



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 292 659 A5

5(51) C 08 F 122/06
C 08 F 2/06
C 08 F 4/32

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 337 787 6
(31) 8903330.2
8926586.2

(22) 12.02.90
(32) 14.02.89
24.11.89

(44) 08.08.91
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) Rideout, Jan, Dr.; Mac Quarrie, Duncan James, GB
(73) CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel, CH

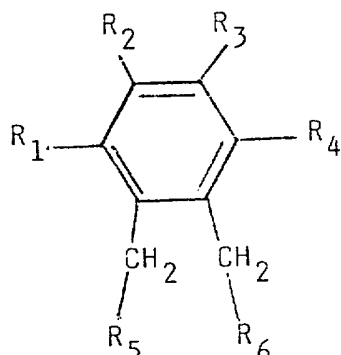
(54) Polymerisation von Maleinsäureanhydrid

(55) Polymaleinsäureanhydrid; Maleinsäureanhydrid; Peroxidinitiator; Lösungsmittel; o-Xylol; niedrige Molekulargewichtsverteilung; Kesselstein, kontrollierend

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid. Erfindungsgemäß wird ein Polymaleinsäureanhydrid hergestellt mit einem mittleren Molekulargewicht, gemessen mit Gelpermeations Chromatographie, zwischen 450 und 800 und einem Polymolekularitätsindex zwischen 1,0 und 1,15 durch Polymerisation von Maleinsäureanhydrid unter Anwendung eines Peroxidinitiators in einer Menge von nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf das Anhydrid, in einer verdünnten Lösung in o-Xylol oder einem substituierten o-Xylol. Als Peroxidinitiator kann erfindungsgemäß Di-tert-butylperoxid in einer Menge von 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Maleinsäureanhydrid angewandt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Polymerisation von Maleinsäureanhydrid ausgeführt wird, unter Anwendung eines Peroxidinitiators, in einer Menge von nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, in einem Lösungsmittel, das überwiegend ein o-Xylol der Formel I



(I) ist,

- worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Carboxylgruppe, R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, oder R_5 und R_6 zusammen eine Methylene- oder Ethylengruppe bedeuten und das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid zum Lösungsmittel nicht größer als 1:3 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polymaleinsäureanhydrid hergestellt wird mit einem durch Gelpermeations-Chromatographie bestimmten Gewichtsmittel der Molekulargewichte zwischen 450 und 800 und einen Polymolekularitätsindex zwischen 1,0 und 1,15.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Produkt als freie Polysäure oder als deren wasserlösliches Polysalz hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das o-Xylol der Formel I ausgewählt ist aus der Reihe einer Verbindung, worin R_1 und R_6 ein Wasserstoffatom bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 bis R_3 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_4 eine Methylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 eine Methylgruppe und R_2 bis R_6 jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_3 eine Methylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_2 eine Methylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_3 eine tert.-Butylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_3 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_2 und R_4 jeweils eine Methylgruppe bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 und R_3 jeweils eine Methylgruppe und R_2 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, einer Verbindung, worin R_1 , R_4 , R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom und R_2 und R_3 jeweils eine Carboxylgruppe bedeuten, und Mischungen von zwei oder mehreren der genannten Verbindungen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel mehr als 95 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel mehr als 97 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Lösungsmittel nicht größer als 1:4 ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Lösungsmittel von 1:3 bis 1:9 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Lösungsmittel von 1:3 bis 1:6 ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge des Peroxidinitiators 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Maleinsäureanhydrid ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Peroxidinitiator Di-tert.-butylperoxid ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erhaltene Anhydrid zur freien Säure oder deren wasserlöslichen Salze hydrolysiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid und die Produkte aus dieser Polymerisation.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Maleinsäureanhydrid zu Polymeren mit variierenden Molekulargewichten verarbeitet werden kann. Verschiedene Polymerisationsverfahren sind in der Literatur beschrieben worden. Die Anwendung dieser Polymere, wie auch anderer Polycarbonsäuren als Kesselstein verhütende Mittel in wäßrigen Systemen ist wohl bekannt. Verfahren zur Polymerisation, die sich des Toluols oder Xylols als Lösungsmittel bedienen, sind bekannt, benötigen aber generell große Mengen an Initiator, z. B. 15–30%, und konzentrierte Monomerlösungen in Lösungsmittel, um genügende Ausbeuten an Polymeren zu erzielen. Die GB-PS 1 411 063 beschreibt die Anwendung von Xylol mit einem ortho-Isomergehalt von weniger als 99%. Die Molekulargewichtsverteilung der mit diesem Verfahren erhaltenen Produkte ist üblicherweise sehr groß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid, mit dem eine hohe Ausbeute eines Produktes mit niedriger Molekulargewichtsverteilung erhalten werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

