

**Verfahren zur Herstellung von Dispersionen
wasserlöslicher Vinylpolymerer und
Stabilisator zur Durchführung
des Verfahrens**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer unter Verwendung von Blockcopolymeren, die aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid gebildet werden, als Dispersionstabilisatoren. Die 2Erfindung betrifft weiterhin die Dispersionsstabilisatoren zur Durchführung des Verfahrens. Dabei werden bei stetig niedrigen Viskositäten der Reaktionsmischung und mit bis zu hohen Umsätzen konstanter Reaktionsgeschwindigkeit langzeitstabile Dispersionen gebildet. Die Polymerdispersionen können durch einfaches Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und dann als Prozeßhilfsmittel für Trennprozesse eingesetzt werden.

Wasserlösliche, kationische Vinylpolymere werden technisch in großem Umfang als Prozeßhilfsmittel für die Durchführung von Trennprozessen durch z.B. Flokkung, Koagulation, Retention und Entwässerung genutzt. Sie gelangen u.a. in der Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung, der Papier- Kohle- und Erzindustrie, Erdölgewinnung und der Nahrungsgüterwirtschaft zum Einsatz. Bei meist geringen Einsatzmengen haben sie z.T. technologiebestimmende Bedeutung erlangt. Die Herstellung dieser Polymeren erfolgt durch radikalische Homo- oder Copolymerisation in homogener oder heterogener Phase (C.L. McCormick, J. Bock und D.N. Schulz: Water-Soluble Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York 1989, Vol. 17, S. 730 ff). Die homogene Lösungspolymerisation in Wasser hat den Nachteil, daß bereits bei Polymergehalten unterhalb 10 Masse-% hochviskose Systeme vorliegen, die eine weitere Erhöhung des Wirkstoffgehaltes nicht zulassen. Der niedrige Polymeranteil im Finalprodukt führt zu schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Synthese und zu erhöhten Transportkosten beim Transport zum Anwender. Die Invers-Emulionspolymerisation in organischen Lösungsmitteln als Trägerphase ergibt wesentlich höhere Feststoffgehalte. Sie hat aber den Nachteil, daß das Arbeiten mit Lösungsmitteln besondere Schutzmaßnahmen erfordert und daß bei der Applikation der Produkte die gesamten Lösungsmittel in die Umwelt gelangen (H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: Polyelectrolytes. Carl Hanser Verlag, München 1994, S. 13 ff). Die Invers-Suspensionspolymerisation in hydrophoben, brennbaren Lösungsmitteln als Trägerphase schließlich führt nach Isolierung und Trocknung der Polymeren zu pulverförmigen Produkten. Der mehrstufige Prozeß ist jedoch

kostenintensiv und benötigt viel Energie (H. Spoor, Angewandte Makromolekulare Chemie 123/124 (1984) S. 1 ff).

5 Alternativ wurde deshalb die Herstellung von Disper-
sionen wasserlöslicher Polymerer ohne organische Lö-
sungsmittel als Trägerphase vorgeschlagen. Die EP 183
466 beschreibt die Polymerisation wasserlöslicher
10 Monomerer in wäßrigen Lösungen anorganischer Salze in
Gegenwart von Polyolen mit Molekulargewichten bis 600
g/mol und/oder Polyelektrolyten, die durch Homopoly-
merisation ionischer Vinylmonomerer oder deren stati-
stische Copolymerisation gewonnen wurden, als Disper-
sionsstabilisatoren. Das Canad. Pat. 2 096 472 (DEP
15 42 16 167.3 1992/05/18) beschreibt die Polymerisation
einer Kombination von wasserlöslichen und hydrophoben
Monomeren, ggf. in Kombination mit einem amphiphati-
schen Monomer, in Gegenwart eines Polyalkylenethers
oder eines Polyelektrolyten, der mit dem dispergier-
20 ten Polymer unverträglich ist und Molekulargewichte
< $5 \cdot 10^5$ g/mol hat. Letzterer dient als Dispersions-
stabilisator. Bevorzugt wird Poly(diallyldimethylam-
moniumchlorid) verwendet. Das resultierende disper-
sionsbildende Polymer hat Molmassen von wenigstens
25 10^6 g/mol.

Der Nachteil des Verfahrens nach der EP 183 466 be-
steht darin, daß die Viskosität der resultierenden
Dispersionen noch vergleichsweise hoch ist. Von be-
30 sonderem Nachteil aber ist, daß im Verlauf der Poly-
merisation Viskositätsmaxima durchlaufen werden, die
der Viskosität von Lösungspolymerisationen entspre-
chen und deshalb die Prozeßtechnik erschweren. Der
Nachteil des Canad. Pat. 2 096 472 ist, daß erhebli-
35 che Mengen an Dispersionsstabilisator, und zwar bis

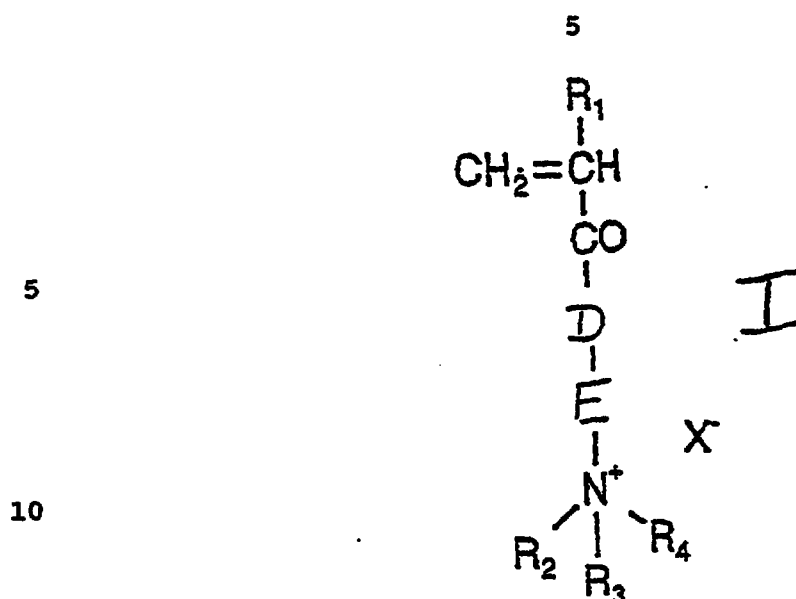
zu 80 Masse-% bezogen auf eingesetzte Monomere, zur Anwendung kommen. Auch hier kann die Viskosität des polymerisierenden Systems größer sein als die Viskosität des Endproduktes. Nachteilig bei beiden genannten Verfahren ist, daß die resultierenden Dispersio-
5 nen bereits nach relativ kurzen Zeiten koagulieren und dadurch die Lagerfähigkeit beschränkt ist.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, in einem
10 technologisch einfachen Syntheseverfahren langzeit-stabile Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymer herzustellen, wobei während der gesamten Reaktion eine niedrige Viskosität des polymerisieren-
den Systems eingehalten werden soll. Verfahrensgemäß
15 wird die Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 in Bezug auf den Stabilisator durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 6 gelöst.
2Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

20 Erfindungsgemäß wird somit so vorgegangen, daß wasserlösliche hydrophob modifizierte Vinylmonomere radikalisch in wäßrigen Salzlösungen homopolymerisiert oder mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden,
25 wobei als Dispersionsstabilisatoren Blockcopolymere aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet werden.

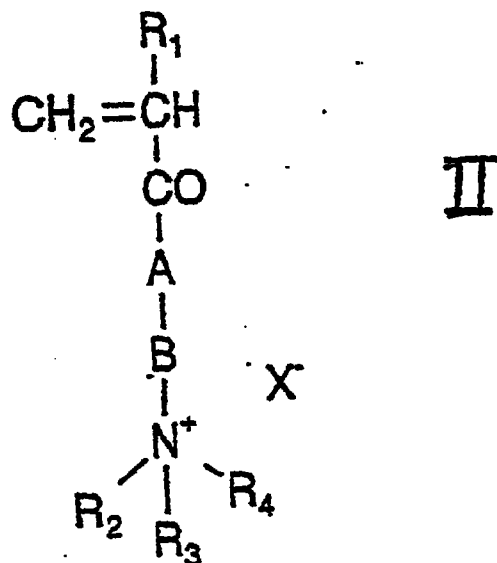
Als Dispersionsstabilisatoren werden Blockcopolymere
30 aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet. Der kationische Block des Dispersionsstabilisators wird aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet,

35



in der R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, oder einen Benzylrest, D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylenrest oder Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, und X ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat bedeuten. Weiterhin kann der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet werden. Der kationische Block hat eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol. Die Molmasse des Polyethylenoxiddblocks liegt zwischen 200 und 20 000 g/mol. Die Synthese des Blockcopolymeren kann nach Angaben in "Macromolecular Design, Concept and Practice", Hrsg. Munmaya K. Mishra, Polymer Frontiers International, Inc. Hopewell, USA, S. 265 ff. und 313 ff. über folgende Stufen erfolgen: 1. Synthese eines Makroinitiators durch Umsetzung von Polyethylenglykol mit Azobisisobutyronitril 2. Polymerisation des kationischen Monomer nach Kettenstart durch den Makroinitiator.

Als wasserlösliche, hydrophob modifizierte Vinylmonomere können sowohl kationische als auch nichtionische Monomere eingesetzt werden. Kationische hydrophobe Vinylmonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel II,



worin R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. X^- stellt ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat dar.

Nichtionische hydrophobe Vinylmonomere weisen bevorzugt die allgemeine Formel III auf.



worin R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, A die Gruppierung NH oder O und R_2 einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Comonomere können sowohl kationische als auch nichtionische wasserlösliche Vinylmonomere verwendet werden. Kationische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt ebenfalls die allgemeine Formel II, jedoch
5 bedeuten dann R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 , R_3 und R_4 einen Methyl- oder Ethylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylenrest oder Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. X stellt ein Halogenid oder Methosulfat dar. Weitere
10 bevorzugte kationische Comonomere sind Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazoliumhalogenid. Nichtionische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel IV.

15



Es bedeuten R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 Wasserstoff, einen Alkylrest oder einen Hydroxylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Als
20 nichtionisches wasserlösliches Comonomer kann N-Methyl-N-vinylacetamid eingesetzt werden.

Homopolymerisationen können nur mit den wasserlöslichen, hydrophob modifizierten kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II durchgeführt werden. Copolymerisationen mit den genannten kationischen und/oder nichtionischen wasserlöslichen Vinylmonomeren können z.B. mit den hydrophob modifizierten
25 kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II als auch mit den nichtionischen hydrophoben Vinylmonomeren der allgemeinen Formel III erfolgen.
30

Die Polymerisationen werden in wäßrigen Salzlösungen durchgeführt. Als Salze können anorganische Salze wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat sowie niedermolekulare polymere Ammoniumsalze mit Molmassen < 80 000 g/mol, z.B. Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid), oder deren Mischungen verwendet werden. Die Salze werden in Mengen größer als 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, eingesetzt.

Zu Herstellung der Dispersionen wird z.B. ein hydrophobes Monomer der allgemeinen Formel II oder eine Mischung dieser Monomeren oder eine Mischung von 1 bis 50 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel II, 0 bis 25 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel III und 99 bis 50 Masse-% kationische und/oder nichtionogene Comonomere (z.B. Strukturen II und IV, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Methyl-N-Vinylacetamid), wobei die Summe der Monomeren und Comonomeren 100 Masse-% ist, in einer wäßrigen Salzlösung gelöst. Die wäßrige Salzlösung enthält entweder anorganische Salze oder aber niedermolekulare polymere Ammoniumsalze in Mengen zwischen 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, bis zur Sättigungsgrenze. Der Anteil aller Monomeren beträgt 10 bis 75 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes. Anschließend werden zwischen 1 und 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Monomeren, des Dispersionsstabilisators zugegeben. Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich 30 bis 90°C, bevorzugt im Bereich 40 bis 60°C, unter Inertgas. Sie wird gestartet mit üblichen radikalischen Initiatoren, z.B., z.B. 2,2'-Azobis(2-amidinpropan)hydrochlorid. Die Monomere können zu

Beginn der Reaktion vorgelegt oder im Verlauf der Reaktion zudosiert werden. Der Initiator kann zu Beginn der Reaktion vollständig oder anteilig zugegeben werden; im letzteren Fall wird die restliche Menge im Verlauf der Reaktion dosiert. Die eingesetzte Initiatormenge beträgt 10^{-3} bis 2 Masse-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz. Der Endumsatz der Monomeren ist > 98 Masse-%, die Polymerisationszeiten liegen zwischen 30 Minuten und 9 Stunden. Die Molmasse der Polymeren ist $> 10^6$ g/mol. Die Viskositäten der Dispersionen sind < 10 mPas.

Die resultierende Polymerisation kann durch Verdünnen mit Wasser in anwendungsbreite Polymerlösungen überführt werden.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bietet gegenüber den bekannten Verfahren folgende Vorteile:

20

1. Die Polymerisation verläuft bis zu hohen Umsätzen mit konstanter Geschwindigkeit.
2. Es werden Dispersionen niedriger Viskosität gebildet. Die Viskosität der Enddispersion liegt nur wenig oberhalb der Viskosität der Ausgangsmischung von Monomeren, Salz, Stabilisator und Wasser. Zwischenzeitlich erfolgt keine Viskositäts-
erhöhung.
3. Die Enddispersion ist über lange Zeit stabil. Eventuell gebildete Bodensätze können auch nach mehrmonatiger Lagerung durch einfaches Schütteln redispergiert werden.

35

Das Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden. Die Beispiele stellen jedoch keine Einschränkungen dar.

5

Beispiel 1

Ein thermostatischer innentemperatur geregelter Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Temperaturkühler und Gaseinleitungsvorrichtung wird mit
10 238,2 g einer 75-prozentigen wäßrigen Lösung von Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 159 g Natriumchlorid, 9 g Stabilisator (Blockcopolymer mit einem Block aus Polyethylenoxid der Molmasse
15 2000 g/mol und einem Block aus Poly(methacryloyl-oxyethyl-trimethylammoniumchlorid) der Molmasse 14000 g/mol) und 731 g Wasser gefüllt. Dann wird die Apparatur unter ständigem Rühren 1 Stunde mit Stickstoff gespült und danach auf 50°C temperiert. Danach
20 wird eine Lösung von 2,44 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) hydrochlorid in 10 ml Wasser zugegeben. Unter ständigem Rühren wird der Ansatz bei 50°C gehalten. Die Viskosität bleibt über die gesamte Reaktionsdauer konstant. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet,
25 der Endumsatz beträgt 99 %. Die Dispersion hat eine Viskosität von 6,5 mPas. Die Molmasse des Polymeren beträgt $2 \cdot 10^6$ g/mol.

30

Beispiel 2

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 76 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid,

9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 794 g Wasser eingesetzt. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Endumsatz ist 98 %, die Viskosität der resultierenden Dispersion beträgt 9 mPas.

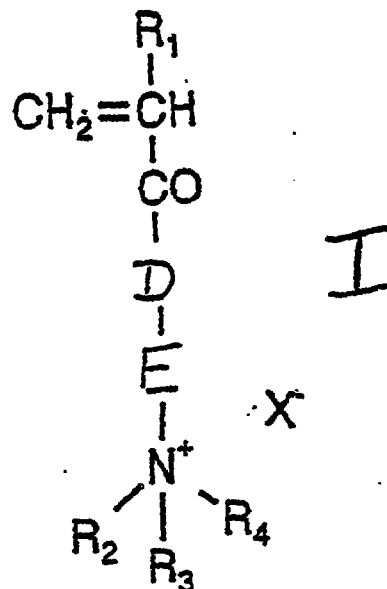
5

Beispiel 3

10 Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 240 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid, 9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 630 g Wasser eingesetzt. Nach 70 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Endumsatz ist 98 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer durch radikalische Homopolymerisation wasserlöslicher, kationischer hydrophob modifizierter Vinylmonomerer oder durch radikalische Copolymerisation dieser Vinylmonomeren oder wasserlöslicher, nichtionischer, hydrophober Vinylmonomerer mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators und in Gegenwart eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator ein Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird,



worin R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylrest oder Hydroxylalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und X ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat bedeuten.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.

15

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator in Mengen von 1 bis 10 Masse-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Monomeren, zur Anwendung kommt.

20

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 30 - 90°C durchgeführt wird.

25

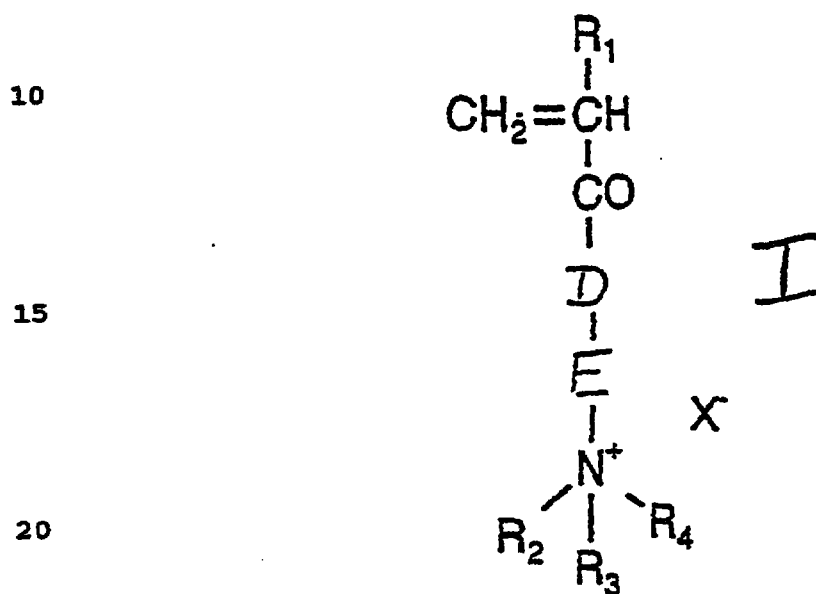
30

6. Stabilisator zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator ein



Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid ist.

7. Stabilisator nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird.



8. Stabilisator nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.
9. Stabilisator nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockpolymeren eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol hat.



10. Stabilisator nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyethylenoxidblock des Blockcopolymeren eine Molmasse zwischen 200 und 20 000 g/mol hat.

5

