestens 80 Mol % aller
- 20
- Struktureinheiten des Copolymers durch Polymerisation von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kettenregler, welcher bevorzugt in gelöster Form vorliegt, in den
- 25
- Polymerisationsreaktor eingeleitet wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Ausgangsstoffe und/oder der Initiator in Form ihrer wässrigen Lösungen in den Polymerisationsreaktor eingeleitet werden.
- 30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsreaktor als kontinuierlich betriebener Rührkessel vorliegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass
- 35
- die Polymerisationseinrichtung noch mindestens einen dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten, kontinuierlich betriebenen Reaktor aufweist, in welchem über den Abfluss des Polymerisationsreaktors die Copolymer enthaltende Reaktionskomposition eingeleitet wird.
- 40
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in den nachgeschalteten Reaktor monomere Ausgangsstoffe und/oder Initiatorbestandteile eingeleitet werden.

17. Copolymer herstellbar gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 5 18. Verwendung eines Copolymers gemäß Anspruch 17 als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel.

