



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 168 A5

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

5(51) C 08 F 222/00
C 08 F 2/10
C 08 F 220:02
C 08 F 4:38
C 11 D 10/02
C 23 F 14/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 341 796 5
(31) 502100

(22) 19.06.90
(32) 30.03.90

(44) 24.10.91
(33) US

(71) siehe (73)
(72) Hughes, Kathleen A.; Swift, Graham, US
(73) Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia 19105, Pennsylvania, US
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Copolymere

(55) Verfahren; Herstellung; wasserlösliche Copolymere; ungesättigte Dicarbonsäuren; Polymerisation;
Metallsalzaktivator; kesselsteinlösendes Mittel; Dispersionsmittel; Inkrustationsinhibitor

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Copolymere aus aliphatischen, monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und ungesättigten Monomeren, die durch schrittweise und gleichzeitige Zufuhr der Monomere und eines Initiators in ein Reaktionsgefäß, das anfänglich nur Wasser bei einer für die Polymerisation geeigneten Temperatur enthält, hergestellt werden. Die Polymerisationsreaktion verläuft in Gegenwart eines Metallsalzaktivators. Die Copolymere haben eine stabile Zusammensetzung und verfügen als kesselsteinlösendes Mittel, als Dispersionsmittel und Inkrustationsinhibitoren über beste Eigenschaften.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Copolymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - a) eine Ausgangsmenge Wasser in einem Reaktionsapparat bereitgestellt wird;
 - b) schrittweise Monomere, Polymerisationsinitiatoren und Neutralisierungsmittel dazugegeben werden, die als getrennte Ströme eingebracht werden, oder als Gemische davon, wobei jeder Strom mit einer im wesentlichen gleichförmigen Zuflußgeschwindigkeit eingespeist wird und die Ströme in einem Zeitraum, der mindestens 25% oder z. B. ein Drittel oder mehr der gesamten Zuflußzeit der Ströme ausmacht, gleichzeitig eingebracht werden, wobei die Monomere (A) 3–65% Masseanteile, z. B. 5–65% Masseanteile des Gesamtgewichtes der Monomere, die aus zumindest einer monoethylenisch, ungesättigten Dicarbonsäure mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder einem Salz oder Anhydrid daraus bestehen, ausmachen, und (B) zu 35–97% Masseanteilen, z. B. 35–95% Masseanteilen des Gesamtgewichtes der Monomere, aus zumindest einem Comonomer bestehen, das unter monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3–6 Kohlenstoffatomen pro Monomermolekül und ungesättigten carboxylfreien Monomeren ausgewählt worden ist;
 - c) ein Metallsalzaktivierungsmittel in den Reaktionsapparat eingebracht wird, wobei dieses Metallsalzaktivierungsmittel in der Ausgangsmenge Wasser enthalten sein kann, während der Zugabe der Monomere beigelegt werden kann, nach der Zugabe von einem oder mehrerer Monomere beigelegt oder in kombinierter Weise gegeben werden kann;
 - d) die Reaktion etwa bei einer Temperatur von 80–200°C abläuft; und
 - e) das entstehende Copolymer aus dem Reaktionsapparat entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Monomere als voneinander getrennte Monomerströme und zumindest anfangs gleichzeitig eingespeist werden, wobei die Dauer dieser gleichzeitigen Einspeisung mindestens 25% der Gesamtzeit der Monomereinspeisung beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallsalzaktivator unter den Salzen des Cobalts, Eisens, Kupfers, Nickels, Mangans, Zirkoniums und Zinks ausgewählt werden kann und, gemessen an der Gesamtmasse der Monomere, in einer Menge von 1–200 ppm enthalten ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration der Dicarbonsäure 10–60% Masseanteile beträgt, gemessen an der Gesamtmasse der Monomere.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicarbonsäure unter der Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, deren Salzen und Anhydriden sowie Kombinationen daraus ausgewählt werden kann.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Initiatorkonzentration 0,5–20% Masseanteile, vorzugsweise 1–10% Masseanteile, gemessen am Gewicht der Monomere, beträgt, und/oder der Initiator unter Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperphosphat, Ammoniumperphosphat, Kaliumperphosphat, 2,2-Azobis(Cyanovaleriansäure) ausgewählt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Kombination zweier oder mehrerer Initiatoren verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation bei einem Gehalt an Festsubstanzen von 20–80% Masseanteilen, zum Beispiel 30–65% Masseanteilen, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Monocarboxylmonomer unter der Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure und Acryloxypropionsäure ausgewählt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als carboxylfreies Monomer die Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäuren, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat und Isobuthylmethacrylat; die Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäuren, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; Acrylamide; Methacrylamide; N-tertiäres Butylacrylamid; N-Methylacrylamid; N,N-Dimethylacrylamid; Acrylnitril; Methacrylnitril; Allylalkohol; Allylsulfonsäure; Allylphosphonsäure; Vinylphosphonsäure; Dimethylaminoethylacrylat; Dimethylaminoethylmethacrylat; Phosphoethylmethacrylat; N-Vinylpyrrolidon; N-Vinylformamid; N-Vinylimidazol;

- Ethylenglycoldiacrylat; Trimethylolpropantriacyrat; Diallylphthalat; Vinylacetat; Styren; Vinylsulfonsäure und deren Salze; und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Salze ausgewählt werden können.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polymere, der Polymerisationsinitiator und die Ströme aus Neutralisationsmittel in Form von Lösungen vorliegen.
 12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eines Gemischs aus Dicarbonsäure, Monocarbonsäure und carboxylfreien Monomeren in den Reaktionsapparat gegeben werden.
 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der Polymerisation durch die Zugabe von 20–80 Äquivalentprozenten einer Base, gemessen am Säuregehalt der Monomere, zwischen 4 und 6 gehalten wird.
 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere eine verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit haben, und das Produkt bei Schritt (d) einen Rückstand nicht umgesetzter, langsamer reagierender Monomere hat, wobei der Grad solcher nichtumgesetzter, langsamer reagierender Monomere nach Schritt (d) mit einem oder mehreren der folgenden zusätzlichen Schritte reduziert werden kann:
 - (a) Zugabe eines weiteren, schneller reagierenden Monomers;
 - (b) Zugabe eines weiteren Initiators; und
 - (c) Erhöhung der Polymerisationstemperatur.
 15. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Copolymere, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausgangsmenge Wasser bereitgestellt wird, zu der schrittweise, mit im wesentlichen einheitlichen Einspeisegeschwindigkeiten Monomere, Polymerisationsinitiatoren und Neutralisationsmittel als separate Ströme oder Gemische der genannten Monomere, Initiatoren und Neutralisationsmittel eingespeist werden oder gleichzeitig eingespeist werden, wobei die genannten Monomere zu 3–65% Masseanteilen, zum Beispiel zu 5–65% Masseanteilen gemessen an der Gesamtmasse der Monomere zumindest eine monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Monomermolekül, deren Salze und Anhydride einer solchen Dicarbonsäure enthalten, und zu 35–97% Masseanteilen, z. B. zu 35–95% Masseanteilen, gemessen am Gesamtgewicht der Monomere, zumindest ein Comonomer enthalten, das unter den monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3–6 Kohlenstoffatomen pro Monomermolekül und den ungesättigten carboxylfreien Säuren ausgewählt werden kann, wobei die genannte Reaktion in Gegenwart eines Metallsalzaktivators bei etwa 80–200°C abläuft und nach Beendigung der zuvor genannten Polymerisation das genannte Copolymer entnommen wird
 16. Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wasserlösliche Waschmittelverbindung enthält, die unter anionischen, nichtionischen, zwitterionischen, ampholytischen Waschmittelverbindungen oder einem Gemisch dieser ausgewählt wird; die einen Builder enthält, der unter den Alkalimetallsalzen der Carboxymethyloxysuccinsäure und der Diglycolsäure, Natrium- und Kaliumdiphosphat, Natrium- und Kaliumtripolyphosphat, Etherpolycarboxylate, Citraten, aus Polycarboxylaten und Polyacrylsäuren gewonnener Stärke oder Cellulose ausgewählt wird, und bis zu 35% Masseanteile, z. B. von 0,1 bis zu 20% Masseanteile, vorzugsweise von 0,5 bis zu 5,0% Masseanteile eines Copolymers enthält, das in einem, den Ansprüchen 1–15 entsprechenden Verfahren hergestellt wurde.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Copolymere, die als Kesselsteinlösendes Mittel, Dispersionsmittel und Inkrustationsinhibitoren verwendet werden können und dafür hervorragende Eigenschaften aufweisen. Als copolymerisierte monomere Einheiten umfassen diese Copolymere Einheiten monoethylenisch ungesättigter Dicarboxylsäuren, z. B. Maleinsäure, und Einheiten mit zumindest einem Comonomer, die unter monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, z. B. Acrylsäure, und monoethylenisch ungesättigten carboxylfreien Monomeren, z. B. Alkylester und Acrylsäuren, ausgewählt wurden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Copolymere von monethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten carboxylfreien Monomeren können als kesselsteinlösendes Mittel, Dispersionsmittel, Inkrustationsinhibitoren in Waschmitteln, Peptisationsmittel und Flußmittel für Bohrf Flüssigkeiten verwendet werden. In der Vergangenheit sind verschiedene Verfahren zur Herstellung dieser Copolymere unter Verwendung von Systemen mit wäßrigen Lösungsmitteln beschrieben worden, darunter sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Verfahren.

