[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C09C 3/10
C09C 3/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118645.5

[45]授权公告日 2000 年 4 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1051331C

[22]申请日 1993.10.5 [24]颁证日 2000.1.15
[21]申请号 93118645.5
[30]优先权
[32]1992.10.5 [33]US [31]956,529
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 R·C·马哈
[56]参考文献
US4450013 1984. 5.22 CO9C3/00
审查员 王守彦

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杜京英

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备稳定的氢氧化镁浆的方法

[57]摘要

本发明提供稳定的氢氧化镁水浆及其制备方法。此制法涉及用(a)一种或多 种聚合物分散剂和(b)一种或多种水溶性碱金属盐结合制得的氢氧化镁水浆 。按照本发明制备的浆在放置时粘度不大增加,并在几天后仍保持流动。

ISSN1008-4274

99.05.10

权　利　要　求　书

1. 一种制备氢氧化镁稳定的水浆的方法，其中包括:

(a)形成下列的水溶液混合物

(i)由 30 到 70 % 重量的氢氧化镁;

(ii)以氢氧化镁重量计的由 0.2 到 20 % 重量的一种或多种可有效分散氢氧化镁水浆的阴离子聚合物分散剂和其盐;

(iii)以氢氧化镁重量计的 0.2 到 20 % 的一种或多种水溶性碱金属盐; 和

(b)搅拌混合物使氢氧化镁悬浮。

2. 权利要求 1 的方法，其中氢氧化镁占水溶液混合物重量的 40 - 60 %。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合阴离子分散剂的重量为氢氧化镁重量的 0.3 到 10 %。

4. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐的重量为氢氧化镁重量的 0.3 到 10 %。

5. 权利要求 1 的方法，其中，氢氧化镁占水溶液混合物重量的 40 到 60 %，一种或多种水溶性碱金属盐的重量为氢氧化镁重量的 0.3 到 10 %，一种或多种聚合物阴离子分散剂的重量为氢氧化镁重量的 0.3 到 10 %。

6. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐是从下列化合物中选出的：碱金属氢氧化物、碱金属卤化物、碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱金属硝酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属的 C_2—C_{10} 多元羧酸盐。

7. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐是从下列化合物中选出的：氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、氯化钠、氯化钾和硫酸钠。

8. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐是碳酸钠。

9. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐选自下列 C_2—C_{10} 多元羧酸的碱金属盐：碱金属草酸盐、碱金属丙二酸盐、碱金属琥珀酸盐、碱金属戊二酸盐、碱金属己二酸盐、碱金属富马酸盐、碱金属马来酸盐、碱金属邻苯二甲酸盐、碱金属乌头酸盐、碱金属酒石盐、碱金属酮戊二酸盐和碱金属柠檬酸盐。

10. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐是柠檬酸钠。

11. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种水溶性碱金属盐是选自下列的 C_1—C_6 羧酸的碱金属盐：碱金属甲酸盐、碱金属醋酸盐、碱金属丙酸盐和碱金属丁酸盐。

12. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂和其盐选自具有羧酸、磺酸或膦酸官能团的均聚物、共聚物和三

聚物。

13. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐选自具有一种或多种单体的均聚物、共聚物和三聚物，这些单体选自下列化合物：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、中康酸、富马酸、柠康酸，乙烯基醋酸、丙烯酰氧基丙酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、乙丙烯酰氨基—2—甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、乙烯基膦酸和乙烯基磺酸。

14. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂和其盐选自具有一种或多种单体的均聚物、共聚物和三聚物，这些单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、中康酸、富马酸和柠康酸。

15. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是丙烯酸的均聚物。

16. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是用链转移剂制备的丙烯酸的均聚物。

17. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物。

18. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是使用链转移剂制备的丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物。

19. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是丙烯酸和马来酸的共聚物。

20. 权利要求 1 的方法，其中，一种或多种聚合物阴离子分散剂及其盐是使用链转移剂制备的丙烯酸和马来酸的共聚物。

21. 用权利要求 1 的方法制备的稳定的氢氧化镁水浆。

99.05.10

说　明　书

制备稳定的氢氧化镁浆的方法

本发明涉及一种制造稳定的氢氧化镁浆的方法。尤其是本发明涉及的制造稳定的氢氧化镁浆的方法，使用(*a*)一种或多种聚合物分散剂和(*b*)一种或多种水溶性碱金属盐的混合物。按照本发明制备的浆，在放置时粘度不大增加，并且在几天后仍保持可流动性。

