



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 09 687 T3 2007.10.25

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 1 171 491 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 09 687.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP00/01221

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 916 835.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/055222

(86) PCT-Anmeldetag: 14.02.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 21.09.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.01.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 07.04.2004

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 23.05.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.10.2007

(51) Int Cl.⁸: C08F 222/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 218/04 (2006.01)

C10M 145/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

270376 16.03.1999 US

(73) Patentinhaber:

Infineum USA L.P., Linden, N.J., US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

Gardiner, James M., Wantage, Oxfordshire OX12
0EP, GB; Lapinas, Arunas T., Pittstown, US; Bloch,
Ricardo Alfredo, Scotch Plains, US; Martella,
David John, Princeton, US; Alvarino, Ariel,
Kenilworth, US; Redpath, John Vincent, North
Brunswick, US; McKeown, Steven M., Houston,
US

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DURCH FREIEM RADIKAL POLYMERISIERTE POLYMEREN

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Copolymerisation von Diester und ungesättigtem Polycarbonsäureester in der Gegenwart von Peroxidkatalysator. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Copolymerisation von Vinylacetat und bestimmten Diestern, z. B. Dialkylfumarat-Vinylacetat-Copolymeren (FVA-Copolymeren). FVA-Copolymere sind besonders als Schmierölfließverbesserer (lube oil flow improvers, LOFIs) oder Stockpunktensenkungsmittel in Schmierölen als auch als Paraffinkristallmodifizierungsmittel für Treib- oder Brennstoffe (im Folgenden Brennstoffe) und Mitteldestillate brauchbar.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Auf dem Gebiet der Schmieröladditive ist seit vielen Jahren bekannt, dass verschiedene Polymere und Copolymere als Additive zur Verbesserung einer Anzahl der gewünschten Charakteristika dieser Schmieröle verwendet werden können. Zum Beispiel haben sich bestimmte von diesen Additiven als zur Verbesserung des Viskositätsindex oder der Rate der Änderung der Viskosität von verschiedenen Ölzusammensetzungen mit Änderungen der Temperatur und/oder zur Verbesserung des Stockpunkts von Schmierölen, d.h. Senkung der Temperatur, bei der sie ihre Fließeigenschaften verlieren, als auch anderen solchen Schmieröl-eigenschaften brauchbar erwiesen. Insbesondere ist seit vielen Jahren bekannt, dass verschiedene Polymere und Copolymere von Acrylatestern und Polymere und Copolymere von α-β-ungesättigten Polycarbonsäureestern eine potentielle Anwendbarkeit für solche Zwecke besitzen. Diese Verbindungen und insbesondere die Copolymere von Vinylacetat und Dialkylfumaraten haben sich als für solche Zwecke besonders brauchbar erwiesen. Deshalb sind diese Fumarat-Vinylacetat-Copolymere kommerziell als Schmieröladditive verwendet worden, vor allem wegen ihrer Fähigkeit, als Schmierölfließverbesserer zu wirken. Diese Verbindungen können auch als Paraffinkristallmodifizierungsmittel, wie Stockpunktensenkungsmittel für Dieselkraftstoffe, und als Fließverbesserer für Mitteldestillate und schwere Brennstoffe verwendet werden.

[0003] Die US-A-2 825 717 (Cashman et al.) offenbart, dass diese Additive durch die Copolymerisation von bestimmten Polycarbonsäureestern und insbesondere Fumarsäurediestern und Maleinsäurediestern mit anderen polymerisierbaren Materialien, wie Vinylverbindungen und insbesondere Vinylacetat, in der Gegenwart von Peroxidkatalysator in alkalischem Medium hergestellt werden können. Die von Cashman et al. offenbarten Verfahren schließen sowohl Massenpolymerisations- als auch Lösungspolymerisationsverfahren ein, bei denen die Reaktion bei Temperaturen bis 121 °C (250 °F), vorzugsweise jedoch von etwa 38 °C (100 °F) bis 93 °C (200 °F), und in der Gegenwart eines alkalischen Mediums abläuft. Ein alkalisches Medium ist für das Verfahren von Cashman et al. zwingend, offensichtlich um die restliche Säure in dem ersten Schritt des Verfahrens von Cashman et al., in dem das Fumarat hergestellt wird, zu neutralisieren. Kommerzielle Verfahren zur Herstellung dieser Additive werden oft in der Gegenwart eines Lösungsmittels wie Heptan, Hexan oder Cyclohexan durchgeführt.

[0004] Die US-A-2 936 300 (Tutwiler et al.) offenbart Verfahren zur Copolymerisation von Vinylacetat mit Dialkylfumarat, bei denen die Reaktanten mit einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wie Weißöl, in der Gegenwart von Peroxidkatalysatoren, wie Benzoylperoxid, mit Kühlen, um die Polymerisationswärme so zu absorbieren, dass die Reaktionen bei Temperaturen von 50 °C bis 125 °C (122 °F bis 257 °F) ablaufen, gemischt werden. Die US-A-3 507 908 (Young et al.) offenbart die Copolymerisation von Dialkylfumarat mit Vinyl'estern in der Gegenwart von Trialkylaluminium-Katalysator unter Einsatz einer Lösungsmittelpolymerisationsreaktion. Diese Patentschriften sind für solche Verfahren typisch, bei denen man angenommen hat, dass die Gegenwart eines Lösungsmittels zwingend ist, nicht nur um eine arbeitsfähige Viskosität zu erhalten, sondern, was wichtiger ist, um als Kettentransfermittel zu wirken, um diese freiradikalisch katalytischen Reaktionen zu terminieren. Man hat auch angenommen, dass die Gegenwart eines Lösungsmittels notwendig ist, damit dessen Verdampfung die Reaktionstemperaturen dieser exothermen Reaktionen mildert.

[0005] Andere Patentschriften haben Massenpolymerisationsverfahren verschiedenen Typs diskutiert. Diese schließen die US-A-2 200 437 (Voss et al.) ein, in der Vinylester von organischen Säuren, einschließlich Vinylacetat, in der Gegenwart von Peroxiden von Fettsäuren mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen polymerisiert werden, wobei der Patentinhaber behauptet hat, dass unerwartet gefunden wurde, dass durch Verwendung solcher Katalysatoren Polymerisationsprodukte mit höherem Molekulargewicht hergestellt werden können, speziell im Vergleich mit der Verwendung von Katalysatoren wie Dibenzoylperoxid und dergleichen. Insbesondere wird in Beispiel 4 dieser Patentschrift das Vinylacetat mit Maleinsäuredimethylester mit Ölsäureperoxid bei 80 °C (176 °F) copolymerisiert. In dieser Offenbarung sind jedoch die Fumarate als Kandidat für irgendwel-

che der Copolymerisationsreaktionen nicht erwähnt. Die Maleinsäureester von Voss et al. sind jedoch bei weitem nicht so wirksam als Stockpunktsenkungsmittel wie die erfundungsgemäßen Fumarat-Copolymere. Die US-A-4 220 744 (Trulacs et al.) offenbart andere Massenpolymerisationsverfahren, in diesem Fall unter Einsatz von Acrylmonomeren und damit zusammen geringen Mengen an α - β -ungesättigten Monomeren.

[0006] Die US-A-4 772 674 (C.K. Shih et al.) offenbart ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung von Dialkylfumarat-Vinylacetat-Copolymeren unter Verwendung von Peroxidkatalysator, wobei die Copolymeren als Schmieröl- und Brennstofföladditive brauchbar offenbart werden.

[0007] Die BE 658 570 offenbart aus der Suspensions- oder Emulsionspolymerisation von Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren erhaltene Schmiermittel.