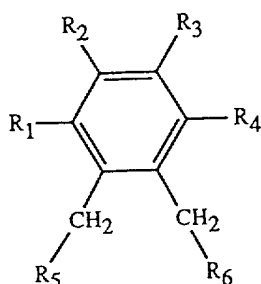
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Reaktionsbedingungen für die Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid aufzufinden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß, wenn die Polymerisation mit verdünnten Maleinsäureanhydridlösungen in ortho-Xylol oder einem substituierten ortho-Xylol und mit niedrigen Initiatormengen ausgeführt wird, eine hohe Ausbeute des Produktes erhalten wird, wobei das Produkt eine niedrige Molekulargewichtsverteilung hat und eine verbesserte Aktivität als Kesselstein kontrollierendes Mittel gegenüber bekannten Polycarbonsäuren zur Kesselsteinbehandlung zeigt. Die Produkte enthalten neue Polycarbonsäureanhydride, die, falls gewünscht, isoliert werden können und die hydrolysiert werden können, um die entsprechende neue Polycarbonsäure oder deren wasserlöslichen Salze zu erhalten. Die neuen Materialien haben eine überraschend hohe Aktivität als Kesselstein kontrollierendes Mittel.

Dementsprechend beschreibt vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht gemessen mit Gelpermeations-Chromatographie (GPC) zwischen 450 bis 800 und einem Polymolekularitätsindex zwischen 0,1 bis 1,15.

Der Polymolekularitätsindex ist das Verhältnis M_w/M_n , wobei M_w das Gewichtsmittel der Molekulargewichte und M_n das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ist.

Das Polymaleinsäureanhydrid nach vorliegender Erfindung kann durch Polymerisation von Maleinsäureanhydrid hergestellt werden, unter Anwendung eines Peroxidinitiators in einer Menge von nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf das Anhydrid, in einem Lösungsmittel, das überwiegend ein o-Xylol der Formel I



(I) ist,

worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine C_1 – C_4 -Alkylgruppe oder eine Carboxylgruppe, R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, oder R_5 und R_6 zusammen eine Methylene- oder Ethylengruppe bedeuten, und das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid zum Lösungsmittel nicht größer als 1:3 und besonders bevorzugt nicht größer als 1:4 ist.

Die Menge an Peroxid-Initiator kann von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Maleinsäureanhydrid, betragen. Der Initiator kann aus den bekannten Peroxid-Initiatoren ausgewählt werden. Zum Beispiel kann es Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder, vorzugsweise Di-tert.-butylperoxid.

Die Reinigung des Polymerisationsproduktes, um die einzelnen Verbindungen zu isolieren, kann durch konventionelle Methoden erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung in ein Salz und mehrfache Rekrystallisation des Salzes und Wiederherstellung der freien Säure, falls gewünscht, durch Ansäuerung einer wäßrigen Lösung des Salzes, gefolgt durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel.

Verbindungen der Formel II und Mischungen davon mit Verbindungen der Formel III können modifiziert werden, um andere Verbindungen der Formel II und Mischungen davon zu erhalten. Beispielsweise können Produkte, enthaltend eine Methylgruppe am aromatischen Ring, durch an sich bekannte Verfahren oxidiert werden, um die Methylgruppe in eine Carboxylgruppe umzuwandeln.

