



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) ÚTLEGNINGSSKRIFT

Nr. 155145

(51) Int. Cl.⁴ C 08 L 33/00, C 02 F 5/00,
C 23 C 22/07

(21) Patentsøknad nr. 791999

(22) Inngitt 15.06.79

(24) Løpedag 15.06.79

(41) Alment tilgjengelig fra 03.01.80

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 10.11.86

(30) Prioritet begjært 01.07.78, BRD, nr. P 28 29 018.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **STABILE, VANDIGE OPPLØSNINGER AV VINYL-KOPOLYMERISATER SOM OPPVISER ANIONISKE GRUPPER OG FLERVERDIGE KATIONISKE FORBINDELSER ELLER KATIONTENSIDER OG ANVENDELSE AV OPPLØSNINGENE SOM HÅRDHETSSTABILISERINGSMIDLER.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **RÖHM GMBH.,
Kirschenallee,
D-6100 Darmstadt 1,
BRD.**

(72) Oppfinner **HANS GEORG TRABITZSCH, Seeheim-Jugenheim,
ACHIM KOSCHIK, Darmstadt,
JOSEF FRIESER, Weiterstadt,
HERMANN PLAINER, Reinheim,
BRD.**

(74) Fullmektig **Bryns Patentkontor A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr. 3836537 (260-29.6),
3980769 (424-70), 4075131 (252-542).**

Foreliggende oppfinnelse angår vandige oppløsninger av vinylkopolymerisater med anionisk karakter som inneholder oppløste kationiske tensider eller flerverdige kationiske forbindelser. Vanligvis er slike oppløsninger ustabile. Vannoppløselige anion-
5 iske vinylpolymerisater slik som f. eks. natriumpolyakrylat, felles ut av kationiske tensider eller p.g.a. flerverdige kationer, f. eks. kalsium- eller aluminiumsalter. Oppløsninger som inneholder de nevnte ikke-forlikelige bestanddeler ved siden av hverandre, er nødvendige for forskjellige formål, delvis fordi
10 begge komponenter trenges samtidig p.g.a. de spesifikke funksjoner, dette vanligvis fordi det er vanskelig eller umulig å fjerne en komponent fra en vandig oppløsning før den andre komponent tilsettes.

Blant annet anvendes det ved tilberedning av kjøle- og mate-
15 vann som hårdhetsstabilisatorer forskjellige anioniske polyelektrolytter slik som natriumpolyakrylat.

Som korrosjonsinhibitorer anvendes hyppig sinksalter, og det i mengder som støkiometrisk ligger langt over den ekvivalente
mangde av karboksylatgrupper i de anioniske polyelektrolytter.
20 Videre anvendes kationtensider som virker som biosider i kjølevannsystemer for å unngå alge- og bakterievekst. Sinksaltene og kationtensidene er vanligvis ikke forlikelige med hårdhetsstabilisatorer og kan ikke anvendes samtidig.

I fosfateringsbad oppstår det som følge av utskilling av
25 tungmetallfosfater en forstyrrende skorpedannelse. For å unngå dette settes det til fosfateringsbadene spesielle, vanskelige fremstillbare stabiliseringsmidler, f. eks. polymerer av salter av α -oksyakrylsyre. Polyakrylsyre og polymetakrylsyre er derfor vanligvis ikke egnede fordi de felles ut av tungmetallionene.

30 Med foreliggende oppfinnelse løser man den oppgave å fremstille stabile vandige oppløsninger av vinylkopolymerisater som oppviser anioniske grupper og slike vannoppløselige ioniske eller ioniserbare forbindelser som har en utfellende virkning overfor vandige oppløsninger av polyakrylsyre eller andre anioniske polyelektrolytter.
35

I h.h.t. dette angår foreliggende oppfinnelse en vandig oppløsning inneholdende:

- 1) 20 til 99 vekt-% vann,
- 2) 0,5 til 79 vekt-% av et vannoppløselig vinylkopolymerisat,
- 3) 0,5 til 79 vekt-% av minst en vannoppløselig ionisk eller
ioniserbar forbindelse, og denne vandige oppløsning karakteri-
seres ved at vinylkopolymerisatet inneholder
- 5 A) 10 til 90 og fortrinnsvis 50 til 80 mol-% enheter av en α, β -
umettet karboksylsyre,
- B) 10 til 90 og fortrinnsvis 20 til 50 mol-% enheter av en ammoni-
umgruppeholdig vinylmonomer, og
- 10 C) eventuelt inntil 80 mol-% enheter av minst en ytterligere,
med monomerene (A) og (B) polymeriserbar ikke-ionisk komonomer,
samt at det anvendes en ionisk eller ioniserbar forbindelse
med utfellende virkning på en vandig oppløsning av polyakrylsyre.

Denne oppfinnelse beror på den overraskende erkjennelse at
15 vannoppløselige vinyl-kopolymerisater som ved siden av anioniske
grupper også inneholder kationiske grupper, gir stabile oppløsning-
er med motioniske forbindelser som i fravær av kationiske grupper
vil utøve en utfellende virkning på de oppløste anioniske polyelek-
trolytter. De vannoppløselige anioniske vinylkopolymerisater som
20 foreligger i oppløsningene ifølge oppfinnelsen, behøver ikke å ha
en overveiende anionisk karakter hvis de bare er istand til å ut-
øve den virkning som forlanges av en anionisk polyelektrolytt,
f. eks. en hårdhetsstabiliserende virkning. Denne virkning kan
også foreligge når antallet av kationiske grupper i vinylkopolymer-
25 isatet er større enn antallet anioniske grupper.

Foreliggende oppfinnelse angår også anvendelse av de vandige
oppløsninger som beskrevet ovenfor som hårdhetsstabiliserende
middel for vann eller for stabilisering av fosforsyreholdige fos-
fateringsbad for metaller.

30 Det består ikke i alle tilfeller en ubegrenset forlikelighet
mellom de ellers forlikelige ioniske forbindelser, dog oppnås i
ethvert tilfelle en forbedret forlikelighet, sammenlignet med rent
anioniske polyelektrolytter. Forbedret forlikelighet kan vise seg
f. eks. ved bestemte temperaturer, konsentrasjoner eller pH-verdier.
35 Det finnes tilfeller der forlikelighetsproblemene for anioniske
polyelektrolytter med motioniske forbindelser kun opptrer under be-
stemte ugunstige betingelser. Også i disse tilfeller kan området
for uforlikeligheten snevres inn ifølge oppfinnelsen.

5 Vinylkopolymerisatet (2)

Enhetene (A) avledes fra polymeriserbare α, β -umettede karboksylsyrer. Til disse hører maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, krotonsyre og fortrinnsvis akrylsyre og metakrylsyre. Disse syrer foreligger i oppløste vinylkopolymerisater som sådanne og ikke i form av sine salter. Som følge av dette, er oppløsningene sure, pH-verdien ligger under 6 og vanligvis mellom 2 og 5.

En spesielt viktig gruppe monomerer fra hvilke enhetene (B) kan avledes ved saltdannelse med en syre eller ved kvatærnisering, 30er aminoalkylester og N-(aminoalkyl)-amider av α, β -umettede mono- og dikarboksylsyrer, spesielt akryl- og metakrylsyre. Aminogruppene er fortrinnsvis substituert, nemlig med (fortrinnsvis to) alkylrester med 1-4 karbonatomer, eller de danner en piperidino-, morfolino- eller piperazinogruppe. Foretrukne eksempler på denne monomer- 35gruppe er dimetylaminioetylakrylat og -metakrylat, dietylaminioetylakrylat og -metakrylat og N-(dimetylaminopropyl)-akrylamid og -metakrylamid.

Ammoniumgruppene kan foreligge som salter av uorganiske eller organiske syrer slik som saltsyre, svovelsyre, metylsvovelsyre, eddiksyre eller kloreddiksyre. De kvaternære ammoniumgrupper oppnås fortrinnsvis fra tertiære aminogrupper ved omsetning med metylklorid eller dimetylsulfat.

De i kopolymerisatet likeledes foreliggende monomerenheter (C) er ikke-ioniske eller ioniserbare, de kan imidlertid avledes fra vannoppløselige monomerer, f. eks. fra akryl- og metakrylamid, vinylpyrrolidon, hydroksyalkylestere av α, β -umettede, polymeriserbare mono- eller dikarboksylsyrer, spesielt slike med 2-4 karbonatomer i hydroksylalkylresten, samt av den hypotetiske monomere vinylalkohol. Monomerenhetene (C) kan også være avledet fra vannoppløselige komonomerer i et slikt omfang at vannoppløseligheten for polymerisatet bibeholdes. Til disse hører alkylestere (spesielt C_{1-4} -alkoholer) og nitriler av α, β -umettede karboksylsyrer, vinylestere av fettsyrer, vinylhalogenider, vinylaromater, α -olefiner og/eller diener. De foretrukne vannoppløselige vinylkopolymerisater inneholder ikke mer enn 30 grunnmol-% monomerenheter (C) og blant disse ikke mer enn 20 grunnmol-% enheter av vannoppløselige komonomerer av den nevnte type.

Typiske vannoppløselige vinylkopolymerisater for anvendelse som hårdhetsstabilisatorer og tilsetningsmidler for fosfateringsbad, har anionisk karakter og inneholder enhetene (A) og (B) i forhold fra 2:1 til 4:1, generelt uten monomerenheter (C). Akrylsyre er den for oppbygning av disse polymerisater spesielt foretrukne monomer. I tillegg eller i stedet for kan man anvende metakrylsyre, maleinsyre, fumarsyre og itakonsyre. Når blandinger av forskjellige umettede karboksylsyrer deltar i oppbygningen av blandingspolymerisatene, danner akrylsyren hyppig den største del av komponenten (A). Som enheter (B) inneholder vinylkopolymerisatene for de nevnte anvendelsesområder fortrinnsvis slike med tertiære eller spesielle kvaternære ammoniumgrupper. Metakryloksyetyl-trimetylammoniumklorid er en foretrukket monomer for oppbygning av enhetene (B). Med nesten like god virkning anvendes akryloksyetyl-trimetylammoniumklorid eller hydrokloridet av dimetylaminoetyl-akrylat eller -metakrylat. Da det er nødvendig med en meget god vannoppløselighet, dannes enhetene (C) så langt disse anvendes, fortrinnsvis av vannoppløselige komonomerer, som eksempel kan nevnes hydroksyalkylestere

av akryl- eller metakrylsyre. De anvendes f. eks. i mengder fra 10-25 grunnmol-%.

For fremstilling av vannoppløselige polymerisater foreligger det et stort antall fremgangsmåter i h.h.t. hvilke vinylkopolymerisatene (2) som anvendes ifølge oppfinnelsen, kan fremstilles. Ved siden av polymerisering av forholdsvis fortynnede vandige monomeroppløsninger er det spesielt én fremgangsmåte som har betydning, der høykonsentrerte vandige monomeroppløsninger polymeriseres ved hjelp av vannoppløselige radikaldannere eller ultrafiolett lys.

10 Derved oppstår harde produkter som kan behandles som faststoffer før anvendelse i ønsket konsentrasjon i vann. Polymeriseringen skjer i h.h.t. BE-PS 695 342 i folieposer, i h.h.t. DE-OS 2 545 290 på et endeløst bånd, i h.h.t. DE-OS 2 009 218 som perlepolymerisasjon i en ikke-vandig fase og i h.h.t. DE-OS 2 322 883 som suspensjonspolymerisering i olje under dannelsen av bestandig og i vann oppløselig organosol. Molekylvekten for vinylkopolymerisatene (2) kan ligge mellom 1000 og 1 000 000. Fortrinnsvis fremstilles de i nærvær av regulatorer og har en molekulvekt mellom 1000 og 50.000.

Den ioniske h.h.v. ioniserbare forbindelse (3)

20 Forbindelser fra denne gruppe danner med rent anioniske polyelektrolytter slik som polyakrylsyre eller salter derav, vannoppløselige salter eller komplekser som felles ut av den vandige oppløsning. Den utfellende virkning kan opptre i form av en blakking, en utfнокking eller dannelsen av større oppløselige aggregater, 25 f. eks. som bunnfelling. Av og til opptrer denne utfelling først ved bestemte temperaturer, konsentrasjoner eller pH-verdier. Den utfellende virkning går ut fra den kationiske komponent i forbindelsen (3). Forbindelsen (3) er enten en som er bygget opp av anioner og kationer, og således i vandig oppløsning delvis eller 30 helt dissosierende forbindelse, eller den går i vannoppløsning over i en dissosiert forbindelse som f. eks. aminer som danner dissosierte ammoniumhydroksyder. De i den vandige oppløsning foreliggende kationer har i de tilfeller en utfellende virkning overfor polyakrylsyre når de enten inneholder flere ladninger eller er bundet til en 35 større hydrofob rest, altså utgjør et kationtensid.

Flerverdige kationer med utfellende virkning danner f. eks. de vannoppløselige salter av flerverdige metaller som kalsium, barium, aluminium, titan, zirkon, cerium, krom, molybden, wolfram,

mangan, jern, kobolt, nikkel, kobber, sink, kadmium, tinn og bly.

Lav- og høymolekylære forbindelser med et flertall h.h.v. høyt antall av amino- eller ammoniumgrupper utøver forskjellig sterk utfellende virkning. Polyakrylsyre er uforlikelig med etyl-
5 endiamin, dietylentriamin, trietylentetramin og de høyere homologer i denne rekke inntil polyetylenimin. I motsetning til dette danner disse forbindelser sammen med blandingspolymerisater av akrylsyre og mindre molmengder dimetylaminooetyl-metakrylathydroklorid, bestandige oppløsninger. Kationiske polymerisater av di-
10 alkylaminoalkylester av akryl- eller metakrylsyre oppfører seg på samme måte som polyetylenimin.

Kationtensider med utfellende virkning i den ovenfor angitte betydning inneholder en ammoniumsaltgruppe som minst inneholder en hydrofob rest med 6 eller flere og fortrinnsvis 10-30
15 karbonatomer. Det kan dreie seg om alifatiske rester slik som (C_{12-18}) -n-alkylrester, aromatiske rester slik som naftylgrupper, eller aralifatiske rester slik som benzylgrupper. Vanligvis inneholder kationtensidene en eller to slike hydrofobe rester og en eller to lavere alifatiske rester slik som metyl-, etyl- eller pro-
20 pylgrupper. Typiske eksempler på slike kationtensider er (C_{12-18}) -alkyldimetylbenzyl-ammoniumklorid og diisobutylfenoksyetoksyetyl-dimetylbenzyl-ammoniumklorid.

Mengdeforholdet mellom forbindelsene (2) og (3)

Den utfellende virkning for de til komponentetn (3) hørende
25 ioniske forbindelser er ikke like utpreget i alle tilfeller.

Enkelte av disse forbindelser, f. eks. mange salter av flerverdige metaller slik som aluminium-, krom(III)- eller jernsalter o.l. tungmetallsalter, virker allerede utfellende på anioniske homopolymerisater når de foreligger i støkiometrisk mindre mengde enn kar-
30 boksylgruppene i enhetene (A) i vinylkopolymerisatet. Oppfinnelsen omfatter oppløsninger med under- og overstøkiometriske mengder av kationiske ladninger i forbindelsen (3) med sterkt utfellende virkning.

Mange av de til forbindelsen (3) hørende stoffer, f. eks. de
35 fleste kationtensider, virker først utfellende på polyakrylsyre når de foreligger i overstøkiometrisk mengde. Vandige oppløsninger med en overstøkiometrisk andel av forbindelsen (3) med hensyn til karboksylgruppene i enhetene (A), utgjør derfor en foretrukket gjen-

stand for foreliggende oppfinnelse.

Ved anvendelse som hårdhetsstabiliseringsmiddel blir oppløsningene ifølge oppfinnelsen anvendt med faststoffinnhold mellom f. eks. 10 og 60 vekt-% som forrådsoppløsning, og dosert til vann-
5 et som skal stabiliseres, i mengder på f. eks. 0,2-500 ppm. Forrådsoppløsninger med mindre faststoffkonsentrasjon (1-10 vekt-%) kunne være ønskelig p.g.a. muligheten for nøyere dosering. Ved ennu lavere konsentrasjoner forsvinner uforenelighetsfenomenene slik at det der ikke er nødvendig å anvende oppfinnelsen.

10 Eksempel 1

For tilberedning av vannbehandlingsmidler ifølge oppfinnelsen anvendes følgende overveiende anioniske vinylkopolymerisater:

- A) 75 moldeler akrylsyre
25 moldeler metakryloksyetyl-trimetylammoniumklorid
- 15 B) 73 moldeler akrylsyre
27 moldeler akryloksyetyl-trimetylammoniumklorid
- C) 73 moldeler akrylsyre
27 moldeler dimetylaminoetyl-metakrylathydroklorid
- D) 47 moldeler akrylsyre
20 26 moldeler metakrylsyre
27 moldeler metakryloksyetyl-trimetylammoniumklorid
- E) 18 moldeler akrylsyre
45 moldeler metakrylsyre
37 moldeler metakryloksyetyl-trimetylammoniumklorid.
- 25 Til sammenligning anvendes følgende rent anioniske polymerisater:
 - F) 100 moldeler akrylsyre
 - G) 30 moldeler akrylsyre
70 moldeler metakrylsyre
 - 30 H) 70 moldeler akrylsyre
30 moldeler maleinsyre
 - J) 24 moldeler akrylsyre
62 moldeler metakrylsyre
14 moldeler hydroksyetylmetakrylat.

35 Alle polymerisater fremstilles som 40%-ige oppløsninger i vann og anvendes i denne form. Molekylvekten er ca. 10.000. Vannbehandlingsmidler med hårdhetsstabiliserende og biosid eller korrosjonsinhiberende virkning settes sammen som følger (vektdele angitt som tørrstoff):

155145

- I) 20 vektdeler polymerisat A til J,
20 vektdeler (diisobutylfenoksy-etoksyetyl)-
dimetylbenzyl-ammoniumklorid,
- II) 20 vektdeler polymerisat A til J,
17,5 vektdeler (C₁₂₋₁₈)-alkyldimetylbenzyl-ammonium-
klorid,
- III) 20 vektdeler polymerisat A til J,
20 vektdeler sinkacetat,
(samt vann til 100 vektdeler i hvert tilfelle).

Hårdhetsstabiliseringsvirkningen for polymerisatene A til J mot vann med 16° DH (tysk hardhet) ved dosering av 1 ppm polymerisat etter 24 timer ved 95°C, er angitt i den følgende tabell 1. I spaltene 2-4 angis foreneligheten (+) hhv. uforeneligheten (-) i vannbehandlingsmidlene I-III i vandig oppløsning, hvorved det i hvert tilfelle ble innstilt 1 vekt-% polymerisatinnhold.

TABELL 1

Poly- merisat	Hårdhets- stabili- sering i %	I (kation- isk tensid)	II (kation- isk tensid)	III (Zn[OAc] ₂)
Spalte:	1	2	3	4
A	97,8	+	+	+
B	98,0	+	+	+
C	97,7	+	+	+
D	98,0	+	+	+
E	81,3	+	+	+
Sammenligningsforsøk:				
F	97,6	-	-	-
G	98,1	-	-	-
H	98,0	-	-	-
J	98,0	-	-	-

Et vannbehandlingsmiddel med både hårdhetsstabiliserende og antibakteriell virkning har følgende sammensetning:

- IV) 3 vektdeler vinylkopolymerisat A, B, C eller D
10 vektdeler sinkacetat

10 vektdeler (diisobutylfenoksyetoksyetyl)-
dimetylbenzylammoniumklorid
77 vektdeler vann.

Oppløsningen er klar og bestanding og egner seg f.eks.
til løpende dosering av et kjølevannskretsløp.

Eksempel 2

Matevannet for en dampkjele inneholder som hardhetsstabiliseringsmiddel et vannoppløselig vinylkopolymerisat med anionisk karakter og som korrosjonsinhiberende komponent et flerfunksjonelt amin. I tillegg til vinylpolymerisatene A, B, C, D og F (sammenligningssubstans) fra eks. 1, anvendes følgende polymerisater:

- K) 25 moldeler akrylsyre
60 moldeler metakrylsyre
15 moldeler metakryloksyetyltrimetyl-ammoniumklorid
- L) 44 moldeler akrylsyre
36 moldeler metakrylsyre
20 moldeler metakryloksyetyltrimetyl-ammoniumklorid
- M) 50 moldeler akrylsyre
20 moldeler maleinsyre
30 moldeler metakryloksyetyltrimetyl-ammoniumklorid

For å prøve foreneligheten blandes ved romtemperatur 10 vekt-%-ige vandige oppløsninger av polymerisatene med 10 vekt-%-ige oppløsninger av etylendiamin, dietylentriamin eller trietylen-tetramin i et slikt forhold at det på hver karboksylgruppe i blandingspolymerisatet faller en aminogruppe. De bestandige blandinger forblir klare. Uforlikelighet gir seg til kjenne ved en blakking.

155145

TABELL 2

Poly- merisat	Forenelighet med		
	Etylen- diamin	Dietylen- triamin	Trietylen- tetramin
A	++	++	++
B	++	++	++
C	++	++	++
D	++	++	++
K	+	+	+
L	++	++	++
M	++	++	++
Sammenligningsforsøk:			
F	-	-	-

++ = klar, forenelig

+ = lett blakking, på grensen av forenelighet

- = uklar, uforenelig

Eksempel 3

Som skorpeforhindrende tilsetning til fosfateringsbad, avendes i mengder på ca. 1 g/l de i eks. 1 og 2 beskrevne vinylkopolymerisater A, B, C, D, E, M og de nedenfor beskrevne polymerisater N og O. Ved en pH-verdi på 3-5 blir avsetning av skorper av tungmetallfosfater i sterk grad forhindret. Tungmetallfosfatene holdes i vesentlig grad i oppløsning eller skylles delvis ut i filtrerbar utfelling.

Polymerisat N

70 moldeler akrylsyre

20 moldeler akryloksyetyltrimetyl-ammoniumklorid

10 moldeler 2-hydroksyetylakrylat

Polymerisat O

65 moldeler akrylsyre

14 moldeler metakryloksyetyltrimetyl-ammoniumklorid

21 moldeler 2-hydroksypropylakrylat.

P a t e n t k r a v .

1. Vandig oppløsning inneholdende
- 1) 20 til 99 vekt-% vann,
- 5 2) 0,5 til 79 vekt-% av et vannoppløselig vinylkopolymerisat,
- 3) 0,5 til 79 vekt-% av minst en vannoppløselig ionisk eller
ioniserbar forbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d
at vinylkopolymerisatet inneholder
- A) 10 til 90 og fortrinnsvis 50 til 80 mol-% enheter av en
10 α, β -umettet karboksylsyre,
- B) 10 til 90 og fortrinnsvis 20 til 50 mol-% enheter av en
ammoniumgruppeholdig vinylmonomer, og
- C) eventuelt inntil 80 mol-% enheter av minst en ytterligere,
med monomerene (A) og (B) polymeriserbar ikke-ionisk komon-
15 omer,
- samt at det er anvendt en ionisk eller ioniserbar forbindelse
med utfellende virkning på en vandig oppløsning av poly-
akrylsyre.
2. Vandig oppløsning ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
20 s e r t v e d at den ioniske eller ioniserbare forbindelse
(3) er et salt av et flerverdig metallkation, et organisk
di- eller polyamin, en vannoppløselig organisk polymer eller
kopolymer av monomerer med amino- eller ammoniumgrupper eller
25 et kationtensid.
3. Vandig oppløsning ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at saltet av et flerverdig metallkation er et sinksalt.
4. Anvendelse av den vandige oppløsning ifølge krav 1-3 som
30 hårdhetsstabiliseringsmiddel for vann eller for stabilisering
av fosforsyreholdige fosfateringsbad for metaller.
- 35