氢氧化镁大量用于各个方面，包括牙膏的添加剂和作为酸的中和剂。氢氧化镁〔$Mg(OH)_2$〕也是制造氧化镁(MgO)的前体，而氧化镁用于解酸药的配方中，以及作为造纸工业的颜料。希望氢氧化镁能作为高固体含量的水浆进行运输和贮存。但是，这种浆非常不稳定，在放置时形成凝胶，或硬实的沉渣，从而使此浆难以利用，并可能损害管道、泵和其它处理浆的机械设备。

氢氧化镁和氧化镁浆的稳定性早已成为广泛研究的课题。并成为氢氧化镁工业长期存在的问题。解决此问题的技术主要是着眼于降低高固体含量氢氧化镁浆的粘度。美国专利 4,230,610 号降低氧化镁浆粘度的方法是利用 0.1 至 5.0%(重量)的中和到 *pH* 值约 8.0～12.0 的聚丙烯酸。美国专利 4,375,526 号利用阴离子聚合物和

共聚物降低氢氧化镁浆的粘度和增加其稳定性。美国专利 4,430,248 号和用阳离子聚合物和共聚物以降低氢氧化镁浆的粘度。

这些方法降低氧化镁和氢氧化镁浆的粘度有一定的效果，但我们发现，这些方法不足以在长时间内保持浆的稳定性。

本发明的目的是提供一种制备稳定的氢氧化镁水浆的方法。

本发明的目的是提供一种制备稳定的氢氧化镁水浆的方法，此法使用(*a*)一种或多种聚合物分散剂和(*b*)一种或多种水溶性碱金属盐的混合物。

适用于本发明的一种或多种聚合物分散剂为可有效分散氢氧化镁水浆的阴离子聚合物分散剂。阴离子聚合物包括具有羧酸、磺酸或膦酸官能团的均聚物、共聚物和三元共聚物。提供酸官能团的单体包括有丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、中康酸、富马酸、柠康酸、乙烯基醋酸、丙烯酰氧基丙酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、2—丙烯酰氨—2—甲基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、乙烯基膦酸和乙烯基磺酸。

阴离子聚合物分散剂也可以部分由不为聚合物提供羧酸、磺酸或膦酸官能团的单体形成。这些不提供羧酸、磺酸或膦酸官能团的单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，如丙烯酸的甲酯、乙酯和丁酯；甲基丙烯酸的甲酯、丁酯和异丁酯；丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基烷基酯，如丙烯酸和甲基丙烯酸的羟乙酯和羟丙酯；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺；*N*—叔丁基丙烯酰胺；*N*—甲基丙烯酰胺；*N*,*N*—二甲基

丙烯酰胺；丙烯酸二甲氨基乙酯；甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯；N—乙烯基吡咯烷酮；N—乙烯基甲酰胺；甲基丙烯酸二氧磷基乙酯；烯丙基和甲基烯丙基醇醚和酯；丙烯腈；醋酸乙烯酯；和苯乙烯。不为聚合物提供羧酸、磺酸或膦酸官能团的单体在聚合物中的含量以聚合物不再可溶于水为上限。一般来说，不为聚合物提供羧酸、磺酸或膦酸官能团的单体，在聚合物中的含量低于50%（重量），优选为低于30%（重量）。

阴离子聚合物分散剂可以其酸的形式使用，或可以部分或完全中和的形式使用。阴离子聚合物分散剂可用任何适宜的碱，如碱金属氢氧化物或氢氧化铵中和。聚合物分散剂通常具有约1000到约50,000的重均分子量（*Mw*），分子量的测定使用水溶液凝胶透过色谱法（*gpc*）。以下出现的"*Mw*"是指水溶液凝胶透过色谱法测定的*Mw*。

制备阴离子聚合物分散剂的方法已为本领域的技术人员所熟知。可以通过溶剂、水溶液或无溶剂法制备阴离子聚合物。制备阴离子聚合物分散剂的方法还使用了各种控制聚合物分子量的方法以制成分子量低于均50,000的聚合物。这些方法包括利用链转移剂、金属活化剂和提高引发剂的用量。

在本发明的一个实施方案中，已发现，用次磷酸盐（如次磷酸钠或次磷酸铵）作为链转移剂制造一种或多种阴离子聚合物分散剂、均聚物、共聚物或三元共聚物是有效的。例如，在美国专利4,046,

99.05.10

707 号和 4，681,686(并入这里作为参考文献)提到用次磷酸钠作为链转移剂制备适当的聚合物分散剂。用次磷酸钠作为链转移剂制成的特别优选的聚合物分散剂是，如丙烯酸和其盐的均聚物、丙烯酸和马来酸酐或马来酸和其盐的共聚物。