Die Produkte nach vorliegender Erfindung sind wertvoll zur Inhibierung von Ablagerungen von Kesselstein bildenden Verbindungen aus Wasser oder wäßrigen Systemen oder zur Modifizierung des Kristallisierungsverhaltens und Eigenschaften von ausgefällten Materialien.

Die erfindungsgemäßen Produkte werden zweckmäßig zum Wasser oder wäßrigen System in Mengen von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise von 0,5 zu 20 ppm, zugegeben.

Werden die erfindungsgemäßen Produkte für die Inhibierung von Kesselsteinablagerungen und zur Ausfällung von Salzen aus wäßrigen Lösungen angewendet, so sind die Produkte besonders wirksam zur Inhibierung von Kesselstein bildenden Ablagerungen von Salzen, abgeleitet von den Calcium-, Magnesium-, Barium- oder Strontium-Kationen, und Anionen wie Sulphaten, Carbonaten, Hydroxiden, Phosphaten und Silikaten.

Im Bezug auf die wäßrigen Systeme, die in Übereinstimmung mit vorliegender Erfindung behandelt werden können, sind von besonderem Interesse Kühlwassersysteme, Dampferzeugersysteme, Meerwasserverdampfer, Ausrüstungen für die umgekehrte Osmose, Flaschenreinigungsanlagen, Papierbrei- und Papierherstellungsanlagen, Zucker-Verdampfungsanlagen, Bewässerungssysteme für Böden, hydrostatische Kocher, Gaswaschsysteme, Abgasentschwefelungsanlagen, geschlossene Heizsysteme, auf Wasser basierende Kühlsysteme, Ölherstellungs- und Bohrsysteme, Ölraffinerien, Kläranlagen, Kristallisatoren, Metallrückgewinnungssysteme und Photoentwicklungsbäder.

Die Produkte nach der Erfindung können allein angewendet werden oder in Verbindung mit anderen Materialien, die in der Behandlung von wäßrigen Systemen bekannt sind.

In der Behandlung von Systemen, wie Kühlwassersystemen, Klimaanlage, Dampferzeuger-Systemen, Meerwasserverdampfungs-Systemen, hydrostatischen Kochern und Heiz- und Kühlsystemen mit geschlossenem Kreislauf, können weitere Korrosionsinhibitoren verwendet werden, wie z. B. wasserlösliche Zinksalze, Phosphate, Polyphosphate, Phosphonsäuren und deren Salze, z. B. Hydroxyethylidiphosphonsäure (HEDP); Nitrilotrismethylenphosphonsäure und Methylaminodimethylenphosphoncarbonsäure und deren Salze, z. B. solche beschrieben in der Deutschen Offenlegungsschrift 2632774; 2-Hydroxyphosphonessigsäure; 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und jene, die in GB 1572406 beschrieben sind; Nitrate, z. B. Natriumnitrat, Nitrite, z. B. Natriumnitrit; Molybdate, z. B. Natriummolybdat; Wolframate, Silikate, z. B. Natriumsilikate; Benzotriazole; Bis-benzotriazole oder Kupfer-desaktivierende Benzotriazol- oder Tolutriazol-Derivate oder deren Derivate der Mannich-Basen; Mercaptobenzotriazole; N-Acylsarcosine; N-Acyliminodiessigsäuren; Ethanolamine; Amine der Fettsäuren und Polycarbonsäuren, z. B. Polymaleinsäure und Polyacrylsäure, sowie deren entsprechenden Alkalimetallsalze, Copolymere des Maleinsäureanhydrides, z. B. Copolymere des Maleinsäureanhydrides und des sulfonierten Styrols, Copolymere der Acrylsäure, z. B. Copolymere der Acrylsäure und hydroxyalkylierten Acrylsäure, und substituierte Derivate der Polymaleinsäure und Polyacrylsäure und deren Copolymere. Darüber hinaus, in derartigen Systemen, kann das Produkt nach vorliegender Erfindung zusammen mit weiteren Dispergier- und/oder Fällungsverhinderungsmitteln (threshold agents) verwendet werden, z. B. polymerisierte Acrylsäure oder deren Salze, Phosphinopolycarbonsäuren (wie beschrieben und beansprucht in GB 1458235), den cotelomerischen Verbindungen, beschrieben in EP 0150076, hydrolysierten Polyacrylnitrilen, polymerisierten Methacrylsäuren und deren Salzen, Polyacrylamiden und Copolymere davon mit Acryl- und Methacrylsäuren, Ligninsulfonsäuren und deren Salze, Tannin, Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Stärke und deren Derivate, Cellulose, Acrylsäure/Niederalkylhydroxyacrylat-Copolymere, z. B. solche beschrieben in US 4029577, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und sulfonierte Styrolhomopolymere, z. B. solche beschrieben in der US 4374733, und Kombinationen davon.

