



(51) МПК  
*C08F 20/06* (2006.01)  
*C08F 2/38* (2006.01)  
*C08L 33/02* (2006.01)  
*B01F 17/14* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013140616/04, 03.02.2012  
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 03.02.2012  
 Приоритет(ы):  
 (30) Конвенционный приоритет:  
 04.02.2011 EP 11153364.2  
 (43) Дата публикации заявки: 10.03.2015 Бюл. № 7  
 (45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24  
 (56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 5216099 A, 01.06.1993. EP 1074293  
 A1, 07.02.2001. RU 2397991 C1, 27.08.2010. EP  
 0618240 A1, 05.10.1994. EP 0405818 A2,  
 02.01.1991.  
 (85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 04.09.2013  
 (86) Заявка РСТ:  
 EP 2012/051819 (03.02.2012)  
 (87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2012/104401 (09.08.2012)  
 Адрес для переписки:  
 105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
 Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):  
 УРТЕЛЬ Болетте (DE),  
 ВИРШЕМ Рут (DE),  
 ХАЙНТЦ Эвальд (DE),  
 ФАУЛЬ Дитер (DE)  
 (73) Патентообладатель(и):  
 БАСФ СЕ (DE)

(54) НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАКРИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДИСПЕРГАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к низкомолекулярным фосфорсодержащим полиакриловым кислотам, водным растворам полимеров акриловой кислоты, способу их получения и их применению в качестве диспергаторов. Водный раствор полимеров акриловой кислоты со среднемассовой молекулярной массой от более 3620 до 20000 г/моль и с общим содержанием органически и при необходимости неорганически связанного фосфора предназначен в качестве диспергатора в водных дисперсиях твердого вещества, причем (а) первая часть фосфора находится в виде связанных в полимерных цепях фосфинатных

групп, (b) вторая часть фосфора находится в виде фосфинатных и/или фосфонатных групп, присоединенных к концам полимерных цепей, (с) при необходимости третья часть фосфора находится в виде растворенных неорганических солей фосфора, водный раствор отличается тем, что по меньшей мере 76% общего содержания фосфора находится в виде связанных в полимерных цепях фосфинатных групп, причем отношение связанного в полимерных цепях фосфора к присоединенному к концам полимерных цепей фосфору составляет по меньшей мере 4:1. Технический результат -

полученные полимеры обеспечивают отличные реологические свойства в дисперсиях, полученные пульпы пригодны для перекачивания насосом, в

том числе после хранения в течение нескольких дней. 4 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 табл., 5 пр.

R U 2 5 9 6 1 9 6 C 2

R U 2 5 9 6 1 9 6 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 20/06* (2006.01)  
*C08F 2/38* (2006.01)  
*C08L 33/02* (2006.01)  
*B01F 17/14* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013140616/04, 03.02.2012**(24) Effective date for property rights:  
**03.02.2012**

Priority:

(30) Convention priority:  
**04.02.2011 EP 11153364.2**(43) Application published: **10.03.2015** Bull. № 7(45) Date of publication: **27.08.2016** Bull. № 24(85) Commencement of national phase: **04.09.2013**(86) PCT application:  
**EP 2012/051819 (03.02.2012)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/104401 (09.08.2012)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**URTEL Bolette (DE),  
VIRSEM Rut (DE),  
KHAJNTTS Evald (DE),  
FAUL Diter (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)****(54) LOW-MOLECULAR-WEIGHT POLYACRYLIC ACIDS CONTAINING PHOSPHORUS AND USE THEREOF AS DISPERSANTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to low-molecular-weight phosphorus-containing polyacrylic acids, aqueous solutions of acrylic acid polymers, synthesis method thereof and use thereof as dispersants. Aqueous solution of acrylic acid polymers with average molecular weight from more than 3,620 to 20,000 g/mol and with total content of organically and optionally inorganically bonded phosphorus is intended as a dispersant in aqueous dispersions of solid substance, wherein (a) a first part of phosphorus is in the form of phosphinate groups bonded in polymer chain, (b) a second part of phosphorus is in form of phosphinate

groups and/or phosphonate groups bonded to end of polymer chain, (c) optionally a third part of phosphorus is in form of dissolved inorganic phosphorous salts, aqueous solution is characterised by that at least 76 % of total phosphorus content is in form of phosphinate groups bonded in polymer chain, wherein ratio of phosphorus bonded in polymer chains to phosphorus bonded to ends of polymer chains is at least 4:1.

EFFECT: technical result is obtained polymers provide excellent rheological properties in dispersions, obtained pulp is suitable for pumping with a pump, including after storage for several days.