适用于本发明的水溶性的碱金属盐包括碱金属氢氧化物、碱金属卤化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的硫酸盐、碱金属的硝酸盐、碱金属的 磷酸盐和碱金属的硅酸盐。优选的无机碱金属盐是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、氯化钠、氯化钾和硫酸钠。适宜的有机 碱金属盐是 C_1—C_6 羧酸和 C_2—C_{10} 多元羧酸的水溶性碱金属盐，包括碱金属甲酸盐、碱金属**醋酸盐**、碱金属丙酸盐、碱金属丁酸盐、碱金属草酸盐、碱金属丙二酸盐、碱金属琥珀酸盐、碱金属戊二酸盐、碱金属己二酸盐、碱金属富马酸盐、碱金属马来酸盐、碱金属邻苯二甲酸盐、碱金属乌头酸盐、碱金属酒石酸盐、碱金属酮戊二酸盐和碱金属柠檬酸盐。一种优选的有机碱金属盐是柠檬酸钠。

本发明的浆含约 30%到约 70%，优选约 40%到约 60%重量的氢氧化镁。

将一种或多种水溶性碱金属盐加到氢氧化镁浆中，加入量为氢氧化镁重量的约 0.2 到约 20%，优选为氢氧化镁重量的约 0.3 到约 10%。一种或 多 种水溶性金属盐加入到氢氧化镁浆中可能会影响浆的粘度。希望加入一种或多种水溶性碱金属盐，使浆的初始粘度在约 100—4000 之间，优选在约 300—3,000 之间。也优选将一种或多

种水溶性碱金属盐加入到氢氧化镁浆中，使碱金属盐与聚合物分散剂的重量比由约10：1到约1：10，特别优选的是由约2：1到约1：2。

将一种或多种阴离子聚合物分散剂加入到氢氧化镁浆中，加入量为氢氧化镁重量的约0.2—20%（重量），优选为约0.3—约10%。特别优选是加入一种或多种阴离子聚合物分散剂到氢氧化镁浆中，加入量在最低粘度分散剂剂量（“*MVDD*”）的约0.1%重量（按氢氧化镁重量计）以内。最低粘度分散剂剂量超过此量时浆的粘度不会有显著的降低。实际的*MVDD*因聚合物分散剂类型和浆中的固体含量不同而有变化。对某一给定的浆来说，可以通过随分散剂量的增加检测浆的粘度变化而很方便地测定最低粘度分散剂剂量。

50%重量氢氧化镁浆的*MVDD*的测定

用下述方法在50%重量的氢氧化镁水浆中测定了用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的*Mw*为2,800的95%重量的丙烯酸和5%重量的丙烯酸乙酯聚合物（以后称为“聚合物*A*”）的钠盐的*MVDD*。

在225.0克脱离子水中加入225.0克干燥的氢氧化镁。将混合物用刮铲搅拌一分钟。混合物的*pH*为9.7。将含45%重量（聚合物固体）的聚合物分散剂的水溶液加到混合物水溶液中。将此混合物用刮铲搅拌，直到完全混合。然后在23℃测量浆的粘度。所用的粘度计为*Brookzield*，*RVT*型心轴，转速每分钟20转（*rpm*）。附加的聚合物分散剂加到混合物中，并以同样的方法测定粘度。数据列于下面的

表 I 中。在表 I 中报导的聚合物量，是聚合物 A 固体按氢氧化镁重量计所占的重量百分比。

表 I

在50%重量的Mg(OH)$_2$浆中聚合物A的MVDD

聚合物A的量	粘度（厘泊）
0.44	1450
0.49	665
0.54	264
0.57	120
0.59	60
0.62	42
0.64	30
0.67	30
0.70	30

表 I 中的数据表明，使用上述的聚合物分散剂为50%重量氢氧化镁浆的最低粘度分散剂剂量是 0.64%重量（按氢氧化镁重量计）；超过 0.64%重量的分散剂剂量，未观察到粘度的降低。

