



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 177 010** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 J 3/03, 3/07//C 08 L 33/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95117944/04, 14.10.1994
(24) Дата начала действия патента: 14.10.1994
(30) Приоритет: 19.10.1993 DE P 4335567.6
(43) Дата публикации заявки: 10.06.1997
(46) Дата публикации: 20.12.2001
(56) Ссылки: EP 0183466 A, 04.06. 1986. DE 2924663 A1, 20.12.1979. EP 0262945 A, 06.04.1988. DE 3505920 A1, 21.08.1986. SU 1692291 A, 23.11.1991.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 10.07.1995
(86) Заявка РСТ: DE 94/01214 (14.10.1994)
(87) Публикация РСТ: WO 95/11269 (27.04.1995)
(98) Адрес для переписки: 103064, Москва, ул. Казакова 16, НИИР-Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и Партнеры", Квашнину В.П.

(71) Заявитель: РЕМ ГМБХ (DE)
(72) Изобретатель: Гюнтер ШМИТТ (DE), Йоахим КАРЛ (DE), Манфред БРАУМ (DE), Петер КВИС (DE), Петра ШЛИССМАНН (DE)
(73) Патентообладатель: РЕМ ГМБХ (DE)
(74) Патентный поверенный: Квашнин Валерий Павлович

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОВЯЗКИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

(57)
Описывается способ получения низковязких водорастворимых полимерных дисперсий на водной основе, содержащих полимер А) со средним молекулярным весом, равным, по меньшей мере, $5 \cdot 10^5$ Дальтон, состоящий из а1) 99-70 вес.%, по меньшей мере, одного водорастворимого мономера, а2) 1-30 вес.%, по меньшей мере, одного гидрофобного мономера, который заключается в том, что на первой стадии получают водную дисперсию PD) полимера А) и, по меньшей мере, одного полиэлектrolита со средним молекулярным весом M_w меньше $5 \cdot 10^5$ Дальтон в качестве полимерного диспергатора D), на второй стадии получают

водную концентрированную дисперсию PD') из водной дисперсии PD путем удаления воды, а на третьей стадии получают водную дисперсию PD'') путем добавления водной дисперсии указанного полимерного диспергатора D) к концентрированной дисперсии PD'). Указанные дисперсии с содержанием полимера 1 вес.% устойчивы при хранении и не воспламеняются, могут быть использованы в качестве флокулянта при обработке сточных вод, в качестве обезвоживающего агента после отделения водной фазы, в качестве агента ретенции при получении бумаги, в качестве улучшающего почву агента или в качестве диспергатора. 2 з.п. ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 177 010** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 J 3/03, 3/07//C 08 L 33/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95117944/04, 14.10.1994
(24) Effective date for property rights: 14.10.1994
(30) Priority: 19.10.1993 DE P 4335567.6
(43) Application published: 10.06.1997
(46) Date of publication: 20.12.2001
(85) Commencement of national phase: 10.07.1995
(86) PCT application:
DE 94/01214 (14.10.1994)
(87) PCT publication:
WO 95/11269 (27.04.1995)
(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova 16,
NIIR-Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i Partnery", Kvashninu V.P.

(71) Applicant:
REM GMBKh (DE)
(72) Inventor: Gjunter ShMITT (DE),
Joachim KARL (DE), Manfred BRAUM
(DE), Peter KVIS (DE), Petra ShLISSMANN (DE)
(73) Proprietor:
REM GMBKh (DE)
(74) Representative:
Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) **METHOD OF PREPARING LOW-VISCOUS WATER-SOLUBLE POLYMERIC AQUEOUS BASE DISPERSIONS**

(57) Abstract:
FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
described is method of preparing
low-viscous, water-soluble polymeric aqueous
base dispersions which comprise polymer A
with average molecular weight of at least
 $5 \cdot 10^5$ Dalton consisting of a1 99-70 wt % of
at least one water-soluble monomer, a2 1-30
wt % of at least one water-repellent
monomer. Method comprises in first stage
preparing aqueous dispersion PD of polymer A
and at least one polyelectrolyte with
average molecular weight of less than

$5 \cdot 10^5$ Dalton as polymeric dispersant D, in
second stage preparing concentrated aqueous
dispersion PD' from aqueous dispersion PD by
removing water, and in third stage preparing
aqueous dispersion PD' by adding aqueous
dispersion of said polymeric dispersant D to
concentrated dispersion PD'. Said
dispersions are stable during storage and
are not inflammable and are useful as
flocculant in treating sewage as dehydrating
agent after separation of aqueous phase, as
retention agent in preparing paper, as soil
improving agent or as dispersant. EFFECT:
more efficient preparation method. 3 cl, 8 ex

Изобретение относится к области полимерных дисперсий, в частности к способу получения низковязких водорастворимых полимерных дисперсий на водной основе. Водорастворимые полимерные дисперсии на водной основе используют, например, в качестве флокулянта при обработке сточных вод, в качестве обезвреживающего агента после отделения водной фазы, в качестве агента ретенции при получении бумаги, в качестве улучшающего почву агента или в качестве диспергатора.