13 cl, 2 tbl, 5 ex

Изобретение относится к низкомолекулярным фосфорсодержащим полиакриловым кислотами, содержащим их водным растворам, способу их получения и их применению в качестве диспергаторов.

5 Диспергаторы, в частности полиакриловые кислоты, находят широкое применение в технических процессах, при осуществлении которых твердое вещество переводят в пригодную для перекачивания насосом дисперсию. Для обеспечения широкого промышленного использования подобных дисперсий, называемых также пульпой, они должны обладать как высокой пригодностью для перекачивания насосом, так и стабильностью при хранении (незначительным старением), и вместе с тем высоким содержанием твердого вещества. Содержание твердого вещества следует поддерживать на максимально высоком уровне в связи с высокой стоимостью энергии и транспортировки. Типичным примером является применение водной пульпы карбоната кальция в производстве графических бумаг. В то время как оптимальные реологические свойства пульпы в основном способствуют обеспечению технологичности производства бумаги, соответственно нанесения на нее покрытий, дисперсность диспергированного твердого вещества определяет оптические свойства производимой из него бумаги, например непрозрачность. При одинаковом содержании твердого вещества в пульпе чем меньше размер его частиц, тем выше непрозрачность получаемой из него бумаги. При этом решающее влияние на размер частиц пигмента оказывает не только подача механической энергии в процессе мокрого измельчения пигмента, но и выбор используемого при этом диспергатора.

Известно, что получаемые путем радикальной полимеризации низкомолекулярные полиакриловые кислоты обладают высокой диспергирующей способностью. Среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ) этих полимеров, при которой они обладают оптимальным действием, должна составлять <50000. Особенно эффективными часто являются полиакриловые кислоты с  $M_w < 10000$ . Для получения низкомолекулярных полиакриловых кислот в процессе радикальной полимеризации акриловой кислоты добавляют регуляторы молекулярной массы, соответственно переносчики цепей. Подобные регуляторы следует приводить в соответствие с инициатором полимеризации, а также с процессом полимеризации. Известными инициаторами являются, например, неорганические и органические персоединения, такие как персульфаты, пероксиды, гидропероксиды и эфиры надкислот, азосоединения, такие как 2,2'-азобисизобутиронитрил, а также окислительно-восстановительные системы с неорганическими и органическими компонентами. В качестве регуляторов молекулярной массы часто используют неорганические сернистые соединения, такие как гидросульфиты, бисульфиты, дитиониты, органические сульфиды, сульфоксиды, сульфоны и меркаптосоединения, в частности меркаптоэтанол и меркаптоуксусную кислоту, а также неорганические фосфорные соединения, такие как фосфорноватая (фосфиновая) кислота и ее соли (например, гипофосфит натрия).

40 В европейской заявке на патент EP-A 405818 опубликован способ получения полимеров из моноэтиленненасыщенных монокарбоновых кислот и при необходимости используемых других мономеров с персульфатом натрия в качестве инициатора в присутствии гипофосфита в качестве регулятора, в соответствии с которым во время полимеризации присутствует щелочное нейтрализующее вещество в количестве, достаточном для нейтрализации по меньшей мере 20% кислотных групп. Получаемые при этом низкомолекулярные полимеры содержат по меньшей мере 80% фосфора, происходящего из гипофосфита. По меньшей мере 70% фосфора обнаруживают внутри полимерной цепи в виде диалкилфосфината. Получаемые указанным способом полимеры

используют, в частности, в качестве добавок к моющим средствам, диспергаторов для глинистых шламов или средств, предотвращающих образование отложений при водоподготовке.

В примерах осуществления указанного выше способа акриловую кислоту в режиме  
5 питания полимеризуют в воде в присутствии гипофосфита в качестве регулятора и персульфата натрия в качестве инициатора, причем в процессе полимеризации в качестве другого питающего потока непрерывно добавляют раствор едкого натра. Получают водную полиакриловую кислоту со среднемассовой молекулярной массой  $M_w$  2700 г/моль, в которой 72% содержащегося в фосфите натрия фосфора присутствует в виде  
10 диалкилфосфината, 18% в виде моноалкилфосфината и 10% в виде неорганических солей. В сравнительном примере подачу раствора едкого натра исключают и нейтрализацию полиакриловой кислоты раствором едкого натра выполняют лишь по завершении полимеризации. При этом получают водную полиакриловую кислоту со среднемассовой молекулярной массой  $M_w$  4320 г/моль, в которой лишь 45% содержащегося в фосфите  
15 натрия фосфора присутствует в виде диалкилфосфината, 25% в виде моноалкилфосфината и 30% в виде неорганических солей.