Spezifische Fällungsverhinderungsmittel, wie z. B. 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBSAM), Hydroxyethylidiphosphonsäure (HEDP), Alkylphosphonsäuren, Hydroxyphosphonessigsäure, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und deren Salze und Alkalimetallpolyphosphate können ebenfalls angewendet werden.

Besonders wichtige Additiv-Zusammenstellungen sind solche, enthaltend die Produkte gemäß vorliegender Erfindung mit einer oder mehreren Polymaleinsäuren oder Copolymeren davon, insbesondere Terpolymere mit Ethylacrylat und Vinylacetat, Polyacrylsäuren oder deren Copolymere oder substituierten Copolymere, 2-Hydroxyphosphonessigsäure, HEDP, PBSAM, Triazole, wie Tolutriazol, Molybdate und Nitrite.

Fällungsmittel, wie Alkalimetallorthophosphate, Carbonate, Sauerstofffänger (oxygen scavengers), wie Alkalimetallsulfite und Hydrazine, Maskierungsmittel (Sequestrierungsmittel), wie Nitrilotriessigsäure und deren Salze, Antischaummittel, wie Silikone, z. B. Polydimethylsiloxane, Distearylsebacinsäureamid, Distearyladipinsäureamid und verwandte Produkte, deriviert aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid-Kondensationen, in Addition zu Fettalkoholen, wie Caprylalkoholen und deren Ethylenoxid-Kondensate und Biocide, z. B. Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Chlorophenole, schwefelhaltige Verbindungen wie Sulphone, Methylenbisthiocyanate und -carbamate, Isothiazolone, bromierte Propionsäureamide, Triazine, Phosphoniumverbindungen, Chlor und Chlor-freisetzende Mittel, Brom und Brom-freisetzende Mittel, Ozon und organometallische Verbindungen, wie Tributylzinnoxide, können angewendet werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist durch nachfolgende Beispiele illustriert, in welchen die Prozentzahlen auf das Gewicht bezogen sind, außer es werden andere Angaben gemacht, und in welchen die Molekulargewichtswerte M_w und M_n durch GPC erhalten werden. Die Massenspektrometer-Resultate (Fast atom bombardment mass spectrometry [FAB-MS]) gemäß den Beispielen werden für die

Poylmalesäureanhydridprodukte nach deren Umwandlung in die Säureform durch Auflösung in heißem Wasser erhalten. Die Gaschromatographie-Massenspektrometerresultate gemäß den Beispielen werden von den Trimethylsilylestern des Polymaleinsäureanhydrids erhalten.

