



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 304/83

(51) Int.Cl.⁵ : **B01F 17/00**
C08F 2/24, B01D 21/01

(22) Anmeldetag: 31. 1.1983

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1993

(45) Ausgabetag: 25. 2.1994

(30) Priorität:

1. 2.1982 DE 3203267 beansprucht.
26. 4.1982 DE 3215491 beansprucht.
25.10.1982 DE 3239412 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

SANDOZ-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.
A-1235 WIEN (AT).

(56) Entgegenhaltungen:

CH-PS 295647

(54) POLYMERISAT- UND TENSIDHALTIGE PRÄPARATE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

- (57) Die Erfindung betrifft mit Wasser verdünnbare, polymerisat-, tensid- und ölhaltige Präparate, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) einhydrophiles, kationisches Polymerisat,
 - (b) mindestens einen sulfonierten Kohlenwasserstoff als anionaktives Tensid,
 - (c) mindestens ein mit Wasser nicht mischbares Öl, in dem das Polymerisat nicht löslich, aber darin fein verteilt ist,
 - (d) ein lipophiles bzw. öllösliches, nicht-ionogenes Tensid und/oder
 - (e) Wasser und gegebenenfalls
 - (f) ein mit Öl mischbares, in Wasser schwerlösliches und nicht-selbstdispersierbares, polares Lösungsmittel, das allein keine Emulgatoreigenschaften aufweist, aber die Grenzflächenspannung Wasser/Öl erniedrigt
- enthalten, wobei der molare Anteil an anionaktivem Tensid (b) nicht größer ist als der molare Anteil an kationischen Monomereinheiten vom Polymerisat (a) und wobei gegebenenfalls das Kation des Polymerisates und des anionaktiven Tensids zur Salzbildung miteinander vereint sind.

AT 397 215 B

Hydrophile, d. h. in Wasser lösliche oder dispergierbare, kationische Polymerisate werden in der Technik vermehrt eingesetzt, z. B. als Flockungsmittel, und eine rasche Verteilbarkeit in bzw. Verdünnbarkeit mit Wasser der Präparate, die solche Polymerisate enthalten, ist von großer Bedeutung. Es wurde gefunden, daß Präparate hergestellt werden können, die neben einem Überschuß eines kationischen, wasserlöslichen Polymerisats ein anionaktives Tensid, gegebenenfalls in unter Salzbildung gebundener Form, enthalten, wobei das Polymerisat im Präparat fein verteilt ist, und die Präparate in Wasser gut verteilbar bzw. mit Wasser gut verdünnbar sind.

Die Erfindung betrifft solche Präparate, deren Herstellung, deren Verdünnung mit Wasser und deren Verwendung, sowie die durch Einsatz der Präparate erhaltenen Produkte und die neuen Monomer- und Polymersalze.

Die Erfindung betrifft mit Wasser verdünnbare, polymerisat-, tensid- und ölhaltige Präparate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- (a) ein hydrophiles, kationisches Polymerisat,
- (b) mindestens einen sulfonierten Kohlenwasserstoff als anionaktives Tensid,
- (c) mindestens ein mit Wasser nicht mischbares Öl, in dem das Polymerisat nicht löslich, aber darin fein verteilt ist,
- (d) ein lipophiles bzw. öllösliches, nicht-ionogenes Tensid und/oder
- (e) Wasser und gegebenenfalls
- (f) ein mit Öl mischbares, in Wasser schwerlösliches und nicht-selbstdispergierbares, polares Lösungsmittel, das alleine keine Emulgatoreigenschaften aufweist, aber die Grenzflächenspannung Wasser/Öl erniedrigt,

enthalten, wobei der molare Anteil an anionaktivem Tensid (b) nicht größer ist als der molare Anteil an kationischen Monomereinheiten vom Polymerisat (a) und wobei gegebenenfalls das Kation des Polymerisates und das Anion des anionaktiven Tensids zur Salzbildung miteinander vereint sind.

Die hydrophilen Polymerisate (a) sind kationisch, d. h., sie sind frei von anionischen Monomerkomponenten, bzw. sie sind durch Polymerisation von ausschließlich kationischen und gegebenenfalls nichtionogenen Monomeren erhältlich.

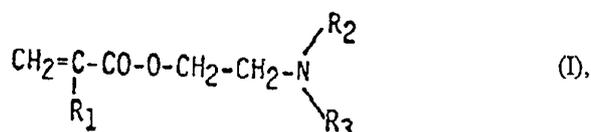
Als hydrophile, kationische Polymerisate (a) kommen beliebige kationische Additions- und Kondensationspolymerisate in Betracht, z. B. der Polyamidamin-, Polyethylenimin- und/oder Polyetheraminreihe, wie in den US-PS 3 210 308, 3 275 588, 3 329 657, 3 753 931 und 4 056 510 und in der FR-PS 1 583 363 beschrieben, und/oder vorzugsweise Homo- und Copolymerisate von vinylartigen kationischen und gegebenenfalls nichtionogenen Monomeren. Als kationische Polymerisate bzw. als kationische Monomere sind hier im allgemeinen sowohl solche gemeint, die bereits Kationen enthalten, als auch solche, bei denen das Kation erst in Gegenwart von Wasser und/oder Säure entsteht, aber frei von anionischen Monomeren sind.

Die in den erfindungsgemäßen Präparaten vorkommenden Polymerisate (a) sind vorzugsweise mindestens z. T. (a₁) kationische Homo- und/oder Copolymerisate von vinylartigen kationischen und gegebenenfalls nichtionogenen Monomeren, wobei vorteilhaft die Polymerisate (a) hauptsächlich aus (a₁) bestehen. Der Anteil (a₁) in (a) beträgt vorzugsweise mindestens 70 Gew.%, insbesondere mindestens 90 Gew.%; besonders bevorzugt besteht (a) ausschließlich aus (a₁).

Bevorzugte Monomeren zur Herstellung von (a₁) sind vinylartige, wasserlösliche Monomere, vornehmlich solche der Acryl- und Methacrylsäureesterreihe, der Acryl- und Methacrylsäureamidreihe, der Vinylpyridinreihe, der Diallylaminreihe, der N-Vinylpyrrolidonreihe, sowie solche der Vinyletherreihe.

Bevorzugte Vertreter der obenerwähnten Klassen von Monomeren sind unter den kationischen Typen (Meth)acrylsäuredialkylaminoalkylester, (Meth)acrylsäuretrialkylammoniumalkylester, (Meth)acrylsäuredialkylaminohydroxyalkylester, (Meth)acrylsäuretrialkylammoniumhydroxyalkylester, 2- und 4-Vinylpyridin und die entsprechenden N-Alkylpyridiniumderivate, N-Alkyldiallylamin und die entsprechenden N-Dialkyldiallylammoniumderivate, (Meth)acrylsäuredialkylaminoalkylamide, (Meth)acrylsäuretrialkylammonium-alkylamide und (Meth)acrylsäuredialkyl-sulfoniumalkylester. Die Alkylen-Brückenglieder (namentlich zwischen N und O, zwischen O und S und zwischen N und N) enthalten vorteilhaft 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenstoffatome. Die endständigen Alkylgruppen (namentlich die Substituenten am basischen Stickstoff oder Schwefel) enthalten vorteilhaft 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome und können gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sein; sind sie durch Phenyl substituiert, kommt vornehmlich Benzyl in Betracht; vorzugsweise sind die Alkylreste aber unsubstituiert.

Unter den erwähnten kationischen Monomeren sind insbesondere diejenigen der folgenden Formeln bevorzugt:

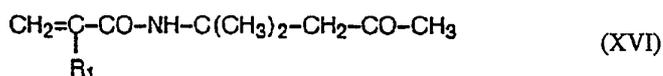


worin R_1 Wasserstoff oder Methyl, R_2 Methyl oder Ethyl, R_3 Methyl oder Ethyl, R_4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, A^\ominus ein Gegenion zur Ammoniumgruppe und n 2 oder 3 bedeuten.

Das Symbol A^\ominus steht für ein beliebiges Anion, wie es bei Ammoniumverbindungen üblich ist, vorteilhaft für ein Halogenidion (insbesondere Chlorid, Bromid oder Iodid) oder für ein $R_4SO_4^\ominus$ -Anion. Die Symbole R_2 und R_3 stehen vorzugsweise je für Methyl; das Symbol R_4 steht auch vorzugsweise für Methyl. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung steht A^\ominus aber auch für $(A_1)^\ominus$, d. h., für das Anion eines anionaktiven, vorteilhaft lipophilen, vorzugsweise öllöslichen Tensids, wie weiter unten definiert.

Unter den kationischen Monomereinheiten sind im allgemeinen die (Meth)acrylsäureabkömmlinge bevorzugt, vornehmlich die gegebenenfalls quaternierten (Meth)acrylsäuredialkylaminoalkylester und -dialkylaminoalkylamide; bzw. unter den aufgezählten Monomerverbindungen sind diejenigen der Formeln (I) bis (VI), insbesondere diejenigen der Formeln (I), (II), (V) und (VI) bevorzugt. Besonders bevorzugte kationische Monomere sind diejenigen der Formeln (I) und (II).

Bevorzugte Vertreter der erwähnten Klassen von nichtionogenen Monomeren sind diejenigen der folgenden Formeln



worin R_5 Methyl oder Ethyl bedeutet und R_1 die oben angeführte Bedeutung aufweist.

Unter den erwähnten nichtionogenen Monomeren sind insbesondere diejenigen der Formel (XIII) bevorzugt, d. h. Methacrylamid und insbesondere Acrylamid.

Bevorzugte Polymerisate (a_1) sind Copolymerisate aus kationischen Monomeren der Formel (I) und/oder (II) und nichtionogenen Monomeren der Formel (XIII).

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate (a) bzw. (a_1) sind kationisch, d. h., mindestens ein Teil der entsprechenden Monomeren sind kationische Monomere und die allfälligen übrigen sind nichtionogen; vorteilhaft beträgt der Anteil an kationischen Monomereinheiten 5 bis 100 Mol%, vorzugsweise 10 bis 80 Mol%, insbesondere 10 bis 40 Mol%. Zur Erzielung bestimmter Wirkungen oder zur Einstellung bestimmter Kationgehalte kann es auch von Vorteil sein, sich zweier Polymerisate verschiedenen Kationgehaltes, d. h., eines schwächer kationischen und eines stärker kationischen Polymerisates, zu bedienen, und diese nach Wunsch miteinander zu verschneiden; geeignete schwächer kationische Polymerisate sind solche, deren Anteil an kationischen Monomereinheiten vorteilhaft 5 bis 20 Mol% beträgt; geeignete stärker kationische Polymerisate sind solche, deren Anteil an kationischen Monomereinheiten vorteilhaft 20 bis 80 Mol%, vorzugsweise 30 bis 60 Mol% beträgt.

Das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsdurchschnitt) der Polymerisate kann beliebig hoch sein, z. B. bis zu 20.000.000; vorteilhaft haben sie ein durchschnittliches Molekulargewicht ≥ 100.000 , vorzugsweise ≥ 500.000 , besonders bevorzugt $\geq 1.000.000$.

Als sulfonierte Kohlenwasserstoffe kommen vornehmlich Alkylsulfonate, Olefinsulfonate und Alkylarylsulfonate in Betracht, insbesondere Petroleumsulfonate.

Die anionischen Tenside liegen vorteilhaft mindestens z. T. in Form von Salzen vor, wobei zur Salzbildung beliebige, übliche Kationen in Betracht kommen, z. B. Alkalimetallkationen (Lithium, Natrium, Kalium), Ammoniumkationen [sowohl unsubstituiertes Ammonium als auch substituiertes Ammonium, z. B. Mono-, Di- und Tri-(C_{1-8} -alkyl)ammonium und Mono-, Di- und Tri-(C_{2-3} -alkanol)ammonium, insbesondere Mono-, Di- und Triethanolammonium], Erdalkalimetallkationen (Magnesium, Calcium, Strontium und Barium) und weitere mehrwertige Kationen, insbesondere Zn^{2+} , Al^{3+} und Zr^{4+} . Bevorzugt liegen die anionaktiven Tenside in Form der entsprechenden Salze von mehrwertigen anorganischen Kationen vor, wovon Calcium besonders bevorzugt ist.

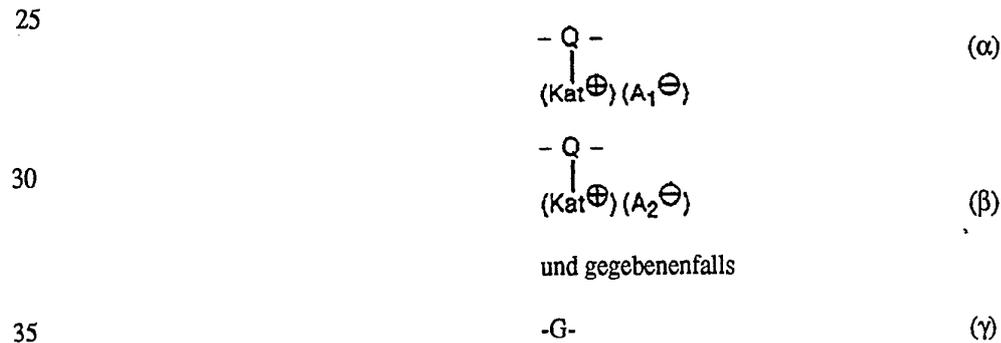
Die anionischen Tenside können eine mehr oder weniger ausgeprägte Wasserlöslichkeit bzw. -dispergierbarkeit haben oder können in Wasser praktisch unlöslich sein, (d. h., sie geben in den verwendeten Konzentrationen keine echte Lösung in Wasser, können aber noch in Wasser dispergierbar und/oder vorzugsweise in Öl dispergierbar oder

löslich sein), was im wesentlichen von der Wahl des lipophilen Restes und von der Wahl des Kations abhängt. Bevorzugte anionaktive Tenside sind die lipophilen, vorzugsweise solche, die in Form des Na-Salzes öllöslich sind, insbesondere solche, die in Form von Salzen solcher Kationen (vorzugsweise mehrwertiger anorganischer Kationen) vorliegen, daß sie in Wasser keine echten Lösungen geben und mit Wasser und mit entsprechenden Ölen, insbesondere wie unter c) definiert, W/O-Emulsionen geben, d. h. sie haben W/O-Emulgator-Charakter, bzw. sind W/O-Emulgatoren.

Die oben erwähnten anionaktiven Tenside sind im allgemeinen bekannt oder auf an sich bekannte Weise herstellbar. Die Aminsalze und die Salze mehrwertiger anorganischer Kationen der anionaktiven Tenside werden z. B. vorteilhaft in situ hergestellt, indem man die Alkalimetallsalze dieser Tenside mit wasserlöslichen Salzen der entsprechenden Amine, bzw. der mehrwertigen anorganischen Kationen umsetzt. Als wasserlösliche Salze kommen im wesentlichen Salze stärker anorganischer Säuren (je nach Kation vorteilhaft Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure) und einfacher organischer Carbonsäuren (C₁₋₄-Carbonsäuren, vornehmlich Ameisensäure und Essigsäure) in Betracht, wobei unter den Aminsalzen die Sulfate, Chloride und Acetate und unter den Salzen der mehrwertigen anorganischen Kationen die Formiate und vor allem die Chloride bevorzugt sind. Besonders bevorzugt wird Calciumchlorid eingesetzt.

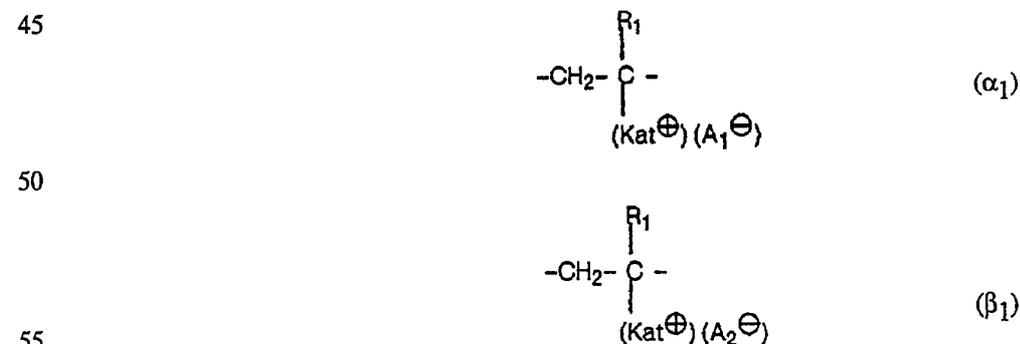
Enthalten die Polymerisate kationische Monomereinheiten, deren Gegenion ein tensides Anion ist, dann beträgt deren Anteil im Polymermolekül vorteilhaft durchschnittlich nicht mehr als 15 Mol%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Mol%.

Im allgemeinen enthalten die Polymerisate in den erfindungsgemäßen Präparaten kationische Monomereinheiten und gegebenenfalls nichtionogene Monomereinheiten, wobei ein Teil der kationischen Monomereinheiten das Anion des anionaktiven Tensids als Gegenion zum Kation enthält. Schematisch können die Polymerisate als solche, die die folgenden wiederkehrenden Monomereinheiten enthalten, dargestellt werden:



worin (α) und (β) kationische Monomereinheiten, d. h., wiederkehrende kationische Einheiten, die von kationischen Monomeren stammen, (γ) nichtionogene Monomereinheiten, d. h. wiederkehrende, nichtionogene Einheiten, die von nichtionogenen Monomeren stammen, Q den Teil der Monomereinheit, der am Grundgerüst beteiligt ist, Kat[⊕] den daran gebundenen kationischen Teil und (A₁[⊖]) ein tensides und (A₂[⊖]) ein nichttensides Anion bedeuten.

Bevorzugte Monomereinheiten (α) und (β) entsprechen jeweils den Formeln



wobei (α₁) und (β₁) bzw. (Kat[⊕]) vorzugsweise solche Reste sind, wie sie den Abkömmlingen der Formeln (II), (IV),

Bevorzugte Polymerisate sind solche, die die Einheiten (α_1), (β_1) und (γ_1) enthalten, bzw. daraus bestehen, insbesondere solche, die die Einheiten (α_2), (β_2) und (γ_2) enthalten bzw. daraus bestehen.

Die Komponente (c) kann sowohl ein einheitliches Öl als auch ein Gemisch von verschiedenen Ölen sein. Im allgemeinen eignen sich beliebige Öle, wie sie zur Herstellung von wasserlösliche Polymerisate enthaltenden Emulsionen und/oder Dispersionen verwendet werden, und zwar sowohl natürliche als auch synthetische Öle. Als natürliche Öle kommen sowohl Öle aus der Verarbeitung von Erdöl als auch vegetabile und tierische Öle (im wesentlichen Triglyceride) in Betracht; als synthetische Öle kommen sowohl synthetische Kohlenwasserstoffe als auch modifizierte Paraffine (Kohlenwasserstoffe) und Fettsäureester (vornehmlich Triglyceride und Monoester) in Betracht.

Einzelne, bevorzugte Kategorien von Ölen sind die folgenden:

1. Kohlenwasserstoffe

- 1.1. Kohlenwasserstoffe aus der Erdölverarbeitung, vornehmlich Spezialbenzine, die aus dem Rohbenzin herausdestilliert werden (Siedebereich 65 - 140 °C) (desaromatisierte, sowie aromatenhaltige Typen).
- 1.1.2. White Spirits, Testbenzine und Lackbenzine, (Siedebereich 100 - 310 °C, vorzugsweise 140 - 300 °C), insbesondere aromatenfreie Typen (Siedebereich 100 - 270 °C, vorzugsweise 140 - 250 °C), Fraktionen mit einem Aromatengehalt zwischen 12 und 19 % (Siedebereich 160 - 210 °C), Fraktionen mit einem Aromatengehalt von 80 - 90 % (Siedebereich 160 - 260 °C), rein aromatische White Spirits (Siedebereich 160 - 310 °C).
- 1.1.3. Aromatenfreie Kohlenwasserstoffe mit isoparaffinischer Struktur (Siedebereich 110 - 260 °C)
- 1.1.4. Paraffinöle (= Mineralöle, z. B. Dieselöle, Spindelöle, Maschinenöle, Zylinderöle, Schmieröle und Vaselineöle)
- 1.1.5. Petrolatum (Petrolate).
- 1.2. Synthese Kohlenwasserstoffe, vornehmlich solche aus der Fischer-Tropfsch-Synthese oder der Hochdruckkohlehydrierung, insbesondere synthetische Benzine (Siedebereich 65 - 170 °C), Kogasin I (Siedebereich 190 - 230 °C), Kogasin II (Siedebereich 230 - 330 °C), synthetisches Paraffinöl (Siedebereich 300 - 450 °C).
- 1.3. Gegebenenfalls alkylsubstituierte Benzole, vornehmlich Benzol, Xylol, Toluol, Methylethyl- und Trimethylbenzole, Dimethylethyl- und Tetramethylbenzole, sowie höhere Alkylbenzole (C₆-C₁₂-Alkylbenzole).

2. Natürliche vegetabile oder tierische Triglyceride, insbesondere Olivenöl, Erdnußöl, Cottonöl, Kokosfett, Rüböl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Rizinusöl und Klauenöl.

3. Fettsäuremonoester, vornehmlich C₁₋₄-Alkylester von C₁₂₋₁₄-, vorzugsweise C₁₄₋₂₄-Fettsäuren, insbesondere Methyl-, Butyl- und Isopropylester von Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure und deren Mischungen.

Die Petrolate werden vorteilhaft im Gemisch mit Ölen verwendet, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

Unter den erwähnten Ölen sind die aromatenfreien Kohlenwasserstoffe und die aliphatischen Fettsäureester bevorzugt, insbesondere die Kohlenwasserstoffe, worunter diejenigen gemäß den Abschnitten 1.1.2, 1.1.3 und 1.1.4, und vor allem aromatenfreie und aromatenarme White Spirits, isoparaffinische Öle (1.1.3) und Mineralöle (1.1.4) bevorzugt sind.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung besteht darin, daß (c) ein Gemisch von mindestens zwei Ölen ist, insbesondere ein Gemisch aus einem Öl (c₁) und einem Öl (c₂), die so gewählt werden, daß der O/W-EHLB-Wert des Öles (c₁) größer ist als der O/W-EHLB-Wert des Gemisches der Öle (c₁) + (c₂). O/W-EHLB-Wert bedeutet den optimalen HLB-Wert eines hypothetischen Tensids, der für dieses Öl oder Ölgemisch erforderlich ist, damit eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion entstehen kann (siehe z. B. "Cosmetics. Science and Technology", Verlag John Wiley and Sons, 2nd edition, vol. 3 [1974], Seiten 602-607, oder Philip Sherman "Emulsion Science", Academic Press, London and New York, 1968, Seiten 146-147, oder Paul Becher "Emulsion, Theory and Practice", 2nd edition, 1965, American Chemical Society, Monograph Series no. 162). Vorzugsweise ist der O/W-EHLB-Wert des Öles (c₂) kleiner als derjenige des Öles (c₁).

Bevorzugte Öle (c₁) haben einen O/W-EHLB-Wert im Bereich von 10 bis 15; solche Öle sind unter den oben aufgezählten, insbesondere diejenigen, die unter den Abschnitten 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3 und 1.3 erwähnt sind. Bevorzugte Öle (c₂) haben einen O/W-EHLB-Wert von 7 bis 10; solche Öle sind unter den oben aufgezählten insbesondere diejenigen, die unter den Abschnitten 1.1.4, 1.1.5, 2 und 3 erwähnt sind.

Neben dem Tensid (b) können die erfindungsgemäßen Präparate auch nichtionogene Tenside enthalten; diese

sind zweckmäßig lipophil.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Präparate also (d) ein lipophiles, vorzugsweise öllösliches, nichtionogenes Tensid. Diese Komponente (d) kann ein einheitliches Tensid oder auch ein Gemisch von lipophilen bzw. öllöslichen, nichtionogenen Tensiden sein. Zweckmäßig ist die Komponente (d) ein W/O (Wasser-in-Öl)-Emulgator, d. h., ein Tensid, das mit mindestens einem Teil der Öle (c) in Gegenwart von Wasser fähig ist, eine W/O-Emulsion zu erzeugen. Die nichtionogenen Tenside (d) sind vorteilhaft wasserunlöslich oder in Wasser nur dispergierbar und weisen als W/O-Emulgatoren vorteilhaft einen HLB-Wert ≤ 8 , vorzugsweise zwischen 3 und 8 auf; besonders bevorzugt liegt der HLB-Wert zwischen 4 und 7.

Ist (d) ein Gemisch von nichtionogenen lipophilen Tensiden, so können die einzelnen Komponenten dieses Gemisches auch unterschiedliche HLB-Werte haben, werden dann aber in solchen relativen Mengen eingesetzt, daß der durchschnittliche HLB-Wert dieses Tensidgemisches vorteilhaft ≤ 8 ist, vorzugsweise zwischen 3 und 8 und insbesondere zwischen 4 und 7 liegt.

Als Komponente (d), d. h. als lipophile, vorzugsweise öllösliche, nichtionogene Tenside, kommen im allgemeinen übliche Verbindungen in Betracht, im wesentlichen solche, die mindestens einen lipophilen Kohlenwasserstoffrest, vorteilhaft mit mindestens 9, vorzugsweise 9 bis 24 Kohlenstoffatomen, und mindestens einen nichtionogenen hydrophilen Rest enthalten, welcher vorteilhaft ein gegebenenfalls Propylenglykoleinheiten enthaltender Mono- oder Polyethylenglykolrest und/oder der Rest eines höheren Polyols (z. B. Glycerin, Mannit oder Sorbit) ist. Diese lipophilen bzw. öllöslichen Tenside können auch als hydrophobe Tenside bezeichnet werden, und unter den hydrophoben Tensiden können auch die hydrophoben Pluronic Typen und Tetronics genannt werden, in denen der hohe Anteil Polypropylenglykol als lipophiler Rest bezeichnet werden kann. Im einzelnen können folgende Kategorien von nichtionogenen Tensiden genannt werden: Mono- oder Polyoxethylierungs- und/oder Oxypropylierungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten, linearen und/oder verzweigten aliphatischen Alkoholen, von Alkylphenolen, von Fettsäuren, von Fettsäurealkanolamiden, von Fettsäurepolyolpartialestern und von vegetabilen oder tierischen Fetten oder Ölen, bzw. entsprechende Veretherungs- und/oder Veresterungsprodukte von Mono- und/oder Polyethylen- und/oder -propylenglykolen; Fettsäurepolyolpartialester; nichtionogene Ethylenoxid-/Propylenoxidcopolymerisate mit einem hohen Anteil an Propylenoxyeinheiten (Pluronic Typen) und Ethylenoxid-/Propylenoxidadditionsprodukte an Ethylendiamin mit einem hohen Anteil an Propylenoxyeinheiten (Tetronic Typen), die wegen des hohen Anteils an Propylenoxyeinheiten als nichtionogene Tenside gelten.

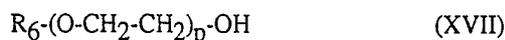
Die erwähnten Polyolpartialester sind vorteilhaft Di- oder vorzugsweise Monoester von aliphatischen Polyolen mit 3 oder mehr Hydroxygruppen, vornehmlich von Glycerin, Mannit oder Sorbit.

Bevorzugte, nichtionogene Tenside sind im allgemeinen Mono- und/oder Polyoxethylierungsprodukte von aliphatischen Alkoholen, von Alkylphenolen und von aliphatischen Fettsäuren, Polyolpartialester von aliphatischen Fettsäuren, Mono- und/oder Diether von Mono- und/oder Polyethylenglykolen mit aliphatischen Alkoholen und/oder Alkylphenolen sowie Mono- und/oder Diester von Mono- und/oder Polyethylenglykolen mit aliphatischen Fettsäuren.

Die vorkommenden Fettsäurereste können im allgemeinen Acylreste üblicher Alkylcarbonsäuren oder Alkenylcarbonsäuren sein, wobei als Alkenylcarbonsäuren vorteilhaft monoethylenisch ungesättigte Säuren in Betracht kommen. Die Alkylreste als alleinige lipophile Reste [wie in der untenstehenden Formel (XVII)] enthalten vorteilhaft mindestens 9 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 9 bis 24 Kohlenstoffatome, insbesondere 9 bis 18 Kohlenstoffatome und können linear oder verzweigt sein. In den Alkylarylresten, z. B. im Rest der untenstehenden Formel (a), enthalten die Alkylreste vorteilhaft 4 bis 12 Kohlenstoffatome und können ebenfalls linear oder verzweigt sein. Ist der lipophile Rest der Acylrest einer Carbonsäure, dann handelt es sich vorteilhaft um den Rest einer Fettsäure, im wesentlichen um eine Alkyl- oder Alkenylcarbonsäure, die vorteilhaft 9 bis 24, vorzugsweise 12 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wobei Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure und Ölsäure besonders bevorzugt sind. Bei den Polyethylenglykolderivaten, insbesondere auch der untenstehenden Formeln, handelt es sich im allgemeinen um durchschnittliche Formeln, d. h. solche, worin die angegebene Zahl Ethylenoxyeinheiten eine durchschnittliche Zahl ist.

Unter den erwähnten nichtionogenen Tensiden sind insbesondere diejenigen der folgenden Formeln bevorzugt:

50

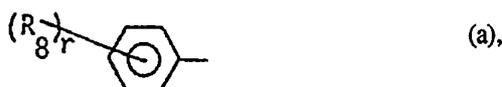


und

55



worin R_6 C₉₋₂₄-Alkyl oder -Alkenyl oder einen Rest der Formel



R_7 -CO- je den Acylrest einer Alkyl- oder Alkenylcarbonsäure mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, R_8 C₄₋₁₂-Alkyl, X den q-wertigen Rest von Glycerin, Sorbit oder eines Mono- oder Polyethylenglykols der Formel

10



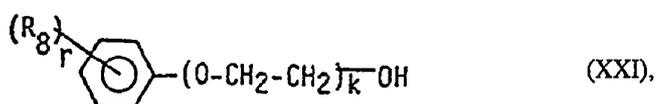
p 1 bis 6, q 1 oder 2, oder bei Sorbit auch 3, r 1 oder 2 und s 1 bis 10 bedeuten, wobei Zahl und Länge der lipophilen Reste und Zahl der -CH₂-CH₂-O-Gruppen zweckmäßig so gewählt werden, daß der HLB-Wert des nichtionogenen Emulgators oder Emulgatorgemisches zwischen 3 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 7 liegt.

15

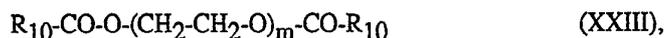
Darunter sind vor allem diejenigen der folgenden Formeln bevorzugt



20



25



30

worin R_9 C₉₋₁₈-Alkyl oder -Alkenyl, R_{10} -CO- den Acylrest einer aliphatischen C₁₂₋₁₈-Fettsäure, Y- den einwertigen Rest von Sorbit, Glycerin oder Di- bis Tetraethylenglykol, t 2 oder 3, k 3 bis 5 und m 4 bis 9 bedeuten.

Der HLB-Wert der nichtionogenen Tenside kann durch eine einfache bekannte Formel, bei Kenntnis des lipophilen Restes, des hydrophilen Restes und der Zahl Ethylenoxy- bzw. Propylenoxyeinheiten, berechnet werden. Beträgt der berechnete Wert für ein nichtionogenes Tensid 2,5 oder weniger, dann wird es hier nicht mehr als W/O-Emulgator betrachtet.

35

Ist (c) ein Gemisch von Ölen (c_1) und (c_2), dann werden die Tenside (d) und die Öle günstigerweise so gewählt, daß der O/W-EHLB des Gemisches (c_1) + (c_2) möglichst nahe zum HLB-Wert von (d) liegt, aber vorteilhaft nicht kleiner als dieser ist.

40

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Präparate auch (e) Wasser.

Die Polymerisate (a) bzw. die Polymerisate davon, die das Anion des anionaktiven Tensides als Gegenion enthalten, sind hydrophil, d. h., sie können Wasser aufnehmen oder in Gegenwart von Wasser ein Gel oder Sol bilden bzw. sind in Wasser mindestens kolloidal löslich. Die relative Menge Wasser, die mit dem Öl (c) und mit dem Emulgator (d) verwendet wird, ist im allgemeinen so gewählt, daß das Polymerisat zusammen mit dem Wasser im Öl fein dispergiert ist (sei es als Suspension des Polymerisates mit aufgenommenem Wasser oder des wasserquellenden Polymerisates oder noch des wäßrigen Polymergels im Öl, sei es als Emulsion des wäßrigen Polymersols bzw. der wäßrigen Polymerlösung im Öl).

45

Ein besonderer Gegenstand der Erfindung besteht darin, daß die Präparate zusätzlich (f) ein mit Öl mischbares, in Wasser schwerlösliches und nicht-selbstdispersierbares, polares Lösungsmittel, das alleine keine Emulgatoreigenschaften aufweist, aber die Grenzflächenspannung Wasser/Öl erniedrigt, enthalten.

50

Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich im allgemeinen um polare Verbindungen, die einen extrem niedrigen HLB-Wert aufweisen, aber noch genügend polar sind, um sich an die Grenzfläche Öl/Wasser anzulagern. Vorteilhaft handelt es sich dabei um in Wasser schwerlösliche, aliphatische Alkohole oder Phosphorsäuretriester oder Polyalkylenglykole auf der Basis von Blockpolymeren aus Ethylen- und Propylenoxid (Pluronic®). Die Alkohole enthalten vorteilhaft 5 bis 10 Kohlenstoffatome pro Hydroxygruppe und es können insbesondere die folgenden erwähnt werden: Methylisobutylcarbinol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Isodecanol und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol. Unter den Phosphorsäuretriestern können insbesondere Tributylphosphat, Triisobutylphosphat und

55

Tri-(butoxyethyl)phosphat erwähnt werden.

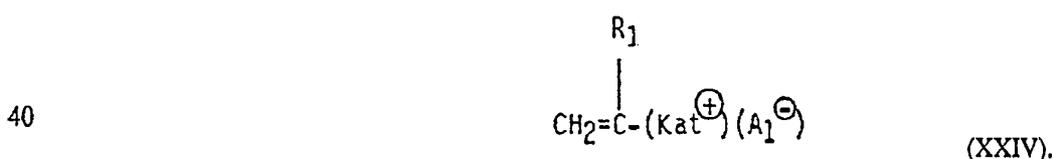
Unter Pluronic[®] kann insbesondere das Pluronic Pluronic L101, ein Ethylenoxid-propylenoxid-copolymerisat mit MG = 3610 und 10 % Ethylenoxideinheiten, erwähnt werden.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präparate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das anionaktive Tensid (b) vor, während und/oder nach der Polymerisation mit dem Polymerisat (a) bzw. mit den entsprechenden Monomeren kombiniert, wobei das Polymerisat bzw. die entsprechenden Monomeren vorzugsweise in möglichst fein verteilter Form vorliegen.

10 Bei Polymerisaten von nicht-vinylartigen Monomeren ist es bevorzugt, das anionaktive Tensid dem Polymerisat, welches in möglichst fein verteilter Form vorliegt (z. B. als wäßrige Lösung und/oder als Dispersion in Öl, vorzugsweise als W/O-Emulsion der wäßrigen Polymerlösung), zuzugeben. Bei Polymerisaten von vinylartigen Monomeren ist es von Vorteil, wenn die Polymerisation in W/O-Emulsion stattfindet, und mindestens ein Teil der anionaktiven Tenside noch vor der Polymerisation und/oder vor Zugabe des kationischen Monomeren zugegeben wird.

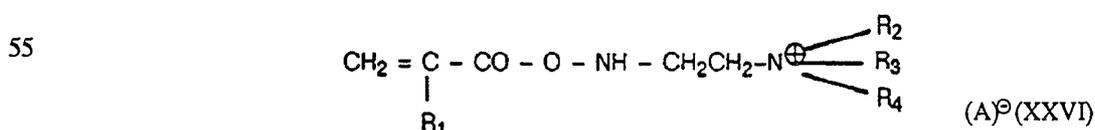
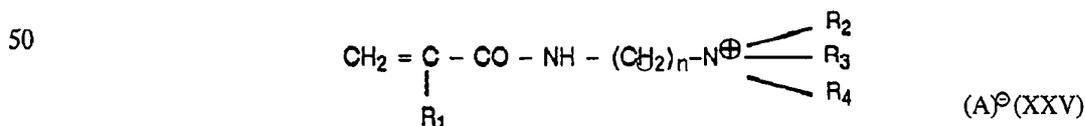
15 Ein besonderer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Präparaten, die Polymersate (a₁) enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die zur Bildung der Polymerisate (a₁) erforderlichen Monomeren in Gegenwart von anionaktiven Tensiden in W/O-Emulsion polymerisiert und gegebenenfalls Wasser und/oder Öl abdestilliert und gegebenenfalls weitere Zusätze (a), (b), (c), (d), (e) und/oder (f) zugibt.

20 Die vinylartigen Monomeren werden vorteilhaft in Form von wäßriger Lösung in Gegenwart der anionaktiven Tenside und vorzugsweise auch in Gegenwart der nichtionogenen, öllöslichen Tenside (d) in mindestens einem Teil des Öls (c) emulgiert, wobei die wasserlöslichen Monomeren und insbesondere die kationischen Monomeren in einem molaren Überschuß gegenüber den anionaktiven Tensiden vorliegen. Die in Öl emulgierte wäßrige Phase enthält gegebenenfalls weitere Zusätze, z. B. übliche Komplexbildner, Salze und Säuren und/oder Basen zur pH-Einstellung. In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden die zu polymerisierenden, vinylartigen Monomeren in die vorgelegte W/O-Emulsion, die bereits anionaktives Tensid und gegebenenfalls nichtionogenes Tensid und/oder weitere übliche Zusätze enthält, gegeben, oder es werden die zu polymerisierenden, vinylartigen Monomeren in die wäßrige Dispersion (Suspension und/oder Emulsion) oder Lösung des anionaktiven Tensids gegeben, wonach Öl und gegebenenfalls nichtionogenes Tensid und/oder weitere übliche Zusätze zugegeben werden können. Dadurch können Dispersionen der wäßrigen Monomerphase in Öl erzeugt werden. Durch die Anwesenheit der anionaktiven Tenside in der monomerhaltigen W/O-Emulsion können die kationischen Monomeren - oder ein Teil davon - besonders unter neutralen bis sauren Bedingungen, in Form von weniger wasserlöslichen, lipophilen Tensidsalzen vorliegen, worin das Anion des anionaktiven Tensids als Gegenion zum kationischen Monomeren fungiert. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind diese Salze von kationischen vinylartigen Monomeren, worin das Gegenion (A₁⁻) das Anion eines anionaktiven Tensids, vorzugsweise eines lipophilen bzw. öllöslichen anionaktiven Tensids, ist. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel



45 Bevorzugte erfindungsgemäße Salze sind solche, worin das Kation ein solches ist, wie in den Formeln (II), (IV), (VI), (VIII), (XI) und (XII); besonders bevorzugte erfindungsgemäße Salze sind solche der Formeln (II), (IV) und (VI), worin die Gegenionen solche der oben erwähnten, anionaktiven Tenside A₁⁻, insbesondere der Kohlenwasserstoffsulfonate, insbesondere von Petroleumsulfonaten, sind.

Bevorzugte Monomersalze entsprechen den Formeln



Die erfindungsgemäßen Monomersalze werden bevorzugt hergestellt, indem man einen Überschuß von kationischen Monomeren, die kein tensides Gegenion enthalten, mit anionischen Tensiden versetzt, insbesondere wie oben beschrieben. Ein besonderer Aspekt dieses Gegenstandes der Erfindung sind die entsprechenden W/O-Emulsionen, die diese Monomersalze enthalten.

5 Eine besondere Ausführungsform des Herstellungsverfahrens für die erfindungsgemäßen polymerisathaltigen Präparate besteht darin, daß man eine ölige Dispersion, die ein hydrophiles, kationisches Polymerisat (a), Wasser (e) und ein lipophiles bzw. öllösliches, nichtionogenes Tensid (d), aber kein anionaktives Tensid enthält, mit einer lipophilen, vorzugsweise öllöslichen, praktisch wasserunlöslichen, anionaktiven Tensid (b_1) versetzt, wobei (b_1) ein sulfonierter Kohlenwasserstoff, gegebenenfalls in Salzform, und das Öl der öligen Dispersion ein Öl (c_2), d. h. ein mit Wasser nicht mischbares Kohlenwasserstofföl, sind, in dem das Polymerisat (a) nicht löslich ist, aber darin mit dem Wasser fein verteilt ist. Die Polymerisate (a) sind hier vorzugsweise vinylartige Polymerisate (a_1), wie oben beschrieben. Als Kohlenwasserstofföle (c_2) kommen im allgemeinen solche in Betracht, wie im Unterabschnitt 1.1 beschrieben, wovon diejenigen gemäß den Unterabschnitten 1.1.1 bis 1.1.4, insbesondere 1.1.3, 1.1.4 und vor allem White Spirits, bevorzugt sind.

15 Die Polymerisation kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden (siehe z. B. "High Polymers", -vol. 9, 1955 "Emulsion Polymerisation", Verlag: Interscience Publishers Inc., New York) und das wäßrige System kann neben den jeweiligen erfindungsgemäß erforderlichen Bestandteilen übliche Zusätze enthalten, z. B. Polymerisationsinitiatoren (vorzugsweise Verbindungen, die unter thermischer Zusetzung freie Radikale bilden, oder ein Redoxsystem), Komplexbildner (z. B. Na-EDTA), Säuren und/oder Basen zur pH-Einstellung und/oder Metallsalze, z. B. Na^+ - und/oder Ca^{2+} -Salze. Nach Inertisieren (d. h., nach Verdrängen des Sauerstoffes mittels Inertgas) und nach Zugabe geeigneter Polymerisationsinitiatoren findet die Polymerisation statt. Nach erfolgter Emulsionspolymerisation bzw. nach Zusammenbringen von anionaktiven Tensiden und kationischen Polymeren, können, insbesondere nach dem Verdünnen mit Wasser, auch im Polymerisat kationische Gruppen in entsprechender Salzform vorliegen. Die Polymerisation ist normalerweise exotherm und erfolgt z. B. bei pH-Werten zwischen 2 und 25 8, vorteilhaft unter sauren Bedingungen, vorzugsweise bei pH-Werten zwischen 2,5 und 5, insbesondere zwischen 3 und 4. Der Wassergehalt der W/O-Emulsion während der Polymerisation beträgt vorteilhaft 15 bis 80 Gew. %, vorzugsweise 30 bis 65 Gew. % überzogen auf die gesamte Emulsion). Die Polymerisation kann adiabatisch oder auch isotherm durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie aber teilweise adiabatisch durchgeführt, d. h., die Temperatur wird durch dosierte Zugabe des Initiators und/oder durch Kühlung des Reaktionsgemisches begrenzt ansteigen lassen, vorteilhaft auf Werte $\leq 120^\circ C$, gegebenenfalls unter Druck. Vorzugsweise wird zwischen 30 und 30 110 $^\circ C$ verfahren. Enthält das zu polymerisierende Gemisch hydrolysierbare Monomere (insbesondere Ester oder primäre Amide), dann werden zweckmäßig solche Reaktionsbedingungen gewählt, daß eine Hydrolyse zu den unerwünschten Säuren weitestmöglich vermieden wird.

35 Mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Tensiden können auch mit relativ wenig Tensid sehr feinteilige Dispersionen erzielt werden. Durch die Emulsionspolymerisation können sehr hohe Molekulargewichte der Polymerisate erreicht werden, so daß ein sehr breites Spektrum an Molekulargewichten der Polymerisate zur Verfügung stehen kann, was auch eine sehr breite Einsetzbarkeit der erfindungsgemäßen Präparate erlaubt.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt zweckmäßig in Gegenwart von mindestens einem Teil der Öle (c). Für die Emulsionspolymerisation verwendet man vorteilhaft Öle, in denen mindestens ein Teil, vorzugsweise mindestens 40 50 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.%, Kohlenwasserstoffe sind, wobei aliphatische Kohlenwasserstoffe bevorzugt werden. Die relativen Mengen Wasser und Öl, sowie die Konzentration der wäßrigen Monomerlösung können weit variieren, wobei aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt möglichst konzentriert verfahren wird. Die zu polymerisierende W/O-Emulsion enthält mindestens einen Teil der Tenside (b) [vorzugsweise (b')] und/oder (d), der ausreicht, um eine für die Polymerisation genügend stabile W/O-Emulsion zu erzeugen. Nach 45 erfolgter Polymerisation kann die erhaltene polymerhaltige W/O-Emulsion mit weiteren Zusätzen versetzt werden, z. B. mit weiteren Komponenten (a), (b), (c), (d) und/oder (e) und/oder mit der Komponente (f), und/oder es kann der Gehalt an Komponenten (c) und/oder (e), z. B. durch Abdestillieren, herabgesetzt werden. Diese zusätzlichen Modifikationen der polymerisathaltigen W/O-Emulsionen können die Eigenschaften der Präparate, z. B. deren Stabilität und/oder deren Verdünnbarkeit mit Wasser, beeinflussen, insbesondere verbessern. Soll das Präparat neben 50 Polymerisat (a_1) auch andere Polymerisate (a) enthalten, dann werden letztere vorzugsweise nach erfolgter Emulsionspolymerisation zugegeben.

Soll das Präparat noch die Komponente (f) enthalten, dann wird diese vorteilhaft als letzte, bzw. nach erfolgter Emulsionspolymerisation dem Präparat zugegeben. Günstigerweise wird (f) in mit wenig Öl (c) vorverdünnter Form eingesetzt. Gewünschtenfalls können aber auch größere Mengen Öl (c) verwendet werden und/oder es können 55 zusammen mit (f) bzw. mit dessen Lösung in Öl (c) noch weitere Zusätze (a), (b), (d) und/oder gegebenenfalls (e) dem Präparat zugegeben werden.

Soll das Präparat ein Gemisch von Ölen (c_1) und (c_2) enthalten, dann erfolgt die Emulsionspolymerisation

vorteilhaft im Öl (c_1), das gegebenenfalls (c_2) enthält. Das Öl (c_2) bzw. der restliche Teil des Öls (c_2) kann erforderlichenfalls nach erfolgter Emulsionspolymerisation zugegeben werden, gegebenenfalls nach dem Abdestillieren vom Wasser bzw. vom größten Teil des Wassers.

Die mengenmäßige Zusammensetzung der erfindungsgemäßen und, wie oben beschrieben, erhältlichen bevorzugten Präparate kann günstigerweise wie folgt schematisiert werden: das Präparat enthält pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) x Gewichtsteile der Komponente (b), y Gewichtsteile der Komponente (c), z Gewichtsteile der Komponente (d), u Gewichtsteile der Komponente (e) und v Gewichtsteile der Komponente (f).

Die Konzentrationen x und z entsprechen vorzugsweise mindestens denjenigen, die erforderlich sind, damit die wäßrige monomerhaltige Dispersion bei der Polymerisation genügend stabil bleibt. x beträgt vorteilhaft mindestens 0,5, vornehmlich 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 1,5 bis 10. Die oben angegebenen Mengenverhältnisse von (a) und (b) beziehen sich auf die jeweiligen Komponenten, ohne eine entsprechende Salzbildung in den Zahlen 100 für (a) und x für (b) zu berücksichtigen, sollen aber die mögliche Salzbildung von (a) + (b) mitumfassen. z beträgt vorteilhaft 0 bis 80, vorzugsweise 1 bis 80 und besonders bevorzugt 2 bis 30. Die erfindungsgemäßen Präparate sind vorteilhaft ölhaltig und y beträgt vorzugsweise 30 bis 400, besonders bevorzugt 40 bis 200. Der Gehalt an Wasser kann sehr stark schwanken und ist z. T. auch vom Gehalt an Öl, d. h. von y, abhängig, und zwar insoweit, als die erfindungsgemäßen Präparate in der noch nicht mit Wasser verdünnten, ölhaltigen Form, wenn sie Wasser enthalten, dieses vorwiegend in der diskontinuierlichen Phase enthalten. D. h., Öl ist die kontinuierliche Phase und die wasserhaltige Phase ist darin dispergiert bzw. emulgiert. Nach der (inversen) Emulsionspolymerisation kann das Wasser, vorteilhaft azeotrop, abdestilliert werden, wobei theoretisch das ganze Wasser abdestilliert werden kann, d. h., bis zu $u = 0$, was aber praktisch nicht bevorzugt ist, da es schwierig ist, das Polymerisat quellende Restwasser total abdestillieren. Andererseits kann der polymerisathaltigen W/O-Emulsion gegebenenfalls noch Wasser, z. B. auch in Form von einer weiteren W/O-Emulsion oder einer wäßrigen Lösung eines Polymerisates (a), zugegeben werden, so daß der Wassergehalt des Präparates auch relativ hoch sein kann. u beträgt vorteilhaft 0 bis 300, vorzugsweise 1 bis 300 und besonders bevorzugt 2 bis 200. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es bevorzugt, nicht das ganze Wasser abzudestillieren, und der Wassergehalt u beträgt vorteilhaft 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 200.

Um die Verteilbarkeit des Polymerisates in Wasser durch Verdünnen weiter zu erleichtern, kann es von Vorteil sein, dem Präparat die Komponente (f) zuzugeben, wobei (f) in möglichst kleinen Mengen eingesetzt wird, insbesondere in Mengen, die kleiner sind als y [die Komponente (f) ist in der Komponente (c) gelöst]; vorteilhaft beträgt v 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 15.

Die erfindungsgemäßen Präparate weisen vorteilhaft die folgende Zusammensetzung auf: auf 100 Teile (a)

$$\begin{aligned} x &= 1 - 30 \\ y &= 30 - 400 \\ z &= 1 - 80 \\ u &= 0 - 300 \\ v &= 0 - 30, \text{ (wobei } v < y/3) \end{aligned}$$

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Präparate ist die folgende: auf 100 Teile (a)

$$\begin{aligned} x &= x' = 1,5 - 10 \\ y &= y' = 40 - 200 \\ z &= z' = 2 - 30 \\ u &= u' = 2 - 200 \\ v &= v' = 0 - 15 \text{ und } v' < y'/5 \end{aligned}$$

Die erfindungsgemäßen ölhaltigen Präparate sind Dispersionen, die sehr unterschiedliche Viskositäten aufweisen können, und es können auch sehr dünnflüssige Präparate hergestellt werden. So kann die Viskosität (Brookfield-Rotationsviskosität, gemessen im LV-Viskosimeter) der Dispersionen z. B. zwischen 5 cp (Spindel Nr. 2) und 10.000 cp (Spindel Nr. 4), vorzugsweise zwischen 50 cp (Spindel Nr. 2) und 5.000 cp (Spindel Nr. 4) variieren. Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind auch stabil, d. h., sie können längere Zeit ohne Veränderung gelagert werden, oder, wenn die Dispersionen sich in Schichten trennen, können sie durch einfaches Rühren in die ursprüngliche, regelmäßig dispergierte Form gebracht werden. Besonders hervorzuheben ist die sehr gute Verteilbarkeit in Wasser bzw. Verdünnbarkeit mit Wasser der erfindungsgemäßen Präparate, insbesondere der (c)-haltigen Präparate, und zwar können sie schon durch einfaches Zugeben der Präparate zu Wasser oder von Wasser zu den Präparaten unter Rühren sehr rasch verdünnt werden oder es können auch die üblichen Verdünnungsapparate, wie sie in der Technik üblich und in der Literatur auch zahlreich beschrieben sind, für eine Vorverdünnung mit Wasser verwendet werden.

Besonders geeignet sind Verdünnungsapparate, die mit Wasserstrahlpumpen arbeiten, d. h., es werden die Polymerdispersion durch eine Düse und das Wasser durch eine andere Düse so in eine "Kammer" gepumpt, daß das Wasser mit hoher Geschwindigkeit die Dispersion mitreißt, wonach das Gemisch auf verschiedene Weise, z. B. über Prallplatten oder -wände oder unter Ausnutzung hoher Scherkräfte oder durch Ein- und Auspumpen in "Ruhetanks", im Wasser weiterverteilt wird. Ein besonders wertvolles Verfahren zum Verdünnen der erfindungsgemäßen Dispersionen mit Wasser ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispersion durch mindestens eine Düse so in eine Wasserströmung einleitet, daß die Wasserströmung die Düse umspült, wobei die Volumenströmung des Wassers höher ist als die Volumenströmung der Dispersion und die Geschwindigkeit des Wassers soviel höher als die Geschwindigkeit der Dispersion ist, daß die Dispersion von der Wasserströmung so mitgezogen wird, daß die Adhäsions- und/oder Cohesionskräfte in der Dispersion mindestens zum Teil überwunden werden, aber in der Strömung im wesentlichen keine so hohen Scherkräfte entstehen, daß die Moleküle in der Dispersion dadurch zerkleinert werden, das Produkt-Wasser-Gemisch anschließend durch eine verengte Leitung beschleunigt und dann in einer erweiterten Mischungszone wieder verlangsamt, wobei Beschleunigung und Verlangsamung so oft durchgeführt werden, bis die gewünschte Verteilung des Produktes im Wasser erreicht ist, und, nachdem die Dispersion und das Wasser miteinander in Berührung kommen, das Verfahren ohne Verwendung von Filtern oder Sieben durchgeführt wird.

Durch die sehr rasche Verdünnbarkeit mit Wasser der erfindungsgemäßen Präparate können viele großtechnische, kontinuierlich durchgeführte Verfahren, bei denen kationische Polymerisate eingesetzt werden, sehr rationell und mit optimaler Zudosierungsgeschwindigkeit durchgeführt werden. Besonders erwähnenswert ist auch, daß die erfindungsgemäßen Präparate eine sehr hohe Konzentration an kationischen Polymerisaten aufweisen können. Nebenbei kann noch die biologische Eliminierbarkeit der Präparate erwähnt werden. Die erfindungsgemäßen Präparate zeichnen sich durch ihre Verdünnbarkeit mit Wasser und Verteilbarkeit in Wasser aus, und die Erfindung umfaßt solche Präparate in beliebigen Konzentrationen, soweit sie noch mit Wasser verdünnbar sind bzw. die Polymerisate in Wasser löslich oder dispergierbar bzw. gelöst oder dispergiert sind. Insbesondere sind sowohl höher konzentrierte Präparate gemeint, vor allem solche, die mindestens 10 Gew. % kationisches Polymerisat enthalten, als auch vorverdünnte Präparate, vor allem solche, die mindestens 0,001 Gew. %, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew. % kationisches Polymerisat enthalten.

Die erfindungsgemäßen Präparate sind in all den Gebieten der Technik einsetzbar, in denen kationische wasserlösliche Polymerisate verwendet werden, insbesondere sind sie als Flockungsmittel einsetzbar, und ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Präparate als Flockungsmittel, vorzugsweise als Retentions- und Entwässerungsmittel für Papier, und als Flockungsmittel für wäßrige Schlämme, insbesondere Faulschlamm und Frischschlamm von kommunalen Kläranlagen. Weiters ist auch Gegenstand der Erfindung das Verfahren zur Herstellung von Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Retentions- und/oder Entwässerungsmittel ein erfindungsgemäßes Präparat einsetzt.

Bei der Herstellung von Papier unter Einsatz der erfindungsgemäßen Präparate kann man eine besonders homogene Blattbildung beobachten.

Die erforderliche Konzentration des Präparates für die jeweilige Anwendung richtet sich selbstverständlich nach der Konzentration Aktivsubstanz (Polymerisat) für die jeweilige Flockung.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die eingesetzten Produkte sind, wenn nicht anders angegeben, handelsübliche Produkte.

Beispiel 1

43,5 Teile Emulgator (B_1) werden mit 800 Teilen Wasser vermennt, wobei eine sehr feine, opaleszierende Emulsion entsteht. Nun werden zur Bildung des Calciumsalzes von (B_1) 8,2 Teile Calciumchlorid zugefügt. Man beobachtet sofort eine starke Ausfällung, die der Bildung des wasserunlöslichen (öllöslichen) Calciumsulfonates entspricht. Anschließend werden unter Rühren 440 Teile White Spirit (C_1) zugegeben. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die durch Zugabe von 99,5 Teilen Emulgator (D_1) stabilisiert wird. Dieser Wasser-in-Öl-Emulsion werden sodann in der angegebenen Reihenfolge 353 Teile einer 75%igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 454 Teile Acrylamid, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz, 0,7 Teile Eisen(III)sulfat und 0,7 Teile tert. Butylhydroperoxid zugefügt. Der pH-Wert der wäßrigen Phase beträgt ca. 3. Dann wird die erhaltene Dispersion mit Stickstoff inertisiert und auf 35° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, beginnt man mit dem Zutropfen einer von Luft befreiten Lösung von 2,7 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser. Die Zugabe erfolgt innerhalb 8 Stunden, wobei die Temperatur durch Kühlen zwischen 35 und 40° gehalten wird. Nach der Zugabe der Natriumthiosulfatlösung ist die Polymerisationsreaktion beendet. Man erhält eine stabile, feine dünnflüssige polymerisathaltige Dispersion, die eine Viskosität von 1.000 cp aufweist (Brookfield, Spindel 3, 60 Um/min). Das Produkt ist sehr gut mit Wasser verdünnbar: ca. 30 bis 40 Sekunden nach der Zugabe

zu kaltem Wasser ist bereits die maximale Viskosität bei einer 1:200 (= 0,5%igen) wäßrigen Verdünnung erreicht. Die Viskosität eines frisch hergestellten 1:100 verdünnten (= 1%igen) wäßrigen Präparates beträgt ca. 500 cp. (Brookfield, Spindel 3, 60 Um/min).

5 Beispiel 2

454 Teile Acrylamid, 353 Teile einer 75%igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz, 0,7 Teile Eisen(III)sulfat, sowie 9,8 Teile Calciumchlorid werden in der angegebenen Reihenfolge unter Rühren zu 600 Teilen Wasser gegeben. Die erhaltene Lösung wird sodann mit einer Lösung von 52 Teilen Emulgator (B₁) und 80 Teilen Emulgator (D₁) in 600 Teilen White Spirit (C₁) vermischt. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit einem pH-Wert (wäßrige Phase) von 3, die anschließend mit Stickstoff inertisiert wird. Danach werden zur Initiierung der Polymerisationsreaktion zuerst 0,7 Teile tert. Butylhydroperoxid und anschließend eine von Luft befreite Lösung von 1,1 Teilen Natriumthiosulfat in 12 Teilen Wasser zugefügt. Es tritt sofort eine stark exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur trotz leichter Kühlung von Raumtemperatur bis auf 90° ansteigt. Man erhält eine dünnflüssige, polymerisathaltige, mit Wasser leicht verdünnbare Dispersion.

15 Beispiel 3

24 Teile Emulgator (B₁) werden mit 480 Teilen Wasser vermischt, wobei eine sehr feine, opaleszierende Emulsion entsteht. Nun werden zur Bildung des entsprechenden Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-petroleumsulfonats 564 Teile einer 75%igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung zugefügt. Anschließend werden in der angegebenen Reihenfolge, unter Rühren, noch 408,3 Teile Acrylamid, 1,43 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz, 0,77 Teile Eisen(III)sulfat, 480 Teile White Spirit (C₁), 30 Teile Emulgator (D₁), 30 Teile Emulgator (D₂), 4,8 Teile Calciumchlorid und 0,6 Teile tert. Butylhydroperoxid zugegeben. Dann wird die erhaltene Dispersion mit Stickstoff inertisiert und auf 30° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, beginnt man mit dem Zutropfen von einer von Luft befreiten Lösung von 2,97 Teilen Natriumthiosulfat in 42 Teilen Wasser. Die Zugabe erfolgt innerhalb 8 Stunden, wobei die Temperatur bis auf 50° ansteigt. Man erhält eine feine polymerisathaltige Dispersion, die mit Wasser gut verdünnbar ist.

25 Beispiel 4

30 500 Teile des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Präparates werden mit 10 Teilen White Spirit (C₁) und 10 Teilen Emulgator (B₂) unter Rühren vermischt. Sodann wird auf 26 mbar evakuiert und die Temperatur von Raumtemperatur auf 40° erhöht, wobei ca. 200 Teile Wasser mittels eines Wasserabscheiders regelmäßig abdestilliert werden. Es entsteht eine feine, stabile polymerisathaltige Dispersion, die mit Wasser gut verdünnbar ist.

35 Beispiel 5

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben und gibt dem erhaltenen Präparat 10 % (bezogen auf das Gewicht des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Präparates) des 20%igen Präparates gemäß Beispiel 3.1 vom FR-PS 1 583 363 unter Rühren zu, wodurch man auch eine stabile W/O-Emulsion erhält.

40 Beispiel 6

Teil 1: Dispersion (1)

45 454 Teile Acrylamid, 353 Teile einer 75%igen wäßrigen Lösung von Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid sowie 800 Teile Wasser werden in einen Sulfierkolben geladen und verrührt. Nachdem das Acrylamid gelöst ist, gibt man 1,43 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz sowie 0,72 Teile Eisen(III)sulfat der Reaktionslösung zu und stellt den pH durch Zugabe von ca. 0,1 Teilen 30%iger Natronlauge auf 3 ein. Danach wird der Monomerlösung unter kräftigem Rühren eine Lösung von 143 Teilen Emulgator (D₁) in 440 Teilen White Spirit (C₂) zugefügt. Es bildet sich eine milchartige Wasser-in-Öl-Emulsion, die man sodann 5 mal bis auf einen Druck von 26 mbar evakuiert und jeweils mit Stickstoff entlastet.

50 Anschließend wird durch die von Luft befreite Emulsion bei hoher Rührgeschwindigkeit ein starker Stickstoffstrom geleitet. Hierauf gibt man 0,67 Teile tert. Butylhydroperoxid der kalten Reaktionsmischung zu und erhitzt bis auf 35°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, werden innerhalb von 5 Stunden 50 Teile einer Lösung von 2 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser der Monomeremulsion zugetropft. Während der Thiosulfatzugabe setzt die exotherme Polymerisationsreaktion ein, wobei die Temperatur durch leichte Kühlung bei 36 bis 38° gehalten wird. Hierauf wird noch 2 Stunden bei 35° nachreagieren gelassen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, die Stickstoffzufuhr abgestellt und ausgeladen.

Teil 2: Zugabe von (b₁)

200 Teile der gemäß Teil 1 hergestellten Dispersion (1) werden mit 20 Teilen White Spirit (C₂) sowie mit 20 Teilen einer 30%igen Mineralöllösung des Petroleumsulfonates (B₂) in Form des Calciumsalzes versetzt. Man erhält ein dickflüssiges Produkt, das sich jedoch, trotz der hohen Viskosität, bei der Zugabe zu Wasser (z. B. 4 Teile Produkt zu 396 Teilen Wasser) mit Wasser rasch verdünnen läßt.

Teil 3: Herstellung von (b₁)

Das Petroleumsulfonat (B₁) in Form des Calciumsalzes wird hergestellt, indem man eine 20%ige wäßrige Emulsion von (B₁) (Natriumsalz) mit einem Überschuß CaCl₂ behandelt, das ausgefallene (B₁)-Calciumsalz abfiltriert, mit Wasser wäscht und unter Vakuum bei 60 bis 70° trocknet.

Beispiel 7

200 Teile Dispersion (1) gemäß Beispiel 6 (Teil 1) werden mit 25 Teilen einer Lösung von 10 Teilen eines Paraffinsulfonates (B₃) versetzt. Die erhaltene Mischung läßt sich sehr gut mit Wasser verdünnen. Das Calciumsalz des Tensids (B₃) wird analog wie im Beispiel 6, Teil 3 beschrieben, hergestellt, wobei anstelle von (B₁) die entsprechende Menge (B₃) eingesetzt wird.

Beispiel 8

200 Teile der Dispersion (1) gemäß Beispiel 6 (Teil 1) werden mit 30 Teilen einer Lösung von 14,3 % Petroleumsulfonat Na-Salz (B₂), 57,1 % Mineralöl (C₃) und 28,6 % einer 50%igen Lösung von Triisobutylphosphat (F₁) in Isobutanol versetzt. Man erhält ein dickflüssiges Produkt, das sich bei der Zugabe zu Wasser leicht verdünnen läßt.

Beispiel 9

2210 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten polymerisathaltigen Emulsion werden nach der Zugabe von 330 Teilen Mineralöl (C₃) und 330 Teilen Petrolatum (C₄) unter Rühren auf 26 mbar evakuiert und innerhalb ca. 6 Stunden bis auf 40° erhitzt, wobei 860 Teile Wasser mittels eines Wasserabscheiders regelmäßig abdestilliert werden. Zusammen mit Wasser destilliert ein wenig Öl, das sich im Wasserabscheider an der Oberfläche des Wassers sammelt und regelmäßig wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet wird. Man erhält eine sehr feine, stabile, leicht dickflüssige Dispersion, die sich etwa gleich gut mit Wasser verdünnen läßt wie das Produkt gemäß Beispiel 1.

Beispiel 10

Einer mit Stickstoff inertisierten Dispersion bestehend aus 960 Teilen Wasser, 816,6 Teilen Acrylamid, 1128 Teilen einer 75%igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 2,9 Teilen Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz, 1,5 Teilen Eisen(III)sulfat, 9,1 Teilen Calciumchlorid, 48 Teilen Emulgator (B₁), 60 Teilen Emulgator (D₁), 60 Teilen Emulgator (D₂) und 960 Teilen White Spirit (C₁), die mit wenig Schwefelsäure auf pH 3 eingestellt wurde, werden zur Initiierung der Polymerisationsreaktion zuerst 1,2 Teile tert. Butylhydroperoxid zugefügt. Dann wird mit dem Zutropfen einer von Luft befreiten Lösung von 6,5 Teilen Natriumthiosulfat in 20 Teilen Wasser begonnen. Die Zugabe erfolgt innerhalb 8 Stunden, wobei die Temperatur trotz Kühlung bis auf ca. 48° ansteigt. Nach der Thiosulfatzugabe werden der polymerisathaltigen Emulsion 165,7 Teile Mineralöl (C₃) sowie 27,7 Teile Emulgator (D₃) zugefügt. Anschließend destilliert man unter Vakuum (20 bis 26 mbar) und bei einer Innentemperatur von höchstens 50° mittels eines Wasserabscheiders ca. 1186 g Wasser ab. Man erhält eine sehr feine dünnflüssige Dispersion, die nach dem Abdestillieren des Wassers noch mit 157,5 Teilen Olivenöl (C₅) und 157,5 Teilen 2-Ethylhexanol (F₂) vermischt wird. Die Olivenöl und 2-ethylhexanolhaltige Dispersion läßt sich augenblicklich in Wasser verdünnen.

Beispiel 11

Es wird genau gleich vorgegangen wie in Beispiel 10, aber das 2-Ethylhexanol (F₂) wird durch Triisobutylphosphat (F₁) ersetzt.

Beispiel 12

Es wird genau gleich vorgegangen wie in Beispiel 10, aber das 2-Ethylhexanol (F₂) wird durch Tributoxyethylphosphat (F₃) ersetzt.

Beispiel 13

Es wird genau gleich vorgegangen wie in Beispiel 10, aber das 2-Ethylhexanol (F₂) wird durch 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol (F₄) ersetzt.

Beispiel 14

43,5 Teile Emulgator (B₁) werden mit 834 Teilen Wasser vermennt, wobei eine sehr feine, opaleszierende Emulsion entsteht. Nun werden zur Bildung des Calciumsalzes von (B₁) 8,2 Teile Calciumchlorid zugefügt. Anschließend werden unter Rühren 557 Teile Acrylamid, 216 Teile einer 75 %igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz sowie 0,7 Teile Eisen(III)sulfat zugegeben, wobei sich eine trübe Lösung bildet. Nun werden noch 400 Teile isoparaffinisches Lösungsmittel (C₆), 40 Teile Mineralöl (C₃), 100 Teile Emulgator (D₁), sowie 13 Teile Emulgator (B₂) zugefügt. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die mit Stickstoff inertisiert wird. Dann werden zur Initiierung der Polymerisationsreaktion zuerst 0,7 Teile tert. Butylhydroperoxid und anschließend 6 Teile einer Lösung von 2,7 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur trotz Kühlung bis auf 85° ansteigt.

Beispiel 15

Man verfährt analog wie in Beispiel 14 beschrieben, wobei jedoch 709 Teile Wasser anstelle von 834 Teilen, 183,3 Teile Acrylamid anstelle von 557 Teilen, 714 Teile 75%iger Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung anstelle von 216 Teilen eingesetzt werden. Die Temperatur steigt unter adiabatischen Bedingungen bis auf ca. 43° an. Nach der Polymerisation werden noch 33 Teile Pluronic L101 (F₅) und 165 Teile Fettsäuremethylester-gemisch (C₇) zugegeben.

Beispiel 16

Man verfährt analog wie in Beispiel 14 beschrieben, es werden jedoch 160 Teile Mineralöl (C₆) eingesetzt anstelle von 40 Teilen. Die Temperatur wird zwischen 35 und 40° gehalten.

Beispiel 17

43,5 Teile Emulgator (B₁) werden mit 800 Teilen Wasser vermennt, wobei eine feine, opaleszierende Emulsion entsteht. Dann werden in der angegebenen Reihenfolge, 8,2 Teile Calciumchlorid, 363 Teile Acrylamid, 124 Teile Diallylamin, 353 Teile einer 75 %igen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 131 Teile Salzsäure (34%ig) zur Einstellung des pH-Wertes auf 3, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz und 0,7 Teile Eisen(III)sulfat zugegeben. Es entsteht eine homogene Monomerlösung, der man sodann 400 Teile White Spirit (C₁), 40 Teile Mineralöl (C₃) und 100 Teile Emulgator (D₁) zufügt. Es bildet sich eine feine Emulsion, die mit Stickstoff inertisiert wird. Dann werden zum Anspringen der Polymerisationsreaktion zuerst 0,7 Teile tert. Butylhydroperoxid und anschließend 160 Teile einer Lösung von 2,7 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur unter adiabatischen Bedingungen bis auf 65° ansteigt.

Beispiel 18

Man geht analog wie in Beispiel 2 beschrieben vor, wobei anstelle von 52 Teilen Emulgator (B₁) nun 29 Teile und anstelle von 80 Teilen Emulgator (D₁) 49 Teile Emulgator (D₃) und 65 Teile Emulgator (D₄) eingesetzt werden.

Beispiel 19

43,5 Teile Emulgator (B₁) werden mit 800 Teilen Wasser vermennt, wobei eine feine, opaleszierende Emulsion entsteht. Nun werden zuerst 8,2 Teile Calciumchlorid und anschließend 454 Teile Acrylamid, 353 Teile einer 75%igen wäßrigen Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloridlösung, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz und 0,7 Teile Eisen(III)sulfat zugegeben. Die erhaltene Lösung wird sodann mit 400 Teilen White Spirit (C₁), 40 Teilen Mineralöl (C₃), 100 Teilen Emulgator (D₁) und 54 Teilen Emulgator (B₂) vermennt. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die mit Stickstoff inertisiert wird. Dann werden zur Initiierung der Polymerisationsreaktion zuerst 0,7 Teile tert. Butylhydroperoxid und anschließend 45 Teile einer Lösung von 2,7 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser zugetropft. Es tritt eine stark exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur innerhalb ca. 90 Minuten bis auf 90° ansteigt.

Beispiel 20

43,5 Teile Emulgator (B₁) werden mit 600 Teilen Wasser vermennt. Nun werden in der angegebenen Reihenfolge 8,2 Teile Calciumchlorid, 454 Teile Acrylamid, 1,4 Teile Ethylendiamintetraessigsäure.di-Natriumsalz, 0,7 Teile Eisen(III)sulfat, 400 Teile White Spirit (C₁), 40 Teile Mineralöl (C₃), 100 Teile Emulgator (D₁) und 13 Teile Emulgator (B₂) zugegeben. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion, die man sodann mit Stickstoff inertisiert und mit 0,7 Teilen tert. Butylhydroperoxid sowie mit 1 Teil einer Lösung von 2,7 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser versetzt. Es tritt sofort die exotherme Polymerisationsreaktion ein, wobei die Temperatur bei ca. 60° gehalten wird. Kurz vor dem Abklingen der exothermen Reaktion beginnt man mit dem Zutropfen von einer von Luft befreiten

Lösung von 265 Teilen Methacryloylethyltrimethylammoniumchlorid in 288 Teilen Wasser, wobei die Temperatur wieder ansteigt und durch Kühlen bei 55 bis 60° gehalten wird. Nach der exothermen Polymerisationsreaktion wird noch 1 Stunde bei 55° nachgerührt und auf Raumtemperatur (20°) abgekühlt.

5 Beispiel 21

Man verfährt analog wie im Beispiel 15 beschrieben, wobei jedoch 11 Teile Emulgator (B₁) anstelle von 43,5 Teilen, 25 Teile Emulgator (D₁) anstelle von 100 Teilen, 3,25 Teile Emulgator (B₂) anstelle von 13 Teilen eingesetzt und nach der Polymerisation (F₅) und (C₇) nicht zugegeben werden.

10 Beispiel 22

Man verfährt analog wie im Beispiel 16 beschrieben, wobei jedoch 21,75 Teile Emulgator (B₁) anstelle von 43,5 Teilen, 50 Teile Emulgator (D₁) anstelle von 100 Teilen und 6,5 Teile Emulgator (B₂) anstelle von 13 Teilen eingesetzt werden.

15 Verwendete Emulgatoren

Emulgator (B₁):

62 %ige Lösung eines Petroleumsulfonats (Monosulfonat) in Form des Natriumsalzes mit Molekulargewicht 440 bis 470 in Mineralöl.

20 Emulgator (B₂):

60 %ige Lösung eines Petroleumsulfonats (Monosulfonat) in Form des Natriumsalzes mit Molekulargewicht 480 in Mineralöl.

Emulgator (B₃):

25 Durch Sulfoxidation von Paraffinen hergestellte sekundäre n-Alkansulfonate in Form der Natriumsalze, worin der Alkanrest im Durchschnitt folgende Zusammensetzung aufweist:

C₁₃ - C₁₅ = 58 %

C₁₆ - C₁₇ = 39 %

30 > C₁₇ < 3 %

< C₁₃ < 1 %

Emulgator (D₁):

35 C₁₂H₂₅-(OCH₂CH₂)₂-OH HLB = 6,5

Emulgator (D₂):

C₁₈H₃₅-(OCH₂CH₂)₃-OH HLB = 6,5

Emulgator (D₃):

40 Sorbitanmonooleat HLB = 4,0

Emulgator (D₄):

45 Mischung von C₁₇H₃₃CO(OCH₂CH₂)_{6,5}-O-CO-C₁₇H₃₃ und C₁₇H₃₃CO(OCH₂CH₂)_{6,5}OH im Molverhältnis 1:1 durchschnittlicher HLB = 7,0

Verwendete Öle:

White Spirit (C₁):

aromatenfreies Terpenalin, Siedebereich 193-247°, mittleres Molekulargewicht 173.

50 White Spirit (C₂):

aromatenarmes Terpenalin, Siedebereich 190-250°, mittleres Molekulargewicht 180, Aromatengehalt 0,5 %.

Mineralöl (C₃):

teilweise ungesättigtes mineralisches Öl mit folgenden Spezifikationen:

55 Dichte 0,85 - 0,95

Anilinpunkt 70 - 80°

Jodzahl 20 - 30.