В европейской заявке на патент EP-A 510831 опубликован способ получения полимеров из моноэтиленненасыщенных монокарбоновых кислот,  
20 моноэтиленненасыщенных дикарбоновых кислот и при необходимости используемых других мономеров, которые не содержат карбоксильных групп, в присутствии фосфорноватой кислоты в качестве переносчика цепей. По меньшей мере 40% встроенного в полимер фосфора находится на концах полимерных цепей в виде моноалкилфосфината и моноалкилфосфоната. Сополимеры находят применение, в частности, в качестве диспергаторов, ингибиторов образования отложений и добавок  
25 к моющим средствам.

В европейской заявке на патент EP-A 618240 опубликован способ полимеризации мономеров в воде в присутствии водорастворимого инициатора и фосфорноватой кислоты или одной из ее солей. Способ осуществляют таким образом, чтобы содержание  
30 полимера в конце полимеризации составляло по меньшей мере 50 мас.%. Благодаря подобному режиму ведения процесса удается увеличить количество встроенного в полимер фосфора, происходящего из гипофосфита. Последний находится в полимере в виде диалкилфосфината, моноалкилфосфината и моноалкилфосфоната. В цитируемой заявке отсутствует информация, касающаяся распределения фосфора. Получаемые  
35 сополимеры находят применение, в частности, в качестве диспергаторов, ингибиторов образования отложений, а также добавок к моющим средствам.

В европейской заявке на патент EP-A 1074293 описана полиакриловая кислота с концевыми фосфонатными группами, молекулярная масса  $M_w$  которой составляет от  
40 2000 до 5800 г/моль, используемая в качестве диспергатора для получения водных пульп карбоната кальция, каолина, глины, талька и оксидов металлов с содержанием твердого вещества, составляющим по меньшей мере 60 мас.%.  
45

В основу изобретения была положена задача предложить низкомолекулярные полиакриловые кислоты с улучшенным диспергирующим действием.

Согласно изобретению указанную задачу решают с помощью водных растворов полимеров акриловой кислоты с общим содержанием органически и при необходимости  
45 неорганически связанного фосфора, причем:

(а) первая часть фосфора находится в виде связанных в полимерных цепях фосфинатных групп,

(b) вторая часть фосфора находится в виде фосфинатных и/или фосфонатных групп, присоединенных к концам полимерных цепей,

(c) при необходимости третья часть фосфора находится в виде растворенных неорганических солей фосфора,

5 отличающихся тем, что по меньшей мере 76% общего содержания фосфора находится в виде связанных в полимерных цепях фосфинатных групп.

В виде связанных в полимерных цепях фосфинатных групп предпочтительно находится по меньшей мере 78%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80% общего содержания фосфора в полимере.

10 В виде фосфинатных и/или фосфонатных групп, присоединенных к концам полимерных цепей, в общем случае находится максимум 20%, предпочтительно максимум 15% фосфора. Особенно предпочтительно в виде присоединенных к концам полимерных цепей фосфинатных и/или фосфонатных групп находится от 5 до 15%, в частности от 7 до 13%, фосфора.

15 В виде неорганического фосфора, в частности в виде гипофосфита и фосфита, может находиться до 20% фосфора, содержащегося в водном растворе полимеров акриловой кислоты. В виде неорганически связанного фосфора предпочтительно находится от 2 до 15%, особенно предпочтительно от 4 до 11%, общего содержания фосфора.

20 Отношение связанного в полимерных цепях фосфора к присоединенному к концам полимерных цепей фосфору составляет по меньшей мере 4:1. Указанное отношение предпочтительно составляет по меньшей мере от 5:1 до 10:1, в частности от 6:1 до 9:1.

25 Среднемассовая молекулярная масса полимера акриловой кислоты в общем случае составляет от 1000 до 20000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 8000 г/моль, особенно предпочтительно от 3500 до 6500 г/моль. Молекулярную массу можно целенаправленно устанавливать в указанных пределах путем варьирования количества используемого регулятора.

Содержание полимеров с молекулярной массой менее 1000 г/моль в пересчете на общий полимер в общем случае составляет  $\leq 10$  мас.%, предпочтительно  $\leq 5$  мас.%.

30 Молекулярную массу определяют методом гель-проникающей хроматографии, используя буферизованные до pH 7 водные растворы полимеров, сетчатый сополимер гидроксиэтилметакрилата (HEMA) в качестве неподвижной фазы и полиакрилат натрия в качестве стандарта.

Показатель полидисперсности  $M_w/M_n$  полимера акриловой кислоты в общем случае составляет  $\leq 2,5$ , предпочтительно от 1,5 до 2,5, например 2.