Nach dem bisherigen Kenntnisstand im Fachgebiet über die in der vorliegenden Erfindung auftretenden Copolymere sind die großen Unterschiede im Reaktionsvermögen von Dicarbonmonomeren, z. B. Maleinsäure, und Monocarbonmonomeren, z. B. Acrylsäure, bekannt. Um eine vollständige oder fast vollständige Polymerisation der Maleinsäure zu erreichen, wurden bisher diskontinuierliche Verfahren, bei denen das schneller polymerisierende Acrylsäuremonomer langsam auf einen „Absatz“ aus Maleinsäuresalz gegeben wird, zur Herstellung dieser Copolymere angewendet (US-PS-4.659.793). Ein neueres, kontinuierliches Verfahren stützt sich auf eine lange Verweildauer in einer komplexen Reihe von Reaktor-„Kaskaden“ (US-PS-4.725.655). Der Mangel der früher nach dem diskontinuierlichen „Absatz“-Verfahren hergestellten copolymeren Lösungen bestand in einem hohen Anteil nicht umgesetzter Dicarbonsäuren, die die Wirksamkeit des Copolymers bei bestimmten Anwendungsarten verringerten. Dieses Problem wurde offensichtlich mit dem US-PS-4.659.793 gelöst, das ein diskontinuierliches Verfahren in wäßriger Lösung zur Herstellung von Copolymeren monoethylenisch ungesättigter, aliphatischer Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und deren Monoalkalimetall- oder Monoammoniumsalze mit α - β -ethylenisch ungesättigten Monomeren, die über Carboxalgruppen wie die Methacrylsäure oder über Sulfongruppen wie die 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure verfügen, beschreibt. Bei Verwendung (i) eines wasserlöslichen, radikalischen Reaktionsinitiators, z. B. Wasserstoffperoxid, in Konzentrationen von 0,5–10% Masseanteile der Monomerkonzentration insgesamt, und (ii) von 1 bis 250 ppm Metallionen, z. B. Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen sowie bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 7 war dieses Verfahren hinsichtlich der Reduzierung des nichtpolymerisierten Rückstandes an Dicarbonsäuren auf weniger als 0,5% Masseanteile bei stabiler relativer Molekülmasse der Copolymere offensichtlich erfolgreich. Die Konzentration der Dicarbonsäuren mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül lag zwischen 10 und 70% Masseanteile, und die Konzentration der ethylenisch ungesättigten Monomere mit 3–10 Kohlenstoffatomen pro Molekül lag zwischen 30 und 90% Masseanteile an der Gesamtmasse der Monomere.

Ein typisches diskontinuierliches Verfahren wird im US-PS-4.659.793 beschrieben, in dem ein Reaktionsapparat gleichzeitig mit Dicarbonsäure und Metallionensalz bestückt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Temperatur zwischen 40°C und 150°C erhitzt, und der Initiator sowie das α - β -ethylenisch ungesättigte Monomer wurden dann in wäßriger Lösung über 3–10 Stunden in das erhitzte Reaktionsgemisch gegeben. Jedoch werden, da der Reaktionsprozeß bereits beginnt, wenn sich die monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure im Reaktionsgefäß befindet und die Monocarbonsäure zusammen mit dem Initiator über einen bestimmten Zeitraum hinweg dazugegeben wird, Copolymere synthetisiert, deren Zusammensetzung sich während der ganzen Reaktion verändert. Da die Dicarbonsäure in den ersten Phasen der Reaktion in einer großen Konzentration vorliegt, führt dies zur Herstellung eines Copolymers, das sich hauptsächlich aus der Dicarbonsäure zusammensetzt. Da sich die Konzentration der zugefügten Monomere erhöht, ist der Monomergehalt der Reaktionslösung veränderlich; mit der wachsenden Konzentration der zugefügten Monomere ändert sich die Zusammensetzung des anfänglich produzierten Monomers. In ähnlicher Weise besteht das in den letzten Phasen der Reaktion gebildete Copolymer, wenn die meiste Dicarbonsäure polymerisiert worden ist, und das zugefügte Monomer jetzt in einer höheren Konzentration vorliegt als die Dicarbonsäure, zu diesem Zeitpunkt hauptsächlich aus dem zugefügten Monocarbonmonomer.

Ein weiterer Nachteil des im US-PS-4.659.793 dargelegten „Absatz“-Verfahrens ist, daß zur Herstellung der vorteilhafteren Copolymere mit niedriger relativer Molekülmasse bei der Reaktion ein höherer Metallionenspiegel erforderlich ist. Dies jedoch ist aus ökologischer Sicht nicht erstrebenswert, da das Metall im Endprodukt verbleibt und somit letztlich in die Umwelt gelangen könnte.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung dieser Polymere ist ein im US-PS-4.725.655 dargelegtes kontinuierliches Kaskadenverfahren, von dem es heißt, es sei schneller und ökonomischer als ein diskontinuierliches Verfahren. In diesem Patent wird die Copolymerisierung von (a) monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül bei Konzentrationen von 40–90% Masseanteilen an Monomeren, (b) monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3–10 Kohlenstoffatomen pro Molekül bei Konzentrationen von 40–90% Masseanteilen an Monomeren und wahlweise von carboxylfreien Monomeren bei Konzentrationen unter 20% Masseanteilen an den Monomeren beschrieben. Dieses Verfahren, das nur kontinuierlich betrieben werden kann, beginnt mit der Füllung aller Reaktionsgefäße – in der Regel drei – mit einer wäßrigen Lösung eines Copolymers der monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, die im diskontinuierlichen Verfahren nach DE-PS-3.147.489 hergestellt worden sind. Dabei werden Ausgangspolymere mit einer Zusammensetzung verwendet, die der herzustellenden ähnlich ist. Dann werden die Reaktionsapparate auf eine Temperatur zwischen 60°C und 150°C erhitzt. Nun werden die Dicarbonsäure und mindestens 40% Masseanteile der Monocarbonsäure zusammen mit 0,5–6,0% Masseanteilen des Initiators und ausreichend Neutralisationsmittellösung (20–80% Masseanteile des Säuregewichtes) für die Neutralisation in den ersten Reaktionsapparat gegeben. Weitere Mengen Monocarbonsäure und Initiator werden in den zweiten Reaktionsapparat gegeben oder auf alle angeschlossenen Reaktionsapparate verteilt. Wird ein Comonomer eines carboxylfreien Monomers verwendet, kann es in den ersten Reaktionsapparat oder in eine Verbindung aus dem ersten Reaktionsapparat und denen der Kaskade gegeben werden. Die Gesamtmenge der verwendeten Monomere reicht von 20 bis 70% Masseanteilen am Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung. Die Reaktionslösung wird nach einer Verweildauer von 0,5–8 Stunden dem letzten Reaktionsapparat entnommen.

Ähnlich den zuvor beschriebenen diskontinuierlichen Verfahren entsteht auch in diesem kontinuierlichen Verfahren ein Polymer mit gemischter Zusammensetzung. Dies ergibt sich teilweise aus dem Umstand, daß die zuerst eingebrachten Copolymere in einem diskontinuierlichen Prozeß hergestellt wurden, bei dem Copolymere mit gemischter Zusammensetzung entstehen. Obwohl alle Monomere gleichzeitig in den ersten Reaktionsapparat gegeben werden können und so eine homogenere Zusammensetzung entstehen würde, so verändert sich die Zusammensetzung doch, nachdem das Copolymer in den zweiten Reaktionsapparat gelangt ist und nur Monocarbonsäure und/oder carboxylfreie Monomere in den Reaktionsapparat gegeben werden, so daß das Endprodukt hauptsächlich aus den zugegebenen Monomeren besteht. Die mehrstufigen Reaktionsapparate

und die für dieses Verfahren erforderliche technische Ausstattung sowie die mit diesem Verfahren verbundenen Steuerungsprobleme haben nachteilige Auswirkungen auf die Wirksamkeit des Verfahrens und die Homogenität der Zusammensetzung der Copolymere.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Von uns wurde ein Verfahren gefunden – ein kontinuierliches oder diskontinuierliches in wässriger Lösung –, das mit einem hohen Umsetzungsgrad die Herstellung von Copolymeren in einer homogenen und relativ gleichförmigen Zusammensetzung aus (i) aliphatischen monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, insbesondere Maleinsäure, aus (ii) ungesättigten Monomeren mit Monocarbonsäure – Funktionalität wie Acrylsäure und/oder ungesättigten Monomeren mit Monocarbonsäure – Funktionalität wie die Alkylester der Acrylsäure.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht ein Verfahren, mit dem