[0008] In der WO 98/28386 wurde gefunden, dass durch Änderungen von konventionellen Verfahrensbedingungen, einschließlich Reaktionstemperatur, Verweilzeit, Konzentration von freiradikalischen Initiator, Anzahl der Initiatorzugaben während der Reaktion und molarem Verhältnis von Vinylacetat zu Dialkylfumarat (VA : DAF), FVA-Copolymere mit höherem Molekulargewicht (d.h. 50.000 bis 350.000 Dalton) hergestellt werden können. Ferner wurde gezeigt, dass solche FVA-Copolymere mit höherem Molekulargewicht Niedrigtemperatur-eigenschaften von formulierten Ölen, die ein Alkylen/Alkylen-Viskositätsindex-Copolymer enthalten, signifikant verbessern und besonders gut in katalytischen und isoentwachsten Basismaterialien bei konkurrenzfähigen Behandlungsraten leisten und dass angenommen wird, dass sie in anderen Schmier- und Brennstoffanwendungen, einschließlich Lastschaltgetriebefluiden, Getriebeölen, Traktorhydraulikfluiden (THF) gut funktionieren. Durch Einsatz von insbesondere niedrigeren Reaktionstemperaturen, um das Molekulargewicht des Copolymers zu erhöhen, erhaltene Verbesserungen neigen jedoch dazu, die Viskosität der Reaktionsmischung zu erhöhen, was es schwieriger macht, das Copolymer zu mischen und zu pumpen. Ferner kann die Verwendung einer niedrigeren Reaktionstemperatur auch die Reaktionsrate vermindern.

[0009] Andere Patentschriften offenbaren die Copolymerisation der Klasse von gemäß der vorliegenden Erfahrung interessierenden Copolymeren, jede dieser Patentschriften ist aber auf die bestimmte Natur der Copolymerkomponenten oder deren Vorläufer gerichtet, um eine bestimmte Verbesserung der Leistung zu erreichen. Diese Gruppe schließt die Offenbarungen der US-A-2 618 602 (Bartlett), US-A-4 088 589 (Rossi et al.), US-A-3 250 715 (Wyman), US-A-4 713 088 (Tack), US-A-4 661 121 (Lewtas) und US-A-4 661 122 (Lewtas) ein.

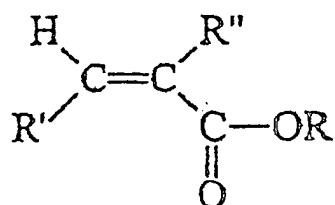
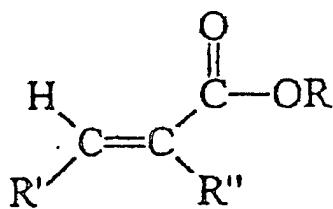
[0010] Von Copolymeren von Dialkylfumarat-Vinylacetat, in denen ein großer Anteil der Alkylgruppen C₂₀- bis C₂₄-Alkylgruppen ist, ist auch bekannt, dass sie als Entparaffinierhilfsmittel wirken, siehe z. B. die US-A-4 670 130 und US-A-4 956 492 (A.R. Dekraker und D.J. Martella).

[0011] Die Suche nach Verbesserungen von kommerziell akzeptablen Verfahren zur Copolymerisation von Vinylacetat und Fumarsäurediestern zur Herstellung dieser Brennstoff- und Schmieröladditive, die entweder in der Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittelmediums durchgeführt werden können, wurde deshalb fortgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die Erfahrung betrifft ein Verfahren, das die Copolymerisation von:

(a) ungesättigtem Carboxyester-Monomer ausgewählt aus mindestens einer Verbindung, die durch die Formeln (I) oder (II) wiedergegeben wird, wobei die Verbindung durch Veresterung von ungesättigter Carbonsäure oder deren entsprechendem Anhydrid mit einem oder mehreren einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffanzahl von etwa 6 bis 24 gebildet wird, und der ungesättigte Carboxyester die Formel:

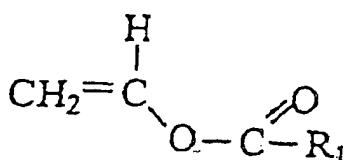


(I)

(II)

hat, wobei R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und COOR und R eine C₁- bis C₂₄-Alkylgruppe ist und wobei R'' Wasserstoff oder Methyl ist, und

(b) Monomer, das Vinyllester mit der Formel



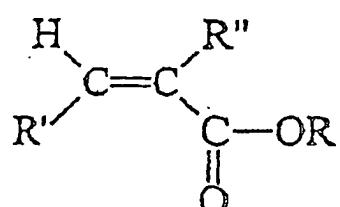
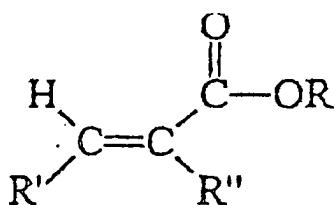
ist, in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen umfasst, in einem Reaktor umfasst, bei dem der ungesättigte Carboxyester mit dem Vinyllestermonomer in Gegenwart von Peroxidkatalysator und in der weiteren Gegenwart von 200 bis 10.000 Gew.-ppm, bezogen auf die copolymerisierten Monomere und Peroxid, an Wasser umgesetzt wird.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch besonders vielseitig, dass es in Lösung, in Masse und bei niedrigen oder hohen Temperaturen durchgeführt werden kann. Das Einbringen einer kontrollierten Konzentration an Wasser in die Reaktionsmasse führt zu einem erhöhten Molekulargewicht des hergestellten Polymers und erlaubt eine Flexibilität bei der Wahl der Reaktionsbedingungen, einschließlich beispielsweise der Verwendung von erhöhten Temperaturen zur Verminderung der Viskosität der Reaktionsmasse zur Verbesserung des Mischens, der Reaktionsrate und des Umsatzes. Außerdem erlaubt der hier beanspruchte Vorteil die Verwendung von Verdünnungsmitteln wie Mineralöl, bei denen bisher eine senkende Wirkung auf das Molekulargewicht des Polymers beobachtet worden wurde.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0014] Die Monomere, die erfindungsgemäß copolymerisiert werden, besitzen die folgenden allgemeinen Formeln:

(a) mindestens ein ungesättigtes Carboxyester-Monomer ausgewählt aus durch die Formeln (I) oder (II) wiedergegebenen Verbindungen, wobei die Verbindung durch Veresterung von ungesättigter Carbonsäuren oder deren entsprechendem Anhydrid mit einem oder mehreren einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffanzahl von etwa 6 bis 24 gebildet wird, und der ungesättigte Carboxyester die Formel:

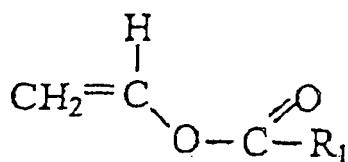


(I)

(II)

hat, in der R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und COOR und in der R eine C₁- bis C₂₄-Alkylgruppe ist und in der R'' Wasserstoff oder Methyl ist, und

(b) Monomer, das Vinyllester mit der Formel



ist, in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen umfasst.

[0015] Wie erwähnt können die Diester durch Veresterungsreaktion von ungesättigter Polycarbonsäure oder deren entsprechenden Anhydriden hergestellt werden, wie in der Technik bekannt und z. B. genauer ab Spalte 2, Zeile 35 der US-A-2 825 717 (Cashman et al.) offenbart ist.

