



(51) МПК

C08F 2/10 (2006.01)*C08F 220/06* (2006.01)*C02F 1/56* (2006.01)*C14C 9/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004139019/04, 14.06.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.06.2003(30) Конвенционный приоритет:
26.06.2002 DE 102 28 628.0

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2005

(45) Опубликовано: 20.01.2008 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 1435580 A1, 07.11.1988. RU 1312079
A1, 23.05.1987. EP 0219043 A, 22.04.1987. EP
1209198 A, 29.05.2002. DE 19942681 A1,
06.09.2001. WO 8100714 A1, 19.03.1981.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
26.01.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/06291 (14.06.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/003040 (08.01.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ИССБЕРНЕР Йорг (DE),
ПЕШМАНН Райнер (DE),
ФЛОКЕН Кристиан (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ШТОКХАУЗЕН ГМБХ (DE)

(54) СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОДОНОСНЫХ СИСТЕМАХ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сополимерам из содержащих кислотные группы мономеров с двойной связью и другого гидрофобного мономерного компонента для профилактики неорганических и органических отложений в водоносных системах. Описан водорастворимый сополимер, содержащий а) моноэтиленненасыщенные мономеры, выбранные из группы, состоящей из монокарбоновых кислот, дикарбоновых кислот и сульфокислот, которые возможно нейтрализованы; б) по меньшей мере, сополимеризуемый гидрофобный акриловый, моноциклический и/или бициклический терпен,

содержащий ненасыщенную двойную связь, предпочтительно терпеновый углеводород; сополимер получен путем свободно-радикальной сополимеризации компонентов а) и б) в водной фазе. Описаны также способ получения указанного выше сополимера и способы его применения. Технический эффект - получение сополимера, используемого для предотвращения отложений в водоносных системах, не обладающего никакой токсичностью, легко образуемого из просто доступных компонентов и способного храниться в течение длительного времени без потери активности. 6 н. и 16 з.п. ф-лы, 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 2/10 (2006.01)*C08F 220/06* (2006.01)*C02F 1/56* (2006.01)*C14C 9/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004139019/04, 14.06.2003**(24) Effective date for property rights: **14.06.2003**(30) Priority:
26.06.2002 DE 102 28 628.0(43) Application published: **10.09.2005**(45) Date of publication: **20.01.2008 Bull. 2**(85) Commencement of national phase: **26.01.2005**(86) PCT application:
EP 03/06291 (14.06.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/003040 (08.01.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**(72) Inventor(s):
**ISSBERNER Jorg (DE),
PESHMANN Rajner (DE),
FLOKEN Kristian (DE)**(73) Proprietor(s):
ShTOKKhAUZEN GMBKh (DE)(54) **COPOLYMERS FOR PREVENTION OF DEPOSITS IN WATER-BEARING SYSTEMS, THEIR PREPARING AND USING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to copolymers consisting of monomers comprising acid groups with double bond and other hydrophobic monomeric component used in prophylaxis of inorganic and organic deposits in water-bearing systems. Invention describes a water-soluble copolymer comprising: (a) monoethylene-unsaturated monomers chosen from group consisting of monocarboxylic acids, dicarboxylic acids and sulfoacids that can be neutralized; (b) at least copolymerizable hydrophobic acrylic, monocyclic and/or bicyclic terpene comprising unsaturated double bond

wherein terpene hydrocarbon is preferable, and copolymer is prepared by free-radical copolymerization of components (a) and (b) in an aqueous phase. Also, invention describes a method for synthesis of abovementioned copolymer and methods for its using. Invention provides synthesis of nontoxic copolymer used for prevention of deposits in water-bearing systems that can be easily prepared from available components and able to store for a long time without loss of activity.

EFFECT: improved preparing method, valuable properties of copolymers.

22 cl, 6 tbl, 6 ex

Изобретение относится к сополимерам из содержащих кислотные группы мономеров с двойной связью и другого гидрофобного мономерного компонента для профилактики неорганических и органических отложений в водоносных системах, а также к способу их получения.

5 Водоносные системы, как водопроводные и канализационные системы, охлаждающие или нагревательные контуры, системы смазочно-охлаждающих жидкостей, промывочные жидкости или технологические воды для массопередачи, содержат множество микроорганизмов, как, например, бактерии вида *Pseudomonas vesicularis*, *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii* и *Enterobacter amnigenus*, которые из-за встречающихся в
10 этих системах условий быстро растут. За счет размножения и обмена веществ микроорганизмов поэтому в этих средах может происходить образование биологических масс, так называемых внеклеточных полимерных веществ, которые с неорганическими многовалентными катионами часто образуют гели и прилипают к частям установок.

