

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83107392.9

51 Int. Cl.³: **B 01 F 1/00**

22 Anmeldetag: 27.07.83

30 Priorität: 02.08.82 DE 3228843

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Chemische Fabrik Stockhausen GmbH**
Bäkerpfad 25
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Hübner, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.**
Möhlenring 61
D-4152 Kempen 1(DE)

72 Erfinder: **Klein, Helmut, Dipl.-Chem.**
Zu den Tannen 41
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Goldacker, Erhard, Dr. Dr.-Ing.**
Am langen Bruchbach 17
D-4005 Meerbusch(DE)

72 Erfinder: **Schroers, Otto**
Dohrhofweg 1
D-4150 Krefeld(DE)

74 Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.**
An Gross St. Martin 6
D-5000 Köln 1(DE)

54 **Verfahren zum schnellen Auflösen von wasserlöslichen Polymeren (II).**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum raschen Auflösen von wasserlöslichen Polymeren in Wasser, indem man in das vorgelegte fein verteilte Polymere unter Druck Wasser in fein verteiltem Zustand einbringt. Das wasserlösliche Polymere kann in Form einer W/O Emulsion oder in Form einer Pulver-in-Öl-Suspension vorliegen; das Wasser wird bevorzugt unter Druck tangential zur Oberfläche des vorgelegten Polymeren eingedüst.

EP 0 100 963 A2

DR.-ING. GERALD KLÖPSCH
PATENTANWALT

An Groß St. Martin 6
D 5000 KÖLN 1
Telefon: (02 21) 23 83 48
Telegramme: Marspatent
Telex-Nr.: 8 882 336

23. JUNI 1983

Kl/hg

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH
Bäkerpfad 25, 4150 Krefeld

Verfahren zum schnellen Auflösen von wasserlöslichen
Polymeren (. II)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum schnellen
Auflösen von wasserlöslichen Polymeren.

Wasserlösliche synthetische oder natürliche Polymere
werden für die verschiedensten technischen Zwecke ver-
wendet. Besonders bekannt ist ihre Anwendung in Form von
5 sehr verdünnten wässrigen Lösungen als Flockungs- und
Sedimentationshilfsmittel sowie als Retentionshilfs-
mittel in der Papierindustrie.

Die Herstellung von wässrigen Lösungen dieser Polymeren,
10 ausgehend von den handelsüblichen Pulverprodukten,
erweist sich als schwierig. Bei der Berührung der fein-
teiligen Pulver mit Wasser entstehen gequollene Partikel,
die den weiteren Auflösungsprozess verhindern oder sehr

stark erschweren. Obwohl also an sich wasserlöslich, lassen sich die festen Polymeren in Wasser nur schlecht dispergieren und neigen zur Klumpen bzw. Agglomeratbildung. Um die Klumpen- bzw. Agglomeratbildung zu verhindern oder gebildete Agglomerate schließlich aufzulösen, ist es erforderlich, intensiv zu rühren, wozu hohe Scherkräfte erforderlich sind. Solche hohen Scherkräfte schädigen jedoch die Polymeren, indem sie einen Kettenabbau bewirken, wodurch das Polymere seine anwendungstechnische Wirksamkeit, zum Beispiel als Flockungsmittel ganz oder teilweise einbüßt.

Man hat daher bereits versucht, solche pulverförmigen Polymere auf Umwegen in Lösung zu bringen. So wird in der US-PS 32 82 874 das pulverförmige Polymere zunächst in einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Phase (Ölphase) dispergiert und diese Dispersion mit Wasser zu einer Wasser-in-Öl-Emulsion verarbeitet. Diese Emulsion trennt sich in eine organische Phase und eine wässrige Phase, die ein wässriges Polymergel enthält. Auch dieses Gel kann nur unter intensivem Rühren, d.h. unter Anwendung hoher, das Polymere gegebenenfalls schädigender Scherkräfte zu einer verdünnten Polymerlösung verarbeitet werden. Die Verfahrensweise zur Herstellung der verdünnten Polymerlösung ist außerdem kompliziert.