Beispiel 1

50g Maleinsäureanhydrid und 290g o-Xylol werden zum Rückfluß erhitzt und 3g Di-tert.-butylperoxid werden innerhalb 15 Minuten zugetropft. Nach 3,5 Stunden Reaktionszeit läßt man das Polymer sich von der Lösung abscheiden. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird die flüssige Phase abdekantiert. Man erhält 44g polymeres (entsprechend einer Ausbeute von 88% bezogen auf Maleinsäureanhydrid). Es ist keine weitere Reinigung erforderlich. Das erhaltene Polymer besitzt die mittleren Molekulargewichte $M_w = 550$ und $M_n = 520$, woraus sich $M_w/M_n = 1,058$ ergibt. Die Gelpermeationschromatographie weist auf 4 Komponenten hin. Durch FAB-MS werden die beiden Hauptbestandteile als Verbindung der Formel II, worin R_1 bis R_6 Wasserstoff sind, $x = 1$ und $y = 2$ ist ($[M + H]^+ = 455$), sowie als Verbindung der Formel II, worin R_1 bis R_6 Wasserstoff sind, $x = 1$ und $y = 3$ ist ($[M + H]^+ = 571$), identifiziert.

Eine Gaschromatographie-Massenspektrometrie der Trimethylsilylester identifiziert die restlichen beiden Komponenten als Verbindungen der Formel III, wobei im einen Fall R_1 bis R_6 Wasserstoff sind, $a = 0$ und $b = 1$ ist ($M^+ = 366$), und im anderen Fall R_1 bis R_6 Wasserstoff und a und b jeweils 1 sind ($M^+ = 626$).

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß 369g o-Xylol eingesetzt werden. Die Produktausbeute beträgt 42g (84%). Die mittleren Molekulargewichte des Produkts betragen $M_w = 500$ und $M_n = 480$. Das ergibt $M_w/M_n = 1,04$.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß 255g o-Xylol eingesetzt werden. Die Produktausbeute beträgt 47,3g (94,6%). Die mittleren Molekulargewichte des Produkts betragen $M_w = 490$ und $M_n = 460$. Das ergibt $M_w/M_n = 1,07$.

Beispiel 4

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß 220g o-Xylol eingesetzt werden. Die Produktausbeute beträgt 47g (94%). Die mittleren Molekulargewichte des Produkts sind $M_w = 480$ und $M_n = 440$. Das ergibt $M_w/M_n = 1,09$.

Beispiel 5

149,6g o-Xylol wird zum Rückfluß erhitzt, und 50,87g Maleinsäureanhydrid werden innerhalb einer Stunde zugegeben. Im selben Zeitraum werden 3,6g Di-tert.-butylperoxid zugegeben. Nach 3,5 Stunden Kochen unter Rückfluß wird die entstandene Mischung auf 115°C abgekühlt. Nach Entfernung der flüssigen Phase erhält man 47,3g des Polymerisationsprodukts, entsprechend einer Ausbeute von 93% bezogen auf Maleinsäureanhydrid. Die mittleren Molekulargewichte des Produkts betragen $M_w = 590$ und $M_n = 560$, so daß $M_w/M_n = 1,05$ ist.

Beispiel 6

500g o-Xylol werden zum Rückfluß erhitzt. Innerhalb eines Zeitraums von 2,5 Stunden werden 250g Maleinsäureanhydrid und 30g Di-tert.-butylperoxid in separaten Strömen zugegeben. Man läßt eine Stunde refluxieren und läßt die entstandene Mischung auf 115°C–120°C abkühlen. Innerhalb der nächsten halben Stunde werden 440ml Wasser zugetropft, und die Mischung noch weitere 15 Minuten bei 95°C gerührt. Durch Destillation wird das gesamte Xylol entfernt. Durch die Zugabe oder Entfernung von Wasser wird die Masse der Reaktionsmischung auf 880g eingestellt. Unter Kühlung werden 382g 46%ige Natronlauge so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur unter 60°C bleibt. Man erhält 1182g einer 38,4%igen Lösung des Natriumsalzes des Polymerisationsprodukts in Wasser. Nach Trocknung ergibt die Gelpermeationschromatographie des festen Produktes die Werte $M_w = 670$, $M_n = 640$ und folglich $M_w/M_n = 1,05$.

