(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 33 465 T2** 2004.10.21

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 879 793 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 33 465.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 112 580.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.01.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.11.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C02F 5/10**
C08F 222/02

(30) Unionspriorität:
9164 **26.01.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:
National Starch and Chemical Investment Holding Corp., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner, 81679 München

(72) Erfinder:
Austin, Anne-Marie B., Signal Mountain, Tennessee 37377, US; Belcher, James H., Chattanooga, Tennessee 37404, US; Standish, Michael L., Rossville, Georgia 30741, US

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Wasserbehandlung zur Verhinderung von Kesselsteinbildung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Wasser zur Verhinderung von Kesselsteinbildung, das ein Zugeben zum Wasser einer wirksamen Menge an Maleatcopolymer, das ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 500 bis 7.000 und einen Restgesamtmonomergehalt von weniger 1%, bezogen auf das Maleatcopolymer-Trockengewicht, hat, wobei das Maleatcopolymer mindestens 50 mol-% Maleatmonomer, 10 bis 50 mol-% Acryl- oder Methacrylsäure und 1 bis 10 mol-% mindestens eines nicht-ionischen Monomers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Dipropylacrylamid und Vinylacetat, umfasst, wobei die Anteile der Bestandteile sich auf 100 mol-% addieren, wobei mindestens 70 mol-% der Carbonsäureladung am Maleatmonomer vor Polymerisation in wässriger Lösung neutralisiert werden und das Maleatcopolymer mit einem Redoxkatalysator hergestellt ist, der mindestens einen Initiator und mindestens ein Metallion umfasst. Copolymere aus Maleinsäure haben einzigartige funktionelle Eigenschaften und werden durch ein Verfahren in wässriger Lösung hergestellt, um ein Copolymer zu erhalten, das mindestens 50 mol-% Maleat und weniger als 1%, bezogen auf Copolymer-Gewichtsbasis, restliches freies Monomer umfasst. Das zur Herstellung dieses Copolymers verwendete Verfahren wird in Gegenwart eines Redoxkatalysatorsystems durchgeführt, das mindestens einen Initiator und geeignete Metallionen umfasst, wobei eine langsame Beschickungsgutzugabe des Comonomers/der Comonomeren zusammen mit einer nachträglichen Zugabe an Initiator (Postaddition an Initiator) erfolgt. Die Maleatcopolymere sind in einer Vielzahl von Anwendungen, die eine Modifikation der Salzkristallbildung in wässriger Lösung erfordern, einsetzbar.

[0002] Es ist bekannt, dass Maleinsäure- und Maleinsäureanhydrid-Monomere nicht leicht Homopolymere bilden, dass sie aber ziemlich schnell mit verschiedenen anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisieren, wobei typischerweise Maleat : Comonomer-Copolymere mit einem Molverhältnis von 1 : 1 gebildet werden.

[0003] In den meisten Fällen werden Maleat-Copolymere durch ein Lösungspolymerisationsverfahren, das organische Lösungsmittel verwendet, hergestellt. Beispielsweise lehrt das US-Patent Nr. 4 710 537 von Walinsky, erteilt am 1. Dezember 1987, die Herstellung eines im wesentlichen homogenen Copolymers, das im wesentlichen aus 35 bis 65 mol-% Acrylat- und 65 bis 35 mol-% Maleat-Einheiten besteht und das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 500 bis 5.000 hat. Das Copolymer wird in einem Kettenübertragungslösungsmittel, vorzugsweise einem Keton, Ester oder Ether, mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen hergestellt. Nach der Polymerisation kann eine wässrige Lösung des Copolymers hergestellt werden, indem Wasser in den Polymerisationskolben gegeben wird und das organische Lösungsmittel abdestilliert wird.

[0004] Aus Gründen der Sicherheit, der Effizienz bei der Herstellung und Abfallhandhabung ist es wünschenswert, die Maleatcopolymere eher in wässriger Lösung als in organischem Lösungsmittel zu polymerisieren. Eine Herstellung von Maleatcopolymeren in wässriger Lösung wird in JP-A-60-212410 von Fukumoto et al., veröffentlicht am 24. cktober 1985, offenbart. Das Polymerisationsverfahren stellt Maleatcopolymere mit mittleren Molekulargewichten von 300 bis 500 bereit und hat einen angegebenen "Polymerisationsgrad" von höchstens 96,2%. Der "Polymerisationsgrad" ist die Differenz zwischen dem zu Beginn eingefüllten Gewicht an Monomer und dem Gewicht an Copolymer, das nach Polymerisation gewonnen wird (d. h. ein Maß für nicht-umgesetztes Restmonomer).

[0005] Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Maleatcopolymeren in wässriger Lösung wird in der US-A-4 519 920 von Fukumoto et al., erteilt am 28. Mai 1985, offenbart. Dieses Verfahren stellt eine anfängliche, partielle Neutralisierung des Maleatmonomers mit Alkali bereit. Ein ähnliches Verfahren in wässriger Lösung zur Herstellung von Polymaleats mit der Option, bis zu 20 mol-% eines ungesättigten Carbonsäuremonomers zu copolymerisieren, ist in der US-A-4 668 735 von Fukumoto et al., erteilt am 26. Mai 1987, offenbart.

[0006] Die US-A-3 635 915 von Gale, erteilt am 18. Januar 1972, offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Maleat/Acrylat-Copolymeren in wässriger Lösung unter Verwendung eines anorganischen Persäuresalzes als Katalysator. Die Copolymere werden aus 50 bis 95 Teilen Acrylsäure und 5 bis 50 Teilen Maleinsäure, bezogen auf das Monomergewicht, (d. h. 57,5 bis 96,5 mol-% Acrylat und 3,5 bis 42,5 mol-% Maleat) hergestellt.

[0007] Die US-A-4 659 793 von Yang, erteilt am 21. April 1987, beansprucht ein wässriges Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines Copolymers, das einen niedrigen Gehalt an freiem Restmonomer hat, aus Carbonsäuremonomeren und verschiedenen Comonomeren. Im beanspruchten Prozess wird ein Metallionenredoxkatalysator verwendet, um ein Copolymer herzustellen, das 25 bis 55 Gew.-% (d. h. 21 bis 47 mol-%) Dicarbonsäuremonomer umfasst. Ferner wird ein Maleatcopolymer mit einem gewichtsmittleren Molekularge-

wicht von 2.000 bis 1.000.000, einem Restgesamtmonomergehalt von weniger als 0,5%, bezogen auf das Maleatcopolymer-Trockengewicht, offenbart, das 10 bis 70% Maleat, 10 bis 50% Acrylatmonomer und nicht mehr als 30% Vinylmonomere, ausgewählt aus Acrylamid, N,N'-Dimethylacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, umfasst. Solche Copolymere werden als Mittel gegen Kesselsteinbildung, Dispersionsmittel und Detergens-Additive verwendet.

[0008] Die US-A-4 314 044 von Hughes, erteilt am 2. Februar 1982, beansprucht ein wässriges Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Copolymeren aus Carbonsäuremonomeren unter Verwendung eines Metallionenredoxkatalysatorsystems. Wie im Patent beispielhaft ausgeführt, erreicht das Verfahren nur etwa eine 95%ige Monomerumwandlung. Etwa 5 bis 50 Gew.-% Dicarbonsäure werden im beanspruchten Verfahren polymerisiert.

[0009] Die Verfahren zur Herstellung von Maleatpolymeren und -copolymeren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, resultieren in vorteilhafter Weise in nicht-akzeptablen Konzentrationen an freiem Restmonomer, insbesondere freiem Restmaleatmonomer im Polymerisationsprodukt. Solches freies Restmonomer ist in vielen Endgebrauchsanwendungen, insbesondere in Anwendungen, die Körperpflegeprodukte, Detergenzien und Reinigungsmittel betreffen, wie auch bei Endverwendungen, die weitere chemische Reaktionen beinhalten, an denen das Restmonomer als unerwünschter Reaktant teilnehmen kann, unerwünscht.

