



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 252 378 A1

4(51) C 08 F 8/06
C 11 D 7/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 292 726 2	(22)	22.07.86	(44)	16.12.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

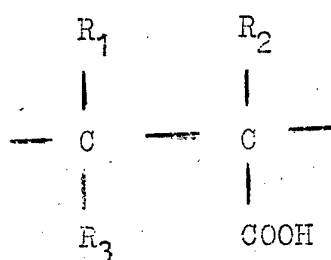
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Lehmann, Dieter, Dr. rer. nat.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung polymerer Percarboxyverbindungen
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unvernetzten Polymerpercarboxylaten, die keine Explosionsneigung gegenüber anderen polymeraliphatischen Peroxiden zeigen. Ziel der Erfindung ist es, ein neues und zugleich einfacheres Verfahren zur Herstellung von Polymerpercarboxylaten zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer hydrophoben Polymercarbonsäure Wasserstoffperoxid über Vakuum Entfernung von Lösungsmitteln und Wasser des Wasserstoffperoxid autokatalytisch als Percarboxylat angereichert wird. Die Polymerpercarboxylate besitzen Bedeutung für die Waschmittelindustrie, für die Epoxidierung von Monomeren sowie als Bleich- und Desinfektionsmittel (Festozonisator).

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung polymerer Percarboxyverbindungen, bei dem Polymere mit Wasserstoffperoxid aktiviert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß malein- und/oder fumarsäurehaltige, unvernetzte Polymere in einem inerten, schwer oxidierbaren Lösungsmittel gelöst, Wasserstoffperoxid zugesetzt, unter vermindertem Druck bei Temperaturen kleiner 100°C eingengt und das Polymere als Festprodukt eliminiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als malein- und/oder fumarsäurehaltige, unvernetzbare Polymere Co-, Pfropfco-, Blockco- oder Terpolymerisate der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei

R_1, R_2 H, Alkyl, C_n -Aryl

R_3 C_n -COOH, C_n -COOR₄, C_n -CONR₄R₅, C_n -COO Me

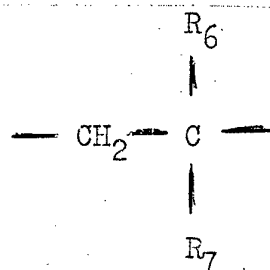
R_4, R_5 H, Alkyl, C_n -Aryl

Me Alkali- und/oder Erdalkalimetallkation

$n = 0$ bis 20

bedeuten.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Co- oder Termonomerkomponenten hydrophobe oder das Polymer hydrophobierende Monomere vom Typ Norbornen und/oder Monomere der allgemeinen Formel



eingesetzt werden mit

R_6, R_7 H, Alkyl, C_n -Aryl, Alkoxy, O- C_n -Aryl, C_n -SO₃H, C_n -Halogen, C_n -CN, C_n -O-CO- R_8

R_8 Alkyl, C_n -Aryl

$n = 0$ bis 20

vorzugsweise Styren- und/oder α -Methylstyren-Monomereinheiten.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Co-, Pfropfco-, Blockco- oder Terpolymerisate mit Malein- und/oder Fumarsäure-Monomereinheiten in einer Konzentration von 10 bis 90% und die Polymere im Molekulargewichtsbereich von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise in einer Konzentration von 40 bis 60% und die Polymere im Molekulargewichtsbereich von 5 000 bis 50 000, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als hydrophobes Polymer ein hydrolisiertes oder teilhydrolisiertes, alternierendes Styrenmaleinsäureanhydridcopolymer und/oder α -Methylstyrenmaleinsäureanhydridcopolymer oder deren Ester-, Amid- oder Salzderivate verwendet werden.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasserstoffperoxidlösungen im Konzentrationsbereich von 5 bis 90 Vol.-% an H₂O₂ in H₂O und/oder in schwer oder nicht oxidierbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Aceton und/oder Halogenkohlenwasserstoffen, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß pro Grundmol Carboxylgruppe mit Polymer 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, Wasserstoffperoxid verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Percarboxyverbindungen als Festprodukt. Polymere Percarboxyverbindungen können in der Waschmittelindustrie verwendet sowie als Desinfektionsagens, Bleichmittel und zur Epoxidierung eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Epoxidierung von Olefinen werden vernetzte, carboxysubstituierte Polystyrenharze eingesetzt, die mit Wasserstoffperoxid unter Schwefel- bzw. Sulfonsäure-Katalyse oxidiert wurden (Macromolecules 8, 130 [1975] und J. Chem. Soc. 1, 605 [1976], J. Chem. Soc. 1009 [1974]). Diese Produktklasse (J. Chem. Soc. 1, 2252 [1976] und Eur. Polymer J. 16, 293 [1980]). Die Epoxidierung mit einem Polyacrylsäure-Persäure-Typ-Polymer ist ebenfalls bekannt (J. Polym. Sci. Part B, 5, 1031 [1967], J. Polym. Sci. 12, 681 [1974], J. Appl. Polym. Sci. 19, 1649 [1975]). Dabei wird ein vernetztes Polyacrylsäureharz als Grundpolymer mit Wasserstoffperoxid unter Schwefelsäure- oder Sulfonsäure-Katalyse in das Percarboxylat überführt. Die aliphatischen Verbindungen sind explosiv. Dieses Produkt wird auch als Polymerisationsinitiator verwendet (J. Polym. Sci. 9, 2439 [1971]). Weiterhin wurden bifunktionelle Kationenaustauscher mit Percarboxyl- und Sulfonsäuregruppen zur Hydroxylierung von Olefinverbindungen zu α -Glykolen eingesetzt (J. Appl. Polym. Sci. 8, 2899 [1964]). Zum Einsatz kamen bisher also vernetzte Polymerharze mit Percarboxylgruppen, die hauptsächlich mittels Schwefel- und Sulfonsäure-Katalyse unter Wasserstoffperoxid-Einsatz hergestellt wurden und von denen die aliphatischen Per-Harze explosiv waren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die einfachere Herstellung von polymeren, percarboxylgruppenhaltigen, unvernetzten und nicht explosiven Polymeren als lösliches Festprodukt mit hoher Percarboxylgruppendichte.

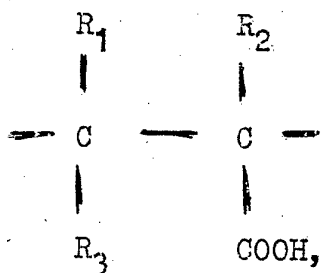
Darlegung des Wesens der Erfindung

Technische Aufgabe

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Umgehung der Fremdkatalyse bei der Einführung von Wasserstoffperoxid percarboxylgruppenhaltige, unvernetzte, lösliche Polymere aus anderen Ausgangsstoffen zu erhalten.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß malein- und/oder fumarsäurehaltige, unvernetzte Polymere in einem inerten, schwer oxidierbaren Lösungsmittel gelöst, Wasserstoffperoxid zugesetzt, unter vermindertem Druck bei Temperaturen kleiner 100°C eingeeengt und das Polymere als Festprodukt eliminiert werden. Als malein- und/oder fumarsäurehaltige, unvernetzte Polymere werden verwendet Co-, Pfropfco-, Blockco- oder Terpolymerisate der allgemeinen Formel,



worin R_1, R_2 H, Alkyl, C_n -Aryl

R_3 C_n -COOH, C_n -COOR, C_n -CONR₄R₅, C_n -COO Me

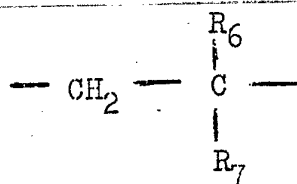
R_4, R_5 H, Alkyl, C_n -Aryl

Me Alkali- und/oder Erdalkalimetallkation

$n = 0$ bis 20

bedeuten.

Als Co- oder Termonomerkomponenten können eingesetzt werden hydrophobe oder das Polymer hydrophobierende Monomere vom Typ Norbornen und/oder Monomere der allgemeinen Formel



mit R_6, R_7 H, Alkyl, C_n -Aryl, Alkoxy, O- C_n -Aryl, C_n -SO₃H, C_n -Halogen, C_n -CN, C_n -O-CO- R_8
 R_8 Alkyl, C_n -Aryl
 $n = 0$ bis 20,

vorzugsweise Styren- und/oder α -Methylstyren-Monomereinheiten. Vorteilhaft ist es, als hydrophobes Polymer ein hydrolysiertes oder teilhydrolysiertes, alternierendes Styrenmaleinsäureanhydridcopolymer und/oder α -Methylstyrenmaleinsäureanhydridcopolymer oder deren Ester-, Amid- oder Salzderivate im Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 1 000 000, vorzugsweise mit einer Maleinsäureanhydridmonomer-Konzentration von 40 bis 60% im Copolymer und die Polymere im Molekulargewichtsbereich von 5000 bis 50 000, zu verwenden. Wasserstoffperoxidlösungen werden im Konzentrationsbereich von 5 bis 90 Vol.-% an H₂O₂ in H₂O und/oder in schwer oder nicht oxidierbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Aceton und/oder Halogenkohlenwasserstoffen, eingesetzt. Das Wasserstoffperoxid wird verdünnt oder unverdünnt in der homogen oder heterogenen Polymerlösung bei Temperaturen kleiner 100°C, vorzugsweise kleiner 50°C, unter vermindertem Druck durch Abtrennung des polymerlösungsvermittelnden, vorzugsweise schwer oder nicht oxidierbaren Lösungsmittels, unter Bewegen und/oder Rühren der Polymerlösung oder -masse in der Syntheseeinrichtung als ein an der Carboxylgruppe gebundenes Hydroperoxid im Polymer angereichert. Vorteilhaft ist es, pro Grundmol Carboxylgruppe im Polymer 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol Wasserstoffperoxid einzusetzen.

Der Vorteil der Herstellung von polymeren Percarboxylverbindungen gegenüber den anderen Verfahren und Substanzen ist die vereinfachte, sichere Handhabung ohne Explosionsgefahr sowie die Löslichkeit des als Festprodukt gewonnenen Polymeren mit hoher Percarboxylgruppendichte. Durch die vereinfachte Herstellung werden ohne Fremdkatalyse bei der Einführung von Wasserstoffperoxid percarboxylgruppenhaltige, unvernetzte, d. h. im pH-Bereich von > 7 wasserlösliche Polymere als Festprodukt in hoher Ausbeute an Percarboxylgruppen gewonnen.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

0,1 Grundmol teilhydrolysiertes bzw. hydrolysiertes α -Methylstyren-maleinsäureanhydrid-Copolymeres wird in einem 500 ml Rundkolben in wenig Aceton (ca. 200 ml) unter Wasserzusatz gelöst. Nach Zusatz von 0,2 mol H₂O₂ wird unter Vakuum bei Raumtemperatur das Lösungsmittel und das überschüssige Wasser unter Anreicherung des H₂O₂ im Copolymer unter Bewegen der Copolymer-H₂O₂-Lösung, d. h. am Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Je nach Trocknungsgrad und Temperatur werden Peroxidgehalte von 40 bis 90% Peroxid pro Carboxylgruppe erhalten. Entsprechend der vorstehenden Umsetzung können die Verhältnisse zwischen Maleinsäurecopolymergrundeinheit und H₂O₂ bis zu ca. 1:10 gefahrlos variiert werden; vorzugsweise wird das Verhältnis von 1:2 bis 1:4 eingesetzt.

Analog obenstehender Vorschrift werden folgende Maleinsäurecopolymere zu Percarboxylaten und anschließender Eliminierung zum Festprodukt umgesetzt:

Polymer	Maleinsäureeinheit zu H ₂ O ₂ -Einsatz	Ausbeute an Percarboxylat zu COOH
α -Methylstyrenmaleinsäure-Cp.	1:1	40-45 %
	1:2	80-90 %
	1:3	85-90 %
	1:4	90-95 %
	1:5	90-95 %
α -Methylstyrenmaleinsäure-n-butyl- amid-Cp.	1:2	85 %
α -Methylstyren- maleinsäureethylester-Cp.	1:2	80 %
Styren-maleinsäure-Cp.	1:3	85 %
Styren-maleinsäure-n-butylamid-Cp.	1:2	80 %
Styren-maleinsäure-ethylester-Cp.	1:2	75 %
Vinylbutylether-maleinsäure-Cp.	1:3	70 %
Vinylstearat-maleinsäure-Cp.	1:3	60 %

Analoge Ergebnisse wurden mit den Fumarsäure-Copolymeren und deren Derivaten erhalten.