Beispiel 7

18,27g Maleinsäureanhydrid und 50g Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) werden auf 140°C erhitzt, und 1,1g Di-tert.-butylperoxid werden innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Man läßt für weitere 3,5 Stunden bei 140°C, kühlt auf 100°C ab und dekantiert die flüssige Phase ab. Das verbleibende, feste Produkt wird in verdünnter Natronlauge gelöst, und die Lösung wird mit Toluol gewaschen, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingengt. Das Polymerisationsprodukt (als Säure) wird vom entstandenen Kochsalz durch Behandlung mit Aceton und anschließende Filtration abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Polycarbonsäureprodukt in einer Ausbeute von 14g (77%). Die mittleren Molekulargewichte des Produktes betragen $M_w = 660$ und $M_n = 620$. Das ergibt $M_w/M_n = 1,06$. Die FAB-MS-Analyse zeigt peaks für eine Verbindung der Formel II, worin R_1 , R_4 , R_5 und R_6 Wasserstoff, R_2 und R_3 Methyl, $x = 1$ und $y = 2$ sind ($M + H^+ = 483,1$), sowie für eine Verbindung der Formel III, worin R_1 , R_4 , R_5 und R_6 Wasserstoff sind, R_2 und R_3 Methyl, $a = 1$ und $b = 1$ sind ($M + H^+ = 367,1$).

Beispiel 8

15,27g Maleinsäureanhydrid und 100g 1,2,3-Trimethylbenzol werden auf 140°C erhitzt. Innerhalb von 5 Minuten werden 0,92g Di-tert.-butylperoxid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird drei Stunden lang bei 140°C belassen, auf 100°C abgekühlt und die flüssige Phase abdekantiert. Das Polymerisationsprodukt wird im Vakuum fünf Stunden lang bei 50°C getrocknet. Man erhält 8,98g (59% bezogen auf Maleinsäureanhydrid). Die mittleren Molekulargewichte M_w und M_n betragen 646 und 613. Das ergibt $M_w/M_n = 1,05$.

Die FAB-MS zeigt peaks für Verbindungen der Formel II, worin R_1 Methyl ist, R_2 bis R_6 Wasserstoff, $x = 1$ und $y = 3$ sind ($M + H^+ = 585,1$) und für die Verbindungen der Formel III, worin R_1 bis R_3 Wasserstoff, R_4 Methyl und R_5 und R_6 Wasserstoff $a = 1$ und $b = 1$ sind ($M + H^+ = 353,1$).

Beispiel 9

Unter den Bedingungen von Beispiel 8 wird statt 1,2,3-Trimethylbenzol 1,2,4-Trimethylbenzol eingesetzt. Die Produktionsausbeute beträgt 12,51 g (82% bezogen auf Maleinsäureanhydrid). Die GPC-Analyse ergibt die mittleren Molekulargewichte von $M_w = 638$, $M_n = 616$ und damit $M_w/M_n = 1,036$.

FAB-MS zeigt peaks für Verbindungen der Formel II, worin R_1 und R_3 bis R_6 Wasserstoff sind und R_2 Methyl ist, bzw. sind R_1 , R_2 und R_4 bis R_6 Wasserstoff und R_3 ist Methyl, in beiden Fällen ist $x = 1$ und $y = 2$ ($M + H^+ = 469,0$).

Beispiel 10

Unter den Bedingungen von Beispiel 7 werden statt der dort genannten Mischung 20 g Maleinsäureanhydrid, 80 g Isodurool (1,2,3,5-Tetramethylbenzol) und 1,2 g Di-tert.-butylperoxid eingesetzt. Die Produktausbeute beträgt 21,2 g (> 100% bezogen auf Maleinsäureanhydrid). Die mittleren Molekulargewichte des Produkts sind $M_w = 689$ und $M_n = 657$ und damit $M_w/M_n = 1,048$. Die FAB-MS ergibt peaks für eine Verbindung der Formel II, worin R_1 und R_3 Methyl, R_2 und R_4 bis R_6 Wasserstoff, $x = 1$ und $y = 2$ sind, sowie für eine Verbindung der Formel III, worin R_1 , R_3 , R_5 und R_6 Wasserstoff und a und b gleich eins sind. Die zugehörigen Mutterionen $M + H^+$ haben die Molekulargewichte 483,1 (Formel II) und 367,2 (Formel III).

Beispiel 11

Das Produkt des Beispiels 1 wird so in Wasserstoff gelöst, daß sich eine Lösung von 20 Gew.-% ergibt. Man fügt p-Anisidin in wäßrigem Aceton hinzu, bis der pH der Lösung 7 beträgt. Nach Trocknung wird der Rückstand zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Durch Auflösen des gereinigten Salzes in Natronlauge und Auswaschen des freien Amins mit Ether (sechsmal) kommt man wieder zur freien Säure. Behandlung der wäßrigen Phase mit Salzsäure bis zu einem pH von eins und anschließendes Einengen zur Trockne ergibt das gereinigte Produkt, vermischt mit Kochsalz. Durch Behandlung mit Aceton und Filtrieren wird das Kochsalz entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das gereinigte Produkt als gelben Farbstoff. Die GPC-Analyse des gereinigten Produkts zeigt nur einen peak, während die Mischung, die man bei Beispiel 1 erhält, entsprechend den vier massenspektrometrisch identifizierten Produkten 4 peaks ergibt. Das nach der Reinigung erhaltene Produkt entspricht einer Verbindung der Formel II, worin R_1 bis R_6 Wasserstoff, x gleich eins und y gleich zwei sind.

Beispiel 12

Unter den Bedingungen von Beispiel 7 werden statt der dort genannten Mischung 3,7 g Maleinsäureanhydrid, 22 g 4-t-Butyl-o-xytol und 0,24 g Di-tert-butylperoxid eingesetzt. Die Produktionsausbeute beträgt 3,3 g (89% bezogen auf Maleinsäureanhydrid). Die mittleren Molekulargewichte des Produkts sind $M_w = 660$, $M_n = 620$ und damit $M_w/M_n = 1,07$.

Vergleichsbeispiel

50 g Maleinsäureanhydrid werden in einem Gemisch von 99% o-Xylol und 1% m-Xylol gelöst und auf 130°C erhitzt. 14,89 g Di-tert-butylperoxid in 27,0 g desselben Lösungsmittelgemisches werden innerhalb von 15 Minuten zugetropft, und die Reaktions-Mischung wird 5 Stunden bei 130°C gehalten. Nach Kühlung auf 70°C und Entfernung der oberen Phase erhält man 60 g Produkt, was einer Ausbeute von 120% entspräche. Die mittleren Molekulargewichte des Produkts sind $M_w = 890$ und $M_n = 640$. Damit ist $M_w/M_n = 1,39$.

Testbeispiele

Die Fähigkeit der Produkte, Ablagerungen von Erdalkalimetallsalzen zu verhindern, wird folgendermaßen gemessen: Lösungen, welche die entsprechenden Kationen bzw. Anionen enthalten, werden zu einer Lösung vereinigt, aus der unter den im folgenden genannten Testbedingungen ein Niederschlag ausfällt. Der das Erdalkalikalium enthaltenden Lösung werden vor der Vermischung 2 ppm des jeweiligen Produkts zugefügt. Nach einer bestimmten Zeit wird die Konzentration des in der Lösung verbliebenen Kations gemessen, und der I.-%-Wert (Fällungsverhinderungswert) wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$I\% = \frac{C_{\text{end}} - C_o}{C_{\text{anf}} - C_o} \cdot 100$$

Dabei bedeuten C_{end} : Konzentration des Kations bei Testende
 C_{anf} : Konzentration des Kations bei Testbeginn
 C_o : Konzentration des Kations bei Ende eines Tests ohne Schwellenreagens

Reagentien mit I.-%-Werten über 50% werden als geeignete Ablagerungsverhinderer angesehen.

