



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 196 33 041 B4** 2007.10.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 33 041.6**
(22) Anmeldetag: **16.08.1996**
(43) Offenlegungstag: **20.02.1997**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 222/04 (2006.01)**
C08F 8/44 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
516029 17.08.1995 US

(73) Patentinhaber:
ISP Investments Inc., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(72) Erfinder:
Plochocka, Krystyna, Scotch Plains, N.J., US;
Ginde, Rajiv, Wayne, N.J., US; Chuang, Jui-Chang,
Wayne, N.J., US; Prosise, William E., Ramsey, N.J.,
US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 44 07 465 A1
DE 30 26 144 A1
EP 08 69 761 B1

(54) Bezeichnung: **Reaktives Extrusionsverfahren zur Herstellung von Mischsalzen von Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Seitengruppen enthaltenden Polymeren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Mischsalzes eines Polymers, das darin Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Seitengruppen enthält, wobei das Verfahren umfaßt:

- (a) die Bildung einer Reaktionsmischung des Polymers, von Mischsalz-Verbindungen und Wasser in einem vorher festgelegten Verhältnis als Paste oder als Aufschlämmung,
- (b) die Umsetzung und Extrusion der Paste oder der Aufschlämmung bei einer vorher festgelegten Temperatur unter Bildung des Mischsalzes des Polymers und
- (c) die Trocknung des resultierenden Reaktionsprodukts.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die reaktive Extrusion und insbesondere ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mischsalzen von Polymeren, die Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Seitengruppen enthalten, unter reaktiven Extrusionsbedingungen.

[0002] Mischsalze von Copolymeren von Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether für Gebiß-Haftanwendungen werden im allgemeinen durch ein diskontinuierliches Verfahren, eine Neutralisationsreaktion, in verdünnter wäßriger Lösung des Copolymers und unter Verwendung geeigneter Mischsalz-Verbindungen hergestellt. Es wird jedoch die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung derartiger Produkte, vorzugsweise auf kontinuierliche und schnelle Art und Weise und unter Bedingungen eines hohen Feststoffgehalts, gewünscht.

[0003] EP-0869761 B1 betrifft ein Zahnprothesen-Haftmittel, das ein gemischtes Natrium/Calciumsalz eines Copolymers aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und einen Alkylvinylether umfasst. Das Salz kann durch Umsetzung eines entsprechenden Copolymers mit Na/Ca-Salzen in Wasser in einem Reaktorbehälter und anschließende Trocknung in flachen Schalen erhalten werden.

[0004] DE-3026144 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol durch Alkoholyse eines Polyvinylesters in Anwesenheit eines basischen Katalysators. Die Umsetzung kann in einem Extruder erfolgen. DE-4407465 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylencopolymerisaten durch Mischen von Ethylencopolymerisaten mit einer ionischen Substanz, die ein Kation und ein anionisches Polymer umfasst, in einem Extruder.

[0005] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Mischsalzes eines Polymers, das Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Seitengruppen darin enthält, bereit, welches umfaßt:

- (a) die Bildung einer Reaktionsmischung des Polymers, von Mischsalz-Verbindungen und Wasser in einem vorher festgelegten Verhältnis als Paste oder Aufschlammung,
- (b) die Umsetzung und Extrusion der Paste oder der Aufschlammung bei einer vorher festgelegten Temperatur unter Bildung des Mischsalzes des Polymers und
- (c) die Trocknung des resultierenden Reaktionsprodukts.

[0006] Geeignete Polymere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen Maleinsäureanhydrid- oder Maleinsäure-Alkyl-vinylether-Copolymere; Maleinsäureanhydrid- oder Maleinsäure-Acryl- oder

-Methacrylsäure-Copolymere; und Ester derselben, Terpolymere dieser Copolymere mit einem Olefin-Monomer und die obigen Copolymere und Terpolymere, in denen Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure durch andere monoethylenisch ungesättigte Anhydride oder Säuren wie beispielsweise Itaconsäure oder Itaconsäureanhydrid ersetzt sind.

[0007] Der Mischsalz-Reaktant im erfindungsgemäßen Verfahren enthält Metallionen wie beispielsweise Natrium, Calcium, Magnesium, Mangan, Kalium, Ammonium, Strontium, Zink und Aluminium in gewünschter Mischsalz-Kombination wie beispielsweise Ca/Zn, Ca/Mg, Ca/Al, Na/Ca, Mg/Al, Mg/Ca und Fe/Ca in der Verbindungsform des Oxids, Hydroxids, Carbonats oder Alkoholats usw. Typische Mischsalz-Verbindungen schließen z.B. ein Calciumoxid oder Zinkoxid; Calciumhydroxid, Calciumcarbonat und Natriumhydroxid; oder ein anderes nicht toxisches basisches Salz; und Aluminiumtriisopropylat. Obwohl die Mischsalze typischerweise zwei Kationen umfassen, können auch andere, höhere Kombinationen von Metallionen verwendet werden.

[0008] Die Reaktionsmischung umfaßt somit das Polymer, Mischsalz-Verbindungen und Wasser, in vorher festgelegten Anteilen zu einer Paste gemischt, mit ausreichend Wasser, um den gewünschten Hydrolysegrad von irgendwelchen Anhydrid- oder Ester-Seitengruppen, die im Polymer anwesend sind, zu erzielen.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt in einem Extruder mit einem ersten Abschnitt, in dem die Reaktanten gemischt werden, einem zweiten Abschnitt, der auf eine gewählte Reaktionstemperatur erwärmt werden kann, und einem dritten Abschnitt, in dem Wasser und restliches Lösungsmittel entfernt werden können, vorzugsweise unter Vakuum. Das gewünschte Reaktionsprodukt kann dann erforderlichenfalls in eine ergänzende Trocknungsapparatur hineinextrudiert werden. Schließlich kann das getrocknete Produkt pulverisiert und in die gewünschte Teilchengröße gebracht werden.

