



(51) МПК
C08J 3/03 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)
B01F 17/22 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007128950/04, 30.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.11.2005

(30) Конвенционный приоритет:
 30.12.2004 DE 102004063791.1

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2009

(45) Опубликовано: 27.10.2009 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: DE 10061483 A1, 13.06.2002. WO 98/14405
 A1, 09.04.1998. RU 2157382 C2, 10.10.2000. RU
 2223975 C2, 20.02.2004.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: 30.07.2007

(86) Заявка РСТ:
 EP 2005/012759 (30.11.2005)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2006/072294 (13.07.2006)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**БЕЛЛЬМАНН Зузанне (DE),
 ШТАЙНЕР Норберт (DE),
 ИССБЕРНЕР Йорг (DE),
 БОЕКЕЛО Кристиан (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЭШЛЭНД ЛАЙСЕНСИНГ ЭНД
 ИНТЕЛЛЕКТУАЛ ПРОПЕРТИ
 ЭлЭлСи (US)**

**(54) КАТИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИСПЕРСИИ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ
 ПРИМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к катионным полимерным дисперсиям вода-в-воде. Описана катионная полимерная дисперсия вода-в-воде, содержащая катионный полимер А и по меньшей мере один полимерный катионный диспергатор В, отличающаяся тем, что упомянутый полимер А образован из: а1) 1-60 мас.% катионных мономеров типа катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и а2) 99-40 мас.% неионных мономеров, и что упомянутый полимерный катионный диспергатор В

получен из 100 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и имеет среднюю молекулярную массу M_w от 75000 до 350000 г/моль. Также описан способ получения указанных выше полимерных дисперсий вода-в-воде из катионного полимера А и по меньшей мере одного полимерного катионного диспергатора В, отличающийся тем, что в реакторе полимеризации водный раствор полимерного катионного диспергатора В со средней молекулярной массой M_w от 75000 до 350000 г/моль синтезируют из 100 мас.% катионизированных

диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и мономерной смеси а1) 1-60 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и а2) 40-99 мас.% неионных мономеров, которые объединяются, с добавлением свободнорадикальных инициаторов и проводят свободнорадикальную полимеризацию мономерной смеси. А также описано применение указанной выше полимерной дисперсии вода-в-воде в качестве флокулянта при осаждении твердых веществ, предпочтительно в воде и процессе обработки воды или в очистке сточных вод, при добыче сырья, предпочтительно каменного угля,

алюминия или нефти, или как деэмульгатор при разделении водных смесей, содержащих масло и/или жир, в качестве консервирующего и обезвоживающего агента в производстве бумаги, в качестве загустителя, а также в качестве добавки в фитосанитарном реагенте, необязательно совместно с другими биологически активными веществами, в качестве добавки в антиэрозионном реагенте. Технический результат - отсутствие реологических проблем во время получения полимерной дисперсии, высокая стабильность полимерной дисперсии в отношении ее реологического поведения во время хранения. 7 н. и 20 з.п. ф-лы, 12 табл.

RU 2371454 C2

RU 2371454 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08J 3/03 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)
B01F 17/22 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007128950/04, 30.11.2005**

(24) Effective date for property rights:
30.11.2005

(30) Priority:
30.12.2004 DE 102004063791.1

(43) Application published: **10.02.2009**

(45) Date of publication: **27.10.2009 Bull. 30**

(85) Commencement of national phase: **30.07.2007**

(86) PCT application:
EP 2005/012759 (30.11.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/072294 (13.07.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BELL'MANN Zuzanne (DE),
ShTAJNER Norbert (DE),
ISSBERNER Jorg (DE),
BOEKELO Kristian (DE)**

(73) Proprietor(s):

**EhShLEhND LAJSENSING EhND
INTELLEKChUAL PROPERTI EhIEhSi (US)**

(54) CATIONIC POLYMER DISPERSIONS, METHOD OF PRODUCING SAID DISPERSIONS AND USE THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to water-in-water cationic polymer dispersions. A water-in-water polymer dispersion is described, containing cationic polymer A and at least one dispersant B, characterised by that, the said polymer A is formed from: a1) 1 to 60 wt % of cationic monomers of the type of cationised dialkylaminoalkyl (meth)acrylates and a2) 40 to 99 wt % of nonionic monomers, and that said polymeric cationic dispersant B is formed from 100 wt % of cationised dialkylaminoalkyl(meth)acrylamides and has average molecular weight M_w from 75000 to 350000 g/mol. Also described is a method of producing said water-in-water polymer dispersions from cationic polymer A and at least one polymeric cationic dispersant B, characterised by that, in the polymerisation reactor,

aqueous solution of the polymeric cationic dispersant B with average molecular weight from 75000 to 350000 g/mol is synthesised from 100 wt % cationised dialkylaminoalkyl(meth)acrylamides, and a monomer mixture a1) 1 to 60 wt % cationised dialkylaminoalkyl (meth)acrylates and a2) 40 to 99 wt % of nonionic monomers, which are combined, with addition of free-radical initiators, and free-radical polymerisation of the monomer mixture is carried out. Also described is use of said water-in-water polymer dispersion as a flocculant in precipitation of solids, preferably in water and treatment of water or waste water purification, in extraction of raw materials, preferably coal, aluminium or petroleum, or as demulsifier in the separation of aqueous mixtures containing oil and/or fat, as a preservative and dehydrating agent in paper production, as thickener, as well as an additive in phytosanitary reagent, optionally together with

other biologically active substances as an additive in anti-erosion reagent.

EFFECT: avoiding rheological problems during production of said polymer dispersion, high

stability of polymer dispersion with respect to its rheological behaviour during storage.

27 cl, 12 tbl, 18 ex

R U 2 3 7 1 4 5 4 C 2

R U 2 3 7 1 4 5 4 C 2

Настоящее изобретение относится к катионным полимерным дисперсиям вода-в-воде, содержащим тонкодиспергированный водорастворимый или водонабухающий полимер А с содержанием катионного полимера до 60 мас.% и непрерывной водной фазой, содержащей катионный полимерный диспергатор В, к способу их получения и к их применению в качестве флокуляционных средств, например, при изготовлении бумаги или осаждении твердых веществ.

В нижеследующем тексте сокращение «(мет)акрил(овый)» означает как «акрил(овый)», так и «метакрил(овый)»; например, (мет)акриламид означает как акриламид, так и метакриламид.

Полимерные дисперсии вода-в-воде и их получение были неоднократно описаны в предшествующем уровне техники. Вообще, такие дисперсии получают путем смешения низкомолекулярного полимерного диспергатора в водном растворе с компонентами катионного мономера и последующей их полимеризацией. В основном предпринимались попытки избежать реологических проблем во время их производства и получить дисперсии вода-в-воде, с которыми более легко оперировать.

