



# PATENTCHRIFT 140 754

## Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 754	(44)	26.03.80	Int. Cl. <sup>3</sup> 3(51) C 08 L 33/00
(21)	AP C 08 L / 208 915	(22)	07.11.78	
(31)	MA-2924	(32)	08.11.77	(33) HU

---

(71) siehe (73)

(72) Csanda, Ferenc, Dipl.-Ing.; Czerny, Győző, Dipl.-Ing.;  
Nagy, Gábor, Dr. Dipl.-Ing.; Székely, Tamás, Dr.  
Dipl.-Chem., HU

(73) Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutató  
Laboratóriumai, Budapest; Földmérő és Talajvizsgáló  
Vállalat, Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286

---

(54) Stabilisierungsverfahren für wäßrige Lösungen zur  
Herstellung hydrophiler polymerer Gele

---

(57) Verfahren zur Stabilisierung von wasserlöslichen und mit  
wassergelbildenden Acrylmonomeren, die als Raumvernetzer  
Methylen-bis-acrylamid-Comonomere und/oder ein- oder zweiwertige  
Aldehyde, zur Einstellung der Viscosität und der Modifizierung der  
Gelstruktur geeignete wasserlösliche Polymere und ein  
Redox-Katalysatorsystem enthalten, durch Sättigung des  
gelbildenden Systems mit molekularem Sauerstoff. Die  
erfindungsgemäß hergestellten stabilisierten Lösungen werden  
zur Erhöhung der Festigkeit und Wasserundurchlässigkeit von  
körnigen Materialien und/oder festen Körpern, wie z.B.  
Abwasserkanälen, verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Stabilisierung von wäßrigen Lösungen, die zur Herstellung hydrophiler polymerer Gele geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß aus wasserunlösliche und mit Wasser gelierende Acrylmonomere, als Raumvernetzer Methylen-bis-acrylamid-Comonomere und/oder ein- oder zweiwertige Aldehyde, ferner gegebenenfalls zum Einstellen der Viskosität der Lösung und/oder der Modifizierung der Gelstruktur geeignete wasserlösliche Polymere enthaltenden wäßrigen Systemen durch Redox-Katalysatorsysteme, polymere Gele gebildet werden können, die zur Bildung körniger Materialien und/oder zum Überziehen fester Körper geeignet

sind, wobei durch Bildung eines festen Gels die Festigkeit und Wasserundurchlässigkeit der behandelten Materialien erhöht wird (HU-PS Nr. 158 538, US-PS 2 801 983, 2 801 984 und 2 856 380). Hierbei wird als Redox-Katalysatorsystem eine Zusammensetzung verwendet, die als oxydierende Komponente Alkalimetall- oder Ammoniumpersulfat, als reduzierende Komponente Kupfer(I)-, Eisen(II)- oder Zinn(II)-Verbindungen (HU-PS Nr. 158 538, US-PS Nr. 2 856 380), Diäthylentriamin, Tetraäthylenpentamin, Triäthanolamin, Dimethylaminoacetonitril, Alkalimetallthiosulfate (US-PS Nr. 2 801 983 und 2 801 984), Dimethylamino-propionitril, Alkalimetallsulfite (HU-PS Nr. 158 538, US-PS Nr. 2801 983 und 2 801 984) oder 2,4-Azo-bis-isobutyronitril (HU-PS Nr. 158 538) enthalten. Aus den wäßrigen Lösungen der oben erwähnten Zusammensetzung bildet sich durch Einwirkung der bekannten Redox-Katalysatorsysteme innerhalb kürzester Zeit ein stabiles und festes Gel.

Die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit der bekannten hydrophile, polymere Gele bildenden Zusammensetzungen ist dann nachteilig, wenn die Zusammensetzung zur Erhöhung der Festigkeit und Wasserundurchlässigkeit von körnigen Materialien (z.B. Erde, Zement usw.) oder festen Körpern (z.B. Tiefbauobjekte, Kanalnetze, Gesteinsschichten) verwendet werden soll. Wegen der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit muß die Zusammensetzung am Ort der Behandlung hergestellt und sofort mit den zu behandelnden Körpern in Berührung gebracht werden, wobei darauf zu achten ist, daß sich in der benutzten Vorrichtung kein Gel bildet, weil dieses die Vorrichtung verstopfen und unbrauchbar machen würde. Da bei den üblichen Behandlungsverfahren das Verstopfen der Behandlungsvorrichtung nicht mit der gewünschten Sicherheit vermieden werden kann, ist es notwendig, die Gelbildung zu verlangsamen, d.h. die Lösung, also die Zusammensetzung, zu stabilisieren.