阴离子聚合物分散剂的稳定性试验

对仅加入了聚合物分散剂的氢氧化镁浆，进行了时间稳定性试验。结果示于表 II。用一种聚合物阴离子分散剂制备了两种氢氧化镁浆，并作为时间的函数测定了粘度。氢氧化镁浆的制法如下：将阴离子聚合物分散剂加入到脱离子水中，并再用脱离子水稀释到 225 克。在下表中称为聚合物 *B* 的阴离子聚合物分散剂，是用次磷酸钠作链转移剂制得的 *Mw* 为 3,500 的聚丙烯酸钠盐的 42%重量的水溶液。将混合物用一刮铲搅拌，直到充分混合。然后，将 225.0 克干燥的氢氧化镁加到混合物中，并将混合物在 *Waring* 掺合机中高速搅拌五分钟。用 —*Brookzield* 粘度计，型号 *RVT*，心轴 #2，转速 20 转/分钟，在 23℃测定浆的粘度。表 II 中所报导的聚合物量是以氢氧化镁重量计算的聚合物固体的重量百分比。结果示于表 II。

表 II

聚合物B量	时间（分）	粘度（厘泊）
0.65	0	380
	4	940
	110	9,040
0.70	0	60
	4	268

表Ⅱ中的数据表明，仅加入聚合物分散剂的氢氧化镁浆随时间进展是不稳定的。分散剂确能降低氢氧化镁浆的粘度，但不能保持较低的粘度。

阴离子聚合物分散剂和碱金属盐的稳定性试验

相反，按照本发明制备的氢氧化镁浆随时间进展却显示稳定性。在表Ⅲ中出现的氢氧化镁浆的制法和表Ⅱ中的浆制法相同。只是以氢氧化镁重量计的0.6%重量是指Na_2CO_3。

表 Ⅲ

聚合物B量	Na_2CO_3量	时间（分）	粘度（厘泊）
0.6	0.6	0 4 110	1600 1119 970

表Ⅲ中的数据表明，加有阴离子聚合物分散剂和水溶性碱金属盐制得的氢氧化镁浆是稳定的。在110分钟中浆的粘度不增加。将表Ⅲ中的浆放置四天。四天后，此浆形成疏松的凝胶。当用刮铲轻微搅拌以扰动此疏松的凝胶时，浆则从倒置的容器中流出，而无硬实的核形成或凝胶化。

表Ⅳ出现的氢氧化镁的制法如下：将阴离子聚合物分散剂(除非另有说明，一般指聚合物*B*)和水溶性碱金属盐加入到脱离子水中，并再加入脱离子水将其稀释到225.0克。将混合物用刮铲搅拌直至充分混合。然后在混合物中加入225.0克干燥的氢氧化镁，将混合物在*Waring*掺合机上高速搅拌5分钟。然后用*Brookzield*粘度计、型号为*RVT*，心轴#2，转速20转/分钟，在23℃测定浆的粘度。表Ⅳ中报导的聚合物量是以氢氧化镁重量计的聚合物固体重量百分比。在表Ⅳ中报导的盐量是以氢氧化镁重量计的碱金属盐的重量百分比。粘度结果和在室温下放置三天后对浆的稳定性的观察结果列于下面的表Ⅳ。

表 Ⅳ

聚合物量	盐量	盐的类型	初始粘度（厘泊）	3天稳定性
无	0.6	Na_2CO_3	a	—
无	0.6	Na_2CO_3	2,350	d
无	0.6	柠檬酸钠	a	—
0.6		--	7,000	d
0.6[1]		--	7,000	d
0.3	0.3	柠檬酸钠	9,950	d
0.4	0.4	"	3,820	b
0.5	0.5	"	740	c
0.6	0.6	"	40	e
0.7	0.6	Na_2CO_3	1,250	b
0.6	0.6	Na_2CO_3	1,600	c
0.5	0.6	Na_2CO_3	2,800	c
0.4	0.6	Na_2CO_3	6,000	b
0.6	0.7	Na_2CO_3	2,420	b
0.6	0.5	Na_2CO_3	3,270	b
0.6	0.6	Na_2CO_3	1,270	b
0.6	0.6	Na_2CO_3	2,100	b
0.6[1]	0.6	Na_2CO_3	3,250	c
0.7[2]	0.6	Na_2CO_3	1,670	c

1 — 聚合物A

2 — 用偏亚硫酸氢钠作为链转移剂制得的Mw 4，500的聚丙烯酸钠盐

a — 粘糊，粘度太高，不能认为是稳定的浆

b — 在用刮铲轻微搅拌(1转)后从容器流出的浆

c — 在用刮铲缓缓搅拌(2－4转)后，从容器流出的浆

d — 浆不流动

e — 初始浆的粘度太稀不能保持稳定性，三天内生成30%体积的硬实核

表Ⅳ中的数据表明，未加阴离子聚合物分散剂或未加水溶性碱金属盐制得的氢氧化镁浆在三天后不会从倒置的容器中流出。数据还表明，按照本发明，添加具有各种组成和分子量的阴离子聚合物分散剂，可以制成稳定的氢氧化镁浆。数据还表明，按照本发明，添加各种碱金属盐可以制成稳定的氢氧化镁浆。

表 *V* 中列出的氢氧化镁浆的制法和表Ⅳ中浆的制法相同。将浆保持在稍高的温度如 27℃。在一小时后和九天后，在 23℃用 ***Brookzield*** 粘度计，型号 ***RVT***、心轴#2 和 100 转/分钟下测定浆的粘度。表 *V* 中报导的聚合物量是以氢氧化镁重量计算的聚合物固体的重量百分比。表 *V* 中报导的盐量是以氢氧化镁重量计算的碱金属盐的重量百分比。在 27℃下放置 14 天后，将装有浆的容器倒置。从容器中流出的浆的重量百分比和其它观测结果列于表 *V* 中标有“稳定性”行的标题“非混合”下。用一刮铲缓缓搅拌(2—5 转)浆；将从容器中流出的浆的重量百分比和其它观测结果列于表 *V* 中标有“稳定性”行下的“缓缓混合”标题下。然后用刮铲激烈搅拌(8 或 10 转)浆，将从容器流出的浆的重量百分比和其它观测结果列于标有“稳定性”行下的“强烈混合”标题之下。表 *V* 报导的数据中的 100%不包括涂于容器表面的残余浆的重量。

表 V

聚合物类型	聚合物量	盐量	盐类型	粘度（厘泊） 一小时	粘度（厘泊） 9天	稳定性（14天，27℃） 非混合	稳定性（14天，27℃） 缓缓混合	稳定性（14天，27℃） 强烈混合
无	无	无	无	8,600	6,400	不流动	不流动	不流动
聚合物 B	0.6	无	无	1,910	2,910	不流动	不流动	稍流动
聚合物 B	0.9	无	无	350	568[b]	不流动	不流动	不流动
聚合物 B	1.2	无	无	36	b	48%	64%	b
无	无	0.6	Na_2CO_3	6,090	4,960	不流动	不流动	不流动
无	无	1.2	Na_2CO_3	4,510	3,470	不流动	不流动	不流动
聚合物 B	0.5	0.6	Na_2CO_3	554	422	不流动	100% 流动	--
聚合物 B	0.6	0.6	Na_2CO_3	370	378	不流动	100% 流动	--
聚合物 A	0.6	0.6	Na_2CO_3	466	364	53%	100% 流动	--
聚合物 C[1]	0.6	0.6	Na_2CO_3	364	309	56%	100% 流动	--
聚合物 D[2]	0.6	0.6	Na_2CO_3	679	730	不流动	100% 流动	--
聚合物 E[3]	0.6	0.6	Na_2CO_3	804	914	不流动	38%	100% 流动
聚合物 F[4]	0.6	0.6	Na_2CO_3	356	450	不流动	11%	78%
聚合物 G[5]	0.6	0.6	Na_2CO_3	486	596	不流动	不流动	78%
聚合物 H[6]	0.6	0.6	Na_2CO_3	610	410	22%	100% 流动	--
聚合物 B	0.6	0.45[a]	NaOH	1,240	1,010	10%	100% 流动	--
聚合物 B	0.6	0.40[a]	NaCl	1,770	1,980	两浆	27%	69%
聚合物 B	0.6	0.80[a]	Na_2SO_4	1,620	1,920	不流动	33%	67%

1－相似于聚合物B，但Mw＝2，800

2－〃〃〃〃〃〃〃，〃〃〃＝4，700

3－〃〃〃〃〃〃〃，〃〃〃＝7，700

4－〃〃〃〃〃〃〃，〃〃〃＝12，400

5－〃〃〃〃〃〃〃，〃〃〃＝18，400

6－用偏亚硫酸氢钠作为链转移剂制得的Mw 2，000的聚丙酸钠盐

a－盐的加入量以提供等量的0·6%重量的Na_2CO_3的钠

b－初始粘度太低形不成稳定的浆；形成相当多的硬实核；不能混合

表V中的数据表明，不加阴离子聚合物分散剂或不加碱金属盐制得的氢氧化镁浆，在14天后不会从倒置的容器中流出。数据还表明，按照本发明，加入具有各种组成和分子量的阴离子聚合物分散剂可以制得稳定的氢氧化镁浆。数据还表明，按照本发明加入各种碱金属盐可以制得稳定的氢氧化镁浆。数据还表明，按照本发明制得的浆的粘度在九天后是相当恒定的。