[0010] Wir haben nun entdeckt, dass eine Polymerisation in wässriger Lösung, die eine Kombination aus mindestens 70 mol-% Ladungsvorneutralisierung des Maleatcopolymers, einem Redoxinitiatorkatalysator unter Verwendung von Metallionen, einer langsamen Beschickungszugabe mindestens eines Monomers, vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens drei Stunden, zu dem neutralisierten Maleatmonomer und einer Nachbeschickung mit einem Polymerisationsinitiator ein Copolymer bereitstellt, das ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 500 bis 7.000 hat, das mindestens 50 mol-% Maleat und weniger als 1%, bezogen auf das Copolymergewicht, freies Restmonomer umfasst. Dieses Verfahren kann unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Eine inerte Atmosphäre, z. B. Stickstoff, ist für die Polymerisation nicht erforderlich. Das resultierende Copolymer ist als Mittel gegen Kesselsteinbildung, als Mittel gegen Verkrustung, als Dispergiermittel, als Detergens-Additiv, als Sequestriermittel und Wasserhärtesalz- (z. B. Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Magnesiumhydroxid, Calciumsulfat und Bariumsulfat)-Kristallmodifizierungsmittel nützlich.

[0011] Die hierin beanspruchten Verfahren umfassen Verfahren zur Sequestrierung von Wasserhärteionen, zur Modifizierung der Kristallbildung in Wasser und zur Verhinderung einer Kesselsteinbildung (z. B. in Umlaufwassersystemen und Ölfeldproduktionssystemen); sie verwenden jeweils das Copolymer der vorliegenden Erfindung.

[0012] Das Maleatcopolymer umfasst mindestens 50 mol-% Maleat, 10 bis 50 mol-% Acryl- oder Methacrylsäure und 1 bis 10 mol-% mindestens eines nicht-ionischen Monomers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Dipropylacrylamid und Vinylacetat, und weniger als 1%, vorzugsweise weniger als 0,25 Gew.-%, auf das Gewicht bezogen, Restgesamtmonomergehalt, wobei die Anteile der Bestandteile sich auf 100 mol-% addieren. Das Maleatcopolymer hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 500 bis 7.000, vorzugsweise von 2.000 bis 4.000.

[0013] Die Maleatcopolymere, die einzigartige funktionelle Eigenschaften haben, werden durch ein Polymerisationsverfahren in wässriger Lösung hergestellt. Mindestens 70%, auf Molladungsbasis, der geladenen Gruppen des Maleatmonomers, werden mit Alkali vorneutralisiert. Eine wirksame Menge (z. B. 1 bis 4 ppm), bezogen auf das Gesamtchargengewicht, an Metallionen, die zur Verwendung als Reduktionsmittel in einem Redoxkatalysator geeignet sind, wird dem vorneutralisierten Maleatmonomer zugesetzt. Ein Monocarbonsäuremonomer und mindestens ein Initiator und ein drittes nicht-ionisches Comonomer und gegebenenfalls zusätzliches Alkali werden langsam bei 80 bis 180°C über einen Zeitraum von mindestens 3 h zu dem neutralisierten Maleat gegeben. Nach einer Nachbeschickung (Postaddition) von mehr Initiator, vorzugsweise um insgesamt mindestens 4% Initiator, auf Gesamtmonomermolbasis, bereitzustellen, umfasst die wässrige Lösung des Maleatcopolymers weniger als 1 Gew.-% freies Restmonomer, und das Copolymer hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 500 bis 7.000.

[0014] Die Fähigkeit der Maleatcopolymere der vorliegenden Erfindung, die Wasserhärtesalz-Kristallbildung zu modifizieren, ist in den **Fig.** 1 bis 4 dargestellt.

[0015] Die **Fig.** 1 bis 4 sind Mikrophotographien von Calciumcarbonatkristallen, die nach Behandlung mit Ma-

leatcopolymeren gebildet wurden, und von verschiedenen Kontrollen. **Fig.** 4 stellt die Kristallmodifikationseigenschaften der Maleatcopolymere der vorliegenden Erfindung dar. Die **Fig.** 1 bis 3 stellen die Eigenschaften von drei Kontrollpolymeren dar. Die Proben und Testverfahren werden im Beispiel 2 unten ausgeführt.

[0016] Im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren wird eine wässrige Lösung, die 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 27 bis 30 Gew.-% Maleatmonomer enthält, hergestellt. Geeignete Maleatmonomere umfassen Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkalimetallmaleatsalze, Ammoniummaleatsalze und Gemische davon.

[0017] In der Anfangsstufe des Verfahrens wird die wässrige Maleatlösung durch Zusatz von Alkali neutralisiert. Jedes Mol Maleat umfasst 2 mol Carbonsäureladung. Somit sind 2 mol Alkali für jedes mol Maleatmonomer erforderlich, um eine 100%ige Ladungsneutralisierung des Monomers bereitzustellen. Zu Zwecken der vorliegenden Erfindung müssen mindestens 70% der Carbonsäureladung, vorzugsweise mindestens 80%, vor der Polymerisation neutralisiert werden.

[0018] Für diese Stufe kann eine beliebige Base verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Maleatmonomerlösung eine wässrige Lösung eines Alkalimetallhydroxids, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder eine wässrige Ammoniumlösung zugesetzt.

[0019] Die Polymerisation wird bei 80 bis 180°C, vorzugsweise 90 bis 100°C und am bevorzugtesten bei 95 bis 100°C unter Rückfluss durchgeführt. Wenn es zugelassen wird, dass die Temperatur unter 90°C bleibt, fällt das neutralisierte Maleatsalz leicht aus der Reaktionslösung aus. Wenn ein relativ labiles Comonomer, z. B. Acrylamid, verwendet wird, dann wird Monomer bei Temperaturen über 100°C verloren gehen und es ist bevorzugt, die Temperatur unter 100°C zu halten. Der Rückfluss kann unter Umgebungsatmosphäre oder unter Inertatmosphäre, z. B. Stickstoff, durchgeführt werden. Gleichermaßen kann die Reaktion unter höherem als atmosphärischem Druck (z. B. ½ bis 1½ Atmosphären) durchgeführt werden, obgleich normale Atmosphärenbedingungen geeignet und bevorzugt sind.

[0020] Das Verfahren verwendet als Polymerisationsinitiator mindestens einen Redoxkatalysator, der mindestens einen Initiator und mindestens ein Metallion, das zur Verwendung als Reduktionsmittel in einem Redoxkatalysatorsystem geeignet ist, umfasst. Solche reduzierbaren Kationen umfassen die Metallionen, die von Eisen, Zink, Kobalt, Molybdän, Chrom, Nickel, Vanadium und Cer erhalten werden, und Kombinationen davon. Bevorzugte Metallionen werden aus Eisen(II)-ammoniumsulfat, Eisen(II)-sulfat, Eisen(II)-chlorid, Kobaltsalzen (z. B. Kobaltsulfathexahydrat), Vanadiumsalzen und Kombinationen davon und anderen wasserlöslichen Salzen, die Metallionen produzieren, die für eine Oxidation durch Oxidationsmittel, welche typischerweise in Redoxkatalysatoren als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden, anfällig sind, erhalten werden. Solche Initiatoren umfassen Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Natriumpersulfat und Natriumpersulfatbisulfit, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Dialkylperoxid, Ammoniumpersulfat und Ammoniumpersulfat/bisulfit und Kombinationen davon. Ein Gemisch von Initiatoren ist bevorzugt. Der Initiator wird vorzugsweise mit 5 bis 10%, auf Gesamtmonomermolbasis, zusammen mit einer wirksamen Menge an Metallionen, vorzugsweise 1 ppm, am bevorzugtesten mindestens 4 ppm Metallionen, bezogen auf das Gewicht der Gesamtcharge, verwendet. Der Initiator und die Metallionen können der Anfangsmaleatbeschickung zugesetzt werden oder können mit der Beschickung des Comonomers (der Comonomeren) oder beiden zugesetzt werden. Ein Reduktionsmittel, z. B. Erythorbinsäure oder Ascorbinsäure, wird vorzugsweise nach der Polymerisation zugegeben. Die Zugabe von Initiator nach der Polymerisation ist ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Initiator, der auf Gesamtmonomergewichtsbasis 10 bis 15% Wasserstoffperoxid und 4 bis 6% Natriumpersulfat umfasst, zusammen mit der Comonomerbeschickung (Comonomerenbeschickung) zugesetzt. Zu der Anfangsmaleatbeschickung werden insgesamt 7 bis 40 ppm Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat gegeben. Insgesamt 1 bis 2% Wasserstoffperoxid und 0,25 bis 0,35% Natriumpersulfat werden während des Nachpolymerisationszeitraums zugesetzt.