[0016] Genauer gesagt sind primäre Alkohole für die Veresterung gegenüber sekundären und tertiären Alkoholen bevorzugt, obwohl sekundäre Alkohole manchmal geeignet sind. Die Alkohole sind vorzugsweise gesättigt, obwohl ein gewisser Grad an Ungesättigung zulässig ist, wenn Mischungen von Alkoholen eingesetzt werden. Geradkettige oder leicht verzweigte Alkohole sind gegenüber stark verzweigten Alkoholen bevorzugt. Mit der Maßgabe, dass die durchschnittliche Kohlenstoffanzahl des Alkohols den folgenden Kriterien entspricht, können ein oder mehrere Alkohole, d.h. eine Mischung von Alkoholen, verwendet werden. Es sollte ein ausreichender Wasserstoffgehalt vorliegen, um eine Löslichkeit der Endcopolymerprodukte in den Öl- oder Brennstoffprodukten sicherzustellen, in denen das Copolymer verwendet wird. Im Fall von Ölen sollte der Alkohol oder die Mischung von Alkoholen im Durchschnitt mindestens etwa 7,5 Kohlenstoffatome pro Molekül besitzen, alternativ mindestens etwa 6, vorzugsweise mindestens etwa 7, bevorzugter mindestens etwa 7,5, insbesondere mindestens etwa 8 Kohlenstoffatome pro Molekül. Es ist gewünscht, den oder die Alkohol(e) bei der Herstellung der Ester so auszuwählen, dass das Endcopolymerprodukt in der Endanwendungszusammensetzung, für die es vorgesehen ist, z. B. einem Brennstoff oder Schmiermittel, eine optimale Leistung bietet. Es ist klar, dass Unterschiede bei der Auswahl des Basismaterials eine signifikante Wirkung auf die Wahl des Copolymerprodukts haben können, z. B. kann die Verwendung eines katalytisch entparaffinierten Basismaterials eine sorgfältigere Auswahl der Copolymercharakteristika erfordern, um eine akzeptable Leistung zu erreichen. Geeignete Alkohole schließen ein breites Spektrum von Alkoholen ein, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, 2,2,4,4-Tetramethyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Cetyl-, Lauryl- und Stearylalkohole. Mischungen von diesen können verwendet werden, wenn die Komponenten der Mischung so eingestellt werden, dass die durchschnittliche Anzahl von Kohlenstoffatomen der Mischung 6 bis etwa 24 beträgt, vorzugsweise 7 bis 24, insbesondere 8 bis 20, z. B. etwa 10 bis etwas 18. Alternativ kann brauchbares Produkt unter Einsatz von einzelnen Alkoholen hergestellt werden, z. B. solchen mit 8 oder 22 Kohlenstoffatomen.

[0017] In den obigen Formeln I und II sind, wenn R" ausgewählt ist aus Wasserstoff oder Methyl, Methacrylatmonomere eingeschlossen, wenn die cis-Form des Estermonomers eingesetzt wird, sind Maleatmonomere eingeschlossen. Demzufolge schließen oben beschriebene brauchbare Monomere Fumarate, Acrylate, Methacrylate, Maleate und Mischungen davon ein. Vor dem Hintergrund der Art des als kommerziell attraktives Produkt gewünschten Copolymers wird mindestens ein ungesättigtes Carboxyester-Monomer des obigen Typs (a) in dem Polymerisationsverfahren verwendet.

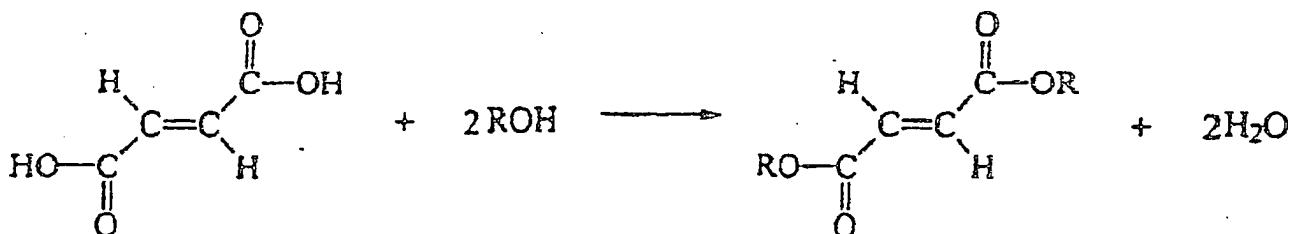
[0018] Obwohl verschiedene zweite Monomere mit der generischen Formel gewählt sein können, die als obige Komponente (b) wiedergegeben ist, sieht die bevorzugte Ausführungsform die Verwendung von Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat und dergleichen vor. Anstelle von relativ reinem Vinylester können auch Mischungen von solchen Vinylestern verwendet werden. Vinylacetat ist besonders bevorzugt.

[0019] Wasser wird so eingebracht, dass die Copolymerisation in der Anwesenheit von Wasser stattfindet. Die Menge an Wasser beträgt etwa 200 bis etwa 10.000 Gew.-ppm der copolymerisierten Monomere und Peroxid, im weiteren Sinne etwa 500 bis etwa 10.000 ppm, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5.000 ppm, bevorzugter etwa 750 bis etwa 4.000 ppm. Um Korrosionsprobleme in dem System zu vermeiden, ist es vorteilhaft, den Feuchtigkeitsgehalt auf weniger als etwa 5.000 ppm zu halten, andere brauchbare Konzentrationen schließen weniger als etwa 3.000 ppm, z. B. etwa 500 bis etwa 3.000 ppm ein. Entsprechend ist die Wahl der Wasserkonzentration auch bedeutsam dafür, ob irgendeiner der Reaktanten negativ beeinflusst wird, beispielsweise durch die Bildung eines Komplexes oder durch Hydrolyse, oder ob dies nicht geschieht.

[0020] Erfungsgemäß sind verschiedene Verfahren zum Einbringen von Wasser in das Verfahren vorgesehen. Zum Beispiel kann das Wasser durch Mittel eingebracht werden, die ausgewählt sind aus der Gruppe

bestehend aus einem separaten Einsatzmaterialstrom oder zusammen mit einem oder mehreren von: (a) den copolymerisierten Monomeren, (b) dem Lösungsmittel, wenn ein Lösungsmittel in dem Verfahren eingesetzt wird, oder (c) mit dem Katalysator eingeschlossen sein, oder Kombinationen solcher Alternativen.

[0021] Bei der Polymerisation kann Wasser auch infolge seiner Bildung bei einer Veresterungsreaktion vor dem Hintergrund der Verwendung eines partiell veresterten ungesättigten Carboxyester-Monomers vorhanden sein, wobei die Veresterung in dem Polymerisationsreaktor weiter vervollständigt und dadurch *in situ* Wasser erzeugt wird. Die folgende Reaktion veranschaulicht ein solches alternatives Verfahrensmerkmal:



[0022] Angesichts der bei einer solchen Reaktion erzeugten bestimmten Menge an Wasser kann die in den nachfolgenden Copolymerisationsschritt eingebrachte Konzentration an Wasser durch die Konzentration der ungesättigten Carbonsäure oder deren entsprechendem Anhydrid oder dessen Partialester und Kenntnis des Ausmaßes, bis zu dem die Reaktion bei den eingesetzten Verfahrensbedingungen bis zur Vollständigkeit verläuft einfach bestimmt und gesteuert werden. Außerdem wird auf solche Weise eingebrachtes Wasser ideal in der Copolymerisationsreaktionsmischung verteilt. Wenn ein solches Verfahrensmerkmal verwendet wird, dann ist es bevorzugt, dass die Veresterungsreaktion vor dem Einbringen des zweiten Monomers, z. B. Vinylacetat, im Wesentlichen bis zur Vollständigkeit durchgeführt wird, um unerwünschten Nebenreaktionen oder Nebenprodukte zu vermeiden. Entsprechend ist es auch bevorzugt, dass die Veresterungsreaktion im Wesentlichen vollständig ist, bevor der freiradikalische Initiator unter Temperaturbedingungen eingebracht wird, die für seine Verwendung am besten geeignet sind. Fragen der Steuerung und Anordnung bestimmen, wie der Fachmann auf den Gebieten der Verfahrenstechnik und Copolymerisation sich entscheidet, um eine steuerbaren und brauchbaren Gehalt an Wasser aufrecht zu erhalten, um die hier beschriebenen Verfahrensvorteile zu verwirklichen.