WO 98/14405 описывает катионные дисперсии вода-в-воде, в которых просто присутствие смеси космотропной и хаотропной или анионной органической соли во время полимеризации делает возможным уменьшить вязкость полученных дисперсий вода-в-воде. В качестве примера применяются дисперсии с содержанием катионных полимеров в высокомолекулярной полимерной фракции 20-83% и полимерных диспергаторов с молекулярной массой в диапазоне между 180000 и 1500000. Несмотря на вышеупомянутое добавление солей, возможно, что, независимо от содержания катионных мономеров, неожиданно мощный, неконтролируемый прирост в вязкости может иметь место в случае незначительных отклонений в содержании соли или при небольших изменениях в компоненте катионного мономера.

WO 98/31748 описывает катионные дисперсии вода-в-воде, которые содержат 2-3 мас.% низкомолекулярных полимерных аминов, основанных на продукте конденсации диамина и эпихлоргидрина в качестве полимерного диспергатора. Дисперсии являются стабильными и, несмотря на относительно высокое соотношение диспергированного полимера, пригодными для разбавления, при условии, что во время получения до полимеризации диспергированного раствора мономера добавляются водорастворимая неорганическая соль в количествах по меньшей мере 10 мас.% и органическая кислота. Такие высокие количества солей являются неприемлемыми для многих предполагаемых применений дисперсий вода-в-воде.

WO 98/31749 отличается от WO 98/31748 дополнительным применением во время полимеризации полигидроксильных соединений, например полиэтиленгликоля. Кроме того, например, поли-DADMAC и полидициандиаמיד применяются в качестве полимерных диспергаторов. Полученные дисперсии вода-в-воде, также необязательно включающие соли, являются пригодными к разбавлению и не проявляют любой необратимой агломерации при хранении. При дальнейшем разбавлении, однако, они должны быть разбавлены выше характеристического уровня, так как иначе разбавление приводит к нежелательно высокому приросту вязкости по Брукфилду по сравнению с неразбавленной дисперсией вода-в-воде. Однако это недопустимо для многих предполагаемых применений дисперсий вода-в-воде.

Для уменьшения пиков вязкости, которые имеют место во время полимеризации, EP-A-0630909 предлагает способ полимеризации, в котором диспергаторный полимер дисперсий вода-в-воде сначала вводится в водный раствор и доля полимеризуемого мономера распределяется во времени. Несмотря на такие меры, для контроля вязкости

требуется добавление поливалентной анионной соли в количествах по меньшей мере 15 мас.%. Кроме того, дополнительное количество соли добавляется для уменьшения вязкости полученной дисперсии вода-в-воде. Также и в этом случае, дисперсии вода-в-воде не могут быть применены без проблем во всех предполагаемых применениях благодаря высокому количеству соли.

Катионные флокулянты, состоящие из двух различных полимерных компонентов, и способы их получения известны из EP 262945 A2. Они образуются путем полимеризации катионных мономеров для получения компонента высокомолекулярного катионного полимера (флоккулянт) в присутствии низкомолекулярного катионного полимерного компонента (коагулянт), а не путем смешения полимерных компонентов. Коагулянт имеет среднюю молекулярную массу M_w менее 1 миллиона г/моль. Во время реакции полимеризации прививочные реакции могут проходить на первоначально введенном полимере. Благодаря их несовместимости с флоккулянтом, основанном на акрилатных мономерах, предпочтительно применяются следующие коагулянтные полимеры: полимеры аллильных мономеров, особенно поли-DADMAC и амин-эпихлоргидриновые полимеры. Отношение коагулянта к компоненту высокомолекулярного полиэлектролита определяли как 10:1-1:2, предпочтительно 5:1-1:1,5, то есть в предпочтительном варианте осуществления доля коагулянта в полимерной смеси составляет 83-40 мас.%. Высокие пропорции коагулянта во время получения полимеризационных растворов приводят к проблемам с вязкостью. Свойства впервые описанных агентов для флокуляции не удовлетворяли запросы на промышленные процессы флокуляции в отношении скорости и эффективности.

DE 10061483 A1 описывает способ получения дисперсий вода-в-воде, в котором качество дисперсии с длительным временем хранения достигается путем добавления небольших количеств соли и кислот. Информация по реологическим проблемам во время производства в этой заявке на патент отсутствует.

Во время производства дисперсий вода-в-воде значительный прирост вращающего момента на мешалке возникает часто как результат загущения заправки полимеризационной смеси, которая не может далее перемешиваться мешалками реакторов полимеризации. Часто прирост вращательного момента наблюдается только после охлаждения заправки полимеризационной смеси. Такие заправки полимеризационной смеси в дальнейшем не могут быть использованы и должны быть выброшены. Предшествующий уровень техники не предлагает какого-либо решения для этой реологической проблемы с полимерными дисперсиями, свободными от солей или с низким содержанием соли.

Кроме того, во время продолжительного хранения, особенно в предельных условиях, таких как температуры выше 25°C и до 50°C, дисперсии вода-в-воде, как известно из предшествующего уровня техники, могут претерпевать изменения, то есть повреждение благоприятных свойств дисперсий вода-в-воде, приводящих, например, к увеличенным временам обезвоживания.

Задачей настоящего изобретения является, следовательно, создание катионных полимерных дисперсий вода-в-воде с низким содержанием соли или свободных от солей, которые проявляют, по существу, неизменные эксплуатационные свойства при хранении в предельных условиях, таких как температуры до 40°C. Кроме того, если возможно, вязкость 5% раствора не должна опускаться ниже 1000 мПа·с, и вязкость продукта не должна превышать 25000 мПа·с. Предпочтительно должны достигаться низкие величины остаточных мономеров, ниже 1000 частей на млн. Если возможно,

полимерные дисперсии должны, кроме того, иметь равный или улучшенный профиль свойств в качестве флокуляционных агентов по сравнению с продуктами предшествующего уровня техники.

5 Другой задачей изобретения является создание способа получения упомянутых катионных полимерных дисперсий вода-в-воде. При помощи упомянутого способа достигается гарантия того, что явление неконтролируемого реологического загущения не будет иметь место во время полимеризации, что продукты, полученные по данному способу, имеют хорошую текучесть с отсутствием развития загущения
10 даже во время хранения, имеют низкое содержание остаточных мономеров и удовлетворяют наиболее современным промышленным требованиям на флокуляционные агенты.

Упомянутая задача решается созданием катионных полимерных дисперсий вода-в-воде, содержащих катионный полимер А и по меньшей мере один полимерный катионный диспергатор В, отличающихся тем, что полимер А образуется из:

а1) 1-60 мас.% катионных мономеров типа катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и/или диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и
а2) 99-40 мас.% неионных мономеров, и

20 что полимерный катионный диспергатор В образуется из:

б1) от 30 до 100 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и/или катионизированных N-алкил- или N,N-диалкил(мет)акриламидов и
б2) 0-70 мас.% неионных мономеров и имеет среднюю молекулярную массу M_w 75000-350000 г/моль.

25 Молекулярная масса катионного диспергатора В, как было найдено, имеет значительное влияние на стабильность и свойства катионной полимерной дисперсии вода-в-воде по изобретению. Диспергаторы, присутствующие в полимерных дисперсиях по изобретению, со средней молекулярной массой M_w от 75000 до 350000 г/моль
30 (измеренная посредством гелепроникающей хроматографии с использованием 1,5% муравьиной кислоты в качестве элюента по сравнению с пуллулановыми стандартами) приводит к продуктам, имеющим высокую стабильность в отношении реологического поведения во время хранения, вязкости разбавленных растворов при
35 применении и их свойств при хранении. Предпочтительно, применяются полимерные диспергаторы со средней молекулярной массой в диапазоне от 90000 до 280000 г/моль и более предпочтительно от 95000 до 235000 г/моль.

В качестве полимерного диспергатора В применяются катионные полимеры, которые синтезируются из 30-100 мас.%, предпочтительно 50-100 мас.% и более
40 предпочтительно 100 мас.% катионных мономерных блоков, произведенных из катионных, этиленового типа ненасыщенных мономеров типа диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и/или N-алкил- или N,N-диалкил(мет)акриламидов.

45 Примерами таких мономеров являются диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, имеющие 1-6 атомов углерода, предпочтительно 1-3 атома углерода в алкильных или алкиленовых группах, таких как диметиламиноэтил(мет)акриламид, диэтиламиноэтил(мет)акриламид, диэтиламинопропил(мет)акриламид, диметиламинопропил(мет)акриламид, диэтиламинопропил(мет)акриламид,
50 диметиламинобутил(мет)акриламид, диэтиламинобутил(мет)акриламид, и катионизированный N-алкил- или N,N-диалкил(мет)акриламиды с алкильными остатками, имеющими 1-6 атомов углерода, такими как N-метил(мет)акриламид, N,N-диметилакриламид, N-этил(мет)акриламид, N-пропил(мет)акриламид,

Z_1 обозначает O, NH, NR_4 , где R_4 означает алкил, имеющий 1-4 атомов углерода,

R_1 означает водород или метильный остаток,

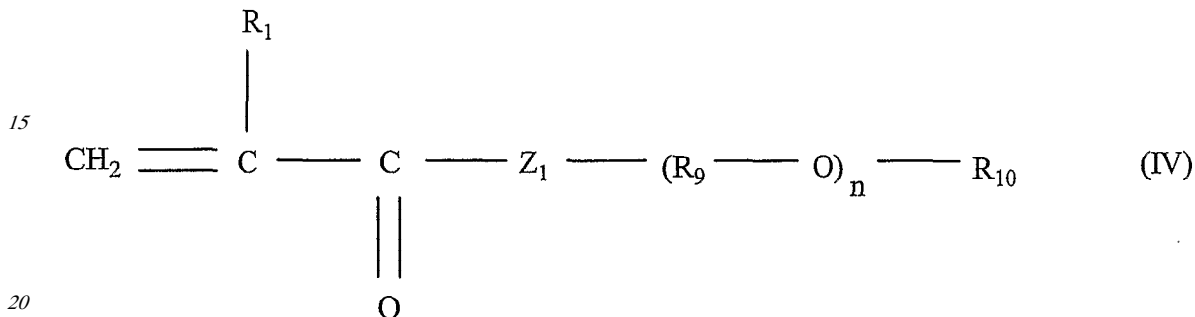
R_8 означает алкилен, имеющий 1-6 атомов углерода,

5 R_5 и R_6 , независимо друг от друга, означают алкильный остаток, имеющий 1-6 атомов углерода,

R_7 означает алкильный, арильный и/или аралкильный остаток, имеющий 8-32 атомов углерода, и

10 Z^- означает галоген, псевдогалоген, $SO_4CH_3^-$ или ацетат,

или



в которой

Z_1 означает O, NH, NR_4 , где NR_4 означает алкил, имеющий 1-4 атома углерода,

R_1 означает водород или метильный остаток,

25 R_{10} означает водород, алкильный, арильный и/или аралкильный остаток, имеющий 8-32 атомов углерода,

R_9 означает алкиленовый остаток, имеющий 2-6 атомов углерода, и n является целым числом от 1 до 50,

30 могут быть применены как компоненты амфифильного мономера полимера-диспергатора В.

Они предпочтительно включают в себя продукты реакции (мет)акриловой кислоты и полиэтиленгликолей (10-40 этиленоксидных блоков), которые этерифицированы жирным спиртом, или соответствующие продукты реакции с (мет)акриламидом.

35 Амфифильные мономерные компоненты могут быть включены в синтез диспергаторного полимера в количествах до 30 мас.%, предпочтительно до 15 мас.%. Однако в любом случае должна сохраняться аккуратность при выборе необязательно

40 водонерастворимого соотношения амфифильных, этиленового типа ненасыщенных мономеров таким образом, что растворимость в воде или водонабухаемость полимера А, полученного при полимеризации, не ухудшается.

Полимерный диспергатор В и полимер А отличаются друг от друга; упомянутое различие, вероятно, включает в себя физические переменные, такие как различная молекулярная масса и/или химическая структура, также как различие мономерной

45 композиции.

Катионный полимер А катионной полимерной дисперсии вода-в-воде по изобретению образован из блоков катионного мономера в комбинации с неионными и необязательно амфифильными мономерами.

50 Приемлемые катионные мономеры для получения полимеров А представляют собой катионизированные диалкиламиноалкил(мет)акрилаты и диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, имеющие 1-6 атомов углерода в алкильном или алкиленовом остатке.

Предпочтительно являются приемлемыми протонированные или кватернизованные диалкиламиноалкил(мет)акрилаты или диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, имеющие 1-3 атома углерода в алкильных или алкиленовых группах, более предпочтительна метилхлорид-кватернизованная аммониевая соль диметиламиноэтил(мет)акрилата, диметиламинопропил(мет)акрилата, диметиламиноэтил(мет)акрилата, диэтиламиноэтил(мет)акрилата, диметиламинометил(мет)акрилата, диметиламиноэтил(мет)акриламида и/или диметиламинопропил(мет)акриламида. Предпочтительны для применения диметиламиноэтилакрилат и диметиламинопропилакриламид, где особенно предпочтительным является диметиламиноэтилакрилат.

Основные мономеры применяются в форме, нейтрализованной минеральными кислотами или органическими кислотами, или в кватернизованной форме; такая кватернизация предпочтительно проводится действием диметилсульфата, диэтилсульфата, метилхлорида, этилхлорида или бензилхлорида. В предпочтительном варианте осуществления применяются мономеры, кватернизованные метилхлоридом или бензилхлоридом.

Полимер А имеет мономерную композицию, которая включает в себя от 1 до 60 мас.%, предпочтительно от 5 до 55 мас.% и более предпочтительно от 20 до 50 мас.% катионных мономеров, в каждом случае относительно общего количества мономеров. Те же мономерные соединения, как описано в композиции полимерного диспергатора В, могут считаться неионными или амфифильными мономерными блоками катионного полимера А. Доля неионных мономеров в полимере А составляет от 99 до 40 мас.%, предпочтительно от 95 до 45 мас.% и более предпочтительно от 80 до 50 мас.%. Доля амфифильных мономеров в полимере А составляет от 0 до 30 мас.%, предпочтительно от 0 до 15 мас.%.

Предпочтительно полимер А образован из смеси неионных мономеров, предпочтительно акриламида, и катионных мономеров, предпочтительно диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и/или диалкиламиноалкил(мет)акриламидов, которые являются кватернизованными. Особенно предпочтительным является применение диметиламиноэтил(мет)акрилата, кватернизованного метилхлоридом.

Полимеры А, присутствующие в полимерной дисперсии вода-в-воде по изобретению, представляют собой высокомолекулярные, тем не менее, водорастворимые или водонабухающие полимеры, имеющие среднюю молекулярную массу M_w более $1,5 \times 10^6$ г/моль, как измерено по способу GPC.

Полимерные дисперсии вода-в-воде по изобретению содержат высокомолекулярный катионный полимер А в количествах от 30 до 70 мас.%, предпочтительно от 50 до 65 мас.%, относительно к полимерной фракции, включающей в себя полимер А и полимерный диспергатор В.

Полимерные дисперсии вода-в-воде по изобретению содержат воду в пропорции от 40 до 90 мас.%, предпочтительно от 50 до 80 мас.%.

В отношении увеличения содержания твердых веществ или увеличения доли катионного мономера в полимере А было найдено, что применение увеличенных количеств полимерного диспергатора В является благоприятным в полимерных дисперсиях по изобретению.

При совместном применении добавочных водорастворимых диспергаторов в комбинации с полимерным диспергатором В является целесообразным поддержание массовой доли полимерного диспергатора В к упомянутым компонентам как 1:0,01-0,5, предпочтительно 1:0,01-0,3. Например, производные целлюлозы,

поливинилацетаты, крахмал, производные крахмала, декстраны, поливинилпирролидоны, поливинилпирридины, полиэтиленимины, полиамины, поливинилимидазолы, поливинилсукцинимиды, поливинил-2-метилсукцинимиды, поливинил-1,3-оксазолидин-2-оны, поливинил-2-метилимидазолины и/или их соответствующие сополимеры с малеиновой кислотой, малеиновым ангидридом, фумаровой кислотой, итаконовой кислотой, итаконовым ангидридом, (мет)акриловой кислотой, солями (мет)акриловой кислоты и/или соединениями (мет)акриламида могут быть упомянуты в качестве добавочных диспергаторов.

Необязательно, полимерные дисперсии вода-в-воде по изобретению могут содержать другие традиционные компоненты, например, в форме водорастворимых кислот и/или солей. Кислота может присутствовать в количествах, самое большее, от 0,1 до 3 мас.% и соль в количествах от 0,1 до 3 мас.%, каждая относительно общей массы дисперсии, и кислота, и соль, совместно взятые, могут присутствовать в количествах, самое большее, 5 мас.%, предпочтительно 4 мас.% относительно дисперсии в целом.

Водорастворимые органические кислоты и/или неорганические кислоты также могут присутствовать. Более конкретно, пригодные органические водорастворимые кислоты представляют собой органические карбоновые кислоты, сульфоновые кислоты, фосфоновые кислоты, предпочтительно алифатические или ароматические моно-, ди-, поликарбоновые кислоты и/или гидроксикарбоновые кислоты, предпочтительно уксусную кислоту, пропионовую кислоту, лимонную кислоту, щавелевую кислоту, янтарную кислоту, малоновую кислоту, адипиновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, бензойную кислоту, особенно предпочтительны лимонная кислота, адипиновая кислота и/или бензойная кислота. Приемлемые неорганические кислоты представляют собой водорастворимые минеральные кислоты, предпочтительно соляную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту и/или фосфорную кислоту. Особенно предпочтительными являются лимонная кислота, адипиновая кислота, бензойная кислота, соляная кислота, серная кислота и/или фосфорная кислота.

Соли аммония, щелочного металла и/или щелочноземельного металла, предпочтительно аммониевые, натриевые, калиевые, кальциевые и/или магниевые соли, могут быть применены как водорастворимые соли. Такие соли могут быть солями неорганической кислоты или органической кислоты, предпочтительно органической карбоновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты или минеральной кислоты. Водорастворимые соли предпочтительно представляют собой соли алифатической или ароматической моно-, ди-, поликарбоновой кислоты, гидроксикарбоновой кислоты, предпочтительно уксусной кислоты, пропионовой кислоты, лимонной кислоты, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, малоновой кислоты, адипиновой кислоты, фумаровой кислоты, малеиновой кислоты или бензойной кислоты, или серной кислоты, соляной кислоты или фосфорной кислоты. Особенно предпочтительно хлорид натрия, сульфат аммония и/или сульфат натрия применяются в качестве водорастворимых солей. Соли могут быть добавлены до, во время или после полимеризации, полимеризация предпочтительно проводится в присутствии водорастворимой соли.

Кроме того, полимерные дисперсии вода-в-воде по изобретению могут содержать водорастворимые полифункциональные спирты и/или их продукты реакции с жирными аминами в количествах до 30 мас.%, предпочтительно до 15 мас.% и более предпочтительно до 10 мас.% относительно полимерного диспергатора В. Более

конкретно пригодными в этом контексте являются полиалкиленгликоли, предпочтительно полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, блок-сополимеры пропилен/этиленоксидов с молекулярными массами от 50 до 50000, предпочтительно от 1500 до 30000. Низкомолекулярные полифункциональные спирты, такие как
5 глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль, пентаэритрит и/или сорбит в качестве полифункциональных водорастворимых спиртов и/или их продуктов реакции с жирными аминами, имеющими C_6-C_{22} в алкильном или алкиленовом остатках.

Настоящее изобретение также относится к способу полимеризации для получения
10 полимерных дисперсий вода-в-воде по изобретению.

По изобретению получение полимерных дисперсий вода-в-воде из катионного полимера А и по меньшей мере одного полимерного катионного диспергатора В характеризуется тем, что, в реакторе полимеризации

15 - водный раствор полимерного катионного диспергатора В со средней молекулярной массой M_w от 75000 до 350000 г/моль синтезируется из:

b1) 30-100 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и/или катионизированных N-алкил- или N,N-диалкил(мет)акриламидов, и

b2) 0-70 мас.% неионных мономеров, и

20 - мономерной смеси

a1) 1-60 мас.% катионизированных моно- и/или диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и/или диалкиламиноалкил(мет)акриламидов, и

a2) 40-99 мас.% неионных мономеров,

25 которые объединяются

- с добавлением свободнорадикальных инициаторов, и проводится свободнорадикальная полимеризация мономерной смеси.

Способ по изобретению допускает надежное получение полимерных дисперсий вода-в-воде с катионной фракцией от 1 до 60 мас.% в высокомолекулярной
30 полимерной фракции, с избеганием, в то же время, реологических проблем, и делает возможным сообщить предельно стабильные свойства по отношению к хранению полимерных дисперсий и достигнуть благоприятные вязкости раствора и эксплуатационные свойства.

Для проведения способа по изобретению непрерывная водная фаза, содержащая полимерный диспергатор В и необязательно дополнительные добавки, такие как соли, кислоты или полифункциональные спирты, получается путем диспергирования мономеров или их водного раствора согласно известным способам диспергирования, предпочтительно путем перемешивания.

40 Водная фаза, в которой диспергированы мономеры, предпочтительно в форме водного раствора, должна содержать достаточно водорастворимого полимерного диспергатора В, так что полимер А, который образуется во время полимеризации, остается диспергированным, и неконтролируемый рост полимерных частиц и/или агломерация образующихся полимерных частиц предотвращаются. Предпочтительно
45 полимерный диспергатор В применяется в форме 20-80 мас.% водного раствора, более предпочтительно 30-50 мас.%.

Мономеры, в количестве от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 50 мас.% относительно общей массы раствора или полученной общей дисперсии,
50 диспергируются в водной фазе, которая содержит по меньшей мере один диспергатор В. Мономеры претерпевают полимеризацию с образованием высокомолекулярного полимера А.

При совместном применении добавочных водорастворимых диспергаторов

совместно с полимерным диспергатором В различные диспергаторы или растворяются совместно в водной фазе, или, в предпочтительном варианте осуществления, растворяются отдельно заблаговременно и впоследствии объединяются для образования единого раствора. Массовое отношение полимерного диспергатора В к добавочным компонентам составляет 1:0,01-0,5, предпочтительно 1:0,01-0,3.

Мономеры образуемого полимера А могут быть прямо включены как таковые в непрерывную водную фазу, содержащую полимерный диспергатор, или предпочтительно в форме водного раствора мономера. Аналогично полная или частичная дисперсия мономеров или раствора мономера в диспергаторе В может быть проведена в начале полимеризации; остаток мономеров или раствора мономера добавляется как отмеренные порции или как непрерывная подача, распределяемое до завершения течения полимеризации.

Например, свободнорадикальные инициаторы, так называемые инициаторы полимеризации, применяются для начала полимеризации. Предпочтительно, азосоединения, такие как 2,2'-азобисизобутиронитрил, дигидрохлорид 2,2'-азобис(2-аминопропана) или, предпочтительно, персульфат калия, персульфат аммония, пероксид водорода, необязательно в комбинации с восстанавливающим агентом, например амином или сульфитом натрия, применяются как свободнорадикальные инициаторы. Количество инициатора относительно полимеризуемых мономеров в целом находится в диапазоне от 10^{-3} до 1 мас.%, предпочтительно от 10^{-2} до 0,1 мас.%. Инициаторы могут быть добавлены полностью или также только часть в начале полимеризации, с последующим внесением остаточного количества во время всей полимеризации. В предпочтительном варианте осуществления полимеризация инициируется посредством системы окислительно-восстановительного инициатора и, после достижения максимальной температуры, продолжается азо-инициатором для уменьшения содержания остаточных мономеров.

В другом благоприятном варианте осуществления, при завершении экзотермической реакции полимеризации, то есть в целом после температурного максимума, содержание остаточных мономеров затем уменьшали путем последующего добавления окислительно-восстановительного инициатора.

В другом благоприятном варианте осуществления изобретения, как раствор мономера, так и раствор диспергатора дозируются в реактор полимеризации во время полимеризации. В общем, порция, например, от 10 до 20% раствора мономера и раствора диспергатора, вводится вначале. После инициации полимеризации осуществляется вышеупомянутое дозирование, необязательно сопровождаемое дополнительным дозированием инициатора полимеризации.

Кроме того, также возможно проводить получение дисперсий вода-в-воде по способам EP-A-0664302, описание которой включено в настоящее описание в качестве ссылки. По существу, эта методика включает в себя удаление воды во время полимеризации и необязательное добавление полимерного диспергатора В.

Температура полимеризации в целом находится в интервале от 0 до 120°C, предпочтительно от 30 до 90°C. Полимеризация предпочтительно проводится таким способом, что система продувается инертным газом и полимеризуется в атмосфере инертного газа, например в атмосфере азота. Степень конверсии полимеризации или конец полимеризации может быть легко определен путем определения содержания остаточных мономеров. Способы для осуществления указанного определения

являются хорошо известными для специалистов в данной области.

После полимеризации может быть благоприятно охладить реакционную смесь до необязательного добавления к дисперсии, предпочтительно при перемешивании, дополнительных добавок, таких как соли или кислоты. Если добавление кислоты предусмотрено, последнюю добавляют в количествах от 0,1 до 3,0 мас.% относительно общей массы дисперсии. Такое добавление может быть осуществлено до, во время или после полимеризации. Добавление после полимеризации является предпочтительным. В благоприятном варианте осуществления, при добавлении кислотного компонента, полимеры имеют рН 3-4 после разбавления для получения 5% раствора.

Если соль применяется во время получения полимерной дисперсии вода-в-воде, соль предпочтительно добавляется в количествах от 0,1 до 3,0 мас.% относительно общей массы дисперсии. Соль может добавляться до, во время или после полимеризации, добавление до полимеризации является предпочтительным.

Количества добавленной водорастворимой кислоты и необязательно добавленной водорастворимой соли должно предпочтительно составлять самое большее 5 мас.%, предпочтительно 4 мас.% относительно общей массы дисперсии.

Если олимерный диспергатор В применяется совместно с водорастворимым полифункциональным спиртом и/или его продуктом реакции с жирными аминами, их добавление к водному раствору полимерного диспергатора В проводится до полимеризации.

Полимеры А, получаемые согласно способу по изобретению, являются высокомолекулярными, тем не менее, водорастворимыми или водонабухаемыми полимерами. Средняя молекулярная масса M_w полимерной смеси, присутствующей в полимерной дисперсии, включающей в себя полимер А и полимерный диспергатор В, находится в диапазоне выше $1,5 \times 10^6$ г/моль, как измерено методом GPC.

Полимерные дисперсии вода-в-воде, которые могут быть получены по изобретению, имеют неожиданное преимущество, поскольку являются великолепными флокулянтами при седиментации твердых веществ, предпочтительно в воде и способе обработке воды или при очистке сточных вод, или в добыче сырья, предпочтительно каменного угля, алюминия или нефти, вспомогательных материалов в производстве бумаги, или деэмульгаторов при разделении водных смесей, содержащих масло и/или жир, великолепными загустителями, консервирующими и обезвоживающими агентами в производстве бумаги и/или добавками в качестве фитосанитарных агентов, необязательно совместно с другими биологически активными веществами, или антиэрозионными агентами, и фактически, не только сразу после их получения, то есть без значительного хранения, необязательно после разбавления водой. Дисперсии вода-в-воде, которые могут быть получены по изобретению, проявляют упомянутую выдающуюся эффективность, практически неизменную, даже после продолжительного хранения в предельных условиях, таких как повышенные температуры, то есть температурах выше 25°C и до максимум 50°C. Такое сохранение качества дисперсий, которые могут быть получены по изобретению, является требованием применяющей промышленности, которое до настоящего времени остается неудовлетворенным и является важным, между прочим, в тех случаях, когда такие дисперсии транспортируются и применяются в регионах с предельными климатическими условиями.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вязкость раствора

Для определения вязкости раствора полимерных дисперсий вода-в-воде,

полученных по изобретению, получали 5% раствор. Измерение требует 340 г упомянутого 5% раствора. С этой целью требующееся количество деионизированной воды помещали в лабораторный стакан объемом 400 мл. Затем первоначально введенную воду перемешивали механической мешалкой с такой интенсивностью, что образующийся конус достигал дна лабораторного стакана. Количество дисперсии вода-в-воде, требующейся для получения 5% раствора, инжестировали во введенную сначала перемешиваемую воду в виде отдельной порции, с использованием одноразового шприца. Затем раствор перемешивали при 300 об/мин (± 10 об/мин) в течение одного часа. После выстаивания в течение 10 минут измеряли вязкость по Брукфилду с применением вискозиметра Брукфилда RVT-DV II со шпинделем № 2 на скорости 10.

Солевая вязкость

Отвешивали деионизированную воду в количестве 289 г в 400-мл стакан. Затем первоначально введенную воду перемешивали механической мешалкой с такой интенсивностью, что образующийся конус достигал дна лабораторного стакана. Дисперсию вода-в-воде, полученную по изобретению, в количестве 17 г, инжестировали в первоначально введенную перемешиваемую воду в виде отдельной порции, с использованием одноразового шприца. После растворения дисперсии вода-в-воде добавляли в виде крошки 34 г хлорида натрия (технической чистоты). После перемешивания в течение 16 минут при 300 об/мин (± 10 об/мин) раствор выстаивали еще в течение 10 минут. Затем измеряли вязкость по Брукфилду с применением вискозиметра Брукфилда RVT-DV II со шпинделем № 1 на скорости 10.

ПРИМЕРЫ

Все полимерные диспергаторы, используемые в примерах, применяются в форме 40-мас.% раствора.

Примеры E1-E4 и Сравнительный пример C1 (все содержат 25 мас.% катионного мономера в полимере А)

360 г диспергатора (поли(хлорид триметиламмонийпропилакриламида)) добавляли к раствору 300 г акриламида (50%), 244 г воды, 2 г Versenex 80 (5%), 62,5 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%), 9,5 г сульфата аммония. рН доводили до 4. Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 42°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 200 частей на млн VA 044. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (1500 частей на млн дисульфита натрия, 1500 частей на млн пероксидисульфата натрия), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 1, приведенной ниже, показаны результаты теста для диспергаторов с варьируемой средней молекулярной массой (M_w).

Таблица 1						
Пример	M_w диспергатора [г/моль]	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
C1	95000	65	отверждение			
E1	115000	27	18	3680	1420	580
E2	135000	29	22	5280	1620	680
E3	150000	28,7	32	6200	1720	738
E4	180000	36	38	9400	1780	730

Содержание остаточных мономеров в Е2 составило менее 10 частей на млн акриламида.

Примеры Е5-Е11 (все содержат 35 мас.% катионного мономера в полимере А)

360 г диспергатора (поли(хлорида триметиламмонийпропилакриламида)) добавляли к раствору 245 г акриламида (50%), 295 г воды, 2 г Versenex 80 (5%), 84 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%). Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 35°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 50 частей на млн дисульфита натрия, 40 частей на млн пероксидисульфата натрия и 5 частей на млн трет-бутилгидропероксида. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (400 частей на млн АВАН), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 2, приведенной ниже, показаны результаты теста для диспергаторов с изменяющейся средней молекулярной массой (M_w).

Пример	M_w диспергатора [г/моль]	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
Е5	95000	38,9	12	3520	1080	210
Е6	105000	14	12	4720	1190	269
Е7	135000	10	15,7	7880	1370	278
Е8	150000	9,7	15,4	7880	1200	240
Е9	180000	10,6	18	12500	1360	273
Е10	200000	11,8	20	11800	1220	241
Е11	235000	16,6	26,6	19600	1380	283

Примеры Е12-Е16 (все содержат 50 мас.% катионного мономера в полимере А)

360 г диспергатора (поли(хлорида триметиламмонийпропилакриламида)) добавляли к раствору 190 г акриламида (50%), 316 г воды, 2 г Versenex 80 (5%), 119 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%). Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 35°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 50 частей на млн дисульфита натрия, 50 частей на млн пероксидисульфата натрия и 5 частей на млн трет-бутилгидропероксида. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (400 частей на млн АВАН), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 3, приведенной ниже, показаны результаты теста для диспергаторов с изменяющейся средней молекулярной массой (M_w).

Пример	M_w диспергатора [г/моль]	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
Е12	150000	31,2	16,2	7480	1840	235
Е13	180000	12	16,6	9600	2100	294
Е14	200000	7,6	14,6	10200	2100	278
Е15	235000	8	17,8	11600	2140	300
Е16	280000	9,4	21	14000	1930	254

Содержание остаточных мономеров в E14 составляет 620 частей на млн акриламида.

Пример E17 (60 мас.% содержание катионного мономера в полимере А)

450 г диспергатора (поли(хлорида триметиламмонийпропилакриламида))

добавляли к раствору 144 г акриламида (50%), 245 г воды, 2 г Versenex 80 (5%), 135 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%). Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 35°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 50 частей на млн дисульфита натрия, 50 частей на млн пероксидисульфата натрия и 5 частей на млн трет-бутилгидропероксида. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (400 частей на млн АВАН), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 4, приведенной ниже, показан результат теста.

Пример	M _w диспергатора [г/моль]	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
E17	235000	10,9	20,9	9360	1130	175

Сравнительный пример C2 (70 мас.% катионного мономера в полимере А)

450 г диспергатора (поли(хлорида триметиламмонийпропилакриламида))

добавляли к раствору 108 г акриламида (50%), 234 г воды, 9,8 г сульфата аммония, 2 г Versenex 80 (5%), 158 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%). Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 35°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 50 частей на млн дисульфита натрия, 50 частей на млн пероксидисульфата натрия и 5 частей на млн трет-бутилгидропероксида. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (400 частей на млн АВАН), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 5, приведенной ниже, показан результат теста. Очевидно диспергаторы, применяемые по изобретению, непригодны для высококатионных полимерных дисперсий.

Пример	M _w диспергатора [г/моль]	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
C2	235000	53	29,5	отверждение		

Пример E18 и сравнительные примеры C3 и C4 (все содержат 50 мас.% катионного мономера в полимере А и диспергатор В с M_w 180000)

360 г диспергатора (поли(хлорида триметиламмонийпропилакриламида)) добавляли к раствору 190 г акриламида (50%), 316 г воды, 2 г Versenex 80 (5%), 119 г хлорида триметиламмонийметилакрилата (80%). Смесь помещали в 2-литровую колбу, снабженную КРГ-мешалкой, и нагревали до начальной температуры 35°C. После удаления кислорода путем продувания азотом добавляли 50 частей на млн дисульфита

натрия, 50 частей на млн пероксидисульфата натрия и 5 частей на млн трет-бутилгидропероксида. После достижения температурного максимума добавляли инициатор (400 частей на млн АВАН), и полученной смеси позволяли взаимодействовать в течение еще 15 минут при этой температуре. Затем добавляли 5 г лимонной кислоты. Конечный продукт охлаждали и фасовали.

В таблице 7, приведенной ниже, показаны результаты теста.

Таблица 7

Пример	Диспергатор В	Максимальный вращательный момент во время полимеризации [Нсм]	Вращательный момент после охлаждения [Нсм]	Вязкость продукта [мПа·с]	Вязкость 5% раствора [мПа·с]	Вязкость солевого раствора [мПа·с]
E18	Кватернизованный polydimapa ¹	4,8	8,5	9600	1820	250
C3	Кватернизованный polyadame ²	>50	отверждение			
C4	Polydadmac ³	>50	отверждение			

¹Катионный полимер, основанный на диметиламинопропилакриламиде, кватернизованном метилхлоридом;

²Катионный полимер, основанный на диметиламиноэтилакрилате, кватернизованном метилхлоридом;

³Катионный полимер, основанный на хлориде диаллилдиметиламмония.

ПРИМЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Измерение скорости обезвоживания суспензии бумажной массы

С применением аппарата DFS 03 от BTG Mutek скорость обезвоживания как функцию времени определяли путем добавления полимерных дисперсий по изобретению к специфическим суспензиям бумажной массы.

С этой целью полимерные дисперсии по изобретению приводились к концентрации 0,1 мас.% с применением деионизированной воды. 300 г 1% стандартной суспензии макулатурной бумажной массы (зольность 15%, 57°SR*) разбавляли водопроводной водой до 1000 мл в тестере свободности по Шоппер-Риглеру (Schopper-Riegler). Тесты на обезвоживание проводили при 3 различных концентрациях полимерной дисперсии по изобретению (400/800/1200 г/л). Как правило, шламовую водную смесь удерживали при 600 мин⁻¹ в течение 25 секунд, и разбавленную дисперсию по изобретению дозировали после первых 10 секунд. Обезвоживание происходило в пределах 60 секунд, но самое большее с 500 г. Время обезвоживания для 500-граммовых различных полимерных дисперсий и концентраций может быть найдено в нижеследующей таблице.

*Специальное состояние пульпы при очистке выражено как свобода в °SR (градусы Шоппер-Риглера).

Таблица 8

Образец полимера	Концентрация (г/л)	Время обезвоживания (с)
E1	400/800/1200	23/19/14,5
E4	400/800/1200	21/17/12,5
E13	400/800/1200	20/15,5/12,5
E15	400/800/1200	21/15,5/13

Определение удерживания и зольности

С применением аппарата DFS 03 от BTG Mutek удерживание измеряли путем

добавления полимерных дисперсий по изобретению к определенным суспензиям бумажной массы.

С этой целью полимерные дисперсии по изобретению приводились к концентрации 0,1 мас.% с применением деионизированной воды. 500 г 1% стандартной суспензии макулатурной бумажной массы разбавляли водопроводной водой до 1000 мл в тестере свободности по Шоппер-Риглеру. Тесты на удерживание проводили при 3 различных концентрациях полимерной дисперсии по изобретению (400/800/1200 г/л). Обычно пульповую водную смесь выдерживали при 600 мин⁻¹ в течение 25 секунд, разбавленную полимерную дисперсию дозировали после первых 10 секунд, и фильтрат после удерживания удаляли после следующих 15 секунд, пропускали через фильтр Шварцбанда (Schwarzband) и высушивали до постоянной массы при 105°C в течение 1 часа. Для того чтобы определить зольность удерживания, золь получали при 550°C в течение 2 часов, и зольный остаток повторно взвешивали в абсолютно сухих условиях.

$$\text{Удерживание \%} = \frac{\text{PD-приток} - \text{PD-отток}}{\text{PD-приток}} \times 100$$

$$\text{Зольность удерживания \%} = \left(1 - \frac{\text{PD-отток} \times \text{зольность оттока \%}}{\text{PD-приток} \times \text{зольность притока \%}} \right) \times 100$$

PD-приток: плотность пульпы притока (суспензия пульпы) в мас.%.

PD-отток: плотность пульпы фильтрата (обратный ток воды) в мас.%.

Зольность оттока: процент минерального остатка после сжигания в мас.% фильтрата (обратный ток воды).

Зольность притока: процент минерального остатка после сжигания в мас.% притока (суспензии пульпы).

Таблица 9		
400 г/л		
Образец полимера	% удерживания	% зольности удерживания
E1	88,21	75,80
E4	89,15	78,13
E13	87,48	77,09
E15	89,20	80,27

Таблица 10		
800 г/л		
Образец полимера	% удерживания	% зольности удерживания
E1	90,41	83,20
E4	89,17	79,98
E13	90,54	83,88
E15	91,11	83,22

Таблица 11		
1200 г/л		
Образец полимера	% удерживания	% зольности удерживания
E1	91,72	85,71
E4	92,89	86,11
E13	93,15	87,31
E15	92,83	85,67

Измерение времени обезвоживания суспензии бумажной массы и синхронное определение структуры (пропускающей способности) и густоты

С применением динамического анализатора дренажа (DDA) от Akribi Kemiconsulter, время обезвоживания в вакууме определяли при добавлении полимерных дисперсий по изобретению к специфическим суспензиям бумажной массы. Измеряли густоту и пропускающую способность, что позволяло сделать выводы относительно образования высушенной суспензии бумажной массы.

С этой целью 500 мл 1% суспензии бумажной массы помещали в перемешиваемую емкость, добавляли продукты по изобретению согласно примерам 1 и 2 и нижеследующей таблицы, перемешивали в течение 10 секунд при 600 об/мин и затем высушивали на пластине в вакууме 500 мбар. Аппарат показывал время обезвоживания в секундах и пропускающую способность в миллибарах. Фильтрат собирали и степень густоты определяли отдельно.

В двойной системе добавляли 6 кг/раз Polymin SK и перемешивали в течение 15 секунд при 1200 об/мин. Затем тест продолжали путем добавления 0,6 кг/раз Organopol, который перемешивали в течение 10 секунд при 600 об/мин. Затем методику теста проводили как описано выше.

Примененные полимеры были приведены в концентрации 0,1 мас.% с применением деионизированной воды.

				Таблица 12	
Продукт	Скорость добавления (кг/раз)	Обезвоживание (с)	Проницаемость (мбар)	Густота (NTU)	
Polymin®SK	6	6,3	177,6	180	
Organopol® 5670	0,6				
E13	3	8,5	168	170	

Polymin SK представляет собой модифицированный катионный полиэтиленимин от BASF. Organopol 5670 представляет собой полиакриламид от CIBA.

Результаты показывают преимущества полимерных дисперсий по изобретению. Соизмеримые результаты достигаются при низких концентрациях, двустадийное добавление полимера более не требуется.

Формула изобретения

1. Катионная полимерная дисперсия вода-в-воде, содержащая катионный полимер А и, по меньшей мере, один полимерный катионный диспергатор В, отличающаяся тем, что упомянутый полимер А образован из

а1) 1-60 мас.% катионных мономеров типа катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и

а2) 99-40 мас.% неионных мономеров, и что упомянутый полимерный катионный диспергатор В получен из 100 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и имеет среднюю молекулярную массу M_w от 75000 до 350000 г/моль.

2. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что катионный полимер А содержит до 30 мас.% амфифильных мономеров, включенных в состав путем полимеризации.

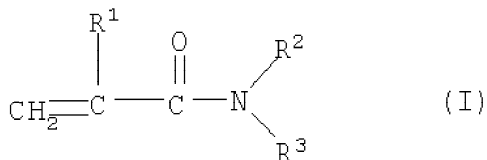
3. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что каждый из катионизированных мономеров а1) и диспергатора В содержит 1-6 атомов углерода в алкильных или алкиленовых группах.

4. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что

катионизированный диметиламиноэтилакрилат является выбранным в качестве мономера а1).

5. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что катионизированный диметиламинопропилакриламид является выбранным в качестве мономера катионного диспергатора В.

6. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что неионные мономеры а2) представляют собой соединения общей формулы (I)



где

R_1 означает водород или метильный остаток, и

R_2 и R_3 , независимо друг от друга, означают водород, алкильный или гидроксильный остаток, имеющий 1-5 атомов углерода.

7. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что акриламид является выбранным в качестве неионного мономера а2).

8. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что катионный полимер А имеет молекулярную массу, большую чем 1,5 миллиона г/моль.

9. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что катионный полимер А присутствует в количествах от 30 до 70 мас.% относительно фракции полимера, включающей полимер А и полимерный диспергатор В.

10. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что дисперсия имеет содержание воды от 40 до 90 мас.%.

11. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что дисперсия содержит водорастворимые соли и/или водорастворимые кислоты, каждая в количестве от 0,1 до 3 мас.% относительно общей массы дисперсии, и если присутствуют и кислота и соль, то в количестве не более 5 мас.%.

12. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что дисперсия содержит до 30 мас.% водорастворимых полифункциональных спиртов и/или их продуктов реакции с жирными аминами.

13. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что дисперсия имеет величину рН 3-4 после разбавления для получения 5%-ного водного раствора.

14. Полимерная дисперсия вода-в-воде по п.1, отличающаяся тем, что дисперсия имеет вязкость по меньшей мере 1000 мПа·с после разбавления для получения 5%-ного водного раствора.

15. Способ получения полимерных дисперсий вода-в-воде по пп.1-14 из катионного полимера А и по меньшей мере одного полимерного катионного диспергатора В, отличающийся тем, что в реакторе полимеризации, водный раствор полимерного катионного диспергатора В со средней молекулярной массой M_w от 75000 до 350000 г/моль синтезируют из 100 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов, и мономерной смеси

а1) 1-60 мас.% катионизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и

а2) 40-99 мас.% неионных мономеров, которые объединяются, с добавлением свободнорадикальных инициаторов, и проводят свободнорадикальную полимеризацию мономерной смеси.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что полимерный диспергатор В применяют

в форме 20-80 мас.% водного раствора.

17. Способ по п.15, отличающийся тем, что полимеризуемые мономеры присутствуют в количестве от 5 до 60 мас.% в общей смеси мономеров и водного раствора диспергатора.

18. Способ по п.15, отличающийся тем, что только часть полимеризуемых мономеров вводят в начале, остаток добавляют как отмеренные порции или как непрерывную подачу во время свободнорадикальной полимеризации.

19. Способ по п.15, отличающийся тем, что только часть полимеризуемых мономеров и водного раствора диспергатора вводят в начале, остаток добавляют как отмеренные порции или как непрерывную подачу во время свободнорадикальной полимеризации.

20. Способ по п.15, отличающийся тем, что свободнорадикальную полимеризацию проводят с применением окислительно-восстановительных и/или азоинициаторов при температурах между 0 и 120°C.

21. Способ по п.15, отличающийся тем, что инициаторную систему для свободнорадикальной полимеризации добавляют непрерывно во время всего процесса полимеризации.

22. Способ по п.15, отличающийся тем, что кислоту добавляют до, во время или после свободнорадикальной полимеризации.

23. Применение полимерной дисперсии вода-в-воде по пп.1-14 в качестве флокулянта при осаждении твердых веществ предпочтительно в воде и процессе обработки воды или в очистке сточных вод, при добыче сырья, предпочтительно каменного угля, алюминия или нефти, или в качестве деэмульгатора при разделении водных смесей, содержащих масло и/или жир.

24. Применение полимерной дисперсии вода-в-воде по пп.1-14 в качестве консервирующего и обезвоживающего агента в производстве бумаги.

25. Применение полимерной дисперсии вода-в-воде по пп.1-14 в качестве загустителя.

26. Применение полимерной дисперсии вода-в-воде по пп.1-14 в качестве добавки в фитосанитарном реагенте, необязательно совместно с другими биологически активными веществами.

27. Применение полимерной дисперсии вода-в-воде по пп.1-14 в качестве добавки в антиэрозионном реагенте.