[0022] Das Comonomer (bzw. die Comonomere), entweder in wässriger Lösung oder rein, werden während der Polymerisation langsam über einen Zeitraum von etwa 3 bis 10 h zugesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Comonomer (werden die Comonomere) durch Zusatz des Comonomers (der Comonomere) zu einer wässrigen Alkalilösung vor Einführung in den Polymerisationskolben teilweise neutralisiert. In der Alternative kann gleichzeitig Alkali mit dem Comonomer (den Comonomeren) zugesetzt werden, um den Reaktions-pH zu regulieren.

[0023] Geeignete Comonomere umfassen ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise Acryl-

säure, und gegebenenfalls andere copolymerisierbare Comonomere. Bevorzugte Monocarbonsäuremonomere umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure und Ethacrylsäure und Kombinationen davon (das "Acrylat"-Monomer). Die Acrylatmonomere, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere nützlich sind, sind die olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, die mindestens eine aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Olefindoppelbindung und mindestens eine Carboxylgruppe enthalten, d. h. eine Säure, die eine olefinische Doppelbindung enthält, die bei der Polymerisation aufgrund ihres Vorliegens im Monomermolekül entweder in der α,β-Position bezüglich einer Carboxylgruppe oder als Teil einer terminalen Methylengruppierung, leicht wirksam ist.

[0024] In einem bevorzugten Copolymer der vorliegenden Erfindung umfasst das Copolymer mindestens ein Comonomer zusätzlich zu den Maleat- und Acrylat-Monomeren. Verwendbare olefinisch ungesättigte Säuren dieser Klasse umfassen stark unterschiedliche Materialien wie die Acrylsäurecomonomeren, für die Acrylsäure selbst, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, alpha-Chloracrylsäure, alpha-Cyanoacrylsäure, beta-Methylacrylsäure (Crotonsäure), alpha-Phenylacrylsäure, beta-Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, alpha-Chlorsorbinsäure, Angelicasäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, beta-Styrylacrylsäure (1-Carboxy-4-phenylbutadien-1,3), Itaconsäure, Citroconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Fumarsäure und Tricarboxyethylen typische Beispiele sind. Bei Polycarboxysäure-Monomeren wird eine Anhydridgruppe durch Eliminierung eines Moleküls Wasser aus zwei Carboxylgruppen, die im selben Polycarbonsäuremolekül lokalisiert sind, gebildet. Die bevorzugten Carbonsäuremonomere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind die monolefinischen Acrylsäuren, die einen Substituenten haben, der aus der Klasse, bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Hydroxylgruppen, einwertigen Alkylresten, einwertigen Arylresten, einwertigen Aralkylresten, einwertigen Alkarylresten und einwertigen cycloaliphatischen Resten, ausgewählt ist. Andere geeignete fakultative Comonomere zur Herstellung der Copolymere umfassen hier beliebige wasserlösliche, ungesättigte Verbindungen, die zur Radikalpolymerisation unter Verwendung eines Redoxkatalysators geeignet sind.

[0025] Wasserlöslich ist hier so definiert, dass Comonomere bezeichnet werden, die eine Mindestlöslichkeit von 5 Gew.-% in Wasser mit 25°C haben. Solche Monomere umfassen Acryl- und Methacrylsäure (die "Acrylat"-Monomergruppe); Acrylamid, Methacrylamid, Acrylonitril, N,N-Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate (worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält); ethylenisch ungesättigte quaternäre Ammoniumsalze, z. B. N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylatmethylsulfat oder -halogenid, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammoniummethylsulfat oder -halogenid, Vinylbenzyltrialkylammoniummethylsulfat oder -halogenid; Natrium- oder Ammonium-styrolsulfonat; Vinylpyrrolidinon; Hydroxylalkylacrylate und -methacrylate; Natrium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat, usw. Verschiedene andere wasserlösliche Comonomere, die zur Polymerisation mit Maleat- und Acrylatmonomeren geeignet sind, sind dem Fachmann bekannt.

[0026] Das Maleatmonomer ist in den Copolymeren der vorliegenden Erfindung in einem Molverhältnis von mindestens 50% vorhanden. Das zweite Carbonsäuremonomer, vorzugsweise Acrylsäuremonomer, liegt im erfindungsgemäßen Copolymer mit einem Molverhältnis von 10 bis 50% vor. Das Copolymer kann außerdem mindestens ein zusätzliches nicht-ionisches Comonomer umfassen, für das Acrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidinon-diallylamin, Hydroxylpropylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Vinylacetat Beispiele sind. Das Copolymer umfasst mindestens 50 mol-% Maleat, 10 bis 50 mol-% Acrylat und 1 bis 10 mol-% nicht-ionisches Comonomer.

[0027] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Copolymere haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 500 bis 7.000. In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Copolymere ein Molekulargewicht von 1.000 bis 4.000, am bevorzugtesten von 2.000 bis 4.000. Bei diesen Molekulargewichten weisen die Copolymere der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu Copolymeren mit höherem Molekulargewicht, die Maleat/Acrylat-Monomere umfassen, verbesserte Leistungsfähigkeit bei der Kontrolle der Wasserhärte auf.

[0028] Die erfindungsgemäßen Copolymere werden durch einen extrem niedrigen Restmonomergehalt von weniger als 1%, bezogen auf das Trockencopolymergewicht, charakterisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Copolymere nicht mehr als 0,25% Restmonomer, bezogen auf das Copolymertrockengewicht. Die Berechnungen des Prozentgehalts an Restmonomer basieren auf Maleatmonomer.

[0029] Die Copolymere aus Maleat/Acrylat und aus Maleat/Acrylat/Comonomer, die mindestens 50 mol-% Maleat umfassen und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 500 bis 7.000 haben und weniger als 1%, bezogen auf das Copolymergewicht, Restmonomer haben, weisen bei verschiedenen Endverwendungsanwendungen einzigartige funktionelle Charakteristika auf.

[0030] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung sind in Mengen von mehr als 0,5 ppm, vorzugsweise 1 bis 100 ppm, am vorteilhaftesten 5 bis 30 ppm, bezogen auf das Wassergewicht, zur Kontrolle der Kesselsteinbildung und zur Maskierung der Wasserhärteionen in Wasserbehandlungsanwendungen einsetzbar. Als das Maleatcopolymer bezüglich der Modifizierung der Wasserhärtesalze beurteilt wurde, lieferten Copolymere, die ein drittes Comonomer umfassen, im Vergleich zu handelsüblich verwendeten Polymeren eine überlegene Modifikation der Salzkristallbildung und eine viel größere Wirksamkeit bei der Kontrolle der Wasserhärte. Außerdem zeigten Maleatcopolymere, die nur Maleat und Acrylat umfassten und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt waren, eine verbesserte Leistungsfähigkeit bei der Behandlung der Wasserhärte, verglichen mit Copolymeren, die ein ähnliches Monomermolverhältnis und Molekulargewicht hatten, die aber durch andere fachbekannte Polymerisationsverfahren hergestellt worden waren.