[0010] Ein geeigneter Extruder zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Werner & Pfleiderer Doppelschnecken-Extruder, z.B. ZSK-30; jedoch können auch andere Extruder, die die Verfahrensanforderungen der vorliegenden Erfindung erfüllen, eingesetzt werden.

[0011] In der vorliegenden Erfindung sind bevorzugte Mischsalz-Produkte die Ca/Na-, Ca/Zn- oder Ca/Al-Mischsalze von Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymer. Für diese Produkte wird das vorliegende Verfahren vorzugsweise kontinuierlich mit einem Feststoffgehalt von etwa 20–80% bei einer Reaktionstemperatur von etwa 40–170°C und Devo-

latilisierungstemperaturen von etwa 90–120°C durchgeführt.

BEISPIEL

[0012] In einem 14-Zylinder-ZSK-30-Doppelschnecken-Extruder wurden drei Beschickungsströme eingesetzt, das heißt einer für die Beschickung von Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Gantrez AN169BF; Handelsbezeichnung von International Specialty Products), der zweite zur Einführung einer Mischung von Salz-Aufschlammungen und der dritte zur Zugabe von entionisiertem Wasser, falls erforderlich. Das obige Copolymer wurde dem ersten Zylinder zugeführt, die Salz-Aufschlammung wurde dem zweiten und das Wasser wurde dem dritten Zylinder zugeführt. Die ersten drei Zylinder wurden bei 40–60°C gehalten und die Schneckenkonstruktion war so, daß das Reaktionsmischen in dieser Zone stattfand. Die Zone bestand aus den Zylindern 4–7, die bei 90–110°C gehalten wurden. Die Trocknungs- und Devolatilisierungszone bestand aus den Zylindern 8–14, die unter Vakuum bei 90–100°C gehalten wurden; sie wies drei Entgasungsöffnungen von doppelter Länge auf, um die Entfernung von Wasser und restlichem Toluol zu erleichtern.

[0013] Die Ca- und Na-Hydroxide und -Carbonate wurden im Handel erhalten und waren zu mindestens 99% rein. Die Schneckengeschwindigkeit wurde zwischen 150 und 450 UpM und die Temperaturen wurden zwischen 40 und 170°C in der Reaktionszone und zwischen 90 und 110°C in der Trocknungs- und Devolatilisierungszone variiert. Die Durchsatzraten betrugen 11–15 britische Pfund/Std. und der Feststoffgehalt betrug etwa 50–60%.

[0014] Unter Verwendung von Natrium- und Calciumhydroxid als Salzen handelte es sich bei den hergestellten Verbindungen um das Na-Ca-Salz des obigen Copolymers. In jedem Ansatz wurden ungefähr 200–300 g Produkt isoliert. Die Ca/Zn-Salze des obigen Copolymers wurden auf ähnliche Weise hergestellt.

[0015] Bei der Anwendung als Gebiß-Haftmittel waren die vorliegenden freifließenden Pulver-Produkte, z.B. die Na-Ca-Salze, im Verhalten den momentan erhältlichen Handelsprodukten, z.B. Gantrez MS955, das in wäßriger Lösung in einem diskontinuierlichen Reaktor hergestellt wird, überlegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Mischsalzes eines Polymers, das darin Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Seitengruppen enthält, wobei das Verfahren umfaßt:

(a) die Bildung einer Reaktionsmischung des Polymers, von Mischsalz-Verbindungen und Wasser in ei-

nem vorher festgelegten Verhältnis als Paste oder als Aufschlammung,

(b) die Umsetzung und Extrusion der Paste oder der Aufschlammung bei einer vorher festgelegten Temperatur unter Bildung des Mischsalzes des Polymers und

(c) die Trocknung des resultierenden Reaktionsprodukts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem es sich bei dem Polymer um ein Maleinsäureanhydrid- oder Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, in welchem in Stufe (b) die Paste oder die Aufschlammung bei etwa 40–170°C umgesetzt und extrudiert wird.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem im wesentlichen alle Anhydrid-, Säure- und/oder Ester-Einheiten des Copolymers in das gewünschte Mischsalz umgewandelt werden.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem die Reaktionsmischung etwa 20–80% Feststoffe enthält.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem die Mischsalze aus Verbindungen von Natrium, Calcium, Magnesium, Mangan, Kalium, Ammonium, Zink, Aluminium und Strontium ausgewählt werden.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, in welchem die in der Reaktionsmischung vorliegende Wassermenge ausreicht, um eine Anhydridgruppe und/oder Estergruppe des Copolymers zu hydrolysieren.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem die Mischsalze aus der Gruppe Ca/Zn, Ca/Mg, Ca/Al, Na/Ca, Mg/Al, Mn/Ca, Sr/Zn und Sr/Ca ausgewählt werden.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, in welchem der Feststoffgehalt 30–70% beträgt.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, in welchem die Mischsalze als Oxid, Hydroxid, Carbonat und/oder Alkoholat vorliegen.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, in welchem die Trocknungstemperatur 90–120°C beträgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, in welchem die Mischsalze und Wasser in vorher festgelegten Mengen vorliegen, die ausreichen, um Mischsalze des Polymers zu bilden.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, welches kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise indem man einen Extruder mit einer vorher festgelegten Rate beschickt und das Reaktionsprodukt mit einer ausgewählten Rate aus der Reaktionsstufe des Extruders heraustransportiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen