

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 536 596 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92116325.9**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08J 5/14**, B24D 3/30,  
B24D 3/20

22 Anmeldetag: **24.09.92**

30 Priorität: **07.10.91 DE 4133191**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.04.93 Patentblatt 93/15**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE DK ES FR GB IT NL SE**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Schwerzel, Thomas, Dr.**  
**Auf der Hoehe 42**  
**W-6701 Meckenheim(DE)**  
Erfinder: **Wendel, Kurt, Dr.**  
**Woehlerstrasse 26**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Rockstroh, Hermann**  
**Weisenheimer Strasse 28**  
**W-6701 Maxdorf(DE)**

54 **Schleifmittel.**

57 Schleifmittel auf der Basis von untereinander und/oder auf einem Träger mittels eines Bindemittels gebundenen feinteiligen Schleifpartikeln, wobei das Bindemittel der Feststoffanteil einer wäßrigen Polymerisationsdispersion ist, die dadurch erhältlich ist, daß man radikalisch polymerisierbare ungesättigte Monomere in wäßriger Phase in Anwesenheit eines Monosaccharids, Oligosaccharids, Polysaccharids, oxidativ, hydrolytisch und/oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- und Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen nach dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert.

EP 0 536 596 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Schleifmittel auf der Basis von untereinander und/oder auf einem Träger mittels eines Bindemittels gebundenen feinteiligen Schleifpartikeln, wobei das Bindemittel der Feststoffanteil einer wäßrigen Polymerisatdispersion ist, die dadurch erhältlich ist, daß man radikalisch polymerisierbare ungesättigte Monomere in wäßriger Phase in Anwesenheit eines Monosaccharids, Oligo-

5 saccharids, Polysaccharids, oxidativ, hydrolytisch und/oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen nach dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert.

Aus der EP-A 261 098 sind Schleifmittel bekannt, deren Schleifpartikel zum Erzielen befriedigender Eigenschaften mit einem strahlungshärtbaren polymeren Bindemittel gebunden sind. Nachteilig ist die

10 Erfordernis der Strahlungshärtung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, voll befriedigende Schleifmittel auf der Basis von polymeren Bindemitteln zur Verfügung zu stellen, die der Strahlungshärtung nicht bedürfen. Demgemäß wurden die eingangs definierten Schleifmittel gefunden.

Als feinteilige Schleifpartikel kommen insbesondere in Betracht: Schmelz- oder Sinter-Korund, Zirkonkorund, Siliciumcarbid und Schmirgel. Als Trägermaterial eignen sich unter anderem flexible Unterlagen wie

15 z.B. Papier, Vulkanfiber, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Fasern, Kunststoffolien oder Metallfolien.

Als radikalisch polymerisierbare Monomere kommen unter anderen insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomere wie Olefine, z.B. Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinyl- und Vinylidenhalogenide wie Vinyl- und Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-

20 n-butytrat, Vinylacrylat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisen  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4

25 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylnitril sowie  $C_4$ - $C_8$  konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren in Betracht. Die genannten Monomeren sind im wesentlichen in wäßrigem Medium nicht löslich und bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden

30 Monomeren, normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. Monomere, die für sich polymerisiert üblicherweise Homopolymerisate ergeben, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, werden im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, mitpolymerisiert.

35 Beispiele für derartige Monomere sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon. Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersion erhöhen, werden in der Regel ebenfalls nur in untergeordneten Mengen, meist 0,5

40 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, mitpolymerisiert. Normalerweise weisen derartige Monomere eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol-, Carbonyl- oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkoholen, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders geeignet sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen wiederum die Acryl- und Methacrylsäure vorzugsweise eingesetzt werden. Beispiele für derartige zwei nicht

45 konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglycoldiacrylate- und -dimethacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat sowie Propylenglycoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat oder Methylenbisacrylamid. Neben ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren können in untergeordneten Mengen, üblicherweise 0,01 bis 4 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, das Molekulargewicht regelnde Substanzen wie tert.-Dodecylmercaptan

55 mitpolymerisiert werden. Vorzugsweise werden derartige Substanzen im Gemisch mit den zu polymerisierenden Monomeren der Polymerisationszone zugegeben.