[0031] Das Maleatcopolymer ist als Wasserbehandlungsagens in Boilerbeschickungswasser, Kühlwasser, Klimaanlagenwasser, Umlaufwasser (zum Heizen, Kühlen oder zur Aufrechterhaltung der Temperatur oder zur Isolierung), kommerziellen Wassersystemen, die Wasserhärteionen enthalten, Herstellungsvorgängen und Abwasserbehandlungsvorgängen nützlich. Effektive Verwendungskonzentrationen werden von dem besonderen zu behandelnden Wassersystem, der Salzkonzentration und anderen Variablen abhängen. Die Maleatcopolymere können eingesetzt werden, um Wasser zu behandeln, das bei der Papierherstellung, der Zuckerherstellung, der Ölfeldproduktion (z. B. mit 100 ppm bis 0,5% des Wassersystems) und in anderen industriellen Anwendungen, die Salzkristallmodifikationen in wässrigen Lösungen, Aufschlämmungen und Dispersionen erfordern, verwendet werden.

BEISPIEL 1

[0032] Dieses Beispiel erläutert das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere.

[0033] Die Synthese der Copolymere wird in den folgenden Teilen A–E beschrieben. Die Copolymercharakteristika werden in der folgenden Tabelle I beschrieben.

Tabelle 1
Copolymer-Synthese

Copolymer-probe	Monomer[a]-Molverhältnis	Neutralisationsgrad von Maleat (mol-%)	End-pH	Mw	Mn	Prozentgehalt Restmonomer[b]
Teil A						
1	MA/AA/AM 50/45/5	70	5,2	2522	1805	<0,01
2	MA/AA 60/40	80	5,7	2297	1555	0,1
3	MA/AA 50/50	50	6,3	2672	1254	<0,01
Teil B						
4	MA/AA/AM 50/40/10	75	5,2	2367	1755	0,03
5	MA/AA/AM 50/42/8	85	5,7	2203	1653	<0,1
6	MA/AA/AM 60/35/15	85	5,8	1786	1113	0,18
7	MA/AA/AM 50/49/1	80	4,9	2700	1906	<0,01
8	MA/AA/AM 50/35/15	80	5,6	2830	1909	0,07
Teil C						
9	MA/AA/VP 50/45/5	80	5,0	2639	1873	<0,1
10	MA/AA/DA 50/45/5	80	5,2	2990	1876	<0,1
11	MA/AA/HPA 50/45/5	80	5,1	2698	1727	<0,1
12	MA/AA/HEA 50/45/5	80	5,1	2652	1851	<0,1
13	MA/AA/AM 50/45/5	80	5,4	3063	2028	<0,1

Teil D						
14	MA/AA/VA 50/45/5	80	4,8	3246	2092	<0,01
15	MA/AM 70/30	50	5,8	2698	1643	<0,01
Teil E						
16	MA/AA 67/33	52,5	-	3600	-	2,1 (präzipitiert)[c]
Teil F						
17	MA/AA 67/33	52,5	5,2	3094	1938	0,40

[a] MA ist Maleinsäure oder -anhydrid; AA ist Acrylsäure; AM ist Acrylamid; VP ist N-Vinyl-2-pyrrolidinon; DA ist Diallylamin; HPA ist Hydroxypropylacrylat; HEA ist Hydroxyethylacrylat; und VA ist Vinylacetat.
[b] Für die Proben 9–13 wurde der Monomergehalt durch Gelpermeationschromatographie nach Polymerisation gemessen. Alle anderen Proben wurden unter Verwendung eines Flüssigkeitschromatographen gemessen.
[c] Das Restmonomer war in ausreichender Menge vorhanden, um aus der Polymerisationslösung auszufallen. Das Präzipitat wurde wieder gelöst und durch Flüssigchromatographie analysiert. Es wurden keine End-pH- oder M_n-Messungen durchgeführt.

Teil A

[0034] Copolymer 1 (50/45/5 Malein/Acryl-/Acrylamid): Eine Beschickung von 2,47 mol (242,0 g) Maleinsäureanhydrid in 350 g entionisiertem Wasser wurde in einen Kolben gegeben, der mit zwei Tropftrichtern, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Rührer ausgestattet war. Das Maleinsäureanhydrid wurde zu 70% durch Zugabe von 276,6 g 50%iger Natriumhydroxidlösung (0,7 mol Base/mol Carbonsäureladung des Maleatmonomers oder 1,4 mol Base/mol Maleatmonomer) neutralisiert. Auf Monomergewichtsbasis wurden 10,6 ppm Eisen(II)-ionen (0,03 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat) und 1,0 g Ascorbinsäure in den Kolben gegeben.

[0035] Bei einer Rückflusstemperatur von 98 bis 100°C wurde tropfenweise eine Beschickung, enthaltend 2,23 mol (160,6 g) Acrylsäure und 0,25 mol Acrylamid (34,0 g einer 52%igen wässrigen Lösung) und 30,0 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in 130,0 g entionisiertem Wasser, und eine zweite Beschickung, enthaltend 11,8% (142 g) Wasserstoffperoxid und 4,3% Natriumpersulfat (18 g in 104,5 g Wasser) auf Gesamtmonomergewichtsbasis, tropfenweise unter Rühren über einen Zeitraum von 5 h, 15 min tropfenweise zugesetzt, worauf ein Kochen für 2 h folgte.

[0036] Die Gesamtfeststoffgehalte, der pH und die Grenzviskosität in 1 N NaCl wurden aufgezeichnet. Das Molekulargewicht wurde durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyacrylat-Standards gemessen. Das Restmonomer (Summe als Maleinsäure, Acrylsäure und Fumarsäure) wurde durch Flüssigkeitschromatographie unter Verwendung eines Waters-Flüssigchromatographen gemessen.

[0037] Copolymer 2 (67/33 Malein/Acryl-): Ein Copolymer wurde wie oben beschrieben synthetisiert, außer dass (1) 1,32 mol Maleinsäureanhydrid (129,4 g) und 0,66 mol Acrylsäure (47,5 g) verwendet wurden, (2) die Initiatorbeschickung 10,8% Wasserstoffperoxid und 4,5% Natriumpersulfat auf Gesamtmonomermolbasis umfasste, (3) 5 ppm (bezogen auf das Gesamtchargengewicht) Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat zu dem Maleinmonomer gegeben wurden, (4) die Beschickungszeit 5 h war, worauf sich eine 20-minütige Nachbeschickung mit Initiator anschloss und (5) eine Nachbehandlung aus 0,17% Erythorbinsäure, bezogen auf das monomere Gewicht, dem wässrigen Copolymer zugesetzt wurde.

[0038] Copolymer 3 (50/50 Malein/Acryl-): Ein Copolymer wurde wie oben beschrieben synthetisiert, ausgenommen dass: (1) eine Beschickung von 2,57 mol Maleinsäureanhydrid (251,5 g) in 400 g entionisiertem Wasser, 0,118 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat, 150 g Isopropanol und 209,5 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid und eine Beschickung aus 2,57 mol Acrylsäure (184,8 g) und 104,4 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in 140,1 g entionisiertem Wasser verwendet wurden, (2) das Maleat vor Polymerisation

mit einer Base zu 50% neutralisiert wurde, (3) die Comonomerbeschickung über einen 5-Stundenzeitraum erfolgte und eine zusätzliche Initiator (168,5 g einer 35%igen Lösung von Wasserstoffperoxid)-Beschickung gleichzeitig über einen 6-Stundenzeitraum erfolgte. Nach der Synthese wurden 85 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung in den Kolben gegeben und das Copolymer wurde nach Destillation zur Entfernung von Isopropanol in wässriger Lösung gewonnen.

Teil B

[0039] Copolymere 4–8 (Malein/Acryl-/Acrylamid): Wie oben beschrieben, wurden Copolymere synthetisiert, ausgenommen, dass das Molverhältnis der Monomeren verändert wurde.

[0040] Copolymer 4 wurde aus einem Molverhältnis Malein/Acryl-/Acrylamid von 50/40/10 unter Verwendung von 2,57 mol Maleinsäureanhydrid (251,9 g), 2,06 mol Acrylsäure (148,3 g) und 0,51 mol Acrylamid (69,6 g einer 52%igen Lösung) hergestellt. Die Anfangsbeschickung umfasst das Maleat, 400,0 entionisiertes Wasser, 308,4 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung, 150,0 g Isopropanol, 0,118 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat und 2,5 g einer 35%igen Wasserstoffperoxidlösung. Die Monomerbeschickung enthält 150,0 g entionisiertes Wasser zusätzlich zu der Acrylsäure und dem Acrylamid. Die Anfangsbeschickung enthielt 183,0 g Wasserstoffperoxid in 100,0 g entionisiertem Wasser. Nach der Synthese wurden 250,0 g 50%iges Natriumhydroxid zugesetzt.

[0041] Copolymer 5 wurde aus einem Molverhältnis Malein/Acryl-/Acrylamid hergestellt, wobei 2,57 mol Maleinsäureanhydrid (251,9 g), 2,14 mol Acrylsäure (154,0 g Eisessig) und 0,43 mol Acrylamid (58,7 g, 52%ige Lösung) verwendet wurde. Die Anfangsbeschickung enthält das Maleinsäureanhydrid, 362 g entionisiertes Wasser, 349,5 g 50%iges Natriumhydroxid und ein Initiatorgemisch aus 0,03 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat und 3,0 g Erythorbinsäure. Die Monomerbeschickung enthält die Acrylsäure, Acrylamid, 20,0 g 50%iges Natriumhydroxid und 175,0 g entionisiertes Wasser. Die Initiatorbeschickung enthält 1,42 mol Wasserstoffperoxid (138,0 g einer 35%igen Lösung) und 0,122 mol Natriumpersulfat (29 g in 116,5 g entionisiertem Wasser). Das Monomer wurde über 5 h zugesetzt, der Initiator wurde über 5 h und 15 min zugesetzt, und auf die Synthese folgte ein 2-stündiges Kochen.

[0042] Copolymer 6 wurde aus einem Molverhältnis Malein/Acryl-/Acrylamid hergestellt, wobei 3,08 mol Maleinsäureanhydrid (301,8 g), 1,80 mol Acrylsäure (129,6 g, 97%ig) und 0,25 mol Acrylamid (34,2 g, 52%ige Lösung) verwendet wurden. Die Anfangsbeschickung enthielt dieselben Komponenten wie Copolymer 5, außer dass Natriumhydroxid auf 418,8 g und das Wasser auf 385,0 g erhöht wurde. Die Monomerbeschickung enthält die Monomeren in 15,0 g 50%igem Natriumhydroxid und 120,0 g Wasser. Die Initiatorbeschickung enthielt 150,0 g 35%iges Wasserstoffperoxid und 35,0 g Natriumpersulfat in 120,0 g Wasser.

[0043] Copolymer 7 wurde aus einem Molverhältnis Malein/Acryl-/Acrylamid von 50/49/1 hergestellt, wobei 1,23 mol Maleinsäureanhydrid (121 g), 1,21 mol Acrylsäure (87,1 g, 97%ig) und 0,025 mol Acrylamid (3,5 g, 50%ige Lösung) verwendet wurden. Die Anfangsbeschickung enthielt Maleinsäureanhydrid, 175 g entionisiertes Wasser, 158 g 50%iges Natriumhydroxid und 0,02 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-Hexahydrat. Die Monomerbeschickung enthielt 64,5 g 35%iges Wasserstoffperoxid und 9,5 g Natriumpersulfat in 10 g entionisiertem Wasser.

[0044] Copolymer 8 wurde aus einem Molverhältnis Malein/Acryl-/Acrylamid hergestellt, wobei 1,23 mol Maleinsäureanhydrid (121 g), 0,863 mol Acrylsäure (62,1 g, 97%ig) und 0,37 mol Acrylamid (52,5 g einer 50%igen Lösung) verwendet wurden. Die Anfangsbeschickung enthielt dieselben Komponenten wie Copolymer 7. Die Monomerbeschickung enthielt die Monomere in 45,0 g entionisiertem Wasser. Die Initiatorbeschickung war dieselbe wie bei Copolymer 7.

Teil C

[0045] Copolymere 9–14 (Malein/Acryl-5045 und 5% drittes Monomer: Die Copolymere 9–14 wurden wie oben für Copolymer 3 beschrieben synthetisiert, außer dass verschiedene nicht-ionische Monomere 5 mol-% Acrylamid ersetzten. Die untersuchten dritten Monomere umfassten N-Vinylpyrrolidon, Diallylamin, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Vinylacetat und Acrylamid (Kontrolle).

Teil D

[0046] Für Vergleichszwecke wurde Copolymer 15, ein Copolymer aus Maleinsäure und Acrylamid mit einem

Molverhältnis von 70/30, wie für Copolymer 3 oben beschrieben, außer dass keine Acrylsäure verwendet wurde, synthetisiert.

Teil E

[0047] Zu Vergleichszwecken wurde Copolymer 16, ein Copolymer aus Malein- und Acrylsäure im Molverhältnis 67/33 wie in Beispiel 1 des US-Patents Nr. 4,519,920 (das "Kao '920-Patent") beschrieben synthetisiert. Bei der Kao '920-Synthese war die Anfangsmaleatbeschickung nur zu 52,5% mit Natriumhydroxid neutralisiert (Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/Natriumhydroxid 1,00/1,05). Die Kao '920-Synthese unterschied sich von der Synthese von Copolymer 2 der vorliegenden Erfindung auch dadurch, dass zusätzlich 5,0% Natriumhydroxid mit der Acrylsäure zugesetzt wurden, nur 9,55%, auf Gesamtmonomermolbasis, eines einzelnen Initiators (Wasserstoffperoxid) verwendet wurden und nachträglich kein Initiator zugesetzt wurde.

Teil F

[0048] Zu Vergleichszwecken wurde Copolymer 17, ein Copolymer aus Malein- und Acrylsäuren im Molverhältnis 67/33, wie oben für Copolymer 2 beschrieben, synthetisiert, außer dass das Maleinsäureanhydrid zu 52,5% vorneutralisiert worden war und die Initiatorbeschickung, bezogen auf das gesamte Monomergewicht, auf 15,5% erhöht wurde.

BEISPIEL 2

[0049] Dieses Beispiel veranschaulicht die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren bei der Änderung der Calciumkristallbildung und der Verhinderung einer Kesselsteinbildung in Wasserbehandlungssystemen.

[0050] Die Calciumcarbonatkristallbildung wurde untersucht, indem wässrige Lösungen von Calciumcarbonat (160 ppm Ca++) mit einer zweiten Charge Copolymer 1 von Tabelle I ("Copolymer 1A, Tabelle II, wurde hergestellt, indem als Initiator 10,8% Wasserstoffperoxid, 4,5% Natriumpersulfat und 5,6% Eisen(II)-ionen verwendet wurden) und Kontrollpolymeren, ausgewählt aus handelsüblichem Polyacrylat (Molekulargewicht 2.600 bis 3.000), Acrylsäure/Maleinsäure-70/30-Copolymer (Molekulargewicht etwa 4.500), einem 50/50-Malein/Acrylsäure-Copolymer (Copolymer 3, Tabelle I), einem Styrolsulfonat/Maleinsäure-3/1-Molverhältnis-Copolymer und einem Styrolsulfonat/Maleinsäure-1/1-Molverhältnis-Copolymer, behandelt wurden. Für jede Polymerprobe wurde 0,1% aktive Polymerlösung (3 ml; 30 ppm Polymer) in eine Flasche gegeben, die 20 ml 0,1 M Na_2CO_3 und 30 ml 0,1 M $NaHCO_3$ enthielt. Es wurden auch Kontrollblindproben hergestellt. Ein Satz Proben wurde in einem Wasserbad auf 50°C equilibriert und ein entsprechender Probensatz wurde auf 70°C equilibriert. $CaCl_2$-Lösungen wurden entweder auf 50 oder auf 70°C equilibriert und ein 50 ml-Aliquot (160 ppm Ca++) $CaCl_2$ wurde in jede Testflasche und die Kontrollflasche mit der entsprechenden Temperatur gegeben. Die Flaschen wurden dreimal umgedreht und über Nacht im 50°C- und 70°C-Wasserbad gehalten. Die Calciumcarbonatkristalle, die aus diesen Proben präzipitierten, wurden durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

[0051] Ein Rasterelektronenmikroskop (J.E.O.L. Modell JXA – 6400, erhalten von Japanese Electron Optical Ltd., Japan), das auf 15 KV und eine Vergrößerung von 2.000 eingestellt war, wurde zur Untersuchung der Calciumcarbonatkristalle eingesetzt, welche sich nach Behandlung von Calciumcarbonatlösungen mit experimentellen und Kontroll-Polymer gebildet hatten. Es wurden Aufnahmen verschiedener Kristallformationen durch das Mikroskop hergestellt.

[0052] Die Mikrophotographien von Kristallen, die mit dem Copolymer 1A, dem Polyacrylat, dem 70/30-Acrylat/Maleat-Copolymer und dem 50/50-Malein/Acryl-/Copolymer (Copolymer 3, Tabelle 1) behandelt wurden, sind den **Fig.** 1 bis gezeigt.

[0053] Wie durch Vergleich von **Fig.** 4 (Copolymer 1A der vorliegenden Erfindung) mit den **Fig.** 1, 2 und 3 zu ersehen ist, beeinträchtigte eine Behandlung von hartem Wasser mit den Copolymeren der Erfindung Kristallmorphologie beträchtlich, wodurch Kristalle mit engen Bindungspunkten an die Nucleierungsstellen gebildet wurde. Es wird angenommen, dass die kleine Anheftungsstelle (bzw. Befestigungsstelle) mechanische Instabilität schafft und dadurch die Kesselsteinbildung verhindert. Die Kontrollpolymere modifizierten die Kristallstruktur nicht in dieser Weise. Die in den **Fig.** 1 bis 3 gezeigten Kontrollkristalle weisen herkömmliche Calcit- und Aragonitmorphologie auf, wobei eine etwas gestörte Calcit- und verformte Aragonit-Morphologie beobachtet wurde.

Calciumcarbonattest unter Beanspruchung

[0054] Es wurden Bedingungen eines hohen Elektrolytgehalts und eines hohen pHs angewendet, um die erfindungsgemäßen Copolymere auf die Copolymerwirkungen auf Calciumcarbonatschwellenhemmung, Dispersionsfähigkeit und Oberflächenspannung zu untersuchen.

[0055] Es wurde eine Reihe von Proben, die 160 ppm Ca++-Ionen enthielten, für jede der drei pH-Level (9,2, 10,7 und 12,3) hergestellt; Blindproben wurden hergestellt, wobei kein Polymer verwendet wurde; die Testproben wurden mit 0,2% Lösungen an aktiven, experimentellen und Kontroll-Polymeren (1 ml Lösung = 10 ppm Polymer in der Probe) behandelt.

[0056] Zur Herstellung der Proben mit pH 9,2, wurden 20 ml 0,2 M Na_2CO_3-Lösung, 30 ml 0,2 M $NaHCO_3$-Lösung und 50 ml 4,0 M NaCl-Lösung in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben gegeben und, wenn angezeigt, wurden Polymerproben in die Kolben gegeben. Für pH 10,7-Proben wurden 45 ml 0,2 M $NaCO_3$-Lösung und 5 ml 0,2 M $NaHCO_3$-Lösung verwendet. Ein 100 ml-Aliquot einer wässrigen $CaCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösung (0,588 g/l), die 160 ppm Ca++-Ionen enthielt, wurde in jeden Kolben gegeben. Kolben wurde zugestöpselt und für 48 h in ein Wasserbad mit 50°C gegeben.

[0057] Für die 12,3 pH-Proben wurden 50 ml der 0,2 M $NaCO_3$-Lösung in die Kolben gegeben, Polymerlösungen wurden zugesetzt und dann wurden 50 ml einer 4,0 M NaCl-Lösung, enthaltend 0,5 M NaOH, gleichzeitig mit 100 ml der $CaCl_2$-Lösung zugegeben. Die Probenherstellung war ansonst identisch mit der der pH 9,2- und 10,7-Proben.

[0058] Proben wurden in drei Teile aufgeteilt, um die Wirkungen einer Polymerbehandlung auf Calciumcarbonatlösungseigenschaften zu messen: (1) Filtrataliquot, (2) Membranaliquot und (3) anhaftendes Aliquot. "Filtrat"-Aliquots enthielten Calcium, das durch die Polymere stabilisiert (inhibiert) war. Dies ist typisch für die "Schwellenwirkung" des Polymers. "Membran"-Aliquots enthielten Feststoffmaterial, das auf einer Filtermembran gesammelt worden war. Dies ist typisch für die "dispergierende Wirkung" der Polymeren. "Anhaftende" Aliquots enthielten Material, das sich an die Oberfläche der Probenflaschen angeheftet hatte. Dies ist typisch für die Wirkung des Polymers auf die "adhäsiven" Eigenschaften gebildeter Kristalle.

[0059] Um Proben in diese Aliquots zu trennen, wurden die Proben aus dem Wasserbad entfernt und auf Raumtemperatur equilibrieren gelassen. Um den Stopfen sicher zu halten, wurde die Probenflasche dreimal vorsichtig umgedreht und unmittelbar durch 0,45 µm-Membranfilter filtriert, um das "Filtrat"-Aliquot herzustellen. Insgesamt 1 ml 12% KCl und 5 ml aus dem Seitenarmkolben wurden in einen 100 ml-Messkolben pipettiert. Ein Aliquot von 50 ml 14%ige Salpetersäure wurden zugesetzt und der Kolben wurde mit entionisiertem Wasser im Volumen aufgefüllt (5 ml des Filtrats entspricht einer 1 : 20-Verdünnung).

[0060] Um das "anhaftende" Aliquot herzustellen, wurden 50 ml 14%ige Salpetersäure in den Probenkolben gegossen und zum Auflösen der Kristalle verwirbelt. Die Inhalte des Probenkolbens wurden in einen 100 ml-Messkolben überführt, und der Probenkolben wurde während des Transferierens in den Messkolben mit 30 ml entionisiertem Wasser gespült. Es wurde insgesamt 1 ml 12% KCl in den Messkolben gegeben, und es wurde mit entionisiertem Wasser zur Marke aufgefüllt.

[0061] Um das "Membran"-Aliquot herzustellen, wurde die Filtrationsapparatur zu einem anderen Seitenarmkolben transferiert und 50 ml 14%ige Salpetersäure wurden langsam durch die Filtermembran gegossen und die Membran wurde mit 20 ml entionisiertem Wasser gespült. Die Inhalte des Filtrationskolbens, der das "Membran"-Aliquot enthielt, wurden in einen 100 ml-Messkolben transferiert. Der Kolben wurde während des Transferierens in den Messkolben mit etwa 20 ml entionisiertem Wasser gespült, 1 ml 12% KCl wurde in den Messkolben gegeben und dieser wurde mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Proben wurden durch Flammenatomabsorption mit einem Perkin-Elmer Modell 5100, Atomabsorptionsspektrofotometer, analysiert. Die in Tabelle II angegebenen Resultate sind als Prozentgehalt an Calcium in den Probenaliquots angegeben.

Tabelle II
Verhinderung von Calciumcarbonat durch Polymer bei hohem pH und hohem Elektrolytgehalt

Polymer[a] (Mw)	Polymerbehandlung Konz. mg/l	anhaftendes Material, %	Membran, %	Filtrat, %
Polyacrylat[c]	12	11,3	87,3	1,1
(2.500)	18	6,9	92,6	0,2
	24	6,9	92,2	0,6
	30	7,3	91,9	0,5
Acrylat/Maleat[c]	12	21,7	18,4	59,5
70/30	18	24,0	10,7	65,0
(4.500)	24	5,9	9,5	84,3
	30	6,6	7,1	86,0
Sokalan® CP-5[b]	12	34,6	29,1	36,2
(18.599)	18	34,7	9,1	56,1
	24	20,0	17,7	62,2
	30	14,1	17,8	68,0
Sokalan® CP-7[b]	12	40,7	6,2	53,0
(13.966)	18	26,8	8,7	64,4
	24	17,4	7,2	75,3
	30	9,7	6,9	83,3
Sokalan® CP-45[b]	12	41,6	13,9	44,4
(22.850)	18	32,8	16,7	50,4
	24	37,1	8,8	54,1
	30	22,9	8,8	68,2
Copolymer 1A[d]	12	20,9	4,6	74,3
(2.600)	18	10,6	3,4	85,7
MA/AA/AM	24	1,2	4,2	94,4
50/45/5	30	1,3	4,8	93,8
Copolymer 3	12	19,2	11,4	69,2
(2.672)	18	12,1	6,4	81,3
MA/AA	24	8,5	6,9	84,4
50/50	30	3,5	12,2	84,1

Copolymer 9	12	29,3	5,0	65,5
(2.639)	18	16,5	5,4	77,9
MA/AA/VP	24	7,2	6,0	86,6
50/45/5	30	1,0	7,9	91,0
Copolymer 10	12	25,3	6,6	68,0
(2990)	18	14,6	4,3	81,0
MA/AA/DA	24	9,3	5,0	85,5
50/45/5	30	1,7	3,5	94,7
Copolymer 11	12	19,9	4,8	75,2
(2.698)	18	10,0	3,0	86,8
MA/AA/HPA	24	1,2	3,6	95,0
50/45/5	30	0,9	4,5	94.3

[a] Experimentelle Polymere sind in Tabelle I und Beispiel 1 oben beschrieben.
[b] Handelsübliche Acrylatpoiymere, erhalten von BASP Corporation, Parsippany, New Jersey.
[c] Handelsübliche Polymere, erhalten von Alco Chemical Company, Chattanooga, Tennessee.
[d] Copolymer 1A wurde wie für Copolymer 1 von Tabelle I beschrieben hergestellt, außer dass der Initiator 10,8% Wasserstoffperoxid, 4,5% Natriumpersulfat und 5,6% Eisen(II)-ionen, bezogen auf das Monomerengewicht, enthielt.

[0062] Die Resultate zeigen, dass die erfindungsgemäßen Copolymere, die ein nicht-ionisches Monomer (z. B. Acrylamid) umfassen, bessere Schwellenhemmung, Dispergierfähigkeit und Kesselsteinverhinderung lieferte, als dies bei einem Maleat/Acrylat-Copolymer der vorliegenden Erfindung mit einem 50/50-Molverhältnis und den handelsüblichen Polymerkontrollen der Fall ist. Das Maleat/Acrylat-Copolymer der vorliegenden Erfindung mit einem 50/50-Molverhältnis, das ein Molekulargewicht von 2.672 hat, zeigte akzeptable Level der Calciumcarbonat-Hemmung und war den handelsüblichen Kontrollen (d. h. Acrylat/Maleat mit einem Gewicht von 4.500, Sokalan-Polymere und Polyacrylat) überlegen. Eine derartig erhöhte Leistungsfähigkeit wurde unter Bedingungen einer hohen Elektrolytkonzentration und eines hohen pHs beobachtet. Somit liefern die Copolymere der vorliegenden Erfindung eine überlegene Wirksamkeit bei der Kontrolle der Kesselsteinbildung in Wassersystemen.

Patentansprüche

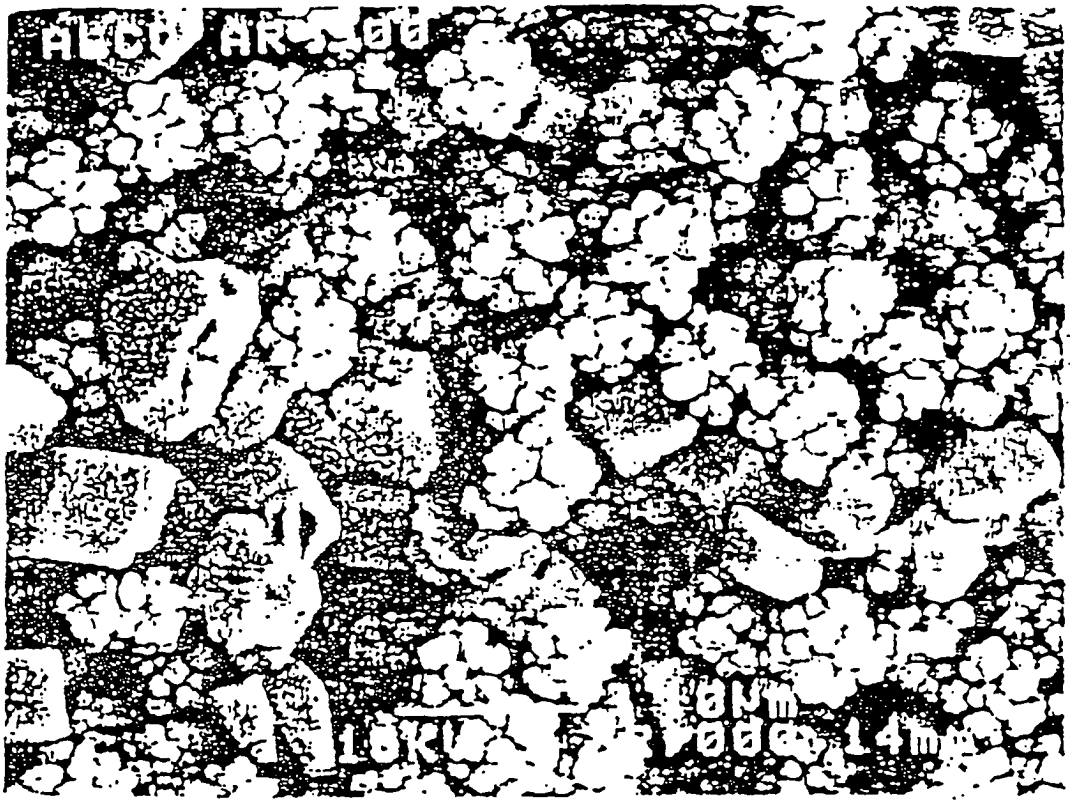
1. Verfahren zur Behandlung von Wasser zur Verhinderung von Kesselsteinbildung, das ein Zugeben zum Wasser einer wirksamen Menge an Maleatcopolymer, das ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 500 bis 7.000 und einen Restgesamtmonomergehalt von weniger als 1%, bezogen auf das Maleatcopolymer-Trockengewicht, hat, wobei das Maleatcopolymer mindestens 50 mol-% Maleatmonomer, 10 bis 50 mol-% Acryl- oder Methacrylsäure und 1 bis 10 mol-% mindestens eines nicht-ionischen Monomers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Dipropylacrylamid und Vinylacetat, umfasst, wobei die Anteile der Bestandteile sich auf 100 mol-% aufaddieren, wobei mindestens 70 mol-% der Carbonsäureladung am Maleatmonomer vor Polymerisation in wässriger Lösung neutralisiert werden und das Maleatcopolymer mit einem Redoxkatalysator hergestellt ist, der mindestens einen Initiator und mindestens ein Metallion umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Maleatcopolymer ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 2.000 bis 4.000 hat.