[0023] Die Copolymerisation wird in der Gegenwart von Peroxidkatalysator durchgeführt. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Peroxidkatalysatoren müssen für vernünftige Zeiträume aktiv bleiben, um wirksam zu sein. Dies trifft insbesondere zu, wenn das Verfahren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, z. B. oberhalb von etwa 124 °C (255 °F), und viele der Peroxide bleiben bei solchen Bedingungen nicht wirksam. Genauer gesagt ist ein Maß für diese Eigenschaft die „Halbwertszeit“ dieser Peroxide, d.h. die bei einer bestimmten Temperatur benötigte Zeitdauer, um einen Verlust von einer Hälfte des aktiven Sauerstoffgehalts des Peroxids zu bewirken. Weil das erfindungsgemäße Verfahren bei niedrigen als auch höheren Temperaturen durchgeführt werden kann, ist eine breitere Vielzahl von Peroxidkatalysatoren brauchbar. Bei höheren Temperaturen der Copolymerisation sollten die verwendeten Peroxidkatalysatoren eine Halbwertszeit bei 100 °C (212 °F) von mindestens etwa 5 Minuten und vorzugsweise bei 100 °C (212 °F) von mindestens etwa 10 Minuten besitzen. Solche Peroxide schließen die Dibenzoylperoxide, Acetylperoxid, t-Butylhydroperoxid, t-Butylperbenzoat usw. ein. Dibenzoylperoxid ist ein bevorzugter Katalysator und t-Butylperoctoat ist besonders bevorzugt. Als LUCIDOL-70 kommerziell verkauftes Dibenzoylperoxid besitzt beispielsweise eine Halbwertszeit bei 100 °C (212 °F) von etwa 20 Minuten. Azofreie radikalische Initiatoren sind in dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls brauchbar. Beispiele für Azoinitiatoren sind 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril), das kommerziell als Vazo® 52 verkauft wird, 2,2'-Azobis(2-methylpropanitril), das kommerziell als Vazo® 64 verkauft wird, und 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril), das kommerziell als Vazo® 67 verkauft wird. Brauchbare Konzentrationen für den Peroxid- oder -azoinitiatoren werden zum Teil durch das Molekulargewicht des herzustellenden Copolymers bestimmt. Obwohl höhere Konzentrationen des Initiators den Umsatz zu höheren Werten treiben können (vorausgesetzt, dass die Polymerisationswärme wirksam entfernt wird, um die Reaktionstemperatur zu steuern), ist, je höher die Konzentration des Initiators ist, das Molekulargewicht des Polymers tendenziell geringer. Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht jedoch in dem Erreichen von höheren Werten für das Molekulargewicht, wodurch die Verwendung eines größeren Bereichs der Initiatorkonzentration ermöglicht wird. Demzufolge wird der Initiator brauchbarerweise mit einer Gesamtkonzentration von etwa 0,01 bis etwa 2,0, vorzugsweise etwa 0,04 bis etwa 1,0, bevorzugter etwa 0,06 bis etwa 0,50, insbesondere etwa 0,08 bis etwa 0,30, z. B. etwa 0,10 bis etwa 0,20 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der dem Reaktor zugegebenen Monomere.

[0024] Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Massencopolymerisationsverfahren beschrieben. Damit ist gemeint, dass die Polymerisation in den Monomerreaktanten durchgeführt wird und die Monomere als das Reaktionsmedium oder „Verdünnungsmittel“ für die Reaktion wirken. Im Gegensatz dazu wird in einem Lösungspolymerisationsverfahren ein separates, im Wesentlichen nichtreaktives Fluid zugegeben, um als Verdünnungsmittel oder Träger für die Monomere und das resultierende Copolymer zu dienen. Die Massencopolymerisationsverfahren sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie in der wesentlichen Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Der Ausdruck „wesentliche Abwesenheit eines Lösungsmittels“ bedeutet genauer gesagt das Gegenteil von kommerziellen Verfahren, die Lösungsmittelsysteme einsetzen, wie Cyclohexan, im Allgemeinen in Mengen von etwa 27 Gew.-% des dort verwendeten Dialkylfumarats. Wie von Cashman et al. (Spalte 4, Zeilen 51 bis 61) beschrieben können andere Lösungsmittel, z. B. Naphtha, Schmierölfraktionen, Weißöle, Benzol, Toluol, Heptan und andere Erdölkohlenwasserstoffe, die bei den Verfahrensbedingungen inert und flüssig sind, als auch Ester, Ether und chlorierte Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., einschließen. Im Allgemeinen liegt, wenn eine Lösungspolymerisation verwendet wird, die Monomerkonzentration in dem Verdünnungsmittel im Bereich von etwa 30 bis etwa 99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtmasse. Wenn die Polymerisation in der Gegenwart eines Lösungsmittels wie Cyclohexan durchgeführt wird, werden diese Lösungsmittel typischerweise in Mengen verwendet, die ausreichend sind, um bei der Reaktion mindestens zum Teil zu verdampfen und damit ein Kühlen, das durch andere Mittel unterstützt werden kann, der Reaktionsmasse zu bewirken. Es müssen als Teil eines Lösungsverfahrens auch geeignete Vorkehrungen zur Lösungsmittelrückführung und zum Entfernen von Lösungsmittel aus dem Endcopolymerprodukt getroffen werden.

[0025] Wenn Peroxidkatalysatoren in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wie LUCIDOL-70-Dibenzoylperoxid, kann eine geringe, den Katalysator fluidisierende Menge, im Allgemeinen etwa 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Dialkylfumarat, von Kohlenwasserstofföl-basiertem Träger mit dem gepulverten Katalysator gemischt werden, um bei der Zuführung des Katalysators in den Reaktor behilflich zu sein. Selbst wenn also die Polymerisation in der wesentlichen Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird, bedeutet dies nicht, dass die Gegenwart von solchen geringen Mengen Kohlenwasserstofföl ausgeschlossen ist. Die geringe Menge von Kohlenwasserstofföl, das vor allem als Träger für den gepulverten Peroxidkatalysator wirkt, wird so ausgewählt, dass sie bei den Reaktionsbedingungen nicht flüchtig ist und verbleibt typischerweise in dem Endcopolymerprodukt dispergiert. Genauer gesagt besitzen diese Kohlenwasserstoffe vorzugsweise einen Siedepunkt, der mehr als 20 °C oberhalb der höchsten bei dem erfindungsgemäßen Copolymerisationsverfahren auftretenden Reaktionstemperatur liegt. Als Peroxidträger kann konventionell als Basisöl in Schmierölformulierungen eingesetztes Kohlenwasserstofföl eingesetzt werden. Bei Peroxidkatalysatoren in flüssiger Form, wie dem bevorzugten t-Butylperoxyd, ist es nicht notwendig, den Katalysator mit irgendeinem Kohlenwasserstoff oder dergleichen zu vereinigen, um sie leichter in den Reaktor zuführbar zu machen. Ferner ist es möglich, jedoch etwas schwieriger, den Peroxidkatalysator in Form eines Pulvers ohne Unterstützung von nichtflüchtigem Kohlenwasserstofföl in den Reaktor zuzuführen.

[0026] Wenn das Copolymerisationsverfahren in Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel durchgeführt wird, kann auch ein Öl für diesen Zweck verwendet werden, solche Öle besitzen typischerweise die oben erwähnten Charakteristika und sind typischerweise Öl des Typs, der als das Basismaterial verwendet werden soll, in dem das Copolymer als Komponente eingeschlossen wird. In den vorbekannten Verfahren zur Bildung der erfindungsgemäßen Copolymeren wurden solche Öle wegen der potentiellen Anwesenheit von Heteroatomen, die die Polymerisation negativ beeinflussen können, indem sie beispielsweise eine Veränderung des Molekulargewichts des erhaltenen Copolymers hervorrufen, als Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel für ein Lösungsverfahren vermieden. Solche Heteroatome schließen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Kombinationen davon ein. In dem man aber wie hier offenbart Wasser in das Verfahren einschließt, ist es möglich, ölartige Verdünnungsmittel zu verwenden und die Vorteile, die wirtschaftlicher oder anderer Art sein können, ihrer Verwendung zu genießen. Für erfindungsgemäße Zwecke schließen ölartige Verdünnungsmittel sowohl mineralische als auch synthetische Öle, wobei die letztgenannten z. B. Poly- α -olefine, Adipate usw. einschließen, und Mischungen von mineralischen und synthetischen Ölen ein, wie sie üblicherweise in der Schmiertechnik verwendet werden. Entsprechend haben, wenn das Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel aromatische oder alkylaromatische Verbindungen enthält, solche Verbindungen die Neigung, die das Molekulargewicht des Copolymers zu senken, wenn unter Verwendung von vorbekannten Verfahren vorgegangen wird. Ein solcher Nachteil kann auch ebenfalls verhindert oder verminder werden, wenn das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird. Aromatische Verbindungen schließen z. B. Benzol, Biphenyl, Naphthalin usw. ein. Alkylnaphthalen schließen Verbindungen wie Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Mesitylen, Cumol, Tetralin, Methylnaphthalin, Durol, Isodurool, Propylbenzol, Cymol, Diphenylmethan, 1,2-Diphenylethan usw. ein. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass als Ergebnis von durch die Anwesenheit von Heteroatomen und aromatischen Verbindungen bei der Copolymerisation hervorgerufenem Kettentransfer eine Molekulargewichtsver-

minderung stattfindet.

[0027] Der freiradikalische Initiator, z. B. die Azo- oder Peroxidverbindung, kann entweder kontinuierlich (was in dem Lösungsverfahren geeigneter sein kann) oder in mehreren einzelnen Zugaben (vorzugsweise in dem Massenverfahren oder Verfahren ohne Lösungsmittel) zugegeben werden. Die einzelne Zugabe eines Teils der Gesamtmenge von Initiator, die verwendet werden soll, ist zum Mäßigen der in der Abwesenheit eines Lösungsmittels erzeugten Exothermie hilfreich. Zum Beispiel kann bei einem Batch-Verfahren der Initiator in zwei Stufen zugegeben werden, um die sich aus der Peroxidzugabe ergebende Exothermie zu steuern, und ferner wird, um die Gegenwart einer sich verminderten Menge an Monomer in einer solchen Batch-Reaktion zu steuern, die zweite Zugabe bequemerweise durch Zugabe von mehreren Portionen durchgeführt, die je einen Teil der Menge darstellen, die in dem zweiten Schritt zugegeben werden soll. Zum Beispiel können bequemerweise 6 Schritte verwendet werden, wobei jede der ersten vier etwa 5 bis 15 % zugeben und jede der letzten zwei etwa 30 %. Brauchbare Konzentrationen des freiradikalischen Initiators, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind oben beschrieben.

[0028] Die erfindungsgemäße Reaktion wird durchgeführt, indem die Monomere, z. B. Vinylacetat mit Fumarsäurediester, in der Gegenwart mindestens eines Teils des Peroxidkatalysators in einem Reaktionsgefäß gemischt werden. Es können Verfahrenstemperaturen in dem Reaktor von etwa 5 bis 180 °C, z. B. 15 bis 150 °C, alternativ etwa 50 bis 180 °C, eingesetzt werden. Im Allgemeinen wird die Reaktion anfangs erhitzt, um die Reaktion zu initiieren, im Allgemeinen auf eine Temperatur von 88 bis 115 °C (190 bis 240 °F), insbesondere auf eine Temperatur von 93 bis 99 °C (200 bis 210 °F), zu diesem Zeitpunkt ist die Reaktion initiiert und die exotherme Natur der Reaktion führt dazu, dass sich die Reaktionstemperatur erhöht. Erfindungsgemäß lässt man die Reaktionstemperatur auf eine Temperatur oberhalb von etwa 124 °C (255 °F), und unterhalb von etwa 160 °C (320 °F), insbesondere etwa 135 bis 146 °C (etwa 275 bis 295 °F) erhöhen. Weil die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, ist es notwendig, das Reaktionsgefäß unter Druck zu halten, vor allem um den Verlust von Vinylacetat daraus zu verhindern. Im Allgemeinen können Drücke von etwa 100 bis 400 kPa, vorzugsweise 184 bis 274 kPa (etwa 12 bis 25 psig) und insbesondere etwa 219 bis 247 kPa (etwa 17 bis 21 psig) verwendet werden, mit oder ohne Rückfluss.

[0029] Das Molverhältnis der Comonomere, z. B. Vinylacetat zu Fumarsäurediester (Dialkylfumarat), sollte so gesteuert werden, dass das gewünschte Molekulargewicht des Polymers erreicht wird, und auch in Betracht ziehen, ob die Copolymerisation in der Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmittel durchgeführt wird oder nicht und wie der eingesetzte Polymerisationstemperaturbereich ist. Im Allgemeinen kann das Verfahren bei einem breiten Bereich von Comonomerkonzentrationen durchgeführt werden. Das Verhältnis von Monomer (b), z. B. Vinylacetat, zu Monomer, (a), z. B. ungesättigtem Carboxyester, wie Dialkylfumarat, kann im Bereich von etwa 0,5 : 1 bis etwa 5,0 : 1 liegen, z. B. etwa 0,70 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise von etwa 0,80 bis 2,5 : 1. Wenn beispielsweise Massencopolymerisation verwendet wird, kann das Molverhältnis von Vinylacetat zu Fumarsäurediester etwa 0,75 bis etwa 1,5 betragen, vorzugsweise weniger als etwa 1,0, bevorzugter sind Molverhältnisse von 0,70 bis 0,90, insbesondere etwa 0,75 bis 0,85. Es wird berichtet, dass unter Massencopolymerisationsbedingungen und bei Molverhältnissen von Vinylacetat zu Dialkylfumarat von mehr als etwa 1,1 der Reaktor in Folge der Herstellung von Copolymer mit hohem Molekulargewicht gelieren kann. Es muss auch berücksichtigt werden, dass, selbst wenn der Reaktor nicht geliert, bei den höheren Verhältnissen die Demulgierbarkeit des Endprodukts nicht wie erforderlich sein kann. Dies bedeutet, dass die Polymermolekularstruktur des Produkts so sein kann, dass es in der Gegenwart von Wasser eine Emulsion in Öl oder Brennstoff mit großer Lebensdauer bildet, ein Ergebnis, das in Verbindung mit der Verwendung dieser Produkte sehr unerwünscht ist. Das erfindungsgemäß hergestellte Produkt besitzt jedoch eine sehr signifikante Demulgierbarkeit und entspricht somit der Demulgierbarkeitsspezifikation gemäß ASTM D 1404.

[0030] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Reaktion für eine Zeitspanne von einer bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden, insbesondere 3 bis 7 Stunden, bei der notwendigen Temperatur und vorzugsweise bei 135 bis 146 °C (275 bis 295 °F) gehalten. Die Reaktionszeit ist im Allgemeinen umgekehrt proportional zur eingesetzten Temperatur. Im Allgemeinen ist es nicht notwendig, die Reaktion selbst abzuschrecken, insbesondere wenn die Copolymerisation bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, weil sich der freiradikalische Initiator, z. B. der Azo- oder Peroxidkatalysator, zersetzt und die Reaktion beendet ist. Jedwedes nichtumgesetztes Vinylacetat kann aus dem Reaktor entnommen und zurückgeführt werden und in dem Reaktionsprodukt vorhandenes restliches Vinylacetat kann daraus auf konventioneller Weise ausgetrieben und das Copolymerprodukt gewonnen werden.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Lage, Copolymer, z. B. Fumarat-Vinylacetat-Copolymer, über einen breiten Bereich von Molekulargewichten herzustellen. Insbesondere können Copolymer mit gerin-

gerem Molekulargewicht mit durchschnittlichen Molekulargewichten (Zahlenmittel, M_n) von etwa 5.000 bis 50.000 hergestellt werden. Alternativ kann das Verfahren verwendet werden, um Copolymeren mit hohem Molekulargewicht herzustellen, z. B. solche mit durchschnittlichen Molekulargewichten (Zahlenmittel) von etwa 50.000 bis 100.000. Brauchbare Copolymeren besitzen ein M_n von etwa 5.000 bis 75.000, das schließt Copolymeren mit M_n von 5.000 bis 25.000 und Copolymeren mit M_n von 35.000 bis 60.000 ein. Mit „durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel)“ ist das durch Gelpermeationschromatographie, kalibriert mit einem Polystyrol-Standard, bestimmte Molekulargewicht gemeint.

[0032] Die erfindungsgemäßen Copolymeren können durch ihre spezifische Viskosität, wie sie nachfolgend definiert ist, gekennzeichnet werden. Es werden brauchbare Copolymeren mit spezifischen Viskositäten im Bereich von etwa 0,15 bis 3,5 und außerdem Copolymeren mit Viskositäten von etwa 0,2 bis 1,0 und auch Copolymeren mit Viskositäten von etwa 0,25 bis 0,7 hergestellt. Die hier angegebene spezifische Viskosität des Copolymers wird gemäß der folgenden Gleichung:

$$\text{Spezifische Viskosität} = (\text{K-vis der Lösung}/\text{K-vis des Lösungsmittels}) - 1$$

bestimmt, in der „K-vis der Lösung“ die kinematische Viskosität bei 40 °C einer 2%igen Lösung (Masse/Volumen) des Polymers (aktiver Bestandteile, active ingredient, oder a.i.) in kommerziell erhältlichem Toluol als dem Lösungsmittel unter Verwendung eines Viskosimeters vom Ubbelohde-Typ mit einer Viskosimeterkonstante von etwa 0,004 cSt/Sekunde ist, „K-vis des Lösungsmittels“ ist die entsprechende kinematische Viskosität des Lösungsmittels allein, bei der gleichen Temperatur. Alle hier angegebenen spezifischen Viskositäten wurden mit der oben genannten Methode bestimmt.

[0033] Der Einschluss von Wasser in das erfindungsgemäße Copolymerisationsverfahren führt zu verschiedenen im Stand der Technik nicht erkannten Vorteilen:

- (1) Verunreinigungen in den Einsatzmaterialmonomeren und anderen bei der Copolymerisation verwendeten Materialien, z. B. Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wenn sie verwendet werden, können die Wirkung haben, dass Molekulargewicht des Copolymers zu senken. Die Verwendung von Wasser führt zu einem höheren Molekulargewicht, was den Bedarf an und die Kosten von Monomer-, Lösungsmittel- und/oder Verdünnungsmittelreinigung vermindert oder vermeidet.
- (2) Die Verwendung von Wasser erlaubt es, die Copolymerisation bei einer höheren Temperatur (die normalerweise das Molekulargewicht des Copolymers vermindert) durchzuführen. Erreichbare Verfahrensvorteile schließen Polymerisation bei höheren Temperaturen ein, was zu verminderter Polymerisationszeit und verminderter Viskosität des Copolymers in den Verfahrensausrüstungen führt, z. B. verminderter Auspumpviskosität.
- (3) Copolymerisation kann direkt in einem mineralischen oder synthetischen Schmierbasismaterial durchgeführt werden. Insbesondere Mineralöle enthalten Komponenten, die eine Verminderung des Molekulargewichts des Copolymers hervorrufen können, z. B. Kettentransfermittel wie allylische und benzylische Wasserstoff- und/oder Heteroatome. Das Vermeiden eines gereinigten Lösungsmittels als das Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel für die Polymerisation schließt den Bedarf an einer solchen Verfahrenskomponente als auch die Notwendigkeit, das Lösungsmittel zur Rückführung zu strippe und zu reinigen, aus. Außerdem ist es nicht notwendig, den zusätzlichen Verfahrensschritt des Auflösens des erhaltenen Copolymers in einem Basismaterial zum Verkauf oder zur Anwendung durchzuführen.
- (4) Die Verwendung von Wasser erlaubt die Verwendung von geringeren Konzentrationen an Monomeren in dem Polymerisationsreaktor. Bei der freiradikalischen Polymerisation ist das Molekulargewicht des Polymers direkt proportional zur Monomerkonzentration. Die Verwendung eines Überschusses von mindestens einem der Monomere in dem erfindungsgemäßen Verfahren, z. B. der Fumarat-Vinylacetat-Copolymerisation, kann das Molekulargewicht des Copolymers erhöhen. Das oder die überschüssige(n) Monomer(e), das oder die nicht in das Copolymer eingeschlossen werden, muss oder müssen ausgetrieben, gereinigt und gewonnen oder zurückgeführt werden, was zusätzliche Kosten verursacht. Die Verwendung von Wasser mit der resultierenden Wirkung der Erhöhung des Molekulargewichts des Copolymers erlaubt es, dass geringere Monomerkonzentrationen verwendet werden, um ein Sollmolekulargewicht zu erreichen.
- (5) Es können, bezogen auf die Monomere, potentiell höhere Konzentrationen des freiradikalischen Initiators verwendet werden, woraus sich Vorteile bei der Verfahrenseffizienz ergeben, während das gewünschte Niveau des Molekulargewichts des Copolymers noch erreicht wird.

Beispiele

[0034] In den folgenden Beispielen wurden in einem 300 cm³-Reaktor aus rostfreiem Stahl der Marke Parr Copolymerisationsreaktionen durchgeführt. Die Reagenzien schlossen die Monomere Dialkylfumarat (DAF)

und Vinylacetat (VA) und den Peroxidkatalysator tert-Butylperooatoat (TBPO) ein. Vor ihrer Verwendung wurden Wasser und Vinylacetat bei Umgebungsdruck unter Verwendung von Stickstoff von Sauerstoff befreit. Wenn ein Molverhältnis von DAF/VA von 1/1 verwendet wurde, schloss eine typische Reaktorbelaadung 150,0 g (0,31 mol) DAF, 26,5 g (0,31 mol) Vinylacetat und 0,26 g (0,0012 mol) TBPO ein. Zunächst wurde das DAF in den Reaktor gegeben, auf 50 °C erhitzt. Der Reaktor wurde verschlossen und dann evakuiert und 10 Minuten lang mit Stickstoff gespült. Wenn Wasser verwendet wurde, wurde es vor der Zugabe von Vinylacetat in den Reaktor eingespritzt. Das Vinylacetat wurde dann eingespritzt und die Monomermischung 15 Minuten lang vor dem Erhitzen auf die Reaktionstemperatur gerührt. Das TBPO wurde dann (in einer oder mehreren Portionen, wie angegeben) injiziert und die Mischung 5 bis 8 Stunden lang gerührt und auf die Reaktionstemperatur geregelt, um die Copolymerisationsreaktion abzuschließen. Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Copolymer wurde nach Polymerisation durch Dialyse gewonnen, um nichtumgesetztes Monomer abzutrennen. Dies wurde mit einer Membran aus natürlichem Kautschuk in einer Soxhlet-Extraktionssäule unter Verwendung von Heptan und 9-stündige Dialyse bei Raumtemperatur erreicht, gefolgt von Strippen des Polymers mit Dampf, um das Heptan zu entfernen. Alternative, in der Technik bekannte Mittel können ebenfalls verwendet werden, um das nichtumgesetzte Monomer von dem Copolymer zu extrahieren oder abzutrennen.

Tabelle 1

Bei- spiel	Wasser (ppm)	Reaktions- temperatur (°C)	VA/DAF (Molverhältnis)	Aktiver Bestandteil (Gew.-%)	Kinematische Viskosität, 100 °C (cSt) ^{**}	Spezifische Viskosität ¹	<u>Molekulargewicht²</u> <u>M_n</u>	<u>M_w</u>	<u>M_w/M_n</u>	Anmerkungen
1	0	100	1,0	96,8	1.740	0,44	26.700	76.400	2,9	
2	5.000	100	1,0	96,0	5.760; 6.170	0,81; 0,82	46.600	194.500	4,1	
3	0	100	1,0	96,0	-	0,53	33.000	95.400	2,9	
4	5.000	100	1,0	96,5	5.920	0,79	48.300	170.600	3,5	
5	-	100	-	97,4	2.921	0,52	33.600	97.100	2,9	Wasserbehandlung nach Polymerisation (5.000 ppm) [*]
6	0	100	1,0	90,2	1.610; 1.650	-	26.000	79.400	3,1	
7	5.000	100	0,8	94,2	2.710	0,54	30.700	94.700	3,1	
8	0	100	1,0	89,0	1.389	0,35	22.300	52.400	2,4	15 % C ₆ H ₁₂
9	5.000	100	1,0	96,7	2.400	0,53	28.500	77.800	2,7	15 % C ₆ H ₁₂
10	0	90	1,0	80,3 (94,5)*	530*	0,37	25.500	60.400	2,4	15 % Blandol 85
11	5.000	100	1,0	82,7 (97,3)**	2.015*	0,52	31.700	91.200	2,9	15 % Blandol 85
12	0	90	1,0	56,2 (66,1)*	140*	0,31	16.500	40.900	2,5	15 % Solvent Neutral 150:
13	5.000	100	1,0	74,4 (87,5)*	558*	0,37	22.600	51.200	2,3	15 % Solvent Neutral 150
14	0	105	0,825	84,8	570	-	16.700	40.300	2,4	
15	2.500	105	0,825	82,5	830	-	21.000	58.600	2,8	

¹ Spezifische Viskosität in Toluol bei 2 %² Unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt
* Enthält 15 Gew.-% Verdünnungsöl
** Auf Verdünnungsöl korrigiert1 cSt = 10⁻⁶ m²/s

[0035] Beispiele 1, 3, 6, 8, 10, 12 und 14 wurden in Abwesenheit von zugegebenem Wasser durchgeführt und sind Vergleichsbeispiele. Beispiele 1 und 2 belegen die Wirkung des Einschlusses von Wasser bei der Polymerisation auf das Molekulargewicht des Fumarat-Vinylacetat-Copolymers. Die Zugabe von 5.000 ppm im Wasser zu den Monomeren in dem Reaktor erhöht das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Copolymers von 26.700 auf 46.600 und das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 76.400 auf 194.500.

[0036] Die Beispiele 3 und 4 belegen ebenfalls die Wirkung von Wasser auf das Molekulargewicht des Fumarat-Vinylacetat-Copolymers. Die Zugabe von 5.000 ppm Wasser zu den Monomeren in dem Reaktor erhöht das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Copolymers von 33.000 auf 48.300 und das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 95.400 auf 170.600.

[0037] Beispiel 5 belegt, dass es notwendig ist, bei dem Polymerisationsverfahren Wasser vorhanden zu haben. In Beispiel 5 wurde das Copolymer von Beispiel 3 in den Reaktor geladen und 5.000 ppm Wasser wurden zugegeben. Der Reaktor wurde 5,5 Stunden lang auf die normale Polymerisationstemperatur (d.h. 100 °C) erhitzt. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) und das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) des Copolymers erhöhten sich nicht, was belegt, dass die Zugabe von Wasser die Polymerisation der Monomeren beeinflusst, nicht das vorgebildete Copolymer.

[0038] Die Beispiele 6 und 7 belegen, dass Wasser als Verfahrenssteuerungsmittel verwendet werden kann, um die Wirkung des verminderten Vinylacetat-Fumarat-Verhältnisses auf das Molekulargewicht auszugleichen. Beispiel 6 wurde bei einem Vinylacetat-Fumarat-Verhältnis von 1,0 durchgeführt. Beispiel 7 wurde bei einem Vinylacetat-Fumarat-Verhältnis von 0,8 durchgeführt. Wenn die anderen Variablen konstant gehalten werden, vermindert die Verminderung des Verhältnisses von Vinylacetat zu Fumarat das Molekulargewicht des Copolymers. In Beispiel 7 überwindet jedoch die Zugabe von 5.000 ppm Wasser die Wirkung des verminderten Vinylacetat-Fumarat-Verhältnisses. Die durchschnittlichen Molekulargewichte (Zahlenmittel und Gewichtsmittel) des in der Gegenwart von Wasser, jedoch mit einem verminderten Vinylacetat-Fumarat-Verhältnis (d.h. Beispiel 7) polymerisierten Copolymers waren höher als diejenigen eines in Abwesenheit von Wasser (d.h. Beispiel 6) polymerisierten Copolymers.

[0039] Die Beispiele 8 und 9 belegen, dass Wasser als Verfahrenssteuerungsmittel verwendet werden kann, um die Wirkung der Durchführung der Polymerisation in einem Verdünnungsmittel auf das Molekulargewicht auszugleichen. Eine Durchführung der Polymerisation in der Gegenwart eines Verdünnungsmittels vermindert das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymers. Dies wird durch Vergleich des Molekulargewichts des Copolymers von Beispiel 8 ($M_n = 22.3000$, $M_w = 52.400$), wobei die Polymerisation in 15 % Cyclohexan durchgeführt wurde, mit den Beispielen 1, 3 und 6 ($M_n = 26.000$ bis 33.000 , $M_w = 76.400$ bis 95.400), die in der wesentlichen Abwesenheit eines Verdünnungsmittels polymerisiert wurden, belegt. Beispiel 9 verwendete sowohl 15 % Cyclohexan als auch die Zugabe von 5.000 ppm Wasser mit einer resultierenden Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichts (Zahlenmittel) auf 28.500 und des durchschnittlichen Molekulargewichts (Gewichtsmittel) auf 77.800, Niveaus, die den in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels (Beispiele 1, 3 und 6) ähnlich sind.

[0040] Die Beispiele 10 und 11 belegen, dass Wasser auch verwendet werden kann, um die Wirkung einer höheren Polymerisationstemperatur auszugleichen, selbst wenn die Polymerisation in einem Verdünnungsmittel wie raffiniertem Mineralöl (d.h. Blandol® 85) durchgeführt wird. Die Polymerisation bei einer erhöhten Temperatur neigt dazu, das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymers zu vermindern. Das Copolymer von Beispiel 10 wurde bei 90 °C in 15 % Blandol® 85 durchgeführt. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Copolymers betrug 25.500 und das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) betrug 60.400. Die Copolymerisation von Beispiel 11 wurde bei 100 °C durchgeführt. Obwohl das Copolymer von Beispiel 11 bei einer erhöhten Temperatur hergestellt wurde, erhöhte die Zugabe von 5.000 ppm Wasser sein Molekulargewicht (Zahlenmittel) auf 31.700 und dessen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) auf 91.200, die beide höher als diejenigen sind, die bei der geringeren Temperatur erhalten wurden (d.h. Beispiel 10).

[0041] Die Beispiele 12 und 13 belegen, dass Wasser als Verfahrenssteuerungsvariable verwendet kann, um die Wirkung einer höheren Polymerisationstemperatur auszugleichen, selbst wenn das Verfahren in der Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie Mineralöl durchgeführt wird. Wie bereits erwähnt neigt die Polymerisation bei einer erhöhten Temperatur dazu, das Molekulargewicht des Copolymers zu vermindern. Die Polymerisation von Beispiel 12 wurde bei einer Temperatur von 90 °C in 15 Solvent Neutral 150 durchgeführt. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des erhaltenen Copolymers betrug 16.500 und sein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) betrug 40.900. Das Copolymer von Beispiel 13 wurde in Sol-

vent Neutral 150, jedoch bei einer höheren Temperatur, 100 °C, und in der Gegenwart von Wasser hergestellt. Obwohl das Copolymer von Beispiel 13 bei einer erhöhten Temperatur (und auch in der Gegenwart des gleichen Verdünnungsmittels) hergestellt wurde, führte die Zugabe von 5.000 ppm Wasser zu einem Copolymer mit erhöhtem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 22.600 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 51.200, im Vergleich mit dem Copolymer von Beispiel 12.

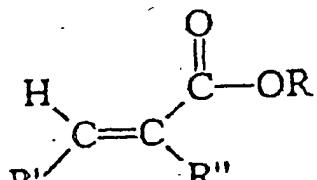
[0042] Die Beispiele 14 und 15 belegen, dass der Effekt von Wasser auch noch bei Bedingungen von sowohl erhöhter Temperatur als auch vermindertem Vinylacetat:Fumarat-Verhältnis funktioniert. Beispiel 14 wurde bei 105 °C und ein Vinylacetat:Fumarat-Verhältnis von 0,825 hergestellt. Das erhaltene Copolymer besaß ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 16.700 und ein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 40.300. In Beispiel 15 erhöhte die Zugabe von 2.500 ppm Wasser das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Copolymers auf 21.000 und sein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) auf 58.600.

[0043] Die Daten belegen klar den Vorteil des Einschlusses von Wasser in gesteuerten Niveaus bei der Copolymerisation.

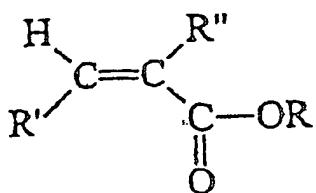
Patentansprüche

1. Verfahren, das die Copolymerisation von:

(a) ungesättigtem Carboxyester-Monomer ausgewählt aus mindestens einer Verbindung, die durch die Formeln (I) oder (II) wiedergegeben wird, wobei die Verbindung durch Veresterung von ungesättigter Carbonsäure oder deren entsprechendem Anhydrid mit einem oder mehreren einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffanzahl von etwa 6 bis 24 gebildet wird, und der ungesättigte Carboxyester die Formel:

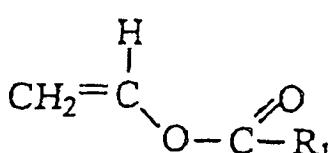


(I)



(II)

hat, wobei R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und COOR und R eine C₁- bis C₂₄-Alkylgruppe ist und R'' Wasserstoff oder Methyl ist, und
 (b) Monomer, das Vinylester mit der Formel



ist, in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen umfasst, in einem Reaktor umfasst, bei dem der ungesättigte Carboxyester mit dem Vinylestermonomer in Gegenwart von freiradikalischem Initiator und in der weiteren Gegenwart von 200 bis 10.000 Gew.-ppm, bezogen auf die copolymerisierten Monomere und Peroxid, an Wasser umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Wasser in einer Menge von 500 bis 5.000 oder weniger als 3.000 ppm vorhanden ist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Wasser durch Mittel eingebracht wird, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: separatem Einsatzmaterialstrom, Einbringen mit einem oder mehreren der Monomere, mit dem Lösungsmittel, wenn ein Lösungsmittel in dem Verfahren eingesetzt wird, mit dem freiradikalischen Initiator, oder in situ erzeugt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das molare Verhältnis von Monomer (b) zu Monomer (a) 0,5 bis 5,0, wie 0,75 bis 1,5 beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das in der wesentlichen Abwesenheit von Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das in Lösung durchgeführt wird oder bei dem die Monomere in einem Verdünnungsmittel suspendiert oder partiell gelöst sind.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Teil des Wassers als unabhängiger Einsatzmaterialstrom zugegeben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, oder 7, wenn abhängig von einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, bei dem das Wasser mittels eines Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels zugegeben wird, das eine bestimmte Menge an Wasser einschließt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das Wasser mit einer bestimmten Rate während des Verlaufs der Copolymerisationsreaktion zugegeben wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur während der Copolymerisation 5 bis 180 °C wie 124 bis 160 °C beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der freiradikalische Initiator in einer Gesamtkonzentration, bezogen auf das Gesamtgewicht der dem Reaktor zugegebenen Monomere, von 0,01 bis 2,0 Gew.-% eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Gesamtmenge des freiradikalischen Initiators in mehr als einem Bruchteil in den Reaktor gegeben wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der freiradikalische Initiator in weniger als 8 Anteilen in den Reaktor gegeben wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der freiradikalische Initiator auf im Wesentlichen kontinuierliche Weise mit einer bestimmten Rate in den Reaktor gegeben wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der freiradikalische Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus tert-Butylperoatoat, Dibenzoylperoxid und Azo-Initiatoren.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reaktion bei einem Druck von 100 bis 400 kPa, wie 184 bis 274 kPa durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, bei dem der Katalysator t-Butylperoatoat umfasst und bei dem die Copolymerisation in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur während der Copolymerisation 15 bis 180 °C beträgt, vor dem Beginn der Copolymerisation 2.500 ppm Wasser als separater Einsatzmaterialstrom in den Reaktor gegeben werden und bei dem Monomer (a) Dialkyfumarat ist und Monomer (b) Vinylacetat ist.
19. Verfahren nach Anspruch 6 und allen von diesem abhängigen Ansprüchen, bei dem das Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffflüssigkeiten und ölartigen Schmierfluiden, die bei den Temperaturen und Drücken, bei dem das Copolymerisationsverfahren durchgeführt wird, mindestens partiell flüssig sind.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Copolymerisation in Gegenwart von mindestens einem Kettenübertragungsmittel durchgeführt wird.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Wasser in situ durch die im Wesentlichen vollständige Veresterung von ungesättigter Carbonsäure oder Anhydrid oder Partialester derselben erzeugt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen