



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 14 009 T2 2006.06.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 299 425 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 009.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/14112**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 930 999.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/096410**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 222/04 (2006.01)**
C08F 216/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
596297 15.06.2000 US

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

(74) Vertreter:
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**BISS, Russell, Wayne, US; COHEN, Dr., Jeffrey,
New York, US; ZAMORA, John, Paramus, US;
PLOCHOCKA, Krystyna, Scotch Plains, US; LYNN,
A., Jeffrey, West Milford, US**

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHER LÖSUNGSMITTELFREIER PROZESS ZUR HERSTELLUNG VON COPOLY-
MERN VON MALEINSÄUREANHYDRID UND C1-4? ALKYLVINYLETHER**

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

BESCHREIBUNG VERWANDTER US-PATENTE

[0001] Diese Erfindung ist mit den US-Patenten 5.595.053 und 5.939.506 verwandt, die an denselben Zessionar übertragen wurden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0002] Diese Erfindung betrifft Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit einem C₁-C₄-Alkylvinylether, genauer gesagt ein kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien, feinen weißen Pulvern aus solchen Copolymeren mit vorteilhaften Eigenschaften, die für Mundhygienezusammensetzungen geeignet sind.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0003] Ein diskontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren (d.h. kein Lösungsmittel außer den Reaktanden selbst) zur Herstellung von feinen Pulvern aus hochmolekularen alternierenden Copolymeren von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit einem C₁-C₄-Alkylvinylether (AVE), welche die Molekülstruktur (A-B)_n aufweisen, worin A = MSA ist, B = AVE ist und n eine ganze Zahl ist, die das Molekulargewicht angibt, ist in den US-Patenten 5.595.053 und 5.939.506 beschrieben. Bei solch einem Verfahren sind AVE-Monomere im Überschuss gegenüber einem 1:1-Molverhältnis zwischen den Monomeren vorhanden, damit sie im System sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel fungieren können. Kein anderes Lösungsmittel ist im Reaktor vorhanden. Demgemäß wird nach dem Strippen des überschüssigen AVE aus dem Reaktionsprodukt ein lösungsmittelfreies Copolymer erhalten. Ein diskontinuierliches Verfahren erfordert jedoch viel Zeit für die Durchführung der Reaktion, denn üblicherweise dauert es etwa 9–13 Stunden pro Charge.

[0004] Demgemäß besteht ein Ziel dieser Erfindung in der Bereitstellung eines kontinuierlichen, lösungsmittelfreien Verfahrens zur Herstellung von lösungsmittelfreien, feinen weißen Pulvern aus Copolymeren von MSA mit AVE mit vorteilhaften Eigenschaften, die für Mundhygienezusammensetzungen geeignet sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Hierin wird ein kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien, feinen weißen Pulvern aus hochmolekularen alternierenden Copolymeren von Maleinsäureanhydrid mit einem C₁-C₄-Alkylvinylether, mit oder ohne Geschmack, die die Molekülstruktur (A-B)_n aufweisen, worin A Maleinsäureanhydrid ist, B ein Alkylvinyle-

ther ist und n eine ganze Zahl ist, die das Molekulargewicht des Copolymers angibt, beschrieben. Das Verfahren hierin umfasst das kontinuierliche Zuführen von Alkylvinylether als Monomerreaktand und Lösungsmittel im Überschuss gegenüber dem gewünschten 1:1-Molverhältnis von A:B im Copolymer, von geschmolzenem Maleinsäureanhydrid und eines radikalischen Initiators mit vorgegebenen Zufuhrgeschwindigkeiten in einen auf eine Reaktionstemperatur von etwa 50°C bis 100°C erhitzten Reaktor, das Halten der Reaktanden im Reaktor für eine vorgegebene mittlere Verweilzeit, das Abziehen des Reaktionsprodukts, des Rest-Alkylvinylethers und des Initiators mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Zufuhrgeschwindigkeit der Reaktanden in den Reaktor, das Strippen des Rest-Alkylvinylethers aus dem Reaktionsprodukt, das Trocknen des erhaltenen Copolymers zur Entfernung von verbliebenen Spuren von Alkylvinylether und das Zurückführen des rückgewonnenen Alkylvinylethers in den Reaktor.

[0006] In den bevorzugten Ausführungsformen des kontinuierlichen, lösungsmittelfreien Verfahrens der Erfindung ist der Alkylvinylether Methylvinylether und das Molverhältnis zwischen Alkylvinylether und geschmolzenem Maleinsäureanhydrid beträgt etwa 25:1 bis 5:1, insbesondere 12:1 bis 7:1. Die Initiatorkonzentration, bezogen auf das Gewicht des Copolymers, beträgt 0,01 bis 0,2%, und der Prozentsatz an Copolymer-Feststoffen, die aus dem Polymerisationsreaktor entfernt werden, beträgt etwa 10 bis 40%.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Nachstehend wird auf die FIGUR Bezug genommen, die eine schematische Darstellung der Herstellung von lösungsmittelfreien Copolymeren von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit C₁₋₄-Alkylvinylethern (AVE) durch ein kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren zeigt. Das kontinuierliche, lösungsmittelfreie Verfahren der Erfindung besteht aus dem Lösungsmittelzufuhrsystem **100**, dem Zufuhrsystem für das geschmolzene Maleinsäureanhydrid **200**, dem Katalysator- oder Initiatorzufuhrsystem **300**, dem Reaktorsystem **400**, den Produktgewinnungs- und -trocknungssystemen **500** und **600** und dem Lösungsmittelgewinnungssystem **700** und **800**.