Bevorzugte Klassen von erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Polymerisatdispersionen sind solche, deren Polymerisate durch radikalische Polymerisation von Monomerengemischen erhältlich sind, die

- zu 50 bis 100 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol (Klasse I)

oder

- zu 70 bis 100 Gew.-% aus Styrol und/oder Butadien (Klasse II)

5 oder

- zu 70 bis 100 Gew.-% aus Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid (Klasse III)

zusammengesetzt sind, wobei die Klasse I besonders bevorzugt ist und vorzugsweise nachfolgende Monomerenzusammensetzungen umfaßt:

90 bis 99 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol und

1 bis 10 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Gemisch.

Von ganz besonderem Interesse sind die nachfolgenden Monomerenzusammensetzungen:

90 bis 99 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder Styrol

1 bis 10 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

15 Die Polymerisation der genannten Monomeren erfolgt erfindungsgemäß nach dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von Polysacchariden, Oligosacchariden, Monosacchariden und/oder deren Derivaten. Sie können pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, in Wasser löslich oder nur darin dispergierbar sein. Geeignet sind unter anderem die sogenannten Quellstärken, die beispielsweise durch hydrothermische Behandlung von nativer Stärke erhältlich sind. Ferner eignen sich 20 dünnkochende Stärken. Es handelt sich dabei um mit Säuren oder Enzymen geringfügig abgebaute oder mit milden Oxidationsmitteln oxidierte Stärken, die auch in höheren Konzentrationen beim Kochen mit Wasser keine viskosen Kleister sondern relativ dünne Flüssigkeiten ergeben. Außerdem sind säuremodifizierte Stärken geeignet, die durch Erwärmen einer wäßrigen Stärkesuspension unterhalb der Verkleisterungstempertur in Gegenwart geringer Säuremengen gewonnen werden. Weiterhin kommen oxidativ modifizierte Stärken in Betracht. Als Oxidationsmittel können z.B. Chromsäure, Permanganat, Wasserstoffperoxid, Stickstoffdioxid, Hypochlorit oder Perjodsäure herangezogen werden. Als Ausgangsstärken sind prinzipiell 25 alle nativen Stärken wie Getreidestärken (z.B. Mais, Weizen, Reis oder Hirse), Knollen- und Wurzelstärken (z.B. Kartoffeln, Tapiokawurzeln oder Arrowroot) oder Sagostärken geeignet. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Röstdextringen, wie sie z.B. in der EP-A 408 099 sowie in der EP-A 334 515 beschrieben sind. Sie sind durch Erhitzen von feuchttrockener Stärke, meist in Anwesenheit geringer Mengen Säure, 30 erhältlich. Typische Röstdextringe sind z.B. im Handel erhältliche Weiß- und Gelbdextringe; ferner zählen dazu Dextrine, die unter dem Warenzeichen Noredux® und Tackidex® vertrieben werden. Der Begriff Dextrin wird hier ganz generell für Stärkeabbauprodukte verwendet. Mit ganz besonderem Vorteil wird jedoch die radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart von verzuckerten Stärken empfohlen. Hierbei handelt es sich um ein durch Hydrolyse in wäßriger Phase erhältliches Stärkeabbauprodukt, das vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 2500 bis 25 000 aufweist. Detailliertere Angaben zur Herstellung der genannten Stärken und Stärkederivate findet man in G. Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, Hamburg 1984. Selbstverständlich können die genannten Stärken und Stärkederivate in z.B. durch Veretherung oder Veresterung chemisch modifizierter Form erfindungsgemäß angewendet werden.