В трубопроводах отложения могут приводить к отчетливому падению давления, которое
15 сверхпропорционально возникающему сужению поперечного сечения. Далее, эти отложения могут ускорять коррозию частей установок, так как в гелях локально различны концентрация кислорода, окислительно-восстановительный потенциал, содержание солей и вместе с тем проводимость по отношению к остальной окружающей среде. Если из такого рода отложений формируются более крупные образования, то существует опасность того,
20 что они отделяются и приводят к нарушениям в агрегатах и производственных массах.

В охлаждающих контурах отложения представляют собой изолирующий слой, который может сильно уменьшать эффективность теплопередачи, так как на месте отложения вместо конвективной теплопередачи происходит диффузная теплопередача. Следует указать на то, что органические налеты обладают отчетливо более сильным изолирующим
25 действием, чем неорганические налеты.

Особое значение имеют смеси из органических и неорганических налетов, так как органические налеты создают хорошие условия для роста и жизни в преобладающих на поверхности неорганических налетах.

В особенности в случае производства бумаги нужно предотвращать эти биологические
30 процессы роста в процессе производства, для чего в настоящее время используют бактерициды (биоциды, слизициды) на основе интенсивно действующих токсических веществ.

Наряду с проблемами, которые связаны с безопасным манипулированием и транспортировкой таких токсических веществ, и ограничением воздействия на
35 желательную область применения некоторые из этих бактерицидов необходимо использовать в комбинации и поочередно друг за другом с целью предотвращения устойчивости микроорганизмов к непосредственно используемому продукту. К тому же умерщвление микроорганизмов одновременно не означает, что они удаляются из системы. Часто остается мертвая биомасса, которая представляет собой источник питания для
40 последующих микроорганизмов. Отложения одновременно являются барьером по отношению к биоцидам и могут эффективно защищать их от проникновения. Поэтому такого рода гели и отложения решительно нужно удалять из системы.

В Международной заявке WO-95/15296 описываются эмульсии типа масло-в-воде, которые предотвращают образование слизи в водоносных системах. Указанные эмульсии
45 типа масло-в-воде состоят из гидрофобной фазы (масляная фаза), по меньшей мере, одного эмульгатора и воды, и в своей гидрофобной фазе содержат биологически активное вещество, которым может быть ациклический, моноциклический и/или бициклический терпен, в особенности терпеновый углеводород. Недостатком является то, что можно предотвращать только неорганические налеты и речь идет об эмульсии.

50 Специалисту известно, что эмульсии, в зависимости от манипулирования с ними, температуры и продолжительности хранения, склонны к расслаиванию, за счет чего происходит потеря действия.

Наряду с органическими отложениями за счет микробных процессов, в водоносных

системах при производстве бумаги, в особенности при переработке макулатуры и изготовлении вторичной бумаги, образуются отложения, состоящие из смол и остатков клеящих веществ. Эти отложения могут возникать также тогда, когда система не содержит никаких микроорганизмов. Негативные воздействия на части установок и весь процесс

5 аналогичны вышеописанным.

В патенте США 5863385 описывается применение эмульсий типа масло-в-воде согласно Международной заявке WO-95/15296 в целях обработки машин для производства целлюлозы, бумаги и картона с целью очистки этих агрегатов от прилипших загрязнений из природных смол и/или синтетических полимеров, а также для предотвращения

10 забивания этих агрегатов такими загрязнениями.

В патенте США 5916857 описывается удаление клейких остатков смол в случае бумагоделательных машин с помощью очищающего средства, состоящего из смеси алифатических нефтяных дистиллятов, d-лимонена и эфиров алифатических дикарбоновых кислот.

Наряду с только что описанными отложениями органического происхождения и состава, в водоносных системах могут появляться неорганические отложения, которые образуются из солей и соединений, содержащихся в используемой для осуществляемых процессов воде. В особенности при этом нужно назвать хлориды, сульфаты, фосфаты и гидрокарбонаты щелочно-земельных металлов. Часть этих катионов и анионов может

15 образовывать нерастворимые соли или оксиды и гидроксиды, которые выпадают в осадок при превышении соответствующего произведения растворимости. В особенности растворимые гидрокарбонаты при нагревании превращаются в карбонаты, причем при повышенной температуре часть солей кальция осаждается в виде труднорастворимого карбоната кальция. При высоких концентрациях магния могут осаждаться также карбонаты

20 магния или, при соответствующем значении pH, также гидроксиды. Известную проблему в отношении появления налета в установках для очистки сточных вод представляет собой также образование магний-аммоний-фосфата. Другие возможные отложения состоят из сульфата кальция, силикатов и фосфатов в самых различных формах, которые в соответствии с условиями системы, как, например, значение pH, температура и степень

25 перенасыщения, склонны к образованию налета.