Petrolatum (C₄):

Petrolatum mit Erstarrungspunkt = 50 - 85° und Konuspenetration bei 25° = 160 - 180

Olivenöl (C₅):

5

Isoparaffin (C₆):Isoparaffinisches Öl mit:

Siedebereich 210 - 260°

Anilinpunkt 88°

Isoparaffingehalt 80 %

10

Dichte 0,78

Fettsäuremethylestergemisch (C₇):

Methylester von C₁₂ bis C₂₀

Fettsäuren mit folgenden Spezifikationen:

15

Dichte 0,87 - 0,90

Säurezahl 1,12

Verseifungszahl 190 - 200

Jodzahl 100 - 110

Hydroxylzahl 40 - 60

20

Mineralöl (C₈):

Kohlenwasserstoffgemisch mit folgenden Spezifikationen:

Dichte 0,85 - 0,95

Anilinpunkt 95°

25

Viskosität (20°) 30 cp

Verwendete Lösungsmittel (f):

(F₁) Triisobutylphosphat (50%ige Lösung in Isobutanol)

(F₂) 2-Ethylhexanol

30

(F₃) Tributoxyethylphosphat

(F₄) 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol

(F₅) Pluronic L101: Ethylenoxid-propylenoxid-copolymerisat mit Molekulargewicht 3610 und 10 Gew.% Ethylenoxideinheiten.

35

Verdünnungsbeispiel I

Es wird ein Mischer verwendet, in dem eine Reißkammer und 5 Mischkammern waagrecht angeordnet sind und insgesamt einen Zylinder darstellen, deren Achse waagrecht liegt. Der innere Durchmesser der einzelnen Kammern beträgt 110 mm und das innere Volumen einer jeweiligen Kammer beträgt $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Der Innendurchmesser des Rohres für die Wasserzuspeisung der Verbindungsschläuche zwischen Reißkammer und Mischkammer und zwischen den Mischkammern sowie der Leitung für die Entnahme des verdünnten Produktes sind gleich. Die Verbindungsschläuche zwischen den Kammern wie auch deren Düsen haben einen Innendurchmesser von 15 mm; die Länge der Schläuche beträgt je 40 cm. In die Reißkammer des Mixers werden durch eine mit Rückschlagventil versehene Polymerdüse mit einer Öffnung von 2 mm Durchmesser, 10 l/h des Präparates gemäß Beispiel 1 (Polymeremulsion) pulswise, mit einer Frequenz von 50 sec^{-1} und durch eine Wasserdüse, mit einer Öffnung von 15 mm Durchmesser 2000 l/h Wasser gepumpt. Die Geschwindigkeit des Wassers an der Düsenöffnung beträgt 3,2 m/s (= Re 47000), und es umspült die ganze Polymerdüse. Das vom Mischer austretende verdünnte Produkt stellt eine gebrauchsfertige wäßrige Lösung des Polymeren dar und ist gebrauchsfertig für die Papierherstellung.

40

45

Verdünnungsbeispiel II

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber einen Mischer, worin die Polymerdüse 6 Öffnungen von je 1 mm Durchmesser hat, und pumpt 5 l/h Polymeremulsion gemäß Beispiel 1 in den Mischer. Das vom Mischer austretende verdünnte Produkt stellt eine gebrauchsfertige wäßrige Lösung des Polymeren dar und ist gebrauchsfertig für die Papierherstellung.

50

55

Applikationsbeispiel A

Es wird ein 2%iger wäßriger Papierbrei folgender Feststoffzusammensetzung verwendet:

100 Teile gebleichter Sulfitzellstoff
 20 Teile Kaolin
 3 Teile Harzleim
 2 Teile Aluminiumsulfat

5

10

15

Vor der Blattbildung auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner werden 250 ml Prüfstoff mit 5 resp. 10, 15 und 20 ml einer 0,0125%igen wäßrigen Verdünnung des Produktes gemäß Beispiel 1 sowie mit 750 ml Verdünnungswasser vermengt. Nach einer Rührzeit von 5 Sekunden bei 250 Umdrehungen/Minute wird das Stoff/Wasser-Gemisch in die Füllkammer des Blattbildners (System Rapid-Köthen) überführt, wobei in der Füllkammer 3 l Wasser vorgelegt sind. Nach einer Haltezeit von 20 Sekunden wird durch Betätigen des Absaugventils das Blatt gebildet. Nach der Trocknung und Konditionierung der Prüfblätter werden diese verascht. Der Aschgehalt wird in Beziehung zum eingesetzten Füllstoff gebracht und in % Retention ausgedrückt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die angeführten Werte für % Asche und % Retention sind jeweils Mittelwerte von zwei Bestimmungen.

20

25

Zugabemenge in ml 0,0125 %ige Lösung	Konzentration Flockungs- mittel* in % (bezogen auf trockenen Papierstoff)	% Asche	% Retention
5	0,0125	13,31	79,9
10	0,025	14,34	86,0
15	0,0375	14,66	88,0
20	0,05	14,73	88,4
Nullwert	-	8,51	51,1

30

* (Polymeremulsion)

Applikationsbeispiele B

35

200 Teile einer Faulschlamm suspension mit 5 % Trockenstoffgehalt werden vorerst mit w Teilen einer 0,23%igen wäßrigen Verdünnung des gemäß Beispiel 1 hergestellten Präparates vermengt und anschließend während 10 Sekunden mit Hilfe eines "Triton" Rührers bei einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen/Minute gerührt. Dann wird sofort die Schlamm suspension auf einem Stofffilter filtriert und der Mittelwert des Volumens des Filtrates nach 30, 60, 90, 120 und 180 Sekunden ermittelt.

40

45

50

w	Volumen-Mittelwert
0	1,5 Volumenteile
13	15,3 "
15	40,4 "
17	49,1 "
19	81,9 "

Auf analoge Weise, wie in den Applikationsbeispielen A und B beschrieben, können die Produkte der Beispiele 2-22 eingesetzt werden.

55

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Mit Wasser verdünnbare, polymerisat-, tensid- und ölhaltige Präparate, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie

- 10 (a) ein hydrophiles, kationisches Polymerisat,
 (b) mindestens einen sulfonierten Kohlenwasserstoff als anionaktives Tensid,
 (c) mindestens ein mit Wasser nicht mischbares Öl, in dem das Polymerisat nicht löslich, aber darin fein verteilt ist,
 15 (d) ein lipophiles bzw. öllösliches, nicht-ionogenes Tensid und/oder
 (e) Wasser und gegebenenfalls
 (f) ein mit Öl mischbares, in Wasser schwerlösliches und nicht-selbstdispersierbares, polares Lösungsmittel, das alleine keine Emulgatoreigenschaften aufweist, aber die Grenzflächenspannung Wasser/Öl erniedrigt

20 enthalten, wobei der molare Anteil an anionaktivem Tensid (b) nicht größer ist als der molare Anteil an kationischen Monomereinheiten vom Polymerisat (a) und wobei gegebenenfalls das Kation des Polymerisates und das Anion des anionaktiven Tensids zur Salzbildung miteinander vereint sind.

2. Präparate nach dem Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß (c) ein Gemisch von Ölen (c_1) und (c_2) ist, das so gewählt ist, daß der O/W-EHLB-Wert von (c_1) größer ist als der O/W-EHLB-Wert des Gemisches (c_1) + (c_2).

25

3. Präparate nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens 10 Gew. % der Komponente (a) enthalten.

4. Präparate nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie pro 100 Teile der Komponente (a) 0,5 bis 30 Teile der Komponente (b) und 30 bis 400 Teile der Komponente (c) enthalten.

30

5. Präparate nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine solche Menge Wasser enthalten, daß das Polymerisat zusammen mit dem Wasser im Öl fein dispergiert ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Präparaten nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das anionaktive Tensid (b) vor, während und/oder nach der Polymerisation mit dem Polymerisat (a) bzw. mit den entsprechenden Monomeren kombiniert.

35

7. Verfahren zur Herstellung von Präparaten gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponente (b) vor, während oder nach der Emulsionspolymerisation in Gegenwart von (e) und gegebenenfalls (d) mit dem Polymerisat (a) oder den entsprechenden Monomeren umsetzt, wobei mindestens ein Teil der Tenside (b) und/oder (d) während der Emulsionspolymerisation anwesend ist, und, gegebenenfalls nach Abdestillieren von (e) und/oder (c), gegebenenfalls mit weiteren Komponenten (a), (b), (c), (d), (e) und/oder (f) versetzt.

40

8. Verfahren zur Herstellung von Präparaten nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

45

- α) eine ölige Dispersion, die ein hydrophiles, kationisches Polymerisat (a), Wasser (e) und ein lipophiles bzw. öllösliches, nicht-ionogenes Tensid (d) enthält, mit einem lipophilen bzw. öllöslichen, praktisch wasserunlöslichen, anionaktiven Tensid (b) versetzt, wobei das Öl der öligen Dispersion ein mit Wasser nicht mischbares Kohlenwasserstofföl (c_3) ist, in dem das Polymerisat (a) mit dem Wasser fein verteilt ist, und gegebenenfalls die Komponente (f) zusammen mit (b) zugibt und/oder (b) als Lösung im Öl (c_3) zugibt; oder
 50 β) zur Herstellung von Präparaten, die als (a) kationische Polymerisate (a_1) von vinylartigen Monomeren enthalten, die zur Bildung der kationischen Polymerisate (a_1) erforderlichen Monomeren in Gegenwart von anionaktiven Tensiden (b) in W/O-Emulsion polymerisiert und gewünschtenfalls Wasser und/oder Öl abdestilliert und gegebenenfalls weitere Zusätze (a), (b), (c), (d), (e) und/oder (f) zugibt, oder
 55 γ) nach Variante β) verfährt, wobei mindestens ein Teil der kationischen Monomeren als W/O-Emulsion von Monomersalzen vorliegt, worin die Monomersalze solche sind, worin das Kation dasjenige eines vinylartigen

- kationischen Monomeren ist und das Anion dasjenige eines anionaktiven Tensids (b) ist, oder
- 5 δ) zur Herstellung von Präparaten, die als (a) Copolymerisate (a_1') aus kationischen und nichtionogenen vinylartigen Monomeren enthalten, die nicht-ionogenen Monomeren oder einen Teil davon nach dem inversen Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von (c), (d) und (e) vorpolymerisiert und, nach Zugabe der kationischen Monomeren und gegebenenfalls des restlichen Teils der nicht-ionogenen Monomeren, in Gegenwart von (b) zu Ende polymerisiert, wobei (b) vor, nach oder zusammen mit den kationischen Monomeren und/oder in Form von Monomersalzen, worin das tenside Anion das Gegenion des Monomerkations ist, zugegeben wird.
- 10 9. W/O-Emulsionen enthaltend vinylartige Monomersalze, worin das Kation dasjenige eines vinylartigen kationischen Monomeren und das Anion dasjenige eines anionaktiven Tensids (b) ist, gegebenenfalls neben Emulgator (d), wobei das Öl ein Öl (c) ist, das wie im Anspruch 1 oder 2 definiert ist und (b) und (d) wie im Anspruch 1 definiert sind.
10. Verwendung der Präparate nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Flockungsmittel.
11. Verwendung nach Anspruch 10 für die Herstellung von Papier und/oder für die Abwasserreinigung.