В европейской заявке на патент N 0170394 описана смешивающаяся с водой жидкость, состоящая из частей из высокомолекулярного полимерного геля, имеющего размер частиц более 20 мкм в виде постоянной фазы, содержащей агент эквilibрирования, обеспечивающий уравнивание частиц воды в гелевых частицах, таким образом предотвращающих агломерацию гелевых частиц. В качестве предпочтительных агентов уравнивания используют натриевую соль полиакриловой кислоты или хлорид полидиаллилдиметиламмония.

Недостаток описанных в европейской заявке на патент N 0170394 водных растворов, содержащих гелевые частицы, заключается в том, что после длительного периода отстаивания они обладают сильно повышенной вязкостью, которую можно снизить лишь путем приложения срезающего усилия, например путем интенсивного перемешивания. Реологические свойства при этом зависят от сложного равновесия полимера, агента уравнивания, содержания воды и размера гелевых частиц.

В европейской заявке на патент N 0183466 описан способ получения водорастворимой полимерной дисперсии, отличающийся полимеризацией водорастворимого мономера при размешивании в водном растворе, по меньшей мере, одной соли в присутствии диспергатора, например полиола, простого полиалкиленового эфира, соли щелочного металла полиакриловой кислоты или соли щелочного металла поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты.

В немецком патенте N 2944663 описан способ получения водной дисперсии на основе водорастворимого полимера, обладающей хорошей устойчивостью и хорошей текучестью, причем водорастворимый полимер содержит, по меньшей мере, один водорастворимый этиленово-ненасыщенный мономер, причем в качестве диспергатора может иметься простой полиалкиленовый эфир, полиэтиленмин и другие полимеры. Полученную таким образом водную дисперсию можно использовать в качестве флокулянта, сгустителя, средства для обработки почвы и в других целях, в случае необходимости после разбавления водой.

Водные дисперсии согласно немецкому патенту N 2944663 часто не могут использоваться из-за высокого содержания диспергатора в них по отношению к водорастворимому полимеру. При использовании таких дисперсий, например, в качестве флокулянта электрически заряженных частиц действие высокомолекулярных ионогенных полимеров снижается за счет низкомолекулярного диспергатора.

В европейской заявке на патент N 0183466 описаны водорастворимые полимеры в виде дисперсий в водных солевых растворах с применением диспергатора. Недостатком данных дисперсий является их относительно высокое содержание соли (до 30 вес.%) при относительно низком содержании полимера (то есть, активного вещества) (до 20 вес.%), что при определенных случаях применения таких дисперсий приводит к загрязнению сточной воды.

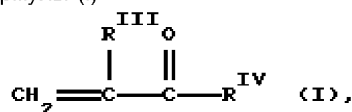
Известен способ получения низковязких водных дисперсий на основе водорастворимого полимера, заключающийся в том, что по меньшей мере один водорастворимый мономер, при необходимости и дальнейшие мономеры, среди которых могут быть и гидрофобные, с перемешиванием в водном растворе по меньшей мере одной соли в присутствии полимерного диспергатора подвергают полимеризации, а к получаемой дисперсии при необходимости добавляют другую соль с целью снижения вязкости (см. заявку EP N 0183466 A2, МКИ C 08 F 2/10, 1986).

Недостаток известного способа заключается в том, что относительно высокое содержание соли (до 30 вес.%) водной дисперсии в определенных случаях применения приводит к проблемам, связанным с очисткой сточных вод. Кроме того, содержание полимера (до 20 вес.%) получаемой дисперсии относительно низко.

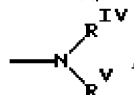
Задача предложенного изобретения состоит в предоставлении водорастворимых полимерных дисперсий на водной основе, обладающих низкой вязкостью, высоким содержанием полимера в качестве активного вещества, высоким молекулярным весом полимера и свободной от соли водной фазой.