- a) eine Ausgangsmenge Wasser in einem Reaktionsapparat bereitgestellt wird;
- b) schrittweise Monomere, Polymerisationsinitiatoren und Neutralisierungsmittel dazugegeben werden, die als getrennte Ströme eingebracht werden oder als Gemische davon, wobei jeder Strom mit einer im wesentlichen gleichförmigen Zuflußgeschwindigkeit einspeist und die Ströme in einem Zeitraum, der mindestens 25% oder z. B. ein Drittel oder mehr der gesamten Zuflußzeit der Ströme ausmacht, gleichzeitig eingebracht werden, wobei die Monomere (A) 3–65% Masseanteile, z. B. 5–65% Masseanteile des Gesamtgewichtes der Monomere, die aus zumindest einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder einem Salz oder Anhydrid daraus bestehen, ausmachen, und (B) zu 35–97% Masseanteilen, z. B. 35–95% Masseanteilen des Gesamtgewichtes der Monomere, aus zumindest einem Comonomer bestehen, das unter monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3–6 Kohlenstoffatomen pro Monomermolekül und ungesättigten carboxylfreien Monomeren ausgewählt worden ist;
- (c) ein Metallsalzaktivierungsmittel in den Reaktionsapparat eingebracht wird, wobei dieses Metallsalzaktivierungsmittel in der Ausgangsmenge Wasser enthalten sein kann, während der Zugabe der Monomere beigelegt werden kann, nach der Zugabe von einem oder mehreren Monomere beigelegt oder in kombinierter Weise gegeben werden kann;
- (d) die Reaktion etwa bei einer Temperatur von 80–200°C abläuft; und
- (e) das entstehende Copolymer aus dem Reaktionsapparat bereitgestellt wird.

Im Vergleich zu den in Verfahren nach dem bisherigen Kenntnisstand hergestellten Copolymeren und bei Verwendung derselben Monomere entstehen bei diesem relativ unkomplizierten Verfahren Copolymere mit einer homogenen Zusammensetzung und potentiell verbesserten Eigenschaften. Ebenso kann die relative Molekülmasse der Copolymere gesteuert werden, da sowohl die Restmonomere als auch die im Endprodukt enthaltenen Metalle auf einem ökologisch vertretbaren Niveau gehalten werden können.

In einer Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den mit Wasser gefüllten Reaktionsapparat und in Gegenwart eines Metallsalzaktivierungsmittels schrittweise und in im wesentlichen gleichbleibenden Mengen drei Beigaben, vorzugsweise linear und voneinander getrennt, auch in gelöster Form, zugeführt, wobei in einer Beigabe die Monomere, in der anderen der Polymerisationsinitiator und in der weiteren das Neutralisationsmittel enthalten sind. Bei einer anderen Variante werden zwei oder mehr der drei Beigaben vor der Einspeisung in den Reaktionsapparat gemischt, und bei einer weiteren Variante erfolgt eine getrennte Zugabe der Monomere, z. B. als Lösungen.

Copolymere der (i) monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und (ii) monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigten carboxylfreien Monomere mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von etwa 1000 bis 100000 können durch die Zugabe dieser Monomere in das Reaktionsgefäß in zumindest anfänglich etwa gleich großen Zugabemengen, zusammen mit wasserlöslichen, freien radikalischen Reaktionsinitiatoren, hergestellt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in den Reaktionsapparat anfänglich nur Wasser oder eine wässrige Lösung eines Metallsalzaktivators gegeben, die dann auf eine höhere Temperatur erhitzt wird.

Monomere, Initiatoren und Neutralisationsmittel werden anschließend dazugegeben, jede Substanz in im wesentlichen gleich großen Zugabemengen. Zum Beispiel kann die Zugabe dieser beizufügenden Substanzen gleichzeitig und linear oder bei leicht differierenden Zugabemengen und Zeitpunkten erfolgen.

Der Metallsalzaktivator kann in der Ausgangsbeschickung enthalten sein, zusammen mit den Monomeren in das Reaktionsgefäß gegeben werden, nach der Zugabe von einem oder mehreren Monomere oder entsprechend verteilt zugegeben werden.

Die Monomere, Initiatoren und Neutralisationsmittel können als einzelne Ströme, z. B. in der Form von Lösungen, in das Reaktionsgefäß eingespeist werden. Eine Variante besteht darin, zwei oder mehr der drei Ströme vor ihrer Einspeisung in den Reaktionsapparat zu verbinden. Eine weitere bevorzugte Variante ist die Zugabe der Monomere in einzelnen Strömen. Die Menge und der Zeitpunkt der Zugabe der Monomere und des Initiators kann mit Hinblick auf die unterschiedliche Reaktionsfreudigkeit der Monomere variabel gestaltet und die Umsetzung der Monomere somit maximiert werden. Dieses Verfahren kann sowohl als ein kontinuierliches als auch als ein diskontinuierliches betrieben werden, wobei einem kontinuierlichen Verfahren der Vorzug eingeräumt wird.

Die Zusammensetzung der in den Reaktionskolben gegebenen Monomere entspricht der Zusammensetzung des copolymeren Endproduktes. Werden die Copolymere separat eingespeist, werden sie in im wesentlichen gleich großen Zugabemengen, vorzugsweise linear beigegeben.

Werden die verwendeten Monomere separat eingespeist und haben sie das gleiche Reaktionsvermögen, ist es in der Regel wünschenswert, die Zugabe eines jeden Monomers zum gleichen Zeitpunkt zu beginnen und die Zugabe eines jeden Monomers zum gleichen Zeitpunkt zu beenden. Haben die Monomere jedoch ein unterschiedliches Reaktionsvermögen, kann die Zugabemenge zum Ausgleich der Differenzen im Reaktionsvermögen variieren. Werden Monomere unterschiedlichen Reaktionsvermögens verwendet, kann die Zugabe eines jeden der Monomere oder der Monomerenlösungen zur gleichen Zeit begonnen werden, jedoch ist es wünschenswert, langsam reagierende Monomere, im Vergleich zur Einspeisedauer bei schneller reagierenden Monomeren, in einem kürzeren Zeitraum einzubringen. Deshalb wird die Zugabe der langsamer reagierenden Monomere vor der Zugabe der schneller reagierenden Monomere beendet. Obwohl eine Abhängigkeit vom Grad des

Reaktionsvermögens der Monomere besteht, ist es am besten, die langsam reagierenden Monomere in etwa 25–75% der Einspeisezeit für die schneller reagierenden Monomere in den Reaktionskolben zu geben. Werden die Monomere in getrennten Strömen zugeführt, erfolgt die Zufuhr dementsprechend zumindest anfänglich gemeinsam, wobei diese Form der Zugabe mindestens 25% und vorzugsweise mindestens 75% der gesamten Einspeisedauer der Monomere beträgt.

Vorzugsweise wird die Mehrzahl der Monomere oder Monomerenlösungen gleichzeitig und linear zugeführt.

Auf die gleichzeitige Zufuhr von Monomeren („cofeed“) folgt oft ein abschließender Polymerisationsschritt („chase“), um die Anzahl der nicht polymerisierten, langsamer reagierenden Monomere mit in der Fachwelt gut bekannten Mitteln zu reduzieren, wie mit der (a) nachträglichen Zufuhr von schneller reagierenden Monomeren, (b) der Erhöhung der Polymerisationstemperatur, (c) der nachträglichen Zugabe eines Initiators (Katalysators) oder einer Verknüpfung dieser oder anderer Verfahren.

Unter den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Monomeren sind monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, deren Salze, z. B. deren Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze, und die Anhydride der cis-Dicarbonsäuren. Unter den geeigneten Monomeren befinden sich z. B. die Maleinsäure, die Itaconsäure, die Mesacon- und Fumarsäure, die Citraconsäure und die Anhydride der cis-Dicarbonsäure, z. B. Maleinanhydrid. Von diesen Monomeren ist Maleinanhydrid am besten geeignet. Die Konzentration der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure reicht von 3–65% Masseanteilen, z. B. 5–65% Masseanteilen der gesamten Monomerkonzentration.

Unter den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Monomeren befinden sich auch monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3–6 Kohlenstoffatomen pro Molekül und/oder ungesättigte carboxylfreie Monomere. Die Konzentration dieser Monomere reicht von 35–97% Masseanteilen, z. B. von 35–95% Masseanteilen und vorzugsweise von 40–90% Masseanteilen an der gesamten Monomerkonzentration.

Zu den geeigneten monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren gehören die Acrylsäure, die Methacrylsäure, die Vinylessigsäure, die Crotonsäure und die Acryloxypropionsäure. Die am besten geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure ist die Acrylsäure.