В области производства бумаги особенно нужно указать налеты из оксалата кальция, так как щавелевая кислота присутствует в древесине и образуется во время процесса отбелики за счет окислительной деструкции лигнина и моно-, олиго- или полисахаридов, как, например, ксилан.

Вещества, которые предотвращают осаждение труднорастворимых соединений, давно известны специалисту в качестве так называемых стабилизаторов отверждения; например, нужно назвать неорганические полифосфаты, лигнинсульфонаты, продукты конденсации нафталинсульфокислоты, фосфоновые кислоты, аминотетрафосфоновые кислоты, эфиры фосфорной кислоты, фосфонокислоты, а также поликарбоновые

35 кислоты, например, типа частично омыленных полиакриламидов или полимеров, соответственно, сополимеров акриловой кислоты. Недостатком в случае указанных веществ является то, что некоторые из этих комплексообразователей токсичны и можно предотвращать появление только неорганических отложений.

Наряду с налетами из непосредственно образующихся нерастворимых неорганических соединений, также уже присутствующие в системе охлаждения нерастворимые частицы могут приводить к появлению налетов. Эту вторую большую группу образующих налеты неорганических компонентов составляют суспендированные твердые вещества, которые происходят из системы или вносятся в систему за счет воздуха в случае открытых систем охлаждения. Суспендированные твердые вещества подвергаются седиментации в местах с

45 очень незначительными скоростями потока в системе. Таким образом возникающий налет может образовываться из продуктов коррозии исходных материалов, смытой пыли и твердых веществ из добавочной воды. Далее, могут также образовываться смешанные отложения, которые состоят из отстоев и осадков солей, обуславливающих жесткость

50

воды.

Уже давно известны продукты, чаще всего из группы полимеров, которые выполняют функцию диспергаторов, то есть они стабилизируют микродисперсно распределенные частицы твердых веществ от седиментации и образования шлама. В этом случае

5 используют поликарбоновые кислоты, например, типа частично омыленных полиакриламидов или полимеров, соответственно, сополимеров акриловой кислоты с различными сомономерами, а также полистиролсульфонатов, поливинилсульфонатов, четвертичных аммониевых соединений, неомыленных полиакриламидов и полиалкиленгликолей. Уровень техники раскрывается в следующих, среди прочих, документах: заявка на Европейский патент EP 8184223 A1, патент США 4455235, патенты Великобритании 2105319 и 2152919. Недостатком является то, что эффективно можно избежать возникновения только неорганических отложений.

10 Специалисту известно, что в водоносных системах химическая природа отложений часто точно неизвестна и колеблется вследствие сезонных климатических изменений. За счет обусловленных температурой колебаний концентрации растворенных газов одновременно изменяется содержание растворимых солей жесткости воды. Климатически обусловленным сезонным колебаниям подвергается также концентрация микроорганизмов. Так может оказаться, что в промышленной установке нужно избегать сезонно обусловленных различных отложений, то есть нужно принимать различные меры. В периоды изменения погодных условий зима - лето, и наоборот, это является особенно критическим.

Поэтому также существуют попытки подавления образования отложений одновременно за счет использования полимеров и биоцидов, как описывается в Европейском патенте EP 892838 B1 или Международной заявке WO-96/14092. Также в случае этого метода негативным является манипулирование с ядовитыми или опасными биоцидами.

25 В патенте США 5756624 описываются тройные сополимеры на основе терпена, состоящие из, по меньшей мере, 10% терпена и других мономеров из группы содержащих двойную связь монокарбоновых кислот с 3-5 атомами углерода и их эфиров, которые получают по способу полимеризации в массе. Недостатком является то, что в случае указанной полимеризации без растворителя достигают, в частности, высоких температур, за счет чего возникает нежелательное окрашивание продукта. Далее, таким образом полученные полимеры являются нерастворимыми в воде, в крайнем случае, диспергирующимися в ней. Предлагается применение, в частности, в качестве модификаторов клейкости для клеев и в качестве модифицирующих добавок.

30 В Eur. Polym. J., 24 (5), 453-456 (1988) также описываются радикальные сополимеризации терпенов с ангидридом малеиновой кислоты. Эти реакции осуществляют в виде полимеризации в растворе, например, в тетрагидрофуране, бензоле, диоксане или толуоле. Эти отчасти ядовитые и канцерогенные растворители затем нужно удалять со значительными расходами. Полимеризация в массе не описывается.

35 Задачей изобретения поэтому является получение веществ, соответственно композиций, для предотвращения образования отложений в водоносных системах и способ их получения, которые не обладают никакой токсичностью по сравнению с известными, используемыми до сих пор средствами, легко образуются из просто доступных компонентов и способны храниться в течение длительного времени без потери активности. На основании применения в водоносных системах должна быть придана по возможности растворимость в воде. Эффективность должна быть как против неорганических, так и также против органических отложений и в особенности также против комбинаций из обоих видов отложений. Далее, неизбежно должно быть надежное предотвращение седиментации твердых веществ в данных условиях системы. Наряду с этим стабилизирующим и диспергирующим действием, вещества, соответственно композиция, 45 должны оказывать свое воздействие по возможности равномерно и независимо от сезонных колебаний температуры.

50 Задача согласно изобретению решается за счет получения водорастворимых сополимеров из

а) содержащих кислотные группы мономеров с двойной связью и

б) по меньшей мере, одного из следующих, содержащих двойную связь, сополимеризующихся гидрофобных компонентов:

б1) ациклического, моноциклического и/или бициклического терпена, в особенности, терпенового углеводорода;

б2) ненасыщенного, с открытой цепью или циклического, нормального строения или изомерного углеводорода с 8-30 атомами углерода;

б3) ненасыщенного жирного спирта или ненасыщенной жирной кислоты, соответственно, с 8-30 атомами углерода и ее эфиров и амидов с насыщенными алифатическими спиртами, аминами и кислотами;

отличающегося тем, что сополимеры образуются путем радикальной сополимеризации компонентов а) и б) в водной фазе.

Предлагаемые согласно изобретению сополимеры, по сравнению с продуктами согласно уровню техники, неожиданно оказались хорошо растворимы в воде, растворы являются бесцветными и прозрачными. Они могут предотвращать не только образование как неорганических, так и также органических налетов, но и также обладают отчетливо улучшенным уровнем свойств по сравнению с чистыми полиакрилатами при предотвращении образования неорганических налетов. Продукты также в особенности пригодны для предотвращения смешанных органических и неорганических налетов.

Сверх того, указанные продукты также исключительно пригодны для использования против микроорганизмов в водных системах, как, например, в случае сахарного производства из сахарной свеклы или в случае циркуляции воды при производстве бумаги или в осветлительных установках.

Используемыми согласно изобретению, содержащими кислотные группы, ненасыщенными мономерами а) являются монокарбоновые кислоты, как, например, акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, изокротоновая кислота, винилуксусная кислота, неполные эфиры малеиновой кислоты, неполные амиды малеиновой кислоты; дикарбоновые кислоты, как, например, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота; сульфокислоты, как, например, винилсульфокислота, аллилсульфокислота, метилаллилсульфокислота, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислота, а также их соли щелочных металлов и/или аммония. Монокарбоновые кислоты предпочитают выбирать из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, и сульфокислоты предпочитают выбирать из группы, состоящей из винилсульфокислоты, (мет)аллилсульфокислоты и 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты.

Из монокарбоновых кислот особенно предпочтительна акриловая кислота, а также ее соли щелочных металлов и/или аммония и их смеси. Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления, монокарбоновую кислоту и содержащие сульфокислотные группы мономеры, а также их соли щелочных металлов и/или аммония используют вместе, причем доля содержащих сульфокислотные группы мономеров составляет от 0,1 мас.% до 40 мас.%, предпочтительно от 1 мас.% до 25 мас.%.

Кислотные группы в предлагаемых согласно изобретению сополимерах нейтрализованы, в общем, на 1-75%, предпочтительно на 2-50% и особенно предпочтительно на 5-30%. Они находятся предпочтительно в виде солей щелочных металлов или аммония.

В качестве гидрофобных компонентов б), в случае б1), например, нужно назвать природные и синтетические терпены, как, например, пинены, как α -пинен и β -пинен, терпинолы, лимонен (дипентены), β -терпинен, γ -терпинен, α -туйен, сабинен, Δ^3 -карен, камфен, α -кадинен, β -кариофиллен, цедрен, бисалбоны, как α -бисалбон, β -бисалбон, γ -бисалбон, цингиберен, гумулен (α -кариофил-1-ен), α -цитронеллол, линалоол, гераниол, нерол, ипсенол, α -терпинеол, D-терпинеол-(4), дигидрокарвеол, неролидол, фарнезол, α -эйдесмол, β -эйдесмол, цитраль, D-цитронеллаль, карвон, D-пулегон, пиперитон, карвенон, бисаболен, β -селинен, α -сантален, витамин А, абиетиновая кислота и смеси этих

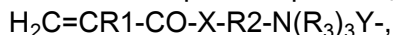
средств, а также экстракты из природных источников, как, например, содержащийся в апельсинах терпен. Из терпенов предпочтительны пинены, нерол, цитраль и цитронеллаль, камфен, лимонен/дипентены и линалоол. Особенно предпочтительны лимонен/дипентены и пинены.

5 В качестве ненасыщенных углеводородов в случае б2), например, нужно назвать децен, гексадецен, в случае б3), например, нужно назвать моноалкиловый эфир жирной кислоты, амид жирной кислоты или моноалкиламид ненасыщенной жирной кислоты, моно- или полиэферы ненасыщенной жирной кислоты с полиолами, за исключением полиэтиленгликолей, моно- или полиамид ненасыщенных жирных кислот и алифатических полиаминов с количеством атомов азота от двух до шести, олеиновую кислоту, октиловый эфир олеиновой кислоты, моно- и триолеат глицерина, сорбитанолеат.

В качестве особенно предпочтительного сополимеризующегося компонента б) используют ациклический терпен и/или моноциклический и/или бициклический терпеновый углеводород.

15 Доля компонента б) в сополимере составляет, в общем, от 0,001 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно от 0,01 мас.% до 30 мас.% и особенно предпочтительно от 0,2 мас.% до менее 20 мас.%.

Для дальнейшей модификации свойств полимера, наряду с вышеуказанными мономерами необязательно можно использовать вплоть до 40 мас.% других, растворимых в водной полимеризуемой смеси сомономеров в), как, например, акриламид, метакриламид, акрилонитрил, этоксилат (мет)аллилового спирта и моноэферы (мет)акриловой кислоты и спиртов или этоксилатов, как, например, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, метоксиполиэтиленгликоль-(мет)акрилат. В качестве других пригодных мономеров следует, например, назвать: N,N-диметиламиноэтил(мет)акрилат, N,N-диметиламинопропил(мет)акрилат, N,N-диметиламиноэтил(мет)акриламид и N,N-диметиламинопропил(мет)акриламид. Предпочтительное применение находят N,N-диметиламиноэтилакрилат и N,N-диметиламинопропилакриламид.



30 где R1 означает атом водорода, метил; R2 означает (C₂-C₄)-алкиленовую группу; R3 означает атом водорода, (C₁-C₄)-алкильную группу; X означает атом кислорода, NH; Y означает атом хлора, SO₄.

За счет реакций гидролиза из этих других сомономеров после полимеризации, в случае необходимости, могут образовываться кислотные группы.

35 Среднемассовые молекулярные массы M_w предлагаемых согласно изобретению сополимеров составляют величину в области меньше или равной 500000 г/моль, предпочтительно меньше или равной 100000 г/моль и особенно предпочтительно от 1000 г/моль до 10000 г/моль.

40 Объектом изобретения, далее, является также способ получения предлагаемых согласно изобретению полимеров, который отличается тем, что водорастворимые сополимеры получают путем радикальной полимеризации мономерных компонентов в водной фазе. Концентрация мономеров в водной полимеризуемой смеси составляет обычно от 10 мас.% до 70 мас.%, предпочтительно от 20 мас.% до 60 мас.%.

45 Мономерные компоненты с кислотными группами а) перед полимеризацией можно частично или полностью нейтрализовать, причем нейтрализуют предпочтительно 1-50%, особенно предпочтительно 5-20% мономеров а). Для нейтрализации предпочтительно используют такие основания, которые не оказывают никакого негативного влияния на последующую полимеризацию. Используют предпочтительно раствор гидроксида натрия и/или гидроксида калия и/или аммиак, особенно предпочтительно раствор гидроксида натрия. В принципе, однако, могут находить применение также другие основания, как, например, алифатические амины или алифатические аминоспирты.

50 Согласно дальнейшему варианту осуществления мономеры с кислотными группами перед полимеризацией не подвергают нейтрализации. Если желательно, в таком случае

нейтрализацию можно осуществлять после реакции полимеризации.

Согласно предпочтительному варианту осуществления способа мономерные компоненты б) вводят в полимеризуемую смесь в виде эмульсии типа масло-в-воде. Доля масляной фазы в эмульсии типа масло-в-воде составляет от 1 мас.% до 90 мас.%,
5 предпочтительно от 1 мас.% до 50 мас.% и особенно предпочтительно от 5 мас.% до 30 мас.%, в пересчете на общую массу эмульсии. Приготовление используемых согласно изобретению эмульсий, в особенности стабильных эмульсий типа масло-в-воде, известно, например, из Международной заявки WO-95/15296. Для этого масляный компонент эмульгируют в воде с помощью известных пригодных эмульгаторов для получения
10 эмульсии типа масло-в-воде. Эмульгаторы выбирают по известным специалисту критериям.

Для полимеризации в водной фазе с целью получения предлагаемых согласно изобретению сополимеров используют несколько способов, как, например, полимеризация в растворе, инверсная эмульсионная полимеризация и инверсная суспензионная
15 полимеризация. Предпочтительно осуществляют полимеризацию в растворе. Полимеризацию в растворе можно проводить непрерывно или периодически.

В случае адиабатической реакции полимеризации в растворе, перед началом полимеризации раствор мономера охлаждают до температуры ниже 30°C, предпочтительно ниже 20°C.

Реакцию полимеризации можно инициировать за счет различных условий, как, например, путем облучения радиоактивными, электромагнитными или ультрафиолетовыми лучами или с помощью окислительно-восстановительной реакции двух соединений, как, например, гидросульфита натрия с персульфатом калия или аскорбиновой кислоты с пероксидом водорода. Также в качестве инициатора реакции полимеризации можно
25 использовать термически инициируемое разложение так называемого радикального инициатора, как, например, азобисизобутиронитрил, пероксидисульфат натрия, трет-бутилгидропероксид или дибензоилпероксид. Далее, возможна комбинация нескольких из вышеуказанных способов. Предпочтительно используют водорастворимые инициаторы.

К тому же, в уровне техники можно найти широкий спектр возможностей изменения в отношении соотношений концентраций, температур, рода и количества инициаторов, как также дополнительных катализаторов.

Для получения желательной молекулярной массы полимеров может оказаться необходимым проведение реакции полимеризации в присутствии регуляторов роста цепи, то есть обычных агентов обрыва цепи. Пригодными регуляторами роста цепи являются,
35 например, альдегиды, как формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, н-бутиральдегид, изобутиральдегид, муравьиная кислота, формиат аммония, гидроксилламин, а также его сульфат, хлорид или фосфат; содержащие меркаптогруппы соединения, как тиогликолевая кислота, меркаптопропионовая кислота, меркаптоэтанол, меркаптопропанол, меркаптобутанол, меркаптогексанол, тиомалеиновая кислота,
40 тиофенол, 4-трет-бутилтиофенол, н-додецилмеркаптан и/или трет-додецилмеркаптан. Другими примерами регуляторов роста цепи являются аллиловый спирт, бутенол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, гликоль, глицерин, пентаэритрит, фосфорноватая кислота и ее соли, как, например, гипофосфит натрия. Регуляторы роста цепи, если их применение необходимо, используют в количествах вплоть до 30 мас.%, в пересчете на
45 мономеры. Предпочтительно реакцию полимеризации проводят в присутствии 0,5-15 мас.% содержащего меркаптогруппы регулятора роста цепи, в пересчете на мономеры.

Добавку мономерных компонентов в полимеризуемую смесь можно осуществлять таким образом, что либо вводят все мономеры, либо, однако, дозируют отдельно или полностью или частично смешанными. При выборе пригодного способа руководствуются, среди
50 прочих, концентрацией мономеров в полимеризуемой смеси, количеством полимеризуемой смеси и скоростью, с которой компонент б) встраивается в сополимер.

Для введения в полимерную цепь компонента б) может оказаться преимущественным добавление в полимеризуемую смесь эмульгаторов.

Значение pH образующихся согласно предлагаемому в изобретении способу растворов полимеров устанавливают с помощью пригодных оснований, как, например, раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия, в пределах от 1 до 10, предпочтительно от 3 до 7 и особенно предпочтительно от 2,5 до 3,5.

5 Предлагаемая согласно изобретению сополимеризация в водной фазе протекает просто и без проблем и приводит к образованию прозрачных растворов, которые можно использовать без выделения полимера. В противоположность этому, в случае применяемых, описанных в уровне техники, способов полимеризации в загрязняющих окружающую среду растворителях, соответственно, в случае способов полимеризации в
10 массе получают сополимеры, которые сильно окрашены, нерастворимы и, в крайнем случае, диспергируются в воде.

Применение предлагаемых согласно изобретению сополимеров

Применяемые согласно изобретению сополимеры, соответственно, растворы сополимеров используют в качестве таковых или при разбавлении водой или в содержащих
15 воду и растворитель смесях. Добавление сополимера в водоносную систему можно выбирать любым образом, предпочтительно осуществляют однократное или многократное или непрерывное добавление в местах, где происходит высокое скопление микробов или их продуктов обмена веществ. Высокое скопление микробов возникает, например, при производстве бумаги, в случае притоков массы из частей макулатуры или других повторно
20 используемых материалов.

В системе охлаждения добавку осуществляют либо прямо в систему, либо в добавочную воду. Используют в открытых и закрытых охлаждающих контурах при различных степенях сгущения, особенно в пределах от 1 до 15, причем температуры в зависимости от климатических условий и способов составляют от 5°C до 250°C. Область значений pH при
25 этих применениях составляет примерно 4-12, добавляемое количество предлагаемых согласно изобретению сополимеров составляет от 0,1 ч/млн до 5000 ч/млн, предпочтительно от 0,5 ч/млн до 1000 ч/млн и особенно предпочтительно от 1 ч/млн до 100 ч/млн, в пересчете на водоносную систему.

Если предлагаемые согласно изобретению сополимеры используют в области
30 производства бумаги, то содержание компонента б) составляет предпочтительно более 10%, в случае применений в области охлаждающей воды оно составляет величину менее 10%, предпочтительно менее 5% и особенно предпочтительно менее 1%.

Дальнейшей областью использования такого рода веществ является диспергирование и размалывание самых различных неорганических пигментов для бумажной
35 промышленности и керамической промышленности, промышленности строительных материалов (например, цветной бетон) и химической промышленности. Также в случае производства красителей для множества продуктов используют диспергаторы.

Так для диспергирования и размалывания используют примерно от 0,1 мас.% до 5 мас.% диспергатора, в пересчете на пигмент, например, в случае диспергирования каолина или
40 карбоната кальция, причем значения pH составляют от 6 до 10 и получают так называемые суспензии с содержанием пигмента от 50 мас.% до 80 мас.%. Суспензии имеют диапазон вязкости, составляющий предпочтительно от 200 мПа.с до 1500 мПа.с.

При размалывании и диспергировании красителя требуются отчетливо более высокие количества диспергатора. Так, в случае дисперсных красителей используют от 10 мас.%
45 до 50 мас.% диспергатора, в пересчете на долю красителя. С помощью предлагаемых согласно изобретению сополимеров достигают вязкости, которая облегчает нагнетание шлама в процесс распылительной сушки.

Следующей областью применения продуктов является предотвращение образования налетов в коммунальных и промышленных осветлительных установках. Значение pH в
50 случае этих применений составляет примерно 4-12, дозировка продукта составляет от 0,1 ч/млн до 2000 ч/млн, предпочтительно от 0,5 ч/млн до 500 ч/млн и особенно предпочтительно от 2 ч/млн до 100 ч/млн, в пересчете на водоносную систему. Температуры, в зависимости от климатических условий и параметров способа,

различны и могут составлять вплоть до примерно 100°C.

В случае моющих средств и средств для очистки предлагаемые согласно изобретению сополимеры используют преимущественно в системе основной компонент/сокомпонент.

5 В области текстильной промышленности предлагаемые согласно изобретению сополимеры используют как при промывке необработанного волокна, так и также текстильных изделий, при отбеливании, промывке после окрашивания и в качестве шлихты.

10 В кожевенной промышленности предлагаемые согласно изобретению сополимеры можно использовать как при обработке сырых звериных шкур, так и также при дублении и додубливании кож. При дублении кож сополимеры способствуют повышению поглощения хрома кожей, при додубливании они предпочтительно оказывают влияние на окрашивание, наполнение и прочность лицевой стороны кожи.

В случае определенных применений оказывается полезным добавление к предлагаемым согласно изобретению растворам сополимеров дальнейших количеств терпенов, предпочтительно в виде эмульсии типа масло-в-воде.

15 Изобретение поясняется нижеследующими примерами.

Методы испытаний

1. Исследование в динамике подавления образования налета

Измерение осуществляют с помощью так называемого Р.М.А.С. (устройство для контроля и измерения давления).

20 Постоянный объемный поток 2 л/час стехиометрической смеси раствора дигидрата хлорида кальция, соответственно, гидрокарбоната натрия в полностью деионизированной воде (рассчитанная жесткость по кальцию: 30 немецких градусов жесткости) пропускают через находящийся в нагревательной бане с температурой 90°C спиралеобразный металлический капилляр (длина: 1 м, внутренний диаметр: 1,1 мм). Оба раствора
25 объединяют только непосредственно перед капилляром. Средство для предотвращения образования налета при этом добавляют перед началом испытания раствора гидрокарбоната натрия.

Серию испытаний начинают с дозировки 4,5 ч/млн средства для предотвращения образования налета (в пересчете на сухое вещество). Время испытания составляет один
30 час. Как только на внутренних стенках металлического капилляра образуются налеты, его внутренний диаметр уменьшается. Так как, однако, насосом подают постоянный объемный поток, давление перед металлическим капилляром возрастает. Изменение давления непрерывно измеряют и регистрируют с помощью самописца. Если по истечении времени испытания не обнаруживают никакого образования налета, то следующее испытание
35 проводят при использовании уменьшенной дозировки. Целью является определение дозировки, при которой достигается образование налета. Испытания служат для сравнения продуктов, то есть испытания сравниваемых продуктов нужно осуществлять с помощью одного и того же капилляра. В случае серии испытаний с одним или несколькими продуктами выбирают так называемый стандартный продукт, к которому относят
40 результаты серии испытаний. Для этого проводят испытания с этим стандартным продуктом в используемых дозировках.

Используемый для сравнения масштабный коэффициент рассчитывают следующим образом: давление при испытании продукта спустя 40 минут делят на давление при испытании стандарта спустя 40 минут. Разумеется оба испытания нужно осуществлять с
45 одной и той же дозировкой.

2. Определение относительной диспергирующей способности по отношению к каолину (ДСК)

Методика испытания служит для определения диспергирующей способности полиэлектролитов по отношению к частицам загрязняющих веществ при циркуляциях
50 охлаждающей воды.

Осуществление испытания

В химическом стакане взвешивают 1,170 г каолина (10000 ч/млн) и с помощью пипетки добавляют 116 мл деионизированной воды. Затем с помощью магнитной мешалки при

скорости вращения примерно 600 оборотов в минуту диспергируют в течение 10 минут. При этом устанавливают значение pH, равное 8,5, с помощью 4%-ного раствора гидроксида натрия. При постоянно работающей магнитной мешалке пипеткой отбирают 19 мл и вносят в химическую пробирку вплоть до высоты 13 см. Затем тотчас с помощью шприца емкостью 2 мл с канюлей отбирают примерно 1,5 мл дисперсии. При этом канюлю шприца нужно погружать примерно на 9-10 см от верхнего края химической пробирки, то есть примерно на 6-7 см от верхнего уровня жидкости. Из отобранной пробы тотчас взвешивают 1,000 г в химическом стакане и разбавляют деионизированной водой. Измеряют экстинкцию этой пробы (нулевая проба; дисперсия без диспергатора во время выдерживания 0). В оставшуюся дисперсию добавляют диспергатор в количестве, составляющем 20 ч/млн сухого вещества. Пробы выдерживают в течение 5 часов и затем осуществляют отбор, как уже описано выше, по одной пробе объемом примерно 1,5 мл и разбавляют таким же образом. Также в случае этих проб тотчас определяют экстинкцию при 450 нм (значение для пробы).

Оценка

Относительную диспергирующую способность после времени выдерживания 5 часов получают путем сравнения с нулевой пробой, экстинкцию которой принимают равной 100%. Значения для проб составляют тогда x %.

3. Аппаратура для испытания на образование органических налетов

Проточная ячейка

Определение эффективности предотвращения образования органических налетов осуществляют с помощью проточной ячейки путем оценки отложений, которые возникают на испытуемом образце из стали, и это должно представлять собой масштабы в установке для производства бумаги.

Устройство состоит из химического стакана Эрленмейера, который приводят в движение в аппарате для встряхивания (марка GFL 3031) со скоростью 160 оборотов в минуту. Химический стакан заполняют водным раствором и термостатируют при температуре 45°C. Из химического стакана выступают оба конца силиконового