Calciumcarbonat-Inhibierung

Bedingungen: Ca^{2+} : 150 mg/l, Mg^{2+} : 45 mg/l, CO_3^{2-} : 51 mg/l, HCO_3^- : 269 mg/l, 70°C, 30 Minuten, Additivdosis 2 mg/l. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Additiv	% Inhibierung
Produkt aus Beispiel 1	93
Produkt aus Beispiel 6	83
Produkt aus Beispiel 7	82
Produkt aus Beispiel 8	89
Produkt aus Beispiel 9	88
Produkt aus Beispiel 10	93
Produkt aus Beispiel 11	95
Produkt aus Beispiel 12	93
Produkt aus Vergleichsbeispiel	66
Im Handel erhältliches Polyacrylat (Molekulargewicht 2000)	67

Diese Ergebnisse zeigen die signifikante Überlegenheit der Produkte aus den Beispielen der vorliegenden Erfindung im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Polyacrylat und zum Produkt des Vergleichsbeispiels, wenn die Eignung als Schwellenreagentien gemessen wird.

85°C Calciumcarbonat-Inhibierungs-Test bei vorhandenen Keimen

Mit diesem Test wird die Eignung von Additiven zur Verhinderung der Fällung von Calciumcarbonat unter Wachstumsbedingungen bei vorhandenen Keimen untersucht.

Die Testlösung enthält 125 mg/l Ca^{2+} , 375 mg/l Mg^{2+} , 182 mg/l CO_3^{2-} und 2 mg/l des Additivs. Jede Testlösung enthält ferner 0,02 g Calciumcarbonatkeime. Der Test dauert 30 Minuten bei 85°C, und die Konzentration der Ca^{2+} wird sodann bestimmt. Die Ergebnisse, aus denen die Überlegenheit des Produkts aus Beispiel 1 klar hervorgeht, sind:

Additiv	% Inhibierung
Produkt von Beispiel 1	69
Produkt des Vergleichsbeispiels im Handel erhältliches Polyacrylat (Molekulargewicht 2 000)	20 12

Calciumsulfatfällungsverhinderung

In diesem Test untersucht man die Kesselsteinverhinderung bei sulfathartem Wasser. Die Testlösung enthält 2,94 g/l Ca^{2+} , 7,2 g/l SO_4^{2-} , 7,5 g/l NaCl bei einem pH von 8,0–8,5. Der Test wird über 24 Stunden geführt, und zwar bei 70°C und 5 mg/l des Additivs. Die erhaltenen Ergebnisse sind:

Additiv	% Inhibierung 5 mg/l
Produkt aus Beispiel 1	92
Im Handel erhältliches Polyacrylat, MG = 2 000	31
Im Handel erhältliches Polymalein- säureanhydrid MG = 2 000	12

Aus diesen Ergebnissen geht die wesentlich höhere Aktivität des Produktes aus Beispiel 1 klar hervor.

Bariumsulfatfällungsverhinderung

Bei diesem Test werden Seewasser und ein synthetisch gemischtes Wasser, das dem in geologischen Formationen nahe kommt, verwendet, um die Bedingungen in der Tiefe eines Bohrlochs zu simulieren. Die Testlösung enthält 136,3 mg/l Ba^{2+} , 335,1 mg/l Sr^{2+} , 1,666 g/l Ca^{2+} und 1,38 g/l SO_4^{2-} und wird bis pH 5,5 gepuffert. Man testet 3 Stunden lang unter Schütteln im Wasserbad bei 70°C. Die Konzentration des Ba^{2+} wird nach Testende bestimmt. Mit 20 mg/l des Produktes aus Beispiel 1 erzielt man so einen Fällungsverhinderungswert von 94%.

Calciumcarbonatfällungsverhinderung

Bedingungen: 600 ppm Ca^{2+} , 300 ppm Mg^{2+} , 600 ppm HCO_3^- , 40°C, 24 Stunden unter Rühren bei 150 U/min.

Man erhält die folgenden Ergebnisse:

Additiv	% Inhibierung
15 ppm Produkt aus Beispiel 6	80
15 ppm Produkt aus Beispiel 6 + 2,5 ppm Copolymer aus 6 mol Maleinsäureanhydrid 1 mol Ethylacetat 1 mol Vinylacetat	85,2