Beispiele für geeignete ungesättigte carboxylfreie Monomere sind die Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäuren wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat und Isobuthylmethacrylat; die Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäuren wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; Acrylamide; Methacrylamide; N-tertiäres Butylacrylamid; N-Methylacrylamid; N,N-Dimethylacrylamid; Acrylnitril; Methacrylnitril; Allylalkohol; Allylsulfonsäure; Allylphosphonsäure; Vinylphosphonsäure; Dimethylaminoethylacrylat; Dimethylaminoethylmethacrylat; Phosphoethylmethacrylat; N-Vinylpyrrolidon; N-Vinylformamid; N-Vinylimidazol; Ethylenglycoldiacrylat; Trimethylolpropan (Auslassung, s. Patentanspruch 10; d. Übs.) salze. Die Konzentration des carboxylfreien Monomers kann bis zu 80% Masseanteile der gesamten Monomerkonzentration betragen. In der Regel beträgt die Konzentration bis zu 35% Masseanteile und ist abhängig von der Löslichkeit des jeweiligen Monomers im Reaktionsgemisch.

Wasserlösliche Initiatoren, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind u. a. Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperphosphat, Ammoniumperphosphat, Kaliumperphosphat, 2,2-Azobis(Cyanovaleriansäure) oder Kombinationen dieser Substanzen. Es zeigte sich, daß die vorteilhaften Eigenschaften mehrerer dieser Initiatoren durch deren Verwendung in Kombinationen ausgenutzt werden können. Zum Beispiel ermöglicht Wasserstoffperoxid eine gute Steuerung der relativen Molekülmasse, wenn auch etwas auf Kosten der Umsetzung der Monomere, während Natriumperoxodisulfat für eine hohe Umsetzung der Monomere in Polymere sorgt, aber etwas auf Kosten der Steuerung der relativen Molekülmasse. Durch die Kombination solcher Initiatoren wie Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können die gewünschten Eigenschaften hinsichtlich der Steuerung der relativen Molekülmasse und der hohen Umsetzung der Monomere in Polymere erzielt werden. Das am besten geeignete Initiatorsystem ist eine Kombination aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Die Konzentration des Initiators insgesamt liegt zwischen 0,5 und 20% und vorzugsweise zwischen 1 und 10% Masseanteilen am Gesamtgewicht der Monomere.

Metallsalzaktivatoren, die bei dieser Polymerisation verwendet werden können, sind u. a. die wasserlöslichen Salze des Cobalts, Eisens, Kupfers, Nickels, Mangans, Zirconiums und Zinks oder Kombinationen davon. Beispiele unter den Metallsalzen sind Kupfersulfatpentahydrat, Eisensulfatheptahydrat, Kupferacetat, Eisenacetat, Manganacetat, Cerium(IV)-sulfat, Calciumacetat, Calciumsulfat, Calciumnitrat, Zinkacetat, Zinkchlorid, Titan(III)-chlorid, Titan(IV)-chlorid, Blei(II)-acetat, Blei(IV)-acetat, Kupferacetat, Eisenacetathydroxid, Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)- und Eisen(III)-phosphat, Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)- und Kupfer(II)-bromid, Kupfer(I)-nitrat, Eisen(III)-sulfat, Manganbromid, Manganchlorid, Cobalt(II)-acetat, Cobalt(II)-chlorid, Cobalt(II)-Nitrat, Cobalt(II)-sulfat, Cerium(III)-chlorid, Cerium(III)-nitrat, Cerium(III)-sulfat, Zinknitrat, Zinkphosphat, Zinksulfat, Mangannitrat, Mangansulfat, Blei(II)-chlorid, Blei(II)-nitrat u. ä. Die am besten geeigneten Metallsalzaktivatoren sind die kupferhaltigen Verbindungen. Es zeigte sich, daß Kupfer in seiner Fähigkeit, die relative Molekülmasse und den Grad der Verzweigung bei Beibehaltung einer hohen Umsetzung von Monomeren in Polymere zu steuern, einzigartig ist. Weiterführend wird dies in der U.S.-Parallelanmeldung lfd. Nr. 475.580, eingegangen am 6. Februar 1990, beschrieben, die auf den gleichen Namen wie den des Anmelders der vorliegenden Erfindung lautet. Die geeignete Konzentration der Salze reicht von 1 bis 200 ppm, vorzugsweise von 1 bis 25 ppm, ausgehend vom Gesamtgewicht der Monomere.

Der Metallsalzaktivator hilft bei der Steuerung der relativen Molekülmasse der Polymere. Allgemein gilt, daß mit steigender Konzentration des Metallsalzaktivators die relative Molekülmasse sinkt. Am meisten bevorzugt werden Copolymere mit geringer relativer Molekülmasse. Da jedoch der Metallsalzaktivator auch bei der Nutzung des Copolymers in diesem verbleibt, ist es auf Grund der gegenwärtigen ökologischen Probleme überaus wünschenswert, die Menge des an der Reaktion beteiligten Metalls und somit jene Menge zu begrenzen, die letztendlich in die Umwelt gelangt. Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen und die Verwendung einer nicht nur auf diesen Zweck beschränkten Kombination von Initiatoren können die bevorzugten Copolymere mit geringer relativer Molekülmasse mit einem hohen Umsetzungsgrad und einem geringen Grad an Metallinitiatoren hergestellt werden. Auch wenn der Metallsalzaktivator in die Ausgangsfüllung des Reaktionsapparates gegeben werden kann, er zusammen mit den Monomeren in das Reaktionsgefäß gegeben oder nach der Zugabe von einem oder mehreren der Monomere eingespeist wird, so liegt der für die Gabe des Metallsalzaktivators am besten geeignete Zeitpunkt nach der Zugabe der Dicarbonsäure, und die am besten geeignete Einspeisevariante ist die einmalige Gabe des gesamten Metallaktivators in wäßriger Lösung.

Die Polymerisation wird vorzugsweise bis zur Bildung von 20–80% Masseanteilen Festsubstanz und am besten bis zur Bildung von 30–65% Masseanteilen Festsubstanz geführt. Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen 80 und 150°C, am besten zwischen 90 und 120°C. Wird das Verfahren auf diskontinuierliche Weise ausgeführt, so können die Einspeisezeiten für die Monomere von 1 bis zu 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 4 Stunde betragen. Läuft das Verfahren als kontinuierlicher Prozeß, sollte vorzugsweise eine Verweildauer von zumindest 30 Minuten gewählt werden. Ist der Grad der Restmonomere höher als gewünscht, kann eine nachträgliche Gabe von Initiator oder Initiator und Monomer erfolgen. Die im Verlaufe des Verfahrens stattfindende Neutralisierung durch Zugabe des Neutralisationsmittels, z. B. durch die Zugabe einer entsprechend äquivalenten basischen 20–80%igen, vorzugsweise 40–60%igen Lösung entsprechend dem Säuregehalt des Monomergemisches, erfolgt vorzugsweise durch die kontinuierliche und lineare Einspeisung des Neutralisationsmittels während des gesamten Polymerisationsvorganges. Der pH-Wert der Reaktionslösung wird vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 7 gehalten, am besten jedoch zwischen 4 und 6. Unter den geeigneten Basen befinden sich Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Ammoniumhydroxid. Soll eine Alternative zur getrennten Zufuhr des Neutralisationsmittels gefunden werden, ist eine Kombination mit der Dicarbonsäure vorzuziehen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die relative Monomerenkonzentration in der Reaktionslösung in sich konstant gehalten wird und das hergestellte Copolymer somit eine gleichförmige und stabile Zusammensetzung hat, wie durch die Entnahme von Proben zu verschiedenen Zeitpunkten des Reaktionsablaufes aus dem Reaktionsmedium und durch die Kontrolle der Zusammensetzung der Monomere im Reaktionsgefäß mittels einer leistungsstarken Flüssigkeitschromatographie (HPLC) belegt werden konnte. In ähnlicher Weise wurden Proben aus Reaktionsabläufen entnommen, die nach dem zuvor beschriebenen „Absatz“-Verfahren durchgeführt wurden, wobei sich zeigte, daß in den ersten Reaktionsphasen ein Polymer mit einem hohen Anteil an anfänglich im Reaktionsapparat enthaltenen Monomeren gebildet wird. Im weiteren Verlauf der Reaktion erhöht sich in der Zusammensetzung des Polymers der Anteil der zugegebenen Monomere, bis das hergestellte Polymer in den letzten Phasen der Reaktion überwiegend aus den zugeführten Monomeren besteht. Diese Ergebnisse können auch der beigelegten Zeichnung (Fig. 1) entnommen werden, in der auf der X-Achse die Zeit in Stunden (h), und auf der Y-Achse die Konzentration der Maleinsäure in % dargestellt sind; Linie „A“ verkörpert das im „Absatz“-Verfahren hergestellte Maleat-Copolymer, und Linie „B“ verkörpert das im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Maleat-Copolymer.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymere können zur Verbesserung der Inkrustationsinhibition in Konzentrationen von bis zu 35% Masseanteilen, vorzugsweise von 0,1–20% Masseanteilen, und am besten von 0,5–5,0% Masseanteilen in Waschmittelzusammensetzungen gegeben werden. Diese Zusammensetzungen können sowohl einen synthetischen Builder und eine wasserlösliche organische Waschmittelverbindung, z. B. anionische, nichtionische, zwitterionische und ampholytische Waschmittelverbindungen sind nicht zentrales Thema der vorliegenden Erfindung, da diese den Fachleuten auf dem Gebiet der Waschmittel gut bekannt sind.

Unter den Beispielen für die Builder-Verbindungen, die in der Waschmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, befinden sich die Alkalimetallsalze der Carboxymethyloxysuccinsäure und der Diglycolsäure, Natrium- und Kaliumdiphosphat, Natrium- und Kaliumtripolyphosphat, Etherpolycarboxylate, Citrate, aus Polycarboxylaten, Polyacrylsäuren und ähnlichen Substanzen gewonnene Stärke oder Cellulose. Weitere Substanzen, die in der Zusammensetzung eines Waschmittels enthalten sein können, sind die gewöhnlich darin vertretenen Stoffe. Typische Beispiele dafür sind schmutztragende Substanzen, hydrotrope Verbindungen, Korrosionshemmer, Farbstoffe, Geruchsstoffe, Füllstoffe, Abrasivmittel, optische Aufheller, Enzyme, Seifenverstärker, Selfendispersionsmittel, Germicide, Anti-Anlaufmittel, kationische Waschmittel, Weichmacher, Dechlorierungsmittel, Poliermittel u. ä. Der verbleibende Teil der Waschmittelzusammensetzung ist Wasser.

Die Waschmittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann in jeder für solche Zusammensetzungen üblichen physischen Form bereitgestellt werden, z. B. als Pulver, Granulat, Flocken, Barren, Tabletten, Fäde, Flüssigkeiten, Pasten u. ä. die Waschmittelzusammensetzung kann auf gewöhnliche Art und Weise hergestellt und genutzt werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polymere besteht darin, daß sie in gewissem Maße biologisch abgebaut werden können. Ein aus syntetischen Polymeren bestehender und biologisch abbaubarer Waschmittelzusatz ist vorteilhaft, da die Verwendung nicht biologisch abbaubarer, polymerischer Zusätze auf Grund der Bildung von Polysäuren zu einer Belastung der Umwelt führen kann.

Ausführungsbeispiele

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch die angeführten Beispiele, die nur dem Zweck der Illustration dienen und nicht als Einengung des Geltungsbereiches der Erfindung ausgelegt werden sollen, näher beschrieben. Alle Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich auf Masseanteile, sofern es nicht anders ausgewiesen ist.

Beispiel 1

In einen 3-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet ist, wurden 350 g entionisiertes Wasser und 8 g einer 0,15% Masseanteile enthaltenden Lösung von Eisensulfat heptahydrat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde auf 90°C ± 3°C erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt wurden eine Monomerlösung auf 230 g entionisiertem Wasser, 325 g 97%iger Acrylsäure und 147,8 g Maleinanhydrid, eine Initiatorlösung aus 75 g entionisiertem Wasser, 25 g Natriumperoxodisulfat und 16,7 g 30%igen Wasserstoffperoxids, und eine neutralisierende Lösung aus 300 g 50%igem Natriumhydroxid, 50 Äquivalentprozent bezüglich der Monomere, linear und separat über 2,5 Stunden in den Kolben gegeben, wobei die Temperatur auf 90°C ± 3°C stabil gehalten wurde. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System über 30 Minuten auf 70°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von 280 g einer 40%igen wäßrigen Lösung von NaOH auf etwa 7 eingeregelt. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7 hat einen Festsubstanzgehalt von 39,5% und bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,46 PaS (460 cps). Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde das Massemittel der relativen Molekülmasse (Mw) mit 11 900 und das

Zahlenmittel der relativen Molekülmasse (M_n) mit 4310 bestimmt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,5% und an Acrylsäure unter 0,01%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen. Der biologische Abbau des entstehenden Polymers betrug in einem über 30 Tage ausgeführten Test zur Ermittlung des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) 3,3%.

Beispiel 2

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß 25 g Natriumperoxydisulfat in 75 g destilliertem Wasser gelöst und so in die Initiatorlösung gegeben wurde. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,1 enthielt zu 40% Festsubstanzen und hatte bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 1,7 PaS (1700 cps). Durch eine GPC wurden für M_w 27 500 und M_n 5340 ermittelt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,7% und an Acrylsäure unter 0,02%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 3

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, nur enthielt die Neutralisationslösung 572 g 50%iges Natriumhydroxid, 95 Äquivalent-% bezüglich der Monomere, und nach der Polymerisation erfolgte keine Neutralisation. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,8 enthielt zu 41% Festsubstanzen und hatte bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,17 PaS (170 cps). Durch eine GPC wurden für M_w 5440 und M_n 1930 ermittelt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 4,2% und an Acrylsäure unter 0,02%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 4 (Vergleich)

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde wiederholt, nur die das Reaktionsgemisch neutralisierende Lösung wurde nicht gegeben. Die nach der Polymerisation zuzufügende Neutralisationslösung wurde auf 560 g einer 40%igen Lösung von Natriumhydroxid in Wasser aufgestockt. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,7 enthielt zu 41,5% Festsubstanzen und hatte bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,25 PaS (250 cps). Durch eine GPC wurden für M_w 10 100 und M_n 5900 ermittelt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug mehr als 5% und an Acrylsäure 0,3%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 5

In einen 3-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet war, wurden 350 g entionisierten Wassers und 8 g einer 0,15% Masseanteile enthaltenden Lösung von Eisensulfatheptahydrat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde auf $90^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 240 g entionisiertem Wasser, 275 g 97%iger Acrylsäure und 147,8 g Maleinanhydrid, 50 g Vinylacetat, eine Initiatorlösung aus 75 g entionisiertem Wasser, 25 g Natriumperoxydisulfat und 16,7 g 30%igem Wasserstoffperoxid und eine Neutralisationslösung aus 273 g 50%igem Natriumhydroxid, 50 Äquivalent-% bezüglich der Konzentration der Acrylsäure und des Maleinanhydrids, über 2,5 Stunden linear und separat in den Kolben gegeben, wobei die Temperatur bei $90^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System 30 Minuten lang auf 70°C abgekühlt. Bei 70°C wurde der pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von 230 g einer 50%igen wäßrigen NaOH-Lösung auf etwa 7 eingeregelt.

Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,4 enthielt zu 41,7% Festsubstanzen und hatte bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,89 PaS (890 cps). Durch eine GPC wurden für M_w 15 500 und M_n 5460 ermittelt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,7%, an Acrylsäure 0,01% und an Vinylacetat 0,07%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen. In einem über 30 Tage durchgeführten BSB-Test wurde das hergestellte Polymer zu 9,6% biologisch abgebaut.

Beispiel 6

Das Verfahren nach Beispiel 5 wurde wiederholt, nur wurden statt des Vinylacetates 50 g 2-Hydroxyethylmethacrylat verwendet. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,2 enthielt zu 41,4% Festsubstanzen und hatte bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,93 PaS (930 cps). Durch eine GPC wurden für M_w 18 500 und M_n 5580 ermittelt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,6%, an Acrylsäure 0,01% und an Hydroxyethylmethacrylat weniger als 0,01%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen. In einem über 30 Tage durchgeführten BSB-Test wurde das hergestellte Polymer zu 7,0% biologisch abgebaut.

Beispiel 7

In einen 3-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet ist, wurden 650 g entionisiertes Wasser und 16 g einer 0,15% Masseanteile enthaltenden Lösung von Eisensulfatheptahydrat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde auf $90^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 460 g entionisiertem Wasser, 650 g 97%iger Acrylsäure und 295,6 g Maleinanhydrid, eine Initiatorlösung aus 150 g entionisiertem Wasser, 50 g Natriumperoxydisulfat und 33,4 g 30%igen Wasserstoffperoxids, und eine neutralisierende Lösung aus 600 g 50%igem Natriumhydroxid, 50 Äquivalent-% bezüglich der Monomere, linear und separat über 2,5 Stunden in den Kolben gegeben, wobei die Temperatur auf $90^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ stabil gehalten wurde. Die Temperatur wurde für weitere 30 Minuten auf 90°C gehalten; nach dieser Zeit wurden 29 g Acrylsäure und 5 g Natriumperoxydisulfat gelöst in 45 g entionisiertem Wasser, über 30 Minuten linear und separat eingespeist. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System über 30 Minuten auf 70°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von 560 g einer 40%igen wäßrigen Lösung von NaOH auf etwa 7 eingeregelt.

Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7 hat einen Festsubstanzgehalt von 40,0% und bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 0,55 PaS (550 cps). Durch eine GPC wurde M_w mit 17 600 und M_n mit 5210 bestimmt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,2% und an Acrylsäure unter 0,01%, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 8

In einen 1-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet war, wurden 240 g entionisiertes Wasser und 16 g einer 0,15 % Masseanteile enthaltenen Lösung von Kupfersulfat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde bis zum Rückfluß erhitzt; zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 200 g 97%iger Acrylsäure und 42,7 g Maleinanhydrid, eine Initiatorlösung aus 38,3 g 30%igen Wasserstoffperoxids und eine neutralisierende Lösung aus 145,5 g 50%igen Natriumhydroxids, 50 Äquivalent-% bezüglich der Monomere linear und separat über 2 Stunden bei Beibehaltung der Rückflußerhitzung in den Kolben eingespeist. Für weitere 30 Minuten wurde die Rückflußerhitzung aufrechterhalten; danach wurde der pH-Wert durch die Zugabe von 120 g einer 50%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung auf etwa 7 eingeregelt. Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,3 hat einen Festsubstanzgehalt von 41,3 % und bei 25 °C eine Brookfield-Viskosität von 0,3 PaS (300 cps). Durch eine GPC wurde Mw mit 4080 und Mn mit 2620 bestimmt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,4 % und an Acrylsäure unter 0,1 %, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 9

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet ist, werden 500 g entionisiertes Wasser und 4 g einer 0,15 % Masseanteile enthaltenen Lösung von Kupfersulfat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde bis zum Rückfluß erhitzt; zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 400 g 97%iger Acrylsäure und 100 g Itaconsäure, eine Initiatorlösung aus 20,8 g 30%igem Wasserstoffperoxid und eine neutralisierende Lösung aus 412 g 50%igem Natriumhydroxid, 75 Äquivalent-% bezüglich der Monomere, linear und separat 3,0 Stunden lang bei Beibehaltung des Rückflusses in den Kolben gegeben. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System 30 Minuten lang auf 60 °C abgekühlt. Bei 60 °C wurde der pH-Wert der Lösung mit 81 g einer 50%igen Lösung aus Natriumhydroxid in Wasser auf etwa 7 eingeregelt; anschließend wurden 100 g Wasser dazugegeben. Die entstehende polymere Lösung enthielt zu 42,9 % Festsubstanzen und hatte bei 25 °C eine Brookfield-Viskosität von 30,6 PaS (30600 cps). Mit einer GPC wurde Mw mit 59700 und Mn mit 14000 ermittelt. Der Rückstand an Itaconsäure betrug 0,04 % und an Acrylsäure 0,64 %, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 10

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet war, wurden 480 g entionisiertes Wasser und 32 g einer 0,15 % Masseanteile enthaltenen Lösung von Kupfersulfatpentahydrat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde bis zum Rückfluß erhitzt; zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 400 g 97%iger Acrylsäure und 84,4 g Maleinanhydrid, eine Initiatorlösung aus 160,6 g 30%igen Wasserstoffperoxids und eine neutralisierende Lösung aus 290,8 g 50%igem Natriumhydroxid in 20 g entionisiertem Wasser, 75 Äquivalent-% bezüglich der Monomere, linear und separat 3,0 Stunden lang bei Beibehaltung des Rückflusses in den Kolben gegeben. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System 30 Minuten lang auf 50 °C abgekühlt. Bei 50 °C wurde der pH-Wert der Lösung mit 197,6 g einer 50%igen Lösung aus Natriumhydroxid auf etwa 7 eingeregelt. Die entstehende polymere Lösung enthielt zu 40,9 % Festsubstanzen und hatte bei 25 °C eine Brookfield-Viskosität von 0,25 PaS (250 cps). Mit einer GPC wurde Mw mit 4080 und Mn mit 2620 ermittelt. Der Rückstand an Maleinsäure betrug 0,48 % und an Acrylsäure 0,11 %, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 11

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung, einem Rückflußkondensator und Einspeisetrichtern ausgestattet war, wurden 500 g entionisiertes Wasser und 32 g einer 0,15 % Masseanteile enthaltenen Lösung von Kupfersulfatpentahydrat in entionisiertem Wasser gegeben. Diese Lösung wurde auf 90 °C ± 3 °C erhitzt; zu diesem Zeitpunkt wurde eine Monomerlösung aus 400 g 97%iger Acrylsäure und 100 g Itaconsäure, eine Initiatorlösung aus 166,3 g 30%igem Wasserstoffperoxid und eine neutralisierende Lösung aus 412 g 50%igem Natriumhydroxid in 100 g entionisiertem Wasser, 75 Äquivalent-% bezüglich der Monomere, linear und separat 3,0 Stunden lang unter Beibehaltung der Temperatur von 90 °C ± 3 °C in den Kolben gegeben. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System 30 Minuten lang auf 60 °C abgekühlt. Bei 60 °C wurde der pH-Wert der Lösung mit 81,2 g einer 50%igen Lösung aus Natriumhydroxid auf etwa 7 eingeregelt. Die entstehende polymere Lösung enthielt zu 37,6 % Festsubstanzen und hatte bei 25 °C eine Brookfield-Viskosität von 0,1 PaS (100 cps). Mit einer GPC wurde Mw mit 2550 und Mn mit 1660 ermittelt. Der Rückstand an Itaconsäure betrug weniger als 0,01 % und an Acrylsäure 0,06 %, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen. Die Ergebnisse der folgenden Ausführungsbeispiele (12–36) werden in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt. Ziel der Ausführungsbeispiele 12–36 war es, die vorliegende Erfindung zu optimieren, um die Menge des zur Kontrolle der relativen Molekülmasse des Produktes benötigten Metallaktivators noch weiter zu reduzieren und um den Rückstand an Monomeren minimal zu halten.

Beispiele 12–21

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen und einem runden Boden wurden 250 ml entionisiertes Wasser (DI) und 2,6 ml einer 0,5%igen Lösung aus Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gegeben. Die Lösung wurde auf 92 °C–96 °C erhitzt; anschließend wurden unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur von etwa 92 °C–96 °C die folgenden Substanzen gleichförmig und linear in den Kolben eingespeist: eine Lösung aus Natriummaleat, die 327 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung enthält, 181 g Maleinanhydrid und 305 g DI-Wasser; 390 g 97%iger Acrylsäure; und eine Katalysatorlösung aus 6,1 g Natriumperoxydisulfat, 34 g 35%igem Wasserstoffperoxid und 50 g DI-Wasser. Die Einspeisung aller zuzufügender Lösungen beginnt zum gleichen Zeitpunkt. Die Einspeisedauer für die verschiedenen Lösungen war verschieden und ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Nach Beendigung der Einspeisung wurde die Temperatur für eine weitere Stunde beibehalten und erst dann auf 65°C–67°C abgekühlt. Bei eingetretener Abkühlung wurden eine Reihe von die Polymerisation abschließenden Agenzien („Chasers“) hinzugegeben, deren erste Folge aus 10 g Natriumdisulfit in etwa 30 g DI-Wasser sowie anschließend 7 g Acrylsäure bestand. Danach wurde die zweite Folge dieser „Chaser“ gegeben, die aus einer Lösung aus 2 g t-Butylhydroperoxid und 2 g Natriumdisulfit in etwa 4 g Wasser bestand und dann zwei weitere Male wiederholt wurde. Die Füllung wurde dann auf 55°C abgekühlt; unter kräftigem Rühren und Kühlen erfolgte dann die Zugabe von 352 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung. Die monomeren Rückstände wurden gemessen und in Tabelle 1 zusammen mit der relativen Molekülmasse der Copolymere zusammengestellt, wobei die monomeren Rückstände als prozentuale Masseanteile, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen, angegeben werden.

Tabelle 1

Bsp.	Maleat	AS	Katal.	Zufuhrdauer, min		Rest % Malein (vor/nach Chaser)
				Mw	AS	
12	240	240	240	22 000	1,4/0,1	2,2/0,5
13	240	240	240	38 000	0,7/0,13	2,7/1,0
14	180	180	180	28 000	0,18/0,11	2,1/0,88
15	180	180	180	30 000	0,16/0,10	2,2/0,98
16	150	180	180	20 000	0,18/null	1,26/0,05
17	150	180	180	22 000	0,1/null	1,1/0,05
18	120	180	180	25 000	0,06/0,02	0,79/0,17
19	120	180	180	24 000	0,06/0,02	0,72/0,14
20*	90	180	180	16 000	0,30/0,14	0,76/0,37
21*	60	180	180	15 000	0,30/0,08	0,5/0,2

Der einzige „Chaser“-Schritt war die Zugabe von 10 g Natriumdisulfit in 30 g DI-Wasser.

Beispiele 22–26

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen und einem runden Boden wurden 240 ml entionisiertes Wasser (DI) und 2,6 ml einer 0,5%igen Lösung aus Kupfernitrat gegeben. Die Lösung wurde auf 92°C–96°C erhitzt; anschließend wurden unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur von etwa 92°C–96°C die folgenden Substanzen gleichförmig und linear in den Kolben eingespeist: eine Lösung aus Natriummaleat, die 327 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung enthält, 181 g Maleinanhydrid und 305 g DI-Wasser; 376 g 97%iger Acrylsäure; und eine Katalysatorlösung aus 6,1 g Natriumperoxydisulfat oder Wasserstoffperoxid oder beidem und 40 g DI-Wasser. Die in der Katalysatoreinspeisung enthaltene Menge Natriumperoxydisulfat und Wasserstoffperoxid wurde verändert und ist aus Tabelle 2 ersichtlich, wobei die Mengenangaben in Form von prozentualen Anteilen an der Masse der Monomere erfolgen. Die Einspeisung aller Substanzen begann etwa zum gleichen Zeitpunkt; die Zufuhr von Natriummaleat wurde nach 120 Minuten, die von Maleinsäure nach 180 Minuten und die des Katalysators nach 240 Minuten beendet. Nach Beendigung der Einspeisung wurde die Temperatur für eine weitere Stunde beibehalten und erst dann auf 65°C–75°C abgekühlt. Bei eingetretener Abkühlung wurden eine Reihe von die Polymerisation abschließenden Agenzien („Chasers“) hinzugegeben, deren erste Folge aus 10 g Natriumdisulfit in etwa 30 g DI-Wasser und anschließend 21 g Acrylsäure bestand. Danach wurde die zweite Folge dieser „Chaser“ gegeben, die aus einer Lösung aus 2 g t-Butylhydroperoxid und 2 g Natriumdisulfit in etwa 4 g Wasser bestand, und dann drei weitere Male wiederholt wurde. Die Füllung wurde dann auf 55°C abgekühlt; unter kräftigem Rühren und Kühlen erfolgte dann die Zugabe von 352 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung. Die monomeren Rückstände werden in Tabelle 2 zusammengestellt und mit den variablen Größen im Experiment verglichen, wobei die monomeren Rückstände als prozentuale Masseanteile, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen, angegeben werden.

Tabelle 2

Bsp.	H ₂ O ₂	NaPS*, % Mw	AS	Rückstand % Malein (vor/nach „Chaser“)	
22	0	4	19 200	0,14/0,10	0,24/0,001
23	0,25	4	15 600	0,25/0,06	2,3/0,56
24	0,5	4	16 300	0,13/0,04	1,9/0,30
25	2	1	22 700	0,11/0,04	0,98/0,09
26	3	0	29 700	0,19/0,22	2,2/1,20

* NaPS = Natriumperoxydisulfat

Beispiele 27–38

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen und rundem Boden wurden 250 ml entionisiertes (DI) Wasser gegeben und auf 92°C–96°C erhitzt. Folgende Substanzen wurden gleichförmig und linear unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur von 92°C–96°C eingespeist: eine Lösung aus Natriummaleat, die 327 g 50%ige Natriumhydroxidlösung enthält, 181 g Maleinanhydrid und 305 g DI-Wasser, 376 g 97%ige Acrylsäure; eine Katalysatorlösung aus Natriumperoxydisulfat, Wasserstoffperoxid und 60 g DI-Wasser. Die Menge Natriumperoxydisulfat und Wasserstoffperoxid in der Katalysatoreinspeisung wurden variiert und in Tabelle 3 dargestellt, wobei die Mengen als prozentuale Masseanteile am Gewicht der Monomere dargestellt werden. Die Einspeisung der zuzuführenden Substanzen begann zum gleichen Zeitpunkt. Die Zufuhrdauer für die zuzuführenden Substanzen

insgesamt wurden variabel gestakt und ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt. Als „Extraportion“ erfolgte im Verlauf der Reaktion die zusätzliche Zufuhr einer Lösung aus 0,013 g Kupfernitrat in 2,6 g DI-Wasser. Die Zufuhrdauer für diese Metallaktivatorlösung wurde variiert und ist in Tabelle 3 ausgewiesen.

Nach Beendigung der Zufuhr wurde die Temperatur für eine weitere Stunde beibehalten, bevor sie auf 65°C–75°C abgekühlt wurde. Nach eingetretener Abkühlung wurden „Chaser“-Folgen zugefügt, deren erste aus 30 g Natriumdisulfit in etwa 90 g DI-Wasser bestand; die zweite bestand in der Zufuhr von 21 g Acrylsäure. Die nächste Folge, die die Zufuhr von 2 g t-Butylhydroperoxid und 2 g Natriumdisulfit in etwa 4 g Wasser beinhaltet, wurde drei Mal wiederholt. Dann wurde die Füllung auf 55°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren und Kühlen wurden 352 g einer 50%igen Natriumhydroxidlösung beigelegt. Die monomeren Rückstände sind in Tabelle 3 erfaßt und werden mit den versuchsweise variablen Größen verglichen, wobei die monomeren Rückstände als prozentuale Masseanteile an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen ausgewiesen werden.

Beispiel 39

(Bestimmung der Dispersion von Ton)

Die Polymere aus den Beispielen 9, 10 und 11 wurden auf ihre Eignung als Dispersionsmittel für Ton untersucht. In Tabelle 4 sind die Viskositätsdaten für verschiedenen Tonschlicker, in denen diese Polymere enthalten sind, zusammengestellt. Es folgt die Beschreibung des Verfahrens, mit dem diese Daten ermittelt wurden.

Der erste Schritt bei der Herstellung des Tonschlickers bestand in der Zubereitung einer Stammlösung von Polymergemischen. Dies erfolgte durch die Mischung des Polymers mit wasserfreiem Natriumcarbonat und entionisiertem Wasser, so daß eine Lösung von 100 g entstand. Es wurden zwei Gemische zubereitet: das erste aus 10 % Polymeren und 15 % wasserfreiem Natriumcarbonat, das zweite aus 15 % Polymeren und 10 % wasserfreiem Natriumcarbonat. Anschließend wurde ein Tonschlicker bereitet, indem ein Teil des Gemischs mit entionisiertem Wasser (Gesamtgewicht 210 g) in einen Rührbehälter gegeben wurde. Vom Gemisch wurde eine hinreichende Menge verwendet, so daß der polymere Anteil im Tonschlicker der in Tabelle 4 genannten Ausgangsdosierung entsprach. Der Behälter wurde dann auf ein Hamilton-Beach-Mehrzweckrührgerät gesetzt, das mit geringer Geschwindigkeit betrieben wurde. 490 g trockenen Tones wurden hinzugefügt. Nachdem der gesamte Ton zugegeben war, wurde eine hohe Geschwindigkeit eingestellt und das Gemisch für weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 500 g des Schlickers aus dem Rührbehälter in ein 0,5-l-Gefäß abgefüllt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde der Schlicker eine Minute lang bei niedriger Geschwindigkeit im Mehrzweckrührgerät gemischt und anschließend die Viskosität mit einem Brookfield-DV-II-Viskosimeter bei 20 U min^{-1} (Spindel Nr. 2) gemessen. Die Messung wurde eine Minute nach Einschalten des Viskosimeters durchgeführt. Nach der ersten Messung wurde mehr von der Mischung in den Schlicker gegeben, um die Konzentration der Polymere um 0,0125 % Masseanteile (der Ton-Festsubstanzen) zu erhöhen. Es wurde jedoch auch ausreichend Ton zugefügt, um den Anteil der Festsubstanzen im Schlicker auf 70 % zu halten. Wiederum wurde der Schlicker auf dem Mehrzweckrührgerät für eine Minute bei geringer Geschwindigkeit gemischt und die Viskosität gemessen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Zugaben eine erhöhte Viskosität bewirken. Die optimale Dosierung ist mit der geringsten Viskosität erreicht.

Tabelle 4

Wirkung von Maleatpolymeren als Dispersionsmittel für Ton

Polymer	Dosierung Polymer und Viskosität – PaS (cps)					
	0,1625	0,175	0,1875	0,20	0,2125	0,225
Bsp. 9	1,13 (1130)	0,89 (890)	0,71 (700)	0,392 (392)	0,344 (344)	0,246 (246)
Bsp. 10	0,680 (680)	0,320 (320)	0,286 (286)	0,282 (282)	0,296 (296)	0,290 (290)
Bsp. 11	0,845 (845)	0,730 (730)	0,348 (348)	0,328 (328)	0,340 (340)	

Beispiel 40

(Semikontinuierliche Polymerisation)

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen, mechanischer Rührvorrichtung, Rückflußkondensator, Einspeisetrichtern und einem Bodenabfluß wurden 200 g entionisiertes Wasser gegeben. Das Wasser wurde auf $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ erhitzt; zu diesem Zeitpunkt wurden eine monomere Lösung aus 1,275 g entionisiertem Wasser, 1,392 g 97%iger Acrylsäure, 710 g Maleinanhydrid und 9 g einer 0,5 % Masseeinheiten Kupfernitratrihydrat enthaltenden Lösung, eine Initiatorlösung aus 234 g entionisiertem Wasser und 210 g 35%igem Wasserstoffperoxid, und eine neutralisierende Lösung aus 1,284 g 50%igem Natriumhydroxid und 360 g entionisiertem Wasser linear und separat eingespeist, während die Temperatur bei $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Nach 90 Minuten war etwa ein Drittel (1/3) einer jeden dieser Lösungen eingespeist worden; bei Fortsetzung der Zufuhr begann eine zusätzliche Einspeisung von 400 g entionisiertem Wasser bei einer Dosierung von 200 g entionisiertem Wasser pro 90 Minuten. Gleichzeitig mit der beginnenden Zufuhr des entionisierten Wassers wurde das Abflußventil im Boden geöffnet, und der Inhalt des Reaktionskolbens wurde mit einer solchen Abflußgeschwindigkeit abgelassen, daß die Gesamtmasse des Reaktorkolbens bei 2024,7 g gehalten wurde. Nach insgesamt 270 Minuten wurden alle Zufuhren beendet; die im Kolben befindlichen 2024,7 g wurden bei gleichbleibender Geschwindigkeit während der folgenden 90 Minuten abgelassen, wobei die Temperatur auf $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ gehalten wurde.