Данная задача решается с помощью предложенного способа получения низковязких водорастворимых полимерных дисперсий на водной основе, содержащих полимер A) со средним молекулярным весом, равным, по меньшей мере, 5 x 10⁵ Дальтон, состоящий из следующих мономерных звеньев:

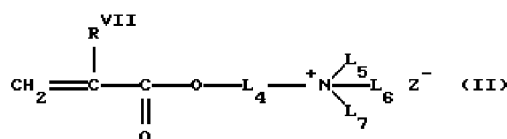
а1) 99-70 вес.%, по меньшей мере, одного водорастворимого мономера, выбранного из группы, включающей соединения общей формулы (I)



в которой; R^{III} - водород или метил, R^{IV} - гидроксил или группа

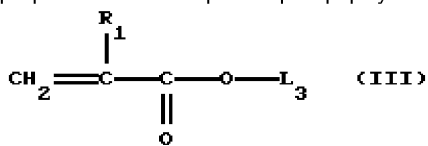


где R^V и R^{VI} независимо друг от друга означают водород или алкил с 1-5 атомами углерода, и соединение общей формулы (II)



в которой R^{VII} - водород или метил, L⁴ - остаток алкилена с 2-6 атомами

углерода,
 L^5, L^6, L^7 - алкильный остаток с 1-6 атомами углерода,
 $Z^\ominus$ - галоген,
 а2) 1-30 вес. %, по меньшей мере, одного гидрофобного мономера общей формулы (III)



в которой R_1 - водород или алкил с 1-5 атомами углерода,

R_3 - алкил с 1-12 атомами углерода,

отличие которого состоит в том, что на первой стадии получают водную дисперсию PD) полимера А) и, по меньшей мере, одного полиэлектролита со средним молекулярным весом M_w меньше $5 \cdot 10^5$ Дальтон в качестве полимерного диспергатора D), на второй стадии получают водную концентрированную дисперсию PD') из водной дисперсии PD путем удаления воды, а на третьей стадии получают водную дисперсию PD") путем добавления водной дисперсии указанного полимерного диспергатора D) к концентрированной дисперсии PD'.

Предпочтительно в качестве полиэлектролита использовать вещество, выбранное из группы, включающей кватернизованный диметиламиноэтилметакрилат, полиакриламидопропилтриметиламмонийхлорид, поли(диаллилдиметиламмонийхлорид), простой полиалкиленовый эфир с 2-6 атомами углерода в алкиленовой группе и их смеси.

Также предпочтительно на первой стадии получать водную дисперсию PD) из полимера А), содержащего дополнительно до 20 вес.%, по меньшей мере, одного амфифильного мономера.

Предложенный способ включает следующие стадии.

1. Получение водной дисперсии PD водорастворимых полимеров А) путем полимеризации разных мономерных компонентов а1) и а2) в присутствии полимерного диспергатора D), причем

а1) состоит из от 99 до 70 вес.%, по меньшей мере, одного водорастворимого мономера вышеуказанной формулы (I) или (II),

а2) состоит из от 1 до 30 вес.%, по меньшей мере, одного гидрофобного мономера вышеуказанной формулы (III),

причем водорастворимые полимеры А) имеют средний молекулярный вес M_w : по меньшей мере, 10^6 Дальтон. После этого, в случае необходимости, добавляют водную дисперсию, по меньшей мере, одного полимерного диспергатора D). В качестве полимерного диспергатора D) используют предпочтительно несовместимые с диспергированным полимером А) полиэлектролиты со средним молекулярным весом M_w менее 10^5 Дальтон или простые полиалкиленовые эфиры.

2. На второй стадии из водной полимерной дисперсии PD удаляют воду до содержания активных веществ, равного 50 вес.% или немного больше. Воду можно удалять, например, путем перегонки при нормальном давлении или в вакууме.

3. На третьей стадии предлагаемого

способа опять добавляют водную дисперсию, по меньшей мере, одного полимерного диспергирующего агента D), соответствующего условиям используемого на первой стадии диспергирующего агента.

Стадии 2 и 3 предлагаемого способа позволяют заметно повысить содержание активного вещества в водных полимерных дисперсиях, например на 50%, по сравнению с прототипом.

В качестве примеров мономера а1) формулы (I) можно назвать следующие: (мет)акриламид, N-метил(мет)акриламид, N,N-диметил(мет)-акриламид, N,N-диэтил(мет)акриламид, N-метил-N-этил(мет)акриламид и

N-гидроксиэтил-(мет)акриламид. Способ получения (мет)акриламидов см., например, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, том 15, стр. 346 - 376, 3-е издание, издательство Wiley Interscience, 1981.

В качестве мономеров а1) формулы (II) можно назвать, например, хлорид 2-(N, N,N-триметиламмоний)этил(мет)акрилата, хлорид

3-(N,N,N-триметиламмоний)пропил(мет)акрилата, хлорид 2-

гидрокси-3-(N,N,N-триметиламмоний)пропил(мет)акрилата или (мет)акриламиды вышеуказанных соединений, такие как, например, хлорид

3-триметиламмонийпропил(мет)-акриламида.

При этом также можно взять комбинации разных указанных в пункте а1) водорастворимых мономеров.

В качестве примеров гидрофобного мономера а2) можно назвать следующие соединения: этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат,

бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, пентил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, гептил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, а также комбинации разных мономеров.

Полимерный диспергатор D)

Полимерный диспергатор относительно своего химического состава и среднего молекулярного веса M_w значительно отличается от водорастворимого полимера, состоящего из смеси мономеров А), причем полимерный диспергатор D) является несовместимым с получаемыми из водорастворимых мономеров полимерами.

Средний молекулярный вес

M_w полимерных диспергаторов D) составляет порядка от 10^3 до $5 \cdot 10^5$ Дальтон, предпочтительно от 10^4 до $4 \cdot 10^5$ Дальтон (определение M_w см. H. F. Mark и др., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, том 10, стр. 1 - 19, изд. J. Wiley, 1987 г.).

Полимерные диспергаторы D) содержат, по меньшей мере, одну функциональную группу, например простой эфир, гидроксигруппу, карбоксигруппу, сульфогруппу, сложный эфир сульфата, аминогруппу, амидогруппу, имидогруппу, трет-аминогруппу и/или четвертичный аммоний. В качестве примера полимеров D) можно назвать: производные целлюлозы, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, сополимеры этиленгликоля и пропиленгликоля, поливинилацетат, поливиниловый спирт, крахмал и его производные, декстран, поливинилпирролидон, поливинилпиридин,

полиэтиленимин, поливинилимидазол, поливинилсукцинимид, поливинил-2-метилсукцинимид, поливинил-1,3-оксазолидон-2, поливинил-2-метилимидазол, а также сополимеры, которые кроме комбинаций мономерных компонентов вышеуказанных полимеров могут содержать, например, следующие мономерные компоненты: малеиновую кислоту, ангидрид малеиновой кислоты, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту, ангидрид итаконовой кислоты, (мет)акриловую кислоту, соли (мет)акриловой кислоты и (мет)акриламидные соединения. Предпочтительно в качестве полимерных диспергаторов D) используют простые полиалкиленовые эфиры, такие как, например, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль или полибутилен-1,4. Насчет получения простых полиалкиленовых эфиров см., например, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, том 18, стр. 616 - 670, 3-е изд., 1982, изд. Wiley Interscience.

Особенно предпочтительно в качестве полимерных диспергаторов D) используют полиэлектролиты, например полимеры, содержащие мономерные компоненты, например соли (мет)акриловой кислоты в качестве анионных мономерных компонентов, или кватернизованные метилхлоридом производные N,N-диметиламиноэтил(мет)акрилата, N, N-диметиламинопропил(мет)акрилата, N,N-диметиламинооксипропил(мет)акрилата или N,N-диметиламинопропил(мет)акриламида. В качестве полимерного диспергатора, в частности, предпочитают

поли(диаллилдиметиламмонийхлорид) со средним молекулярным весом M_w , составляющим от $5 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^5$ Д. Получение полиэлектролитов см., например, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, том 18, стр. 495 - 530, 3-е изд., 1982, изд. Wiley Interscience.

Кроме того, можно использовать низкомолекулярные эмульгаторы со средним молекулярным весом M_w , составляющим $< 10^3$ Д, в количестве от 0 до 5% от веса полимерной дисперсии.

Осуществление предлагаемого трехстадийного способа поясняется следующими данными:

Стадия 1:

Получение и возможное разбавление водной полимерной дисперсии (PD), содержащей полимер P) и полимерный диспергатор D).

Количество мономерной смеси a1) и a2) в пересчете на 100 вес. частей воды в качестве реакционной среды обычно составляет 5 - 80 вес. частей, предпочтительно 10-50 вес. частей. Если мономеры a1) используют в виде водного раствора, то водосодержание раствора входит в количество применяемой в качестве реакционной среды воды.

Количество полимерного диспергатора D) в пересчете на 100 вес. частей воды в качестве реакционной среды обычно составляет 1 - 50 вес. частей, предпочтительно 2 - 40 вес. частей и особенно предпочтительно 5 - 30 вес. частей.

Для инициирования полимеризации используют, например, радикальные

инициаторы, то есть инициаторы полимеризации, или же высокоэнергетическое излучение, как, например, ультрафиолетовый свет. В качестве радикальных инициаторов предпочтительно используют такие, как, например, 2,2'-азобисизобутиронитрил, 2,2'-азобис(2-амидопропан)дигидрохлорид (предпочтительно растворенный в диметилформамиде), персульфат калия, персульфат аммония, перекись водорода, в случае необходимости в комбинации с восстановителем, таким как, например, амин или сульфит натрия. Количество инициатора в пересчете на смесь мономеров a1) и a2) обычно составляет 10^{-3} -5 вес.%, предпочтительно 10^{-2} - 1 вес.%, причем инициатор можно добавлять полностью в начале полимеризации или же в начале полимеризации добавлять лишь часть инициатора, а остаток дозированно добавлять в течение реакции. Кроме того, смесь мономеров a1) и a2) можно добавлять в начале полимеризации либо полностью, либо частично с последующим добавлением остаточного количества в течение всего процесса полимеризации. Температура полимеризации обычно составляет 0 - 100°C, предпочтительно 30 - 60°C. Полимеризацию проводят предпочтительно в атмосфере инертного газа, например в атмосфере азота. Конечная конверсия мономеров составляет больше 98% от веса используемой смеси мономеров a1) и a2), для чего обычно необходимы 1 - 8 часов полимеризации.

Для возможного дальнейшего добавления полимерного диспергатора D), который предпочтительно используют в виде водного раствора, к водной дисперсии полимера A) можно использовать как статические, так и динамические смесители. В то время как статические смесители действуют в результате создания режима завихрения, возникающего в жидкостных смесях при протекании через смеситель, режим завихрения в динамических смесителях создается активно (см., например, Roempps Chemie-Lexikon, стр. 2805, 9-е изд., 1991 г., изд. Georg Thieme, Штуттгарт, Нью-Йорк). Предпочтительно используют мешалки, такие как, например, пропеллерная, дисковая, импеллерная, рамная, якорная мешалки, мешалка с ходовым винтом или спиральная мешалка, причем особенно предпочтительно используют мешалки, которые в процессе смешивания создают незначительный перепад среза (см., например, Roempps Chemie-Lexikon, стр. 3939 - 3940, 9-е изд., 1992 г., Georg Thieme, Штуттгарт, Нью-Йорк). Смешивание предпочтительно проводят так, что полимерный диспергатор D), который, как было уже указано, предпочтительно применяют в водной дисперсии, с перемешиванием порциями добавляют к дисперсии полимера a). При этом вязкостью смеси постоянно контролируют. Согласно особенно предпочтительной форме выполнения изобретения получааемую водную дисперсию полимера предварительно нагревают до температуры 30 - 90°C, предпочтительно 40 - 70°C, чтобы вязкость во время процесса смешивания была как можно низкой.

Стадия 2:

Снижение содержания воды, полученной

на стадии 1 водной полимерной дисперсии

Содержание воды, полученной на стадии 1 водной полимерной дисперсии, предпочтительно уменьшают путем упаривания воды. Это можно осуществлять, например, путем отгонки воды, предпочтительно при пониженном давлении или в вакууме. Используемые для этого перегонные аппараты известны, как, например, перегонные колонны (см., например, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, том 7, стр. 849 - 891, 3-е изд., 1979 г., изд. J. Wiley, New York). Дальнейшими выпарными агрегатами являются, например, конвекционные выпарные аппараты или тонкопленочные выпарные аппараты (см., например, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, том 9, стр. 472 - 493, 3-е изд., 1980 г., изд. J. Wiley, New York). Возможны также такие методы, как, например, диффузия через мембрану или связывание воды с органическими или неорганическими реагентами. Содержание воды, полученной на стадии 1 полимерной дисперсии PD), можно уменьшать до такой степени, до которой вязкость получаемой полимерной дисперсии PD') с пониженным содержанием воды еще обеспечивает технологичность и до которой стабильность дисперсии позволяет такое снижение. В общем можно получать полимерные дисперсии PD') с содержанием активных веществ до 50 вес.% или немного больше.

Стадия 3: Добавление полимерного диспергатора D) к водной дисперсии

Добавление полимерного диспергатора D) в водную дисперсию проводят, как на стадии 1, с помощью статических или динамических смесительных аппаратов. И на этой стадии предпочтительными являются мешалки, которые в процессе перемешивания создают незначительный перепад среза. Для смешивания в емкость предпочтительно сперва подают полученную на стадии 2 предлагаемого способа водную дисперсию полимера A) и полимерного диспергатора D) с уменьшенным содержанием воды, а затем с перемешиванием постепенно добавляют дальнейшие количества полимерного диспергатора D) в водную дисперсию, причем вязкость смеси постоянно контролируют. Как описано также для стадии 1, полученную на стадии 2 водную дисперсию нагревают до температуры 30 - 90°C, предпочтительно 40 - 70°C, чтобы вязкость во время процесса смешивания осталась как можно низкой.

В результате этого процесса получают полимерные дисперсии PD'') с очень высоким содержанием активных веществ и сравнительно очень низкой вязкостью. Таким образом, с помощью предлагаемого способа содержание активных веществ в полимерной дисперсии PD''), то есть сумму содержания полимера A) и полимерного диспергатора D) можно, например, удвоить при неизменяющейся вязкости относительно вязкости полимерной дисперсии PD).

Учитывая концентрацию активного вещества, состоящего, как было уже указано, из комбинации полимера A) и диспергатора D), а также средний молекулярный вес полимера A), полимерные дисперсии PD''), полученные с помощью предлагаемого способа, отличаются неожиданно низкой вязкостью по сравнению с

полимерными дисперсиями PD), получаемыми на стадии 1. При разбавлении полученной на стадии 2 водной полимерной дисперсии PD'') фактическая вязкость повышается до очень высокого максимума, причем система становится прозрачной. При содержании полимера, составляющем 1 вес.%, вязкость полимерного раствора находится на высоком уровне, причем предпочтительно используемый диспергатор D), поли(диаллилдиметиламмонийхлорид), одновременно служит в качестве активного вещества, то есть в качестве связывающего примеси в циркуляционной воде вещества и вещества, содействующего флокуляции, например, в случае коагуляции ила сточных вод. Дальнейшим преимуществом получаемой водной полимерной дисперсии является высокая устойчивость к срезу и стойкость при хранении. Так, например, вязкость водного раствора с содержанием полимера 1 вес.% сохраняется почти полностью также после продолжительного перемешивания.

Отсутствие органических растворителей обеспечивает безопасное обращение с дисперсией (дисперсия, например, не может воспламениться), а также экологически приемлемое использование получаемых полимерных дисперсий, например, в качестве сгустителя, флокулянта для взвешенных частиц с электрическим зарядом, в качестве повышающего удерживающую способность средства при производстве бумаги и/или в качестве улучшающего условия в почве средства. В изолированной или обезвоженной форме предлагаемый полимер можно также использовать в качестве обезвоживающего средства, например, в области гигиены.

Изобретение далее поясняется при помощи примеров его осуществления.

Приведенные в них физические данные определяют следующим образом:

динамическая вязкость [мПа •с]: согласно промышленному стандарту Германии DIN 53018/53019;

средний молекулярный вес: путем гель-проникающей хроматографии (см., например, H. F. Mark и др.,: см. выше) [стандарт: полихлорид 2-три-метил-аммоний-этилакрилата];

значение Штаммбергера ЗШБ II (с): определение временной характеристики седиментации каолина во флокулянтсодержащих растворах после окончания процесса флокуляции.

В 1 литре водопроводной воды (20 ° жесткости по Дефо) суспендируют 20 г каолина и путем перемешивания смесь поддерживают в гомогенном состоянии. Затем в измерительный цилиндр емкостью 250 мл подают 250 мл суспензии каолина и путем перемешивания поддерживают ее в гомогенном состоянии. Для дозирования 1 мл 0,1%-ного водного раствора полимерной дисперсии перемешивание прерывают. Затем еще раз перемешивают в течение 15 секунд, после чего перемешивание прекращают. Затем определяют время, необходимое для падения уровня седиментации в измерительном цилиндре на 4 см, соответствующее значению Штаммбергера ЗШБ II.

Пример 1

315,0 г 40%-ного водного раствора поли(диаллилдиметиламмонийхлорида), 67,5 г

акриламида, 93,8 г 80%-ного водного раствора хлорида 2-триметиламмонийэтилакрилата, 7,5 г лаурилкарилата и 516,2 г воды подвергают дегазации азотом и при перемешивании нагревают до температуры 53°C. Затем добавляют раствор 0,015 г 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропана] в 0,135 г воды. Перемешивают в течение 3 часов, затем температуру повышают до 65°C и опять добавляют раствор 0,15 г 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропана] в 1,35 г воды. Полимеризация завершена по истечении еще одного часа.

Система характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость водной полимерной дисперсии составляет $\eta_1 = 11$ 550 мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера составляет $\eta_2 = 1616$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II составляет 8,5 сек.

Средний молекулярный вес полимера составляет $> 10^6$ Дальтон.

Содержание сухого вещества: 27,6%.

Готовый продукт разбавляют путем добавки 98,9 г поли(диаллилдиметиламмонийхлорида). Полученная полимерная дисперсия характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость продукта: $\eta_1 = 6400$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера $\eta_2 = 1296$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II составляет 7,8 сек.

Содержание сухого вещества: 28,7%.

Из этой полимерной дисперсии путем перегонки под вакуумом удаляют воду. Условия перегонки соответствуют примеру 1.

Удаляют 361,1 г воды.

Получаемая при этом полимерная дисперсия характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость продукта: $\eta_1 = 21200$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера: $\eta_2 = 1264$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II: 7,8 сек.

Содержание сухого вещества: 42,8%.

Эту полимерную дисперсию разбавляют путем добавки 82,0 г поли(диаллилдиметиламмонийхлорида). Получаемая полимерная дисперсия характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость продукта: $\eta_1 = 14120$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера: $\eta_2 = 1136$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II: 7,4 сек.

Содержание сухого вещества: 42,5%.

Пример 2

Повторяют пример 1 с той лишь разницей, что при перегонке под вакуумом удаляют 226 г воды.

Получаемая при этом система характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость водной полимерной дисперсии составляет $\eta_1 = 31320$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного

раствора полимера составляет $\eta_2 = 1640$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II составляет 7,4 сек.

Содержание сухого вещества: 40,3%.

Пример 3

342,5 г 40%-ного водного раствора поли(диаллилдиметиламмонийхлорида), 97,0 г акриламида, 125,0 80%-ного водного раствора хлорида 2-триметиламмонийэтилакрилата, 3,0 г 2-этилгексилакрилата и 432,5 г воды подвергают дегазации азотом и при перемешивании нагревают до температуры 56 °C. Затем добавляют раствор 0,02 г 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропана] в 0,18 г воды. Перемешивают в течение 2 часов, затем температуру повышают до 70°C и добавляют раствор 0,2 г 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропана] в 1,8 г воды. Полимеризация завершена по истечении еще одного часа. Теперь на второй стадии в полимерную дисперсию вводят 333,0 г поли(диаллилдиметиламмонийхлорида).

Система характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость водной полимерной дисперсии составляет $\eta_1 = 9080$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера составляет $\eta_2 = 2144$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II составляет 5,2 сек.

Средний молекулярный вес полимера составляет $> 10^6$ Дальтон.

Содержание сухого вещества: 35,3%.

Из готового продукта затем путем перегонки под вакуумом удаляют воду. Условия перегонки приведены как для примера 1. Удаляют 262,9 г воды. Получаемая при этом полимерная дисперсия характеризуется следующими значениями:

Динамическая вязкость продукта: $\eta_1 = 26560$ мПа•сек.

Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора полимера: $\eta_2 = 2548$ мПа•сек.

Значение Штаммбергера 3ШБ II: 5,0 сек.

Содержание сухого вещества: 44,0%.

Получаемую при этом полимерную дисперсию аналогично примеру 1 разбавляют до содержания сухого вещества 42,5 %.

Пример 4

Повторяют пример 1 с той разницей, что вместо лаурилкарилата используют этилгексилакрилат. Перед заключительным добавлением раствора поли(диаллилдиметиламмонийхлорида) продукт имеет содержание сухого вещества 43,8% и вязкость 18880 мПас • сек. После добавления раствора поли(диаллилдиметиламмонийхлорида) целевой продукт имеет вязкость 12800 мПас•сек и содержание сухого вещества 43,5%. 1%-ный раствор полимера в воде имеет вязкость 588 мПас •сек, значение Штаммбергера 3ШБ II составляет 9,3 секунд.

Пример 5

125,0 кватернизованного диметиламиноэтилакрилата, 180,0 г 50%-ного водного раствора акриламида, 10 г бутилакрилата, 340,0 г 40%-ного водного

раствора полиакриламидопропилтриметиламмонийхлорида, 28,5 г полиалкиленгликоля марки Polyglykol 10 000 S, 9,5 г сульфата аммония, 2,0 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминтетрауксусной кислоты, имеющейся в продаже под названием VERSENEX 80, 279,7 г мягкой воды, 10 г лимонной кислоты и 0,15 г 30%-ной соляной кислоты растворяют в емкости, разрежают до давления 156 мбар в течение 20 минут и затем нагревают до 35°C. При перемешивании два раза с промежутком времени 1 минута добавляют 1,25 4%-ного водного раствора персульфата натрия, 1,0 мл 5%-ного водного раствора дисульфита натрия и 2 мл 0,1%-ного водного раствора трет.бутил-гидропероксида до достижения максимальной температуры. Через 23 минуты достигается максимальная температура 60,3°C, после чего добавляют 4 мл 10%-ного водного раствора 2,2'-азобис-(2-амидопропан)дигидрохлорида. После снижения температуры до 47,2 °C добавляют 100 г 40%-ного водного раствора полиакриламидопропилтриметиламмоний-хлорида, 145 мл воды удаляют вакуумной дистилляцией и снова добавляют 50 г 40%-ного водного раствора полиакриламидопропилтриметиламмонийхлорида. Полученный полимер имеет содержание сухого вещества 49,1% и вязкость 7080 мПас•сек. При 5%-ном разбавлении вязкость полимера составляет еще 1240 мПас•сек.

Полученный полимер имеет значение Штаммбергера, аналогичное значениям полимера предыдущих примеров.

Пример 6

Повторяют пример 6 с той разницей, что вместо 10 г бутилакрилата используют 10 г лаурилметакрилата и мягкую воду добавляют в количестве 289,7 г. Максимальная температура 63,5°C достигается через 30 минут. Перед заключительным добавлением 40%-ного водного раствора полиакриламидо-пропилтриметиламмонийхлорида отгоняют 240 мл воды. Полученный полимер имеет содержание сухого вещества 51,3% и вязкость 8120 мПас•сек. При 5%-ном разбавлении вязкость полимера составляет еще 1360 мПас•сек. Полученный полимер имеет значение Штаммбергера, аналогичное значениям полимера предыдущих примеров.

Пример 7

Повторяют пример 6 с той разницей, что вместо 10 г лимонной кислоты к исходной смеси добавляют еще 10 г акриловой кислоты. Полученный полимер имеет содержание сухого вещества 49,5% и вязкость 7400 мПас•сек. При 5%-ном разбавлении вязкость полимера составляет еще 1680 мПас•сек. Полученный полимер имеет значение Штаммбергера, аналогичное значениям полимера предыдущих примеров.

Пример 8 (сравнительный пример)

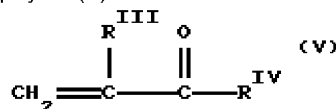
472,5 г 40%-ного водного раствора поли(диаллилдиметиламмоний-хлорида), 101,3 г акриламида, 140,7 80%-ного водного раствора хлорида 2-триметиламмонийэтилакрилата, 11,3 г лаурилакрилата и 274,2 г воды подвергают дегазации азотом и при перемешивании нагревают до температуры 53°C. Затем добавляют раствор 0,022 г 2,2'-азобис[2-

(2-имидазолин-2-ил)пропана] в 0,2 г воды. Полученная смесь за короткое время сгущается до степени, больше не позволяющей перемешивание, и опыт заканчивают.

Формула изобретения:

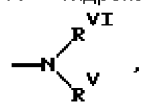
1. Способ получения низковязких, водорастворимых полимерных дисперсий на водной основе, содержащих полимер А) со средним молекулярным весом, равным по меньшей мере $5 \cdot 10^5$ Дальтон, состоящий из следующих мономерных звеньев:

а1) 99-70 вес.% по меньшей мере одного водорастворимого мономера, выбранного из группы, включающей соединения общей формулы (V)



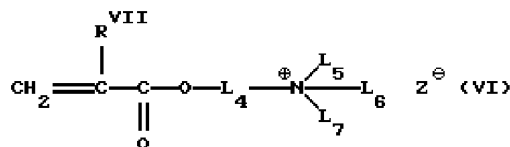
в которой R^{III} - водород или метил;

R^{IV} - гидроксил или группа



где R^{V} и R^{VI} независимо друг от друга означают водород или алкил с 1-5 атомами углерода,

и соединения общей формулы (VI)



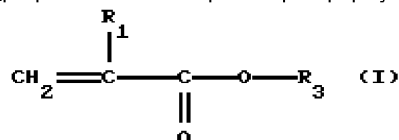
в которой R^{VII} - водород или метил,

L_4 - остаток алкилена с 2-6 атомами углерода,

L_5 , L_6 , L_7 - алкильный остаток с 1-6 атомами углерода,

Z^- - галоген,

а2) 1-30 вес.% по меньшей мере одного гидрофобного мономера общей формулы (I)



в которой R_1 - водород или алкил с 1-5 атомами углерода; R_3 - алкил с 1-12 атомами углерода,

отличающийся тем, что на первой стадии получают водную дисперсию PD) из полимера А) и по меньшей мере одного полиэлектролита со средним молекулярным весом M_w меньше $5 \cdot 10^5$ Дальтон в качестве полимерного диспергатора D), на второй стадии получают водную концентрированную дисперсию PD') из водной дисперсии PD) путем удаления воды, а на третьей стадии получают водную дисперсию PD'') путем добавления водной дисперсии указанного полимерного диспергатора D) к концентрированной дисперсии PD').

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полиэлектролита используют вещество, выбранное из группы, включающей кватернизованный диметиламиноэтилметакрилат, полиакриламидопропилтриметиламмонийхлор

ид, поли (диаллилдиметиламмонийхлорид), простой полиалкиленовый эфир с 2-6 атомами углерода в алкиленовой группе и их смеси.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем,

что на первой стадии получают водную дисперсию PD) из полимера А), содержащего дополнительно до 20 вес.% по меньшей мере одного амфифильного мономера.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 7 7 0 1 0 C 2

RU 2 1 7 7 0 1 0 C 2