40 Diese chemische Modifizierung kann bereits an der Ausgangsstärke vor deren Abbau oder danach durchgeführt werden. Veresterungen sind sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Säuren, deren Ahydriden oder Chloriden möglich. Von besonderem Interesse sind phosphatierte und acetylierte Derivate. Die gängigste Methode zur Veretherung ist die Behandlung mit organischen Halogenverbindungen, Epoxiden oder Sulfaten in wäßriger alkalischer Lösung. Besonders geeignete Ether sind Alkylether, Hydroxyalkylether, Carboxyalkylether und Allylether. Ferner kommen cyanalkylierte Derivate sowie Umsetzungsprodukte mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid in Betracht. Chemisch nicht modifizierte Produkte sind bevorzugt. Selbstverständlich eignen sich auch Mono- und Oligosaccharide sowie Abbauprodukte der Cellulose, beispielsweise Cellobiose und ihre Oligomeren.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt anzuwendenden verzuckerten Stärken eines gewichtsmittleren Molekulargewichtes von 2500 bis 25 000 sind als solche im Handel erhältlich (z.B. die C\* PUR Produkte 01906, 01908, 01910, 01912, 01915, 01921, 01924, 01932 oder 01934 der Cerestar Deutschland GmbH, D-1150 Krefeld 12). Derartige verzuckerte Stärken sind von Röstdextringen u.a. dadurch chemisch verschieden, daß bei einem hydrolytischen Abbau in wäßrigem Medium (üblicherweise Suspensionen oder Lösungen), der in der Regel bei Feststoffgehalten von 10 bis 30 Gew.-% sowie vorzugsweise Säure- oder 55 enzymkatalysiert vorgenommen wird, die Möglichkeit der Rekombination und Verzweigung im wesentlichen nicht gegeben ist, was sich nicht zuletzt auch in anderen Molekulargewichtsverteilungen äußert. So haben sich verzuckerte Stärken, die eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen, erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Herstellung verzuckerter Stärken ist allgemein bekannt und u.a. in G.

Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, Hamburg 1984, S. 173 u. S. 220 ff sowie in der EP-A 441 197 beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden verzuckerten Stärken um solche, deren gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 4000 bis 16 000, besonders bevorzugt im Bereich von 6500 bis 13 000 liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden verzuckerten Stärken sind normalerweise bei Raumtemperatur in Wasser vollständig löslich, wobei die Löslichkeitsgrenze in der Regel oberhalb von 50 Gew.-% liegt, was sich für die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen als besonders vorteilhaft erweist.

Es hat sich ferner als günstig erwiesen, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden verzuckerten Stärken eine Unheitlichkeit  $U$  (definiert als Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  zu zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_n$ ;  $U$  charakterisiert die Molekulargewichtsverteilung) im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders vorteilhaft beträgt  $U$  7 bis 11 und ganz besonders günstig ist ein  $U$  von 8 bis 10.

Ferner ist es von Vorteil, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäß zu verwendenden verzuckerten Stärken, der ein Molekulargewicht unterhalb von 1000 aufweist, wenigstens 10 Gew.-%, jedoch nicht mehr als 70 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt liegt dieser Gewichtsanteil im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%.

Darüber hinaus ist es empfehlenswert, solche erfindungsgemäß zu verwendenden verzuckerten Stärken anzuwenden, deren Dextroseequivalent DE 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 10 bis 20 beträgt. Der DE-Wert charakterisiert das Reduktionsvermögen bezogen auf das Reduktionsvermögen von wasserfreier Dextrose und wird nach DIN 10308 Ausgabe 5.71, des Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte, bestimmt (vgl. auch Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, Hamburg 1984, S. 305).

Außerdem hat es sich gezeigt, daß in ihrem Eigenschaftsprofil besonders günstige wäßrige Polymerisatdispersionen dann erhalten werden, wenn man erfindungsgemäß zu verwendende verzuckerte Stärken einsetzt, deren 40 gew.-%igen wäßrigen Lösungen bei 25 °C und einem Schergefälle von 75 s<sup>-1</sup> eine nach DIN 53 019 bestimmte dynamische Viskosität  $\eta^{40}$  [Pa·s] von 0,01 bis 0,06, vorzugsweise von 0,015 bis 0,04 und besonders bevorzugt von 0,02 bis 0,035 aufweisen.

An dieser Stelle sei festgehalten, daß in dieser Schrift, sofern nichts anderes erwähnt ist, Aussagen über das Molekulargewicht von erfindungsgemäß zu verwendenden Sacchariden und deren Derivaten auf Bestimmungen mittels der Gelpermeationschromatographie beruhen, wobei unter folgenden Bedingungen chromatographiert wurde:

Säulen:	3 Stück 7.5 x 600 mm Stahl gefüllt mit TSK-Gel G 2000 PW; G 3000 PW u. G 4000 PW. Porenw. 5 µm
Eluent:	Wasser dest.
Temp.:	RT (Raumtemperatur)
Detektion:	Differentialrefraktometer (z.B. ERC 7511)
Fluss:	0.8 ml/min. Pumpe: (z.B. ERC 64.00)
Injectv.:	20 µl Ventil: (z.B. VICI 6-Wege-Ventil)
Auswertung:	Bruker Chromstar GPC-Software
Eichung:	Die Eichung erfolgte im niedermolekularen Bereich mit Glucose, Raffinose, Maltose und Maltopentose. Für den höhermolekularen Bereich wurden Pullulan-Standards mit einer Polydispersität < 1.2 verwendet.

Die erfindungsgemäß während der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation anwesenden Mono-, Oligo-, Polysaccharide und/oder deren Derivate können sowohl als einzige Dispergiermittel als auch im Gemisch mit anderen grenzflächenaktiven Substanzen anwesend sein. Werden sie als einzige Dispergiermittel eingesetzt, sind sie in den erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen normalerweise in Mengen von, bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren, 1 bis 120 Gew.-% enthalten.

Als begleitende grenzflächenaktive Substanzen kommen prinzipiell die ansonsten als Dispergiermittel üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren in Betracht. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als begleitende Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als begleitende grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-

Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208. Begleitende grenzflächenaktive Substanzen werden in der Regel in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren, mitverwendet.

Die Emulsionspolymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 95, vorzugsweise 75 bis 90 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. In anwendungstechnisch vorteilhafter Weise enthält die Vorlage und/oder der Monomerenzulauf geringe Mengen an Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel weniger als 0,5 Gew.-%, um die Oberflächenspannung des Dispergiermediums zu reduzieren und so das Einrühren zu erleichtern. Häufig werden die Monomeren daher in mit diesen Hilfsemulgatoren voremulgierter Weise der Polymerisationszone zugeführt. Mit Vorteil ist die Gesamtmenge des zu verwendenden Mono-, Oligo-, Polysaccharids und/oder deren Derivate in einer wäßrigen Vorlage enthalten.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z.B. Alkalimetallperoxidisulfate oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, als auch um Azoverbindungen handeln.

Geeignet sind auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z.B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure. Ferner eignen sich kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriummetallbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxidisulfate und/oder Ammoniumperoxidisulfate angewendet werden. Bei den kombinierten Systemen ist es ferner zweckmäßig, die verzuckerten Stärken als reduzierende Komponente zu verwenden. In der Regel beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren 0,1 bis 2 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Ammonium- und/oder Alkalimetallperoxidisulfate für sich oder als Bestandteil kombinierter Systeme als Initiatoren eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Natriumperoxidisulfat verwendet.

Die Art und Weise, in der das radikalische Initiatorsystem im Verlauf der erfindungsgemäßen radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist eher von untergeordneter Bedeutung. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auch unter erhöhtem oder reduziertem Druck erfolgen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisattdispersionen werden in der Regel mit Gesamtfeststoffgehalten von 15 bis 65 Gew.-% hergestellt, wobei diejenigen anwendungstechnisch besonders bevorzugt sind, die 10 bis 75, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, erfindungsgemäß zu verwendende Mono-, Oligo-, Polysaccharide und/oder deren Derivate enthalten.

Als Bindemittel für Schleifpartikel zur Herstellung von Schleifmitteln eignen sich in ganz besonders vorteilhafter Weise erfindungsgemäße wäßrige Polymerisatdispersionen, deren Polymerisate durch radikalische Polymerisation von Monomergemischen erhältlich sind, die nachfolgende Monomerenzusammensetzung bestehend aus

- 5 39 bis 69 Gew.-% wenigstens eines Esters aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und 1 bis 6 C-Atome aufweisenden Alkanolen (Monomere a),  
 30 bis 60 Gew.-% Styrol (Monomeres b),  
 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomeren aus der Gruppe umfassend 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Amide und Nitrile (Monomere c) und  
 10 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren aus der Gruppe umfassend N-Alkylolamide von 3 bis 6 C Atome umfassenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 25 C-Atome enthaltende zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere (Monomere d),  
 15 aufweisen und die, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren 1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 65 und besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% Mono-, Oligo-, Polysaccharide und/oder deren Derivate enthalten. Selbstverständlich können die Monomeren d durch andere in dieser Schrift genannte vernetzend wirkende Monomere ganz oder teilweise ersetzt werden.