35 Константа Фикентшера, определяемая методом Фикентшера с использованием раствора полимера в деминерализованной воде концентрацией 1 мас.%, в общем случае составляет от 10 до 50, предпочтительно от 15 до 35, особенно предпочтительно от 20 до 30.

40 Полимер акриловой кислоты может содержать до 30 мас.%, предпочтительно до 20 мас.%, особенно предпочтительно до 10 мас.%, сополимеризованных этиленненасыщенных сомономеров в пересчете на все этиленненасыщенные мономеры. Примерами пригодных этиленненасыщенных сомономеров являются метакриловая кислота, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, винилсульфоокислота, аллилсульфоокислота и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислота, а также их соли.

45 Полимер акриловой кислоты может содержать также смешанные звенья указанных сомономеров.

Особенно предпочтительными являются гомополимеры акриловой кислоты, не содержащие звеньев сомономеров.

Объектом изобретения является также способ получения водных растворов путем полимеризации акриловой кислоты в режиме питания с использованием персульфата в качестве инициатора в присутствии гипофосфита в качестве регулятора в воде в качестве растворителя, в соответствии с которым:

- 5 (i) загружают воду и при необходимости один или несколько этиленненасыщенных сомономеров,  
(ii) непрерывно подают акриловую кислоту в кислотной не нейтрализованной форме, при необходимости один или несколько этиленненасыщенных сомономеров, водный раствор персульфата и водный раствор гипофосфита, и  
10 (iii) по окончании подачи акриловой кислоты к водному раствору добавляют основание,  
причем содержание сомономеров в пересчете на общее содержание мономеров не превышает 30 мас.%.  
Сомомеры можно загружать в составе исходной реакционной смеси, часть их

15 загружать в составе исходной реакционной смеси, а часть подавать в виде питающего потока или подавать исключительно в виде питающего потока. В случае частичной или полной подачи сомономеров в виде питающего потока в общем случае их подают одновременно с акриловой кислотой.

В общем случае воду загружают и нагревают до температуры реакции, составляющей  
20 по меньшей мере 75°C, предпочтительно от 95 до 105°C. При температурах ниже 75°C деструкция персульфата с достаточной скоростью в общем случае не происходит.

Дополнительно можно загружать водный раствор фосфористой кислоты в качестве ингибитора коррозии.

После этого приступают к непрерывной подаче потоков акриловой кислоты, при  
25 необходимости используемого другого мономера, а также инициатора и регулятора. Акриловую кислоту подают в ненейтрализованной кислотной форме. В общем случае к подаче всех потоков приступают одновременно. Как персульфат в качестве инициатора, так и гипофосфит в качестве регулятора используют в виде соответствующих водных растворов. Персульфат в общем случае можно использовать  
30 в виде соли натрия или аммония. Гипофосфит можно использовать в виде фосфорноватой (фосфиновой) кислоты или в виде солей фосфорноватой кислоты. Особенно предпочтительно гипофосфит используют в виде фосфорноватой кислоты или ее натриевой соли.

Содержание персульфата в его водном растворе предпочтительно составляет от 5  
35 до 10 мас.%. Содержание гипофосфита в его водном растворе предпочтительно составляет от 35 до 70 мас.%.  
Персульфат предпочтительно используют в количестве от 0,5 до 10 мас.%,  
предпочтительно от 0,8 до 5 мас.%, в пересчете на общее количество мономеров  
(акриловой кислоты и при необходимости используемых сомономеров).

40 Гипофосфит предпочтительно используют в количестве от 4 до 8 мас.%,  
предпочтительно от 5 до 7 мас.%, в пересчете на общее количество мономеров.

Отдельные потоки предпочтительно подают линейно, то есть подаваемый в единицу  
времени поток  $\Delta m/\Delta t$  (скорость потока) остается постоянным в течение всего времени  
подачи.

45 Длительность подачи инициатора может превышать длительность подачи акриловой кислоты на величину до 50%. Длительность подачи инициатора предпочтительно превышает длительность подачи акриловой кислоты на величину примерно от 3 до 25%. Длительность подачи регулятора может быть короче длительности подачи

акриловой кислоты на величину до 30%. Длительность подачи регулятора короче длительности подачи акриловой кислоты на величину примерно от 3 до 20%.

Длительность подачи мономера (соответственно в случае использования сомономера длительность подачи мономеров) составляет, например, от 3 до 6 ч. Например, при  
5 одновременном начале подачи всех потоков подача регулятора заканчивается до завершения подачи мономера, причем соответствующая разница во времени составляет от 10 до 20 мин, а подача инициатора заканчивается после завершения подачи мономера, причем соответствующая разница во времени также составляет от 10 до 20 мин.

