



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 456 A1

4(51) C 08 F 8/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 288 670 1 (22) 02.04.86 (44) 08.07.87

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD
 (72) Friedrich, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Rudolf, Jürgen, Dipl.-Chem.; Steinert, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Schermaul, Dieter, Dipl.-Chem.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Böttger, Matthias, Dipl.-Chem.; Götz, Hans-Jochen; Otte, Günter, Dipl.-Chem., DD

(54) Herstellung wäßriger Lösungen carboxyl- und hydroxylgruppenenthaltender Copolymerer

(57) Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen carboxyl- und hydroxylgruppenenthaltender Copolymerer. Als Modifiziermedium wird Wasser verwendet, in dem Ethanol- oder Diethanolamin gelöst werden. Bei 283 bis 298 K wird ein Propen-, alpha-Methylstyren- oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer unter Rühren zugegeben. Die entstandene Polymerdispersion aus modifiziertem Copolymer und Wasser wird mit maximal 20 K pro Stunde erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Der Modifizierungsgrad wird durch Variation des Molverhältnisses Amin zu Säureanhydridgruppen eingestellt. Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen eignen sich zur Verhinderung von Wandablagerungen in Kühlwassersystemen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen carboxyl- und hydroxylgruppenenthaltender Copolymerer durch Modifizierung von alternierend aufgebauten niedermolekularen Propen-Maleinsäureanhydrid-, alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid- oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Ethanolamin oder Diethanolamin, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu einer Lösung von Ethanolamin oder Diethanolamin in Wasser das Maleinsäureanhydridcopolymer, das eine gewichtsmittlere Molmasse von 500 bis 50000 besitzt, zugegeben und eine Reaktionstemperatur von 283 bis 298K eingehalten wird, das Molverhältnis von Amin zu Säureanhydridgruppen im Copolymer ≤ 1 ist und nach Beendigung der Copolymerzugabe die Reaktionsdispersion mit maximal 20K/h erhitzt wird, bis eine klare Lösung entsteht.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Maleinsäureanhydridcopolymer eingesetzt werden, die eine gewichtsmittlere Molmasse von 500 bis 10000 besitzen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthaltenden Copolymeren auf der Basis von alternierend aufgebauten niedermolekularen und mit Ethanolamin oder Diethanolamin modifizierten Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von mit Ethanolamin und Diethanolamin modifizierten Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und deren Verwendung als Filmbildner auf Beton ist in der SU-PS 1073240 beschrieben. Dabei wird das Copolymer in Dioxan gelöst und diese Lösung einem Gemisch aus Wasser und Amin zugesetzt. Es sind bestimmte Verhältnisse der Mengen von Dioxan zu Wasser und Amin zu Copolymer einzuhalten. Nach der Reaktion wird dieser Reaktionsmischung ein Überschuß an Wasser zugesetzt und durch Ansäuern auf einen pH-Wert von 5 das modifizierte Copolymer ausgefällt. Nach dem Waschen des Copolymer mit Wasser, um die Säure zu entfernen, wird das modifizierte Copolymer getrocknet, um schließlich in Wasser oder wässrigen Basen wieder gelöst zu werden.

Nachteilig ist das aufwendige Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen. Zunächst müssen in zwei verschiedenen Medien die Reaktanten gelöst und durch Mischen dieser Lösungen die Reaktion in Gang gebracht werden. Nach dem Verdünnen mit großen Mengen Wasser und dem Ausfällen mit Säure wird das Copolymer gewonnen, anschließend gewaschen und getrocknet, um es schließlich in Wasser zu lösen. Die Aufarbeitung des Dioxan-Wasser-Gemisches ist aufwendig und ökonomisch uneffektiv. Daß in jedem Fall mit einem Überschuß von Amin gearbeitet wird und erst bei einem großen Überschuß von Amin 100% amidierete Produkte erhalten werden, stellt einen weiteren erheblichen Nachteil des Verfahrens dar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung konzentrierter wäßriger Lösungen von Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthaltenden Copolymeren auf der Basis von alternierend aufgebauten niedermolekularen und mit Ethanolamin oder Diethanolamin modifizierten Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren in ökonomisch und technologisch effektiver Weise.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein niedermolekulares alternierend aufgebautes Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer in einem Reaktionsmedium das mit Wasser unbegrenzt mischbar, nicht korrosiv, giftig oder brennbar ist, mit Ethanolamin oder Diethanolamin zu modifizieren und das modifizierte Copolymer anschließend in gleichen Reaktionsmedien ggf. unter Erwärmen zu lösen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß das Maleinsäureanhydrid-Copolymer bei 283 bis 298K in eine Mischung aus Wasser und Ethanolamin oder Diethanolamin eingerührt wird. Das Amin wird in Mengen von ≤ 1 Mol pro Mol Anhydridgruppen im Copolymer eingesetzt. Die Wassermenge wird so bemessen, daß das Gewichtsverhältnis Wasser zu modifizierten Copolymeren 1:1 bis 9:1 beträgt. Es kommen Propen-Maleinsäureanhydrid-, alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid- oder Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit gewichtsmittleren Molmassen von 500 bis 50000, vorzugsweise 500 bis 10000, zum Einsatz. Überraschenderweise eignet sich Wasser als Modifiziermedium, wenn man erfindungsgemäß das Ethanolamin oder Diethanolamin vor der Zugabe der Copolymeren in Wasser löst und die Zugabe des Copolymeren so gestaltet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 283 bis 298K liegt. Durch eine gesteuerte Zugabe des Copolymeren wird die freiwerdende Reaktionswärme so geregelt, daß sie durch das Temperiersystem des Reaktors abgeführt werden kann.

Unter diesen Bedingungen läuft unerwarteter Weise nur die Amidierungsreaktion quantitativ ab und die Hydrolyse von Maleinsäureanhydridgruppen oder die Vernetzungsreaktion durch Umsetzung der alkoholischen Gruppen des Ethanolamins bzw. Diethanolamins mit Maleinsäureanhydridgruppen unterbleibt. Der Amidierungsgrad kann auf Basis dieser Erkenntnis einfach und vorteilhafterweise durch Regelung der Molverhältnisse von Ethanolamin und Diethanolamin zu Maleinsäureanhydridgruppen eingestellt werden.

Die im Anschluß an den Modifizierungsschritt vorliegende Polymerdispersion wird unter weiterem Rühren langsam erwärmt, wobei maximal 20 K pro Stunde aufgeheizt wird. Beim Erreichen von 313 bis 323 K entsteht eine klare gebrauchsfähige Lösung, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen lassen sich vorteilhaft in Kühlwassersystemen einsetzen, wo sie bewirken, daß Wandbeläge in Kühlern, die die Rohre zusetzen und den Wärmeübergang behindern, weitestgehend vermieden werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 4l-Rührgefäß werden bei 283 K in 1407 g Wasser 427 g Ethanolamin gelöst. 980 g Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer werden dieser Mischung unter Rühren in einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, wobei das Rührgefäß temperiert wird, daß 283 K nicht überschritten werden. Anschließend wird die wäßrige Polymerdispersion mit einer Geschwindigkeit von 20 K pro Stunde erhitzt. Nach 2 Stunden liegt eine klare 50 Ma.-% Feststoff enthaltende wäßrige Lösung des modifizierten Copolymeren vor. Die Säurezahl des isolierten 100%ig amidierten Produktes beträgt 284 mg KOH pro Gramm Copolymer.

Beispiel 2

In einem temperierbaren 6l-Rührgefäß werden 3593 g Wasser und 420 g Diethanolamin gemischt. Bei 293 K werden 1120 g Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer unter Rühren mit einer solchen Geschwindigkeit zu dieser Mischung gegeben, daß 293 K nicht überschritten werden. Nach Erwärmen dieser Polymerdispersion mit einer Geschwindigkeit von 15 K pro Stunde wird nach 2,5 Stunden eine klare 30 Ma.-% Feststoff enthaltende Lösung erhalten. Das isolierte Produkt mit einem Amidierungsgrad von 50% hat eine Säurezahl von 441 mg KOH pro Gramm Copolymer.

Beispiel 3

In einem 3l-Rührgefäß werden bei 283 K 1993 g Wasser und 12,2l Ethanolamin gemischt. 216 g alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer werden unter Rühren dieser Mischung bei 283 K zugesetzt. Anschließend wird die entstandene Dispersion nach Zugabe von 15,3 g Ammoniak in Form von 25%igem Ammoniakwasser mit einer Geschwindigkeit von 10 K pro Stunde erhitzt.

Nach 6 Stunden wird eine klare 10 Ma.-% Feststoff enthaltende Lösung erhalten. Das isolierte Produkt mit einem Amidierungsgrad von 20% hat eine Säurezahl von 452 mg KOH pro Gramm Copolymer.

Beispiel 4

In einem 4l-Rührgefäß werden bei 283 K 1122 g Wasser und 366 g Ethanolamin gemischt.

756 g Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer werden unter Rühren dieser Mischung in einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß 283 K nicht überschritten werden. Anschließend wird die wäßrige Polymerdispersion mit einer Geschwindigkeit von 20 K pro Stunde erhitzt. Nach 1,5 Stunden liegt eine klare 50 Ma.-% Feststoff enthaltende wäßrige Lösung des modifizierten Copolymeren vor. Die Säurezahl des isolierten 100%ig amidierten Produktes beträgt 302 mg KOH pro Gramm Copolymer.