Die Überführung der Schleifpartikel in Schleifmittel kann z.B. so erfolgen, daß man die feinteiligen Schleifpartikel mit den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen unter Einstellung des gewünschten Bindemittelgehalts, in der Regel (trocken gerechnet) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge feinteiliges Ausgangsmaterial, mischt, die Mischung gegebenenfalls nach Zusatz an sich bekannter Hilfsmittel formt, durch Ausübung von Druck gegebenenfalls verdichtet, und anschließend härtet.

Vorzugsweise wird zur Herstellung erfindungsgemäßer Schleifmittel auf einen Träger zunächst eine sogenannte Grundbinderschicht aufgetragen, in die im nassen Zustand die Schleifpartikel eingetragen werden. Nach einer ersten Fixierung des Schleifkorns durch Trocknen (Härten) wird zwecks besserer Einbettung und Befestigung des Korns in der Regel eine zweite, sogenannte Deckbinderschicht aufgetragen. Prinzipiell können Grund- und Deckbinderschicht aus verschiedenen Bindemitteln bestehen. Erfindungsgemäß besteht wenigstens eine von beiden, bevorzugt die Deckschicht und besonders bevorzugt beide, aus den erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen.

30 Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen, die üblicherweise für diesen Zweck mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-% angewendet werden, der Härtungsprozeß nicht notwendigerweise die Anwendung erhöhter Temperaturen (normalerweise 50 bis 250 °C) erfordert, sondern auch durch sich selbst überlassen bei Raumtemperatur mit befriedigender Geschwindigkeit ein Durchhärten erfolgt. In anwendungstechnisch besonders geschickter Weise kann das  
 35 Durchhärten auch dadurch erzielt werden, daß man die auszuhärtende Masse der Einwirkung von Mikrowellen aussetzt. Mit besonderem Vorteil werden diesbezüglich erfindungsgemäße wäßrige Polymerisatdispersionen empfohlen, die durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation von Gemischen aus Monomeren a, b, c und d erhältlich sind, deren Monomerenzusammensetzung so gewählt ist, daß ein nur aus den Monomeren a, b und c aufgebautes Polymerisat eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 0 bis 40 °C  
 40 aufweisen würde.

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956]) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$45 \quad \frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^s}{T_g^s}$$

50 wobei  $X^1, X^2, \dots, X^s$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., s und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^s$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., s aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Die Glasübergangstemperaturen der Monomeren a, b und c sind im wesentlichen bekannt und z.B. in J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1<sup>st</sup> Ed. J. Wiley, New York 1966 und 2<sup>nd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1975, aufgeführt.

55 Typische Anforderungen, die an zur Herstellung von Schleifmitteln geeignete Bindemittel gestellt werden, sind beispielsweise

- gute Haftung, sowohl auf der Unterlage als auch am Schleifpartikel
- rasch und schonend härtbar

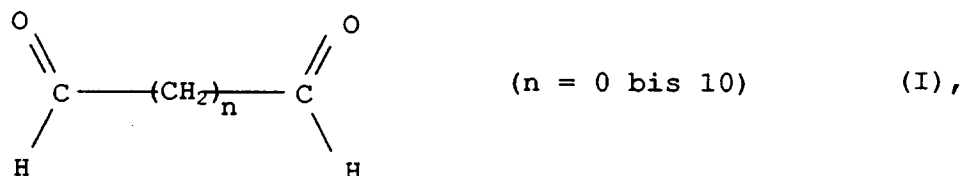
- möglichst geringe Beanspruchung des Trägermaterials
- hohe Wärmestandfestigkeit
- erhöhte Fließfähigkeit beim Auftrag
- gute mechanische Eigenschaften beim Schleifvorgang (harte, zähe Verfilmungen).

Diesen Anforderungen werden die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen in voll befriedigender Weise gerecht. So erfordert das Härten bei ihrer Verwendung nicht notwendigerweise erhöhte Temperaturen, sondern kann bei Raumtemperatur und besonders vorteilhaft unter Mikrowelleneinwirkung erfolgen. Dies ist insbesondere schonend für das Trägermaterial und vermeidet einen extremen Wasserentzug, wodurch komplizierte Regenerierungen des Trägermaterials in Klimazonen entbehrlich sind.

Ihr günstiges Fließverhalten erweist sich insbesondere dann als vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen als Deckschicht verwendet werden, da es das Eindringen des Bindemittels in die Schleifkorn-Zwischenräume ermöglicht.

Darüberhinaus kennzeichnet die erfindungsgemäßen Binder vor allem eine erhöhte Wärmestandfestigkeit, so daß die Schleifkörner auch unter den beim Schleifvorgang auftretenden erhöhten Temperaturen (150 °C und mehr) in ihrer Position fixiert bleiben. Ein Ausweichen der Schleifkörner (das die Schleifwirkung reduziert) oder gar ein Ausbrechen wird so unterdrückt. Üblicherweise werden die Grundsicht in Trockenschichtdicken von 10 bis 100 µm und die Deckschicht in Trockenschichtdicken von 20 bis 10<sup>3</sup> µm aufgetragen.

Enthalten die Polymerisate Monomere d mit eingebaut, resultieren besonders hohe Wärmestandfestigkeiten. Darüber hinaus lassen sich die Wärmestandfestigkeiten weiter erhöhen, indem man vor Anwendung den erfindungsgemäß anzuwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf polymerisierte Monomere, gesättigte Dialdehyde, vorzugsweise solche der allgemeinen Formel I



zusetzt, wobei solche Dialdehyde der allgemeinen Formel I mit n = 0 bis 2 bevorzugt sind. Ferner kommen als die Wärmestandfestigkeit erhöhende Zusätze Kondensationsprodukte auf der Basis Formaldehyd, Melamin, Phenol und/oder Harnstoff, z.B. Urecol® 118, in Betracht. Die zu verwendenden Mengen können sich dabei, bezogen auf den abzüglich der verzuckerten Stärke bestimmten Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen, auf bis zu 250 Gew.-% belaufen.

Die letztgenannten Zusätze wirken jedoch nur dann in der beschriebenen Weise vorteilhaft, wenn die Härtung bei erhöhter Temperatur, in der Regel 100 bis 250 °C, oder in Anwesenheit von Säure erfolgt. Letzteres ist in einfacher Weise dadurch realisierbar, daß man den pH-Wert des Dispersionsmediums der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen auf 1 bis 5, vorzugsweise auf 2 bis 3 einstellt. Werden Wärmestandfestigkeiten im üblichen Rahmen verlangt, arbeitet man vorzugsweise ohne Zusätze.

#### Beispiele

##### 1. Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen

Ein Gemisch bestehend aus

400 g Wasser

200g verzuckerter Stärke C\* PUR 01910

71 g Zulauf 1 und

10 g Zulauf 2

wurde auf 85 °C erhitzt und 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung der 85 °C zeitgleich beginnend die Restmengen der Zuläufe 1 und 2 kontinuierlich (Zulauf 1 innerhalb 2,5 h, Zulauf 2 innerhalb von 3 h) der Polymerisationszone zugeführt. Dann wurde eine Stunde (85 °C) nachpolymerisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Gesamtfeststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion betrug ca. 50 Gew.-%.

Zulauf 1: 250 g n-Butylacrylat  
225 g Styrol  
25 g Acrylsäure

voremulgiert in 204 g Wasser mittels 0,5 g der Na-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Zulauf 2: 2,5 g Natriumperoxidisulfat in 100 g Wasser gelöst.

2. Schleifartikel auf der Basis von auf einem Träger mit einer erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersion gebundenen feinteiligen Schleifpartikeln

100 g verschiedener erfindungsgemäßer wäßriger Polymerisatdispersionen, die wie Beispiel 1 hergestellt wurden und denen teilweise pro Gewichtsteil enthaltener verzuckerter Stärke 0,062 Gewichtsteile Glyoxal zugesetzt wurden, wurden mit 1 g Lumiten® (Benetzungsmittel) vermischt und mit einer Auftragsmasse von 20 g/m<sup>2</sup> (trocken) auf ein Trägerpapier aufgetragen. In die nasse Auftragsschicht wurde Halbedelkorund 60 eingestreut und das so beschichtete Papier 3 min bei 90 °C getrocknet. Anschließend wurde dasselbe Bindemittel mit einer Auftragsmasse von 60 g/m<sup>2</sup> (trocken) als Deckbinder aufgebracht und ebenfalls getrocknet (30 min). Das so erhältliche Schleifpapier wurde mittels eines Abriebgerätes APG 100/20 (Fa. Maag & Schank, Gomaringen) geprüft. Als Prüfkörper wurden Körper der Abmessungen 40 mm x 20 mm x 5 mm aus Hart-PVC verwendet. Dabei wurde mit 500 Hieben (Belastung 1 kg) die Fläche von 20 mm x 5 mm abgeschliffen, wobei das Schleifpapier unter dem Prüfkörper auf einer Länge von 10,5 cm hin- und herbewegt wurde. Als Maß für die Qualität des Bindemittels dient der Abrieb, der wie folgt definiert ist:

$$\text{Abrieb [\%]} = \frac{\text{Masse Prüfkörper vor Prüfung} - \text{Masse Prüfkörper nach Prüfung}}{\text{Masse Prüfkörper vor Prüfung}} \times 100$$

Die Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Tabelle

Bindemittel	Glyoxal	Trockentemperatur (° C) Deckschicht	Abrieb [%]
Bsp. 1	-	90	8,7
Bsp. 1	+	90	10,7
X	+	150	7
Y	+	150	7,5

X und Y hergestellt wie Bsp. 1, aber mit unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung;

X: 50 Gew.-% n-Butylacrylat,  
45 Gew.-% Styrol,  
5 Gew.-% Methacrylsäure;

Y: 50 Gew.-% n-Butylacrylat,  
40 Gew.-% Styrol,  
10 Gew.-% Acrylsäure;

Bei Austausch von C\*PUR 01910 gegen C\*PUR 01906, 01908, 01912, 01915, 01921, 01924, 01932 oder 01934 wurden Ergebnisse derselben Größenordnung erhalten. C\*PUR 01910 und 01915 erwiesen sich als besonders vorteilhaft. Die genannten verzuckerten Stärken lassen sich wie folgt charakterisieren:



Typ	M <sub>w</sub>	U	Gew.-% < 1000	DE	$\eta^{40}$ [Pa·s]
01906	20080	10,9	12,2	2-5	-
01908	19290	10,0	15,9	8-10	0,056
01910	10540-12640	8,5-9,9	24,7-26,4	11-14	0,030
01915	6680-8350	6,8-8,4	32,9-34,7	17-19	0,021
01921	6700	7,4	39,1	20-23	0,017
01924	4730	6,8	53,6	26-30	0,014
01932	4500	7,9	63,2	33-35	0,011
01934	3000	6,0	68,4	36-39	0,009

Bestimmungen von M<sub>n</sub> mittels Dampfdruckosmose ergaben für die bevorzugten Typen 01910 und 01915 folgende Werte:

1560 g/mol (1910)

980 g/mol (1915)

## Patentansprüche

- Schleifmittel auf der Basis von untereinander und/oder auf einem Träger mittels eines Bindemittels gebundenen feinteiligen Schleifpartikeln, wobei das Bindemittel der Feststoffanteil einer wäßrigen Polymerisatidispersion ist, die dadurch erhältlich ist, daß man radikalisch polymerisierbare ungesättigte Monomere in wäßriger Phase in Anwesenheit eines Monosaccharids, Oligosaccharids, Polysaccharids, oxidativ, hydrolytisch und/oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen nach dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert.
- Schleifmittel nach Anspruch 1, deren Bindemittel durch radikalische Polymerisation von Monomerenmischen erhältlich sind, die nachfolgende Monomerenzusammensetzung bestehend aus
  - 39 bis 69 Gew.-% wenigstens eines Esters aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und 1 bis 6 C-Atome aufweisenden Alkanolen,
  - 30 bis 60 Gew.-% Styrol,
  - 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomeren aus der Gruppe umfassend 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Amide und Nitrile und
  - 0 bis 10 Gew.-% vernetzend wirkenden Monomeren.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92116325.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
D, Y	<u>EP - A - 0 261 098</u> (IGEL-SCHLEIFMITTEL GMBH) * Ansprüche * --	1, 2	C 08 J 5/14 B 24 D 3/30 B 24 D 3/20
Y	<u>EP - B - 0 134 449</u> (WACKER-CHEMIE GMBH) * Ansprüche * --	1, 2	
A	<u>DE - A - 3 046 696</u> (REX PATENT GRAF VON REX GMBH & CO KG) * Ansprüche * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 J B 24 D C 08 F 2/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 13-01-1993	Prüfer WEIGERSTORFER
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			