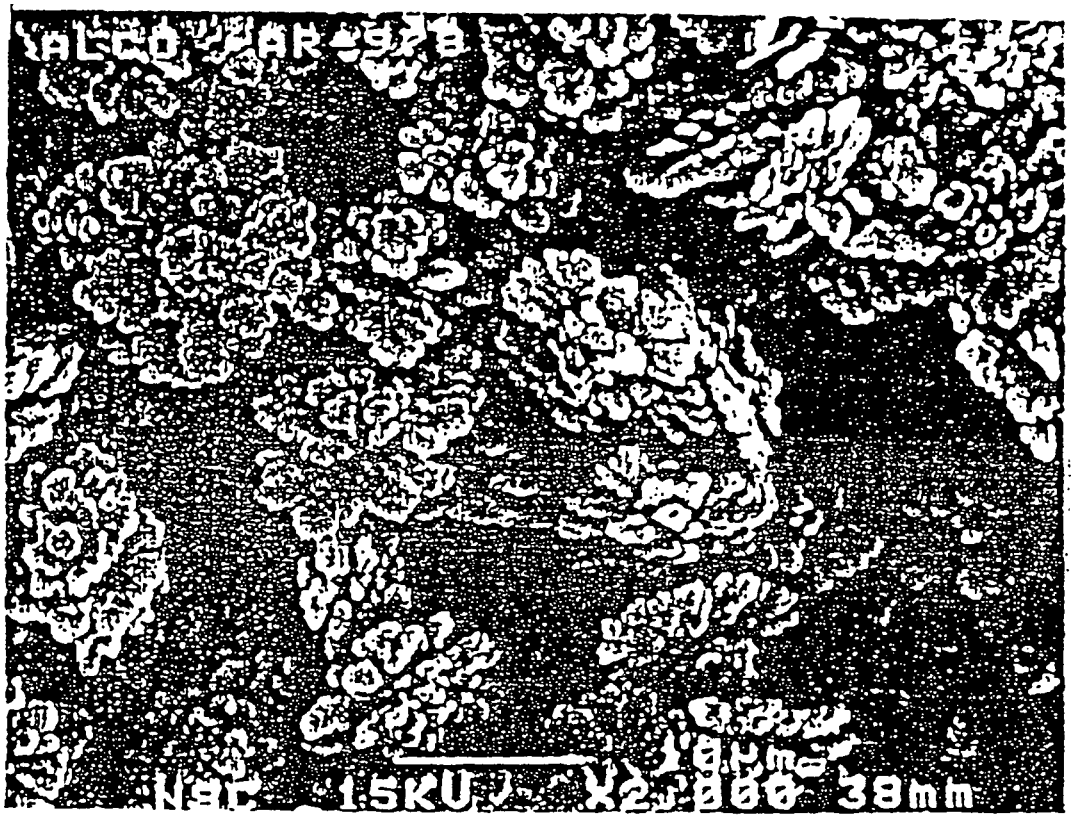
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Maleatcopolymer im Wasser in einer Menge von 1 bis 100 ppm vorliegt.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

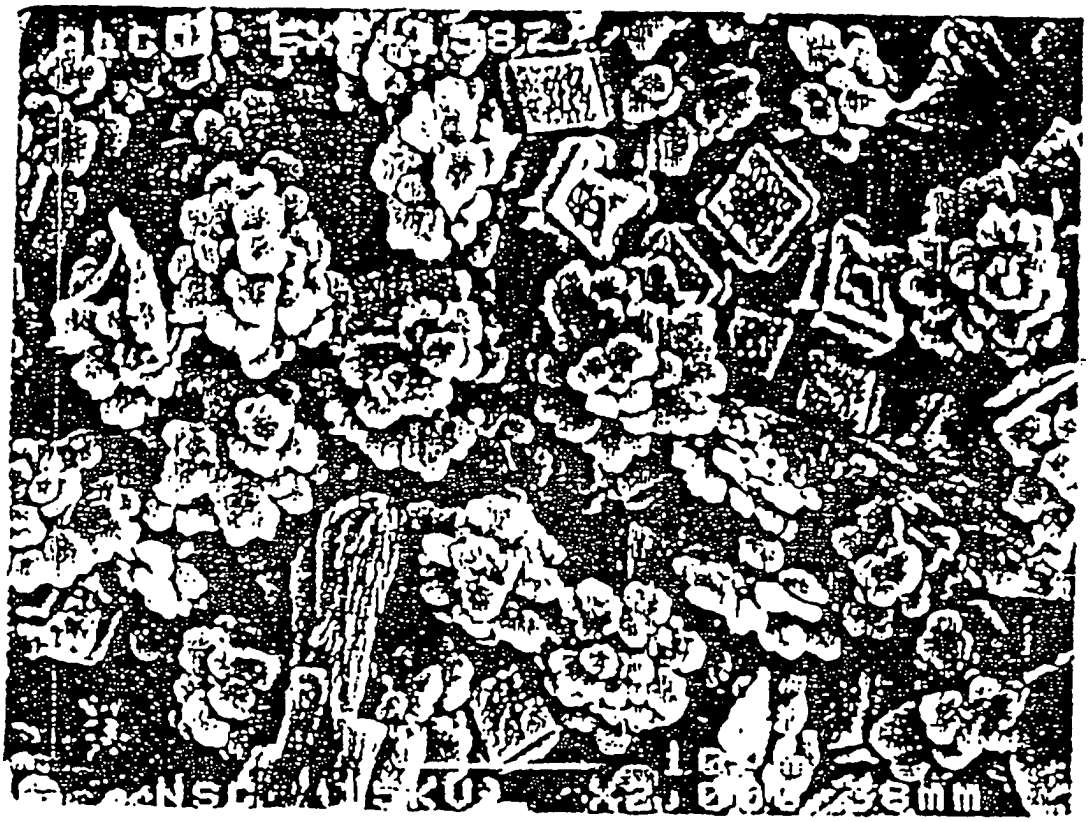
Anhängende Zeichnungen



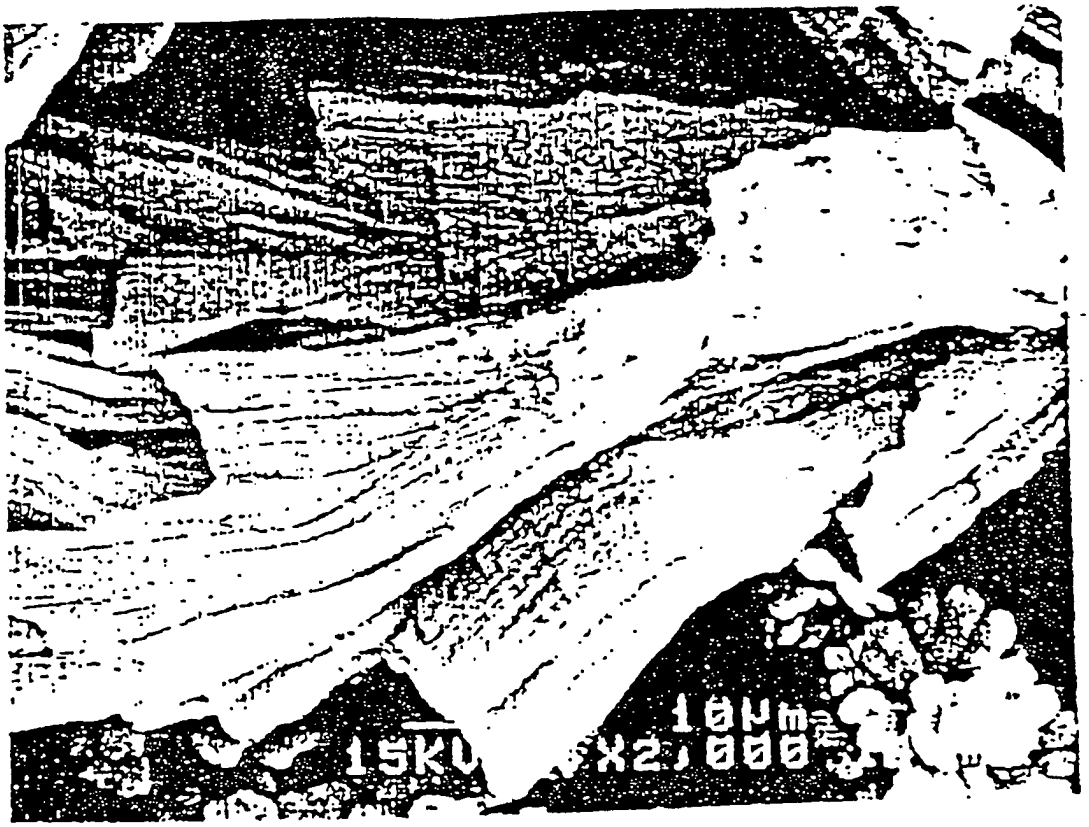
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4