In der HU-PS Nr. 158 538 wird zur Verzögerung der Gelbildung die Verwendung von Eisen(III)-Salzen, insbesondere Kaliumferricyanid, empfohlen. Aus den dort genannten Daten geht jedoch hervor, daß die Gelbildung auch dort noch immer sehr schnell verläuft. Das Verzögerungsmittel reicht gerade noch dazu aus, zu verhindern, daß sich aus dem gelbildenden System das feste Gel bereits während des Einmischens der Komponenten bildet. Durch die Verwendung von Kaliumferricyanid kann demnach kein wäßriges gelbildendes System hergestellt werden, das bei der Lagerung seinen flüssigen Aggregatzustand beliebig lange Zeit behält, bei Inberührung bringen mit den zu behandelnden Gegenständen jedoch innerhalb sehr kurzer Zeit ein Gel bildet.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der erwähnten Mängel.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde nun gefunden, daß ein beliebig lang im flüssigen Aggregatzustand haltbares gelbildendes System erhalten werden kann, wenn man zu den an sich bekannten, wasserlösliche und mit Wasser gelierende Acrylmonomere, als Raum vernetzer Methylen-bis-acrylamid-Comonomere und/oder ein- oder zweiwertige Aldehyde, ferner gegebenenfalls zum Einstellen der Viskosität der Lösung und/oder der Modifizierung der Gelstruktur geeignete wasserlösliche Polymere enthaltenden wäßrigen Lösungen ein Redox-Katalysatorsystem gibt, das als oxydierende Komponente in an sich bekannter Weise Ammonium- oder Alkalimetallpersulfate, als reduzierende Komponente Aminverbindungen enthält, und das gelbildende System mit molekularem Sauerstoff sättigt.

Als reduzierende Komponente werden gemäß der Erfindung vorzugsweise die folgenden Aminverbindungen eingesetzt: Trialkylamine, Trialkylen-diamine, Dialkylen-triamine, Tetraalkylen-pentamine, Trialkanolamine, Dialkylamino-acetonitrile, Dialkylamino-propionitrile, N,N-Dialkyl-alkanolamine, Tetraalkyl-butan-diamine, Tetraalkyl-guanidine, N-Alkyl-morpholine, N,N-Dialkyl-piperazine, N,N-Dialkyl-cyclohexylamine, N,N-Dialkyl-benzylamine, N,N-Dialkyl-phenäthylamine, Dialkylamino-pyridine und bis-(2-Dialkylamino-äthyl)-äther. In den aufgezählten Verbindungen können die Alkyl- und Alkanol-Gruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

Als reduzierende Amin-Komponenten sind besonders bevorzugt Triäthylamin, Triäthylen-diamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, N-Methyl-morpholin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-phenäthylamin und Dimethylamino-pyridin. Als besonders geeignet erwies sich das Triäthylenamin.

Die Sättigung des gelbildenden Systems mit Sauerstoff kann vorgenommen werden, indem man kontinuierlich gasförmigen Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch, zweckmäßig Luft, in das System einleitet. Wie durch Untersuchungen bewiesen wurde, behält das System seinen flüssigen Aggregatzustand so lange bei, wie die zur Sättigung notwendige Menge an Sauerstoff zur Verfügung steht. Hört die Sauerstoffsättigung auf, so geliert das System innerhalb kurzer Zeit, es bildet sich ein festes Gel.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Stabilisierung von wasserlösliche und mit Wasser gelbildende Acrylmonomere, als Raumvernetzer Methylen-bis-acrylamid-Comonomer und/oder ein- oder zweiwertige Aldehyde, gegebenenfalls zur Einstellung der Viskosität der Lösung und/oder der Modifizierung der Gelstruktur geeignete wasserlösliche Polymere, ferner ein aus Alkalimetall-

und/oder Ammoniumpersulfat als oxydierende Komponente und einer Aminoverbindung als reduzierende Komponente bestehendes Redox-Katalysatorsystem enthaltenden wäßrigen gelbildenden Systemen. Erfindungsgemäß wird das gelbildende System mit molekularem Sauerstoff gesättigt.

Das wäßrige gelbildende System enthält das aus Alkalimetallpersulfat und/oder Ammoniumpersulfat sowie reduzierenden Aminverbindungen bestehende Redox-Katalysatorsystem im allgemeinen in einer Konzentration von 0,1 bis 10 %, vorzugsweise von 0,5 bis 5 %. In den Redox-Katalysatorsystemen wird als Verhältnis zwischen oxydierender und reduzierender Komponente der allgemein übliche, bekannte Wert gewählt.

Als wasserlösliche und mit Wasser gelierende Acrylmonomere kommen die bei der Herstellung dieser Gele üblichen Verbindungen in Frage. Als vorteilhaft haben sich zum Beispiel folgende Verbindungen erwiesen:

Acrylamid, Methacrylamid, deren N-Methylol- und N-Oxoderivate, Acrylsäure, Methacrylsäure sowie deren wasserlöslichen Salze, ferner Gemische der aufgeführten Acrylmonomere.

Als Raumvernetzer können Methylen-bis-acrylamid-Comonomer und/oder ein- oder zweiwertige Aldehyde, zum Beispiel Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal oder Gluteraldehyd verwendet werden. Das wäßrige gelbildende System enthält das Acrylmonomere und das Raumvernetzungsmittel im allgemeinen in einer Gesamtmenge von 5 bis 50 %, vorzugsweise von 10 bis 30 %.

Gewünschtenfalls können zu dem wäßrigen gelbildenden System zur Einstellung der Viskosität der Lösung und/oder zur Modifizierung der Gelstruktur geeignete, wasserlösliche Polymere zugegeben werden. Diese wasserlöslichen Polymere sind an sich bekannte und für ähnliche Zwecke allgemein an-

gewendete Stoffe. Zweckmäßig werden Polyacrylamid, hydrolysiertes Polyacrylamid, Polyacrylsäure oder Polyacrylsäuresalze verwendet. Diese Verbindungen werden über eine Kettenübertragungsreaktion in die sich aus den Monomeren bildenden Makromoleküle eingebaut. Dadurch können Struktur, mechanische und Quelleigenschaften des sich bildenden Gels erfolgreich geregelt werden. Der Gehalt der wäßrigen Lösung an wasserlöslichen Polymeren hängt von der gewünschten Viskosität und den gewünschten Geleigenschaften ab und liegt zwischen 0 und 5 %.

Die erfindungsgemäß hergestellten stabilen wäßrigen Lösungen bleiben so lange stabil, wie für ihre Sättigung mit Sauerstoff Sorge getragen wird. Um eine eventuelle lokale Gelbildung zu verhindern, muß darauf geachtet werden, daß sich der eingeleitete Sauerstoff gleichmäßig in der wäßrigen Lösung verteilt. Beim kontinuierlichen Einleiten von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch (zum Beispiel Luft) kann die gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs leicht durch eine entsprechende Ausbildung und Anordnung des Einleitungsrohres sowie durch entsprechende Regelung des Blasengröße und Blasengeschwindigkeit erreicht werden; notwendigenfalls kann die Lösung jedoch auch gerührt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen können mit Vorteil zur Reparatur von Tiefbau- und Baukonstruktionen, wie Kanälen, Flüssigkeitsspeichern, Kabel- und Rohrtunneln und sonstigen, gegebenenfalls von der Umgebung abgeschlossenen Objekten durch Auffülltechnologie angewendet werden. In diesem Falle wird das auszubessernde Objekt (zum Beispiel ein Kanal) oder ein Teil davon, mit der durch Einleiten von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch stabilisierten Lösung aufgefüllt, woraufhin man diese in die schadhaften Stellen einsickern läßt, gegebenenfalls Lösung nachfüllt und dann eventuell über-

schüssige Lösung unter Aufrechterhaltung der Gaseinleitung entfernt, wonach dann abschließend die Gaseinleitung eingestellt wird.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung wird an Hand des folgenden Beispiels näher erläutert, ist aber keinesfalls auf dieses Beispiel beschränkt.

Aus 7 g Wasser, 3 g Acrylamid, 0,03 g Methylen-bis-acrylamid, 0,1 g Triäthylendiamin und 0,1 g Ammoniumpersulfat wird eine Reagenslösung bereitet. Nach dem Einwiegen und schnellen Verrühren der Stoffe wird die Lösung in ein Becherglas gefüllt und dieses ruhig stehen gelassen. Die Lösung geliert nach 16 Minuten. Wird dagegen die gleiche Lösung in eine Gaswaschflasche gefüllt und Luft durch die Lösung geleitet, so bleibt die Lösung beliebige Zeit lang flüssig. Wird das mit dem Einleiten der Luft nach einer Stunde aufgehört, so geliert die Lösung nach 16 bis 18 Minuten. Wird der Luftstrom nach 8 Stunden abgestellt, so geliert die Lösung erst nach etwa 100 Minuten, was mit der inzwischen erfolgten Zersetzung des Ammoniumpersulfates erklärt werden kann. Wird die Konzentration an Ammoniumpersulfat durch Nachdosierung kontinuierlich oder wenigstens nach dem Abbruch des Gaseinleitens auf ihren ursprünglichen Wert eingestellt, so geliert die Lösung in 16 bis 18 Minuten. Wird 24 Stunden lang Luft durch die Lösung geleitet, so ist nach dem Abstellen des Luftstromes keine Gelbildung zu beobachten, was darauf zurückzuführen ist, daß das Ammoniumpersulfat völlig zersetzt wurde. Wird jedoch die Konzentration an Ammoniumpersulfat kontinuierlich auf ihrem ursprünglichen Wert gehalten bzw. dieser Wert nach dem Abbruch der Luftzuführung wieder hergestellt, so tritt nach 16 bis 18 Minuten Gelbildung ein. In jedem der untersuchten Fälle bildet sich ein stabiles, festes Gel.



E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Verfahren zur Stabilisierung von wasserlösliche und mit Wasser gelbildende Acrylmonomere, als Raumvernetzer Methylen-bis-acrylamid-Comonomer und/oder ein- oder zweiwertige Aldehyde, gegebenenfalls zur Einstellung der Viskosität der Lösung und/oder der Modifizierung des Gelstruktur geeignete wasserlösliche Polymere, ferner ein aus Alkalimetall- und/oder einer Aminverbindung als reduzierende Komponente bestehendes Redox-Katalysatorsystem enthaltenden wäßrigen gelbildenden Systemen, gekennzeichnet dadurch, daß man das gelbildende System mit molekularem Sauerstoff sättigt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zum Sättigen des gelbildenden Systems mit Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch, zweckmäßig Luft, in das System einleitet.