In der DE-PS 21 54 081 wird eine rasche Auflösung des Polymeren unter Vermeidung von intensivem und/oder langem Rühren dadurch erreicht, dass man eine Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymeren eines bestimmten Molekulargewichts von über einer Million und einer bestimmten Größe zwischen 5 nm und 5 μ m, die durch Emulsionspolymerisation der entsprechenden Monomeren hergestellt worden ist, in Gegenwart eines hydrophilen Netzmittels so in Wasser eingießt, dass die Wasser-in-Öl-Emulsion in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umgekehrt wird.

Nach dem Einrühren der Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymeren in das vorgelegte Wasser benötigen die erhaltenen wässrigen Polymerlösungen noch eine bestimmte Reifungszeit, um ihren optimalen anwendungstechnischen Wirkungsgrad zu erreichen. Das Verfahren der DE-PS 21 54 081
5 beruht auf der Anwendung der an sich bekannten Phasenumkehr in Gegenwart eines Netzmittels auf an sich bekannte Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen, die z.B. nach dem Emulsions-Polymerisationsverfahren der US-PS
10 32 84 393 erhältlich sind. Für das Auflösungsverfahren nach DE-PS 21 54 081 ist sowohl erfindungswesentlich, daß die Polymeremulsion zum vorgelegten Wasser zugegeben wird (und nicht umgekehrt), als auch die Anwesenheit eines Netzmittels beim Zusammenbringen von Polymeremulsion mit vorgelegtem Wasser. Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, wird die angestrebte rasche Auflösung erhalten. Verfährt man umgekehrt, dosiert man also Wasser zur vorgelegten Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymeren, so erhält man keine rasche Auflösung. Es
15 muß vielmehr zur Auflösung intensiv gerührt werden. Ebenso wenig erhält man eine rasche Auflösung, wenn man die Polymeremulsion dem Wasser in Abwesenheit eines Netzmittels zusetzt.

Es wurde nun gefunden, daß man eine rasche Auflösung der Polymeren erreichen kann, indem man das zur Auflösung erforderliche Wasser in das vorgelegte feingeweilte Polymere unter Druck einbringt.
25

Daß die erfindungsgemäße Arbeitsweise erfolgreich ist, muß angesichts der folgenden Problematik überraschen:

30 In der ersten Phase des Zudosierens von Wasser zum vorgelegten Polymeren entsteht bei Verwendung eines pulver-

förmigen Produkts ein oberflächlich angefeuchteter Kuchen oder Klumpen, der im Inneren noch trockenes Pulver enthält, während die Oberfläche aus gequollenen, d.h. wasserhaltigen Polymerteilchen besteht. Ein solches Agglomerat löst sich nur schwer ohne Anwendung von zusätzlichen Hilfsmitteln wie intensivem Rühren weiter auf. Bei Verwendung einer Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymeren oder einer Suspension des Pulverprodukts in einer Ölphase tritt, wenn die Emulsion oder Suspension oder das zugegebene Wasser das zur Umkehr erforderliche hydrophile Netzmittel enthält, ebenfalls unmittelbar nach Beginn der Wasserzugabe die Situation ein, dass wenig Wasser mit viel Polymerem zusammenkommt. Die Anwesenheit des hydrophilen Netzmittels aktiviert bzw. bewirkt die Phasenumkehr. Es tritt, bedingt durch Phasenumkehr und rasches in Lösunggehen des Polymeren ein schlagartiger Viskositätsanstieg ein. Die Viskosität der Lösung steigt von der Viskosität eines dünnflüssigen Honigs oder von einer noch geringeren Viskosität innerhalb kürzester Zeit zur Viskosität eines steifen, gummiartigen Gels, das sich praktisch nicht mehr handhaben lässt. Das vorgelegte Polymere verdickt sich zu einem solchen Gel, das sich nur mit hohen Scherkräften, die das Polymere durch Kettenabbau schädigen, überhaupt im Gefäß bewegen und nach Zugabe von viel weiterem Wasser und intensiver Beaufschlagung mit Scherkräften in Lösung bringen lässt. Es ist nun überraschend, dass bei Einbringen des Wassers in fein verteilter Form unter hohem Druck dieser rasche Viskositätsanstieg zu einem praktisch nicht mehr handhabbaren Gel nicht eintritt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum raschen Auflösen in Wasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in das vorgelegte fein verteilte Polymere

unter Druck Wasser in fein verteiltem Zustand einbringt.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise ist auch angesichts der US-PS 4 217 145 überraschend, aus der es bekannt ist, eine Polymeremulsion unter rascher Bildung einer hochviskosen Flüssigkeit mit Wasser zu vermischen. Dies geschieht, indem Wasser und Polymeremulsion miteinander vermischt werden, worauf die Mischung unter einem Druck von ca. 1 bis 20 atm. durch eine Düse, d.h. eine Zone verringerten Strömungsquerschnitts gepresst wird, worauf die Mischung in einer Zone, in der turbulente Strömung herrscht, entspannt wird, wobei in dieser turbulenten Zone kräftig gerührt wird, wonach schließlich das Gemisch aus der turbulenten Zone in eine Beruhigungszone abgezogen wird. Das Verfahren gemäß US-PS 4 217 145 ist vergleichsweise kompliziert und erfordert mehrere Verfahrensschritte.

Es ist überraschend, dass bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise, insbesondere bei Verwendung einer Wasser-in-Öl-Emulsion des Polymeren während der Wasserzugabe keinerlei Brechungs- bzw. Aufrahmerscheinungen auftreten, sondern sich offenbar die Wasser-in-Öl-Emulsion rasch in eine Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion überführen lässt.

Das Wasser wird vorteilhaft mit einem Druck von mindestens 20, vorzugsweise > 25 , insb. 50 bis 80 bar eingedüst. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Wasser tangential zur Oberfläche des vorgelegten Polymeren zuzugeben, wodurch eine sehr gute Durchmischung erzielt wird.

Als Polymere sind für die Zwecke der Erfindung die bekannten wasserlöslichen synthetischen oder natürlichen Produkte geeignet, zum Beispiel Polymere und Copolymere der Acrylsäure, des Acrylamids, der Methacrylsäure, des Methacrylamids, des Vinylpyrrolidons, des Acroleins, der Vinylgruppen enthaltenden quartären Ammoniumsalze sowie natürliche Gumenen.

Als hydrophile Netzmittel, die die Wasser-in-Öl-Emulsion oder die Suspension des pulverförmigen Polymeren in Öl zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion umkehren, sind ebenfalls bekannte Produkte geeignet. Das verwendete Netzmittel ist hydrophil und wasserlöslich. Es wird in Mengen von 0,01 bis 20 %, bezogen auf das Polymere, eingesetzt, wobei für praktische Zwecke Netzmittelmengen von 1,0 bis 10 % ausreichen.

Als Netzmittel können verwendet werden: oxethylierte Alkylphenole, z.B. Nonylphenol-9-EO, Na- oder Ka-Seifen höherer Fettsäuren, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, sulfatierte und sulfonierte Öle, z. B. sulfatiertes Rizinusöl etc.

Das Netzmittel kann entweder nach Beendigung der Wasserzugabe oder auch kurz davor entweder getrennt oder zusammen mit den eingedüsten Wasser zugesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

1,2 kg eines anionischen, 25 %igen E-Polymerisats (aus 65 Mol-% Acrylamid und 35 Mol-% Na-Acrylat) werden in einen 120 l Polyethylen-Lösebehälter gegeben. Das Emulsionspolymerisat enthält bereits das Netzmittel zur Phasenumkehr. Das Produkt wird durch Wasserzugabe rasch aufgelöst, indem 98,8 l Wasser mittels der Wasserlanze

eines Hochdrucksprühgeräts (Kärcher, Type HDS 800), die das Wasser unter einem Druck von 80 bar abgibt, fortlaufend zum flüssigen E-Polymerisat gegeben werden. Das unter Druck zudosierte Wasser vermischt sich mit dem
5 E-Polymerisat, es tritt Phasenumkehr der Emulsion ein und das Polymerisat geht in Lösung, wobei die Viskosität stark ansteigt. Durch die weitere Wasserzugabe unter Druck wird die viskose Lösung zu einer homogenen
10 0,3 %igen Lösung mit einer Viskosität von 800 mPa.s (nach Brookfield, bei 20°C) verdünnt. Der Vorgang dauert ca. 5 Minuten.

Der anschließend durchgeführte Flockungstest an einer wässrigen Tonsuspension (18 g Blauton Witterschlick/l) ergibt bei einem Zusatz von 1 ppm Polymerisat einen
15 Flockungswert von 4 sec.

Beispiel 2:

1,2 kg eines anionischen 25 %igen E-Polymerisats von Beispiel 1 werden nach dem Verfahren von Beispiel 1 gelöst, jedoch wird das vorgelegte Produkt zunächst
20 mit 10 l Wasser versetzt und sofort danach durch Zugabe von 88,8 l Wasser durch die Wasserlanze mit einem Druck von 80 bar gelöst. Nach ca. 4 Min. wird eine homogene 0,3 %ige Lösung des Polymerisats mit einer Viskosität von 800 mPa.s erhalten.

25 Der anschließend durchgeführte Flockungstest an einer wässrigen Tonsuspension (18 g Blauton Witterschlick/l) ergibt bei einem Zusatz von 1 ppm Polymerisat einen Flockungswert von 4 sec.

Beispiel 3:

30 2,406 kg eines kationisch wirksamen, 37,4 %igen E-Polymerisats (Anteil der kationischen Gruppen 70 Gew.-%), das den Aktivator zur Phasenumkehr enthält, werden in

5 einen 0,5 m³ - Lösetank gegeben. Zur Herstellung einer 0,3 %igen Lösung werden 297,3 l Wasser unter einem Druck von 18 bar durch 4 ringförmig auf einer Wasserleitung ca. 25 cm über dem Gefäßboden tangential zur Flüssigkeits-
oberfläche angeordnete Düsen gegeben, gleichzeitig wird von oben eine Teilmenge des Wassers durch ein Fallrohr zugefügt. Es bildet sich eine 0,3 %ige Lösung des Polymerisats in Wasser mit einer Viskosität von 440 mPa.s.

10 Der anschließend durchgeführte Flockungstest an einer wässrigen Tonsuspension (18 g Blauton Witterschlick/l) ergibt bei einem Zusatz von 2 ppm einen Flockungswert von 5 sec.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum raschen Auflösen von wasserlöslichen Polymeren in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man in das vorgelegte fein verteilte Polymere unter Druck Wasser in fein verteiltem Zustand einbringt.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser unter einem Druck von wenigstens 20, vorzugsweise 50 bis 80 bar auf das Polymere einwirken lässt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser eindüst.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser tangential auf die Oberfläche der vorgelegten Polymeren einwirken lässt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer in Form
15 einer W/O-Emulsion vorliegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in Form einer Pulver-in-Öl-Suspension vorliegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
20 gekennzeichnet, daß W/O-Emulsion oder Pulver-in-Öl-Suspension des Polymeren und/oder das eingedüστε Wasser ein hydrophiles Netzmittel enthalten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser in einer zur Herstellung einer verdünnten wässrigen Lösung einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-% erforderlichen Menge zugibt.