Das Produkt aus dem ersten Kessel wurde in einen zweiten Kessel getan, in dem die Temperatur von $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ beibehalten wurde. Auf je 350 g Produkt aus dem ersten Kessel wurden 9,7 g Acrylsäure und 12,2 g 35%iges Wasserstoffperoxid gegeben. Nach einer Verweildauer von mindestens 90 Minuten wurde die polymere Lösung in einen dritten Kessel gefüllt und dort bis zur Beendigung der Polymerisation bei einer Temperatur von $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ gehalten. Nur Spuren Mengen an Monomeren blieben zurück. Abschließend wurde die Lösung im Verlauf von 30 Minuten auf 70°C abgekühlt und der pH-Wert durch die Zugabe von 280 g einer 40%igen wäßrigen NaOH-Lösung auf etwa 7 eingeregelt.

Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 7,9 hatte einen Festsubstanzgehalt von 40,8% und bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 1,375 PaS (1375 cps). Bei einer GPC wurden für Mw 26900 und Mn 600 (sic.; d. Übs.) bestimmt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug weniger als 0,05% Masseanteile und an Acrylsäure weniger als 0,15% Masseanteile, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 41 (zum Vergleich: das „Absatz“-Verfahren)

In einen 2-l-Kolben mit vier Anschlüssen und mechanischer Rührvorrichtung, Rückflußkondensator und Einspeisetrichern wurden 148 g Maleinanhidrid, 470 g entionisiertes Wasser und 8,3 g einer Lösung, die 0,15% Masseanteile von in entionisiertem Wasser gelösten Eisensulfatheptahydrat enthält, gegeben. Schrittweise wurden 242 g 50%iges Natriumhydroxid in den Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 90°C ± 3°C erwärmt; zu diesem Zeitpunkt wurden 325 g 97%ige Acrylsäure und eine Initiatorlösung aus 65 g entionisiertem Wasser, 5 g Natriumperoxydisulfat und 45 g 30%iges Wasserstoffperoxid über drei Stunden linear und separat in den Kolben gegeben, wobei die Temperatur auf 90°C ± 3°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zufuhr wurde das System auf 70°C abgekühlt, und es wurden 310 g entionisiertes Wasser zur Verdünnung zugefügt; dann wurde das System auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die entstehende polymere Lösung mit dem pH-Wert 4 hatte einen Festsubstanzgehalt von 40% und bei 25°C eine Brookfield-Viskosität von 1,5 PaS (1500 cps). Mit einer GPC wurde Mw mit 25000 und Mn mit 8800 bestimmt. Der Restgehalt an Maleinsäure betrug 0,13% Masseanteile und an Acrylsäure weniger als 0,1% Masseanteile, gemessen an der theoretischen Gesamtmasse der Festsubstanzen.

Beispiel 42

(Inkrustationsinhibition)

Dieses Beispiel belegt die inkrustationshemmenden Eigenschaften eines Waschmittels, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Copolymere enthält, und vergleicht diese Waschmittel mit jenen, die nach der bisher im Fachgebiet bekannten „Absatz“-Methode hergestellt worden sind.

In einer typischen europäischen Haushaltswaschmaschine wurden 3 kg Baumwoll- und Baumwolle/Polyester-Gewebe, darunter zwei Frotteehandtücher, gewaschen. Zum 90°C-Waschwasser, das eine Härte von 350 pm Ca/Mg (3/1) aufwies, wurden 0,8% Masseanteile eines typischen europäischen Waschmittels aus wasserfreiem Natriumcarbonat/Zeolith, das 3% Masseanteile eines im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Copolymers enthält, zugegeben. Die Handtücher durchliefen die angegebene Anzahl von Waschgängen (Tabelle 5), wurden bei 80°C für 2 Stunden verascht; danach wurde der Gehalt an anorganischen Substanzen (Inkrustation) bestimmt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 5 zu ersehen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nutzbringend als Waschmittelzusatz, Kesselsteinlöser, des Mittel, Peptisationsmittel, Dispersionsmittel, Flußmittel für Bohrflüssigkeiten, die beim Bohren nach Öl Anwendung finden, und speziell als Inkrustationsinhibitoren verwendet werden.

Tabelle 5

Wirkung der Polymere auf Verringerung des Rückstandes

Polymer	% Gewebeasche	
	10 Waschgänge	25 Waschgänge
Beispiel 40 („Absatz“-Verfahren)	1,1	1,8
Beispiel 39 (kontinuierliches Verfahren)	0,8	1,5
Sokalan CP-5 (BASF-Warenzeichen)	1,1	1,8

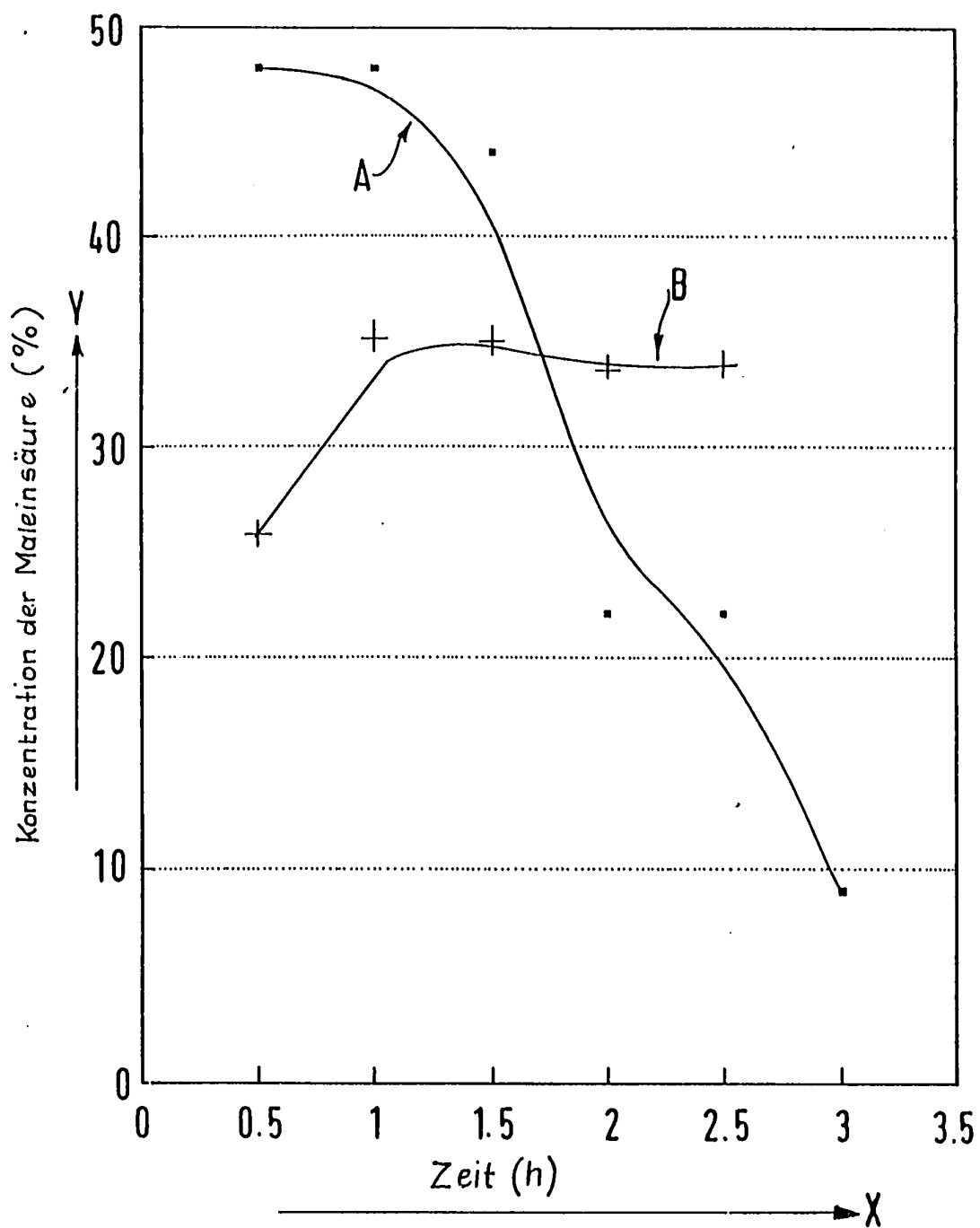


Fig.1.