[0008] Die Verweilzeit im Reaktorsystem sollte ausreichen, damit das MSA vollständig umgesetzt wird, d.h. etwa 0,5 bis 5 Stunden. Um eine vollständige Umsetzung von MSA sicherzustellen, können eine höhere Temperatur und/oder ein Initiatorbooster am Ende der Reaktionszone verwendet werden. Die spezifische Viskosität (SV) des Copolymers wird geregelt, indem ein Kettenüberträger, vorzugsweise Acetaldehyd, zum AVE zugesetzt wird und/oder indem die Reaktionstemperatur und/oder die Initiatormenge geregelt werden.

[0009] Im System **100** wird das verflüssigte Lösungsmittelmonomer (Methylvinylether) unter Druck gesetzt und in einem kontinuierlichen Strom zum Reaktorsystem **400** zugeführt, das aus einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor ("continuous stirred tank reactor", CSTR) oder aus zwei oder mehr in Serie geschalteten CSTRs oder einem gerührten Rückvermischungsreaktor oder einem Pfropfenströmungs-Rohrreaktor bestehen kann, der auf einer konstanten Temperatur zwischen etwa 40°C und 120°C, vorzugsweise 60–90°C, gehalten wird. Geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (MSA) in **200**, ebenfalls unter Druck, wird zugeführt und mit konstanter Geschwindigkeit gut mit dem Lösungsmittelmonomer im Reaktor vermischt, wo es unter konstantem Zusatz eines Initiators mit einer Halbwertszeit von 2 bis 10 Stunden, z.B. Lauroyl- oder Decanoylperoxid (oder ein anderer radikalischer Initiator), aus **300** rasch reagieren und eine Aufschlammung des gewünschten festen Produkts (10–40 Gew.-%) im Überschuss des flüssigen Lösungsmittelsmonomers bilden kann. In diesem kontinuierlichen Verfahren beträgt das Molverhältnis AVE/MSA im Reaktor etwa 25:1 bis 5:1, vorzugsweise etwa 12:1 bis 7:1.

[0010] Durch Beibehaltung eines konstanten Volumens im Reaktor wird das Aufschlammungsgemisch kontinuierlich abgezogen und in ein Niederdruck-Trocknungssystem **500** geleitet, wo unter Erhitzen das überschüssige Lösungsmittelmonomer abgedampft wird und das feste Produkt abgetrennt und entfernt wird. Das rückgewonnene Monomer wird dann abgekühlt und im Gewinnungssystem **800** wieder unter Druck gesetzt. Nach Anpassungen der Zusammensetzung wird das Monomerlösungsmittel wieder zum Lösungsmittelzufuhrsystem **100** zurückgeführt.

[0011] AVE kann durch kontinuierliches Trocknen oder durch Filtration vom Polymer abgetrennt werden und nach kontinuierlicher Reinigung, z.B. durch kontinuierliche Destillation, Waschen mit Wasser mit pH > 9 und Trocknen, wiederverwendet werden.

[0012] Obwohl die Erfindung unter Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben wurde, versteht sich, dass Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung Änderungen und Modifikationen daran vornehmen können. Demgemäß ist sie nur an die nachstehenden Ansprüche gebunden.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien, feinen weißen Pulvern aus hochmolekularen alternierenden Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einem C₁-C₄-Alkylvinylether, mit oder ohne Geschmack, die die Molekülstruktur (A-B)_n aufweisen, worin A Maleinsäureanhydrid ist, B ein Alkylvinylether ist und n eine

ganze Zahl ist, die das Molekulargewicht des Copolymers angibt, wobei das Verfahren das Zuführen von Alkylvinylether als Reaktand und Lösungsmittel im Überschuss über dem gewünschten 1:1-Molverhältnis von A:B im Copolymer, von geschmolzenem Maleinsäureanhydrid und eines radikalischen Initiators kontinuierlich mit vorgegebenen Zufuhrgeschwindigkeiten in einen auf eine Reaktionstemperatur von etwa 50°C bis 100°C erhitzten Reaktor, das Halten der Reaktanden im Reaktor für eine vorgegebene mittlere Verweilzeit, das Abziehen des Reaktionsprodukts, des Rest-Alkylvinylethers und des Initiators mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Zufuhrgeschwindigkeit der Reaktanden in den Reaktor, das Strippen des Rest-Alkylvinylethers aus dem Reaktionsprodukt, das Trocknen des erhaltenen Copolymers zur Entfernung von verbliebenen Spuren von Alkylvinylether und das Zurückführen des wiedergewonnenen Alkylvinylethers in den Reaktor als Reaktand und Lösungsmittel umfasst.

2. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin der Alkylvinylether Methylvinylether ist.

3. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin das Molverhältnis zwischen Alkylvinylether und geschmolzenem Maleinsäureanhydrid etwa 25:1 bis 5:1 beträgt.

4. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 3, worin das Molverhältnis 12:1 bis 7:1 beträgt.

5. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin die Initiatorkonzentration, bezogen auf das Copolymer, 0,01 bis 0,2% beträgt.

6. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin der Prozentsatz an Copolymer-Feststoffen, die aus dem Polymerisationsreaktor entfernt werden, etwa 10 bis 40% beträgt.

7. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin der Trocknungsschritt bei 40°C bis 100°C unter Vakuum oder Atmosphärendruck durchgeführt wird.

8. Kontinuierliches, lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1, worin die Verweilzeit im Reaktor etwa 0,5 bis 5 Stunden beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