В общем случае по окончании подачи акриловой кислоты к водному раствору  
10 добавляют основание. Тем самым по меньшей мере частично нейтрализуют образующийся полимер акриловой кислоты. Частичная нейтрализация означает, что после ее выполнения в виде соли находится лишь часть содержащихся в полимере акриловой кислоты карбоксильных групп. В общем случае основание добавляют в таком количестве, чтобы в результате этого показатель pH находился в диапазоне от  
15 3 до 8,5, предпочтительно от 4 до 8,5, в частности от 4,0 до 5,5 (частичная нейтрализация) или в диапазоне от 6,5 до 8,5 (полная нейтрализация). В качестве основания предпочтительно используют раствор едкого натра. Помимо этого можно использовать также аммиак или амины, например триэтанолламин. Достигаемая при этом степень  
нейтрализации полученных полиакриловых кислот составляет от 15 до 100%,  
20 предпочтительно от 30 до 100%. С целью эффективного отвода теплоты нейтрализации последнюю в общем случае осуществляют в течение промежутка времени, составляющего, например, от 0,5 до 3 ч.

В одном варианте полимеризацию осуществляют в атмосфере инертного газа. При этом получают полимеры акриловой кислоты, концевой фосфор которых в основном  
25 полностью (в общем случае по меньшей мере 90%) находится в виде фосфинатных групп.

В другом варианте по завершении полимеризации реализуют стадию окисления. На стадии окисления концевые фосфинатные группы переводят в концевые фосфонатные группы. В общем случае окисление выполняют путем обработки полимера акриловой  
30 кислоты окислительным агентом, предпочтительно водным раствором пероксида водорода.

Получают водные растворы полимеров акриловой кислоты с содержанием твердого вещества (полимера), составляющим в общем случае по меньшей мере 30 мас.%,  
предпочтительно по меньшей мере 35 мас.%, особенно предпочтительно от 40 до 70  
35 мас.%, в частности от 40 до 55 мас.%.

Получаемые водные растворы полимеров акриловой кислоты можно непосредственно использовать в качестве диспергаторов.

Полимеры акриловой кислоты можно также переводить в порошкообразную форму, подвергая сушке различными методами, например распылительной сушке, вальцовой  
40 сушке или сушке в лопастных сушилках.

Изобретение относится также к применению водных растворов полимеров акриловой кислоты, соответственно самих полимеров акриловой кислоты в качестве диспергирующих вспомогательных компонентов для неорганических пигментов и наполнителей, например, таких как  $\text{CaCO}_3$ , каолин, тальк,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  
45  $\text{MgO}$ .

Получаемые из них пульпы используют в качестве белых пигментов для графических бумаг и красок или в качестве дефлокуляторов для получения керамических материалов, а также в качестве наполнителей для термопластов. Полимеры акриловой кислоты



можно использовать также для других целей, например в моющих средствах, средствах для мытья посуды, технических очистителях, для водоподготовки или в качестве химикатов для разработки нефтяных месторождений. Перед применением их при необходимости можно переводить в порошкообразную форму, подвергая сушке различными методами, например распылительной сушке, вальцовой сушке или сушке в лопастных сушилках.

Особенно предпочтительными дисперсиями (пульпами), для получения которых используют предлагаемые в изобретении полимеры акриловой кислоты, являются дисперсии измельченного карбоната кальция. Измельчение выполняют в водной суспензии в непрерывном или периодическом режиме. Содержание карбоната кальция в подобной суспензии как правило составляет  $\geq 50$  мас.%, предпочтительно  $\geq 60$  мас.%, особенно предпочтительно  $\geq 70$  мас.%. Обычно используют от 0,1 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,3 до 1,5 мас.%, предлагаемой в изобретении полиакриловой кислоты соответственно в пересчете на содержащийся в суспензии карбонат кальция. 95% частиц подвергнутого измельчению карбоната кальция в подобной пульпе предпочтительно обладают размером менее 2 мкм, тогда как размер 70% частиц составляет менее 1 мкм. Получаемые при этом пульпы карбоната кальция обладают отличными реологическими свойствами и пригодностью для перекачивания насосом, в том числе после многодневного хранения, что следует из рассмотрения приведенных в таблице 2 данных.

Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения изобретения.

#### Примеры

Все значения молекулярной массы определяют методом гель-проникающей хроматографии. Гель-проникающую хроматографию выполняют в следующих условиях: две колонки (Suprema Linear M) и одна предварительная колонка (Suprema Vorsäule) (все указанные колонки марки Suprema-Gel (HEMA) фирмы Polymer Standard Services, Майнц, Германия) функционируют при 35°C и скорости потока 0,8 мл/мин. В качестве элюента используют буферизованный трис(гидроксиметил)аминометаном при pH 7 водный раствор, смешанный с 0,15 М хлоридом натрия и 0,01 М  $\text{NaN}_3$ . Калибровку выполняют с использованием Na-полиакриловой кислоты в качестве стандарта, кривая интегрального молекулярно-массового распределения которого определена путем сопряжения с SEC-системой рассеяния лазерного излучения методом, описанным в M.J.R. Cantow и другие, J. Polym. Sci., A-1, 5(1967) 1391-1394, однако без предложенной в этой публикации поправки на концентрацию. Показатель pH всех образцов посредством раствора едкого натра концентрацией 50 мас.%, устанавливают на уровне 7. Часть раствора разбавляют деминерализованной водой до содержания твердого вещества 1,5 мг/мл и перемешивают в течение 12 ч. Затем образцы фильтруют и 100 мкл впрыскивают шприцом Sartorius Minisart RC 25 (0,2 мкм).

#### Пример 1

В закрытый реактор загружают 425 г деминерализованной воды. Затем в атмосфере азота реактор нагревают до внутренней температуры 98°C. При этой температуре отдельно и параллельно, при перемешивании одновременно дозируют 481 г дистиллированной акриловой кислоты, 69 г водного раствора персульфата натрия концентрацией 7 мас.%, и 82 г водного раствора гипофосфита натрия концентрацией 59 мас.%. Подаваемые потоки инициируют одновременно. Акриловую кислоту дозируют в течение 4 ч, персульфат натрия в течение 4,25 ч и гипофосфит натрия в течение 3,75 ч. По завершении дозирования акриловой кислоты линию, по которой его осуществляли, промывают 30 г деминерализованной воды, и в течение последующего часа при

внутренней температуре 98°C в реактор подают 55 г водного раствора гидроксида натрия концентрацией 50 мас.%. Затем добавляют 225 г деминерализованной воды, и раствор полимера охлаждают до комнатной температуры. Определяют показатель рН, значения молекулярной массы  $M_n$  и  $M_w$  и содержание твердого вещества, а также

5 выполняют визуальную оценку раствора.

#### Пример 2

В реактор загружают 363,0 г деминерализованной воды, после чего в атмосфере азота его нагревают до внутренней температуры 95°C. При этой температуре отдельно и параллельно, при перемешивании одновременно дозируют 865,6 г дистиллированной

10 акриловой кислоты, 260,0 г водного раствора персульфата натрия концентрацией 7 мас.%, и 227,0 г водного раствора бисульфита натрия концентрацией 40 мас.%. Подаваемые потоки инициируют одновременно. Акриловую кислоту дозируют в течение 5 ч, персульфат натрия в течение 5,25 ч и бисульфит натрия в течение 5 ч. По завершении дозирования акриловой кислоты соответствующую линию промывают 9,0 г

15 деминерализованной воды, и в течение последующих 2 ч при внутренней температуре 95°C в реактор подают 336,6 г водного раствора гидроксида натрия концентрацией 50 мас.%. Затем раствор полимера охлаждают до комнатной температуры. Определяют показатель рН, значения молекулярной массы  $M_n$  и  $M_w$ , содержание твердого вещества

20 и остаточное содержание акриловой кислоты, а также выполняют визуальную оценку раствора.

#### Пример 3

В реактор загружают 230,0 г деминерализованной воды совместно с 2,57 г водного раствора фосфористой кислоты концентрацией 50 мас.%. Затем реактор в атмосфере

25 азота нагревают до внутренней температуры 102°C. При этой температуре отдельно и параллельно, при перемешивании одновременно дозируют 480,8 г дистиллированной акриловой кислоты, 69,0 г водного раствора персульфата натрия концентрацией 7 мас.%, и 57,0 г водного раствора гипофосфита натрия концентрацией 59 мас.%. Акриловую кислоту дозируют в течение 5 ч, персульфат натрия в течение 5,25 ч и

30 гипофосфит натрия в течение 4,75 ч. По завершении дозирования акриловой кислоты соответствующую линию промывают 30,0 г деминерализованной воды, и в течение последующих 2 ч реагенты перемешивают при внутренней температуре 95°C. Добавляют 175,0 г деминерализованной воды, при этом полимерный раствор охлаждается до комнатной температуры. Затем посредством раствора едкого натра концентрацией 50

35 мас.%, показатель рН полимерного раствора устанавливают на уровне 7. Определяют показатель рН, значения молекулярной массы  $M_n$  и  $M_w$  и содержание твердого вещества, а также выполняют визуальную оценку раствора.

#### Пример 4

Данный пример выполняют аналогично примеру 3, однако без добавления

40 фосфористой кислоты. Кроме того, отсутствует нейтрализация полимерного раствора путем добавления раствора едкого натра. 500 г полученного подобным образом полимерного раствора загружают в реактор и в атмосфере азота нагревают до внутренней температуры 95°C. При этой температуре в течение 1 ч дозируют 89,0 г водного раствора гидроксида натрия концентрацией 50 мас.%. Через 15 мин после

45 завершения подачи раствора едкого натра в течение 30 мин дозируют 20,0 г водного раствора пероксида водорода. По завершении подачи раствора едкого натра реагенты в течение 2 ч перемешивают при внутренней температуре 95°C. После этого полимерный раствор охлаждают до комнатной температуры. Определяют показатель рН, значения

молекулярной массы  $M_n$  и  $M_w$  и содержание твердого вещества, а также выполняют визуальную оценку раствора.

#### Пример 5

В реактор загружают 365,0 г деминерализованной воды. Затем в атмосфере азота реактор нагревают до внутренней температуры 95°C. При этой температуре отдельно и параллельно, при перемешивании одновременно дозируют 764,0 г дистиллированной акриловой кислоты, 109,6 г водного раствора персульфата натрия концентрацией 7 мас.%, и 52,0 г водного раствора гипофосфита натрия концентрацией 59 мас.%. Подаваемые потоки инициируют одновременно. Акриловую кислоту дозируют в течение 4 ч, персульфат натрия в течение 4,25 ч и гипофосфит натрия в течение 3,75 ч. По завершении дозирования акриловой кислоты в течение 1 ч при внутренней температуре 95°C в реактор подают 527,0 г водного раствора гидроксида натрия концентрацией 50 мас.%. Затем добавляют 300 г деминерализованной воды, при этом полимерный раствор охлаждается до комнатной температуры. Определяют показатель рН, значения молекулярной массы  $M_n$  и  $M_w$ , содержание твердого вещества и остаточное содержание акриловой кислоты, а также выполняют визуальную оценку раствора.

Результаты анализа полученных в примерах полимеров акриловой кислоты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Пример	Содержание твердого вещества, [%] <sup>a</sup>	Константа Фикентшера <sup>b</sup>	рН (tq)	Полимер с $M_w$ менее 1000 г/моль, %	$M_w^c$	Полидисперсность <sup>c</sup>	Содержание внутреннего фосфора <sup>d</sup> , %	Содержание конечного фосфора <sup>d</sup> , %	Содержание неорганического фосфора <sup>d</sup> , %
1	36,4	20,1	4,5	Не определено	3620	1,7	81,4	11,4	7,2
2	50,2	24,9	4,0	5,2	5710	2,3	—	—	—
3	45,2	25,0	7,0	3,2	5560	2,1	78,5	11,2	10,3
4	45,5	24,5	4,2	3,5	4960	1,9	82,1	11,0	6,9
5	46,0	33,2	4,2	1,8	8470	2,3	82,0	12,2	5,8

<sup>a</sup>) ISO 3251 (0,25 г, 150°C, 2 часа)

<sup>b</sup>) Определение методом Фикентшера с использованием 1-процентного раствора в деминерализованной воде

<sup>c</sup>) Определение методом гель-проникающей хроматографии

<sup>d</sup>) Определение методом  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР

#### Испытание на пригодность для применения

##### Применение полимеров акриловой кислоты в качестве диспергаторов

Полученные растворы полиакриловой кислоты тестируют на их пригодность для применения в качестве диспергаторов при получении пульпы. С этой целью осуществляют соответствующее измельчение карбоната кальция (Hydrocarb OG фирмы Отуа) в мельнице Dispermat. При этом смешивают соответственно 300 г карбоната кальция и 600 г керамических шариков, и полученную смесь загружают в сосуд с двойными стенками объемом 500 мл, заполненный водопроводной водой. Затем добавляют 100 г водного раствора подлежащей испытанию полиакриловой кислоты концентрацией 3 мас.%, показатель рН которой предварительно устанавливают на уровне 5,0. Измельчение выполняют с помощью мельницы типа Dispermat AE-C (изготовитель фирма VMA-Getzmann) с лопастной мешалкой, вращающейся с частотой 1200 об/мин. Измельчение заканчивают, как только размер частиц 70% пигмента станет меньше 1 мкм (около 70 мин, прибор для измерения размера частиц LS 13320 фирмы Beckman Coulter). После измельчения пульпу для отделения керамических шариков

фильтруют через фарфоровый фильтр (780 мкм), и устанавливают содержание твердого вещества в пульпе, равное 77%. Вязкость пульпы определяют посредством вискозиметра Брукфильд DV II (со шпинделем Nr. 3) сразу, через 24 ч, через 96 ч и через 168 ч.

5 Результаты определения диспергирующей способности полимеров акриловой кислоты приведены в таблице 2.

**Таблица 2**

Пример	Распределение частиц по размерам		Динамическая вязкость [мПа·с] при 100 об/мин					Содержание твердого вещества в пульпе, [%]
	<2 мкм	<1 мкм	Сразу	Через 1 ч	Через 24 ч	Через 96 ч	Через 168 ч	
1	99,4	75,4	500	2016	4185	n.b.	n.b.	77,0
2	98,8	72,6	451	1554	2801	4367	5063	77,0
3	98,7	73,7	356	690	2142	3450	3450	77,0
4	99,0	72,5	278	536	1118	2130	2765	77,0
5	98,3	72,6	416	1164	2190	3250	3851	77,0

n.b. невозможно определить (вязкость > 5000 мПа·с)

#### Формула изобретения

1. Водный раствор полимеров акриловой кислоты со среднемассовой молекулярной массой от более 3620 до 20000 г/моль и с общим содержанием органически и при необходимости неорганически связанного фосфора, предназначенный в качестве диспергатора в водных дисперсиях твердого вещества, причем

(а) первая часть фосфора находится в виде связанных в полимерной цепи фосфинатных групп,

(b) вторая часть фосфора находится в виде фосфинатных и/или фосфонатных групп, присоединенных к концам полимерных цепей,

(с) при необходимости третья часть фосфора находится в виде растворенных неорганических солей фосфора,

отличающийся тем, что по меньшей мере 76% общего содержания фосфора находится в виде связанных в полимерных цепях фосфинатных групп, причем отношение связанного в полимерных цепях фосфора к присоединенному к концам полимерных цепей фосфору составляет по меньшей мере 4:1.

2. Водный раствор по п. 1, отличающийся тем, что в виде присоединенных к концам полимерных цепей фосфинатных и/или фосфонатных групп находится максимум 15% фосфора.

3. Водный раствор по п. 1, отличающийся тем, что среднемассовая молекулярная масса полимеров акриловой кислоты составляет от более 3620 до 8000 г/моль.

4. Водный раствор по п. 1, отличающийся тем, что среднемассовая молекулярная масса полимеров акриловой кислоты составляет от более 3620 до 6500 г/моль.

5. Водный раствор по п. 1, отличающийся тем, что показатель полидисперсности  $M_w/M_n$  полимеров акриловой кислоты составляет <2,5.

6. Водный раствор по одному из пп. 1-5, отличающийся тем, что полимеры акриловой кислоты являются гомополимерами акриловой кислоты.

7. Водный раствор по одному из пп. 1-5, отличающийся тем, что полимеры акриловой кислоты являются сополимерами акриловой кислоты, содержащими до 30 мас.% в

пересчете на все этиленненасыщенные мономеры, этиленненасыщенных сомономеров, выбранных из группы, включающей метакриловую кислоту, малеиновую кислоту (малеиновый ангидрид), винилсульфокислоту, аллилсульфокислоту и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту.

5 8. Полимеры акриловой кислоты, получаемые из водного раствора по одному из пп. 1-7.

9. Способ получения водного раствора полимеров акриловой кислоты по одному из пп. 1-7 путем полимеризации акриловой кислоты в режиме питания с использованием персульфата в качестве инициатора в присутствии гипофосфита в воде в качестве  
10 растворителя, в соответствии с которым загружают воду и при необходимости один или несколько этиленненасыщенных сомономеров и непрерывно подают акриловую кислоту в кислотной не нейтрализованной форме, при необходимости один или несколько этиленненасыщенных сомономеров, водный раствор персульфата и водный  
15 раствор гипофосфита, причем содержание сомономеров в пересчете на общее содержание мономеров не превышает 30 мас. %.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что по завершении подачи акриловой кислоты к водному раствору добавляют основание.

11. Способ по п. 9, отличающийся тем, что полимеризацию осуществляют в атмосфере инертного газа.

20 12. Способ по одному из пп. 9-11, отличающийся тем, что по завершении полимеризации проводят стадию окисления.

13. Применение водного раствора полимеров акриловой кислоты по одному из пп. 1-7 и полимеров акриловой кислоты по п. 8 в качестве диспергатора в водных дисперсиях CaCO<sub>3</sub>, каолина, талька, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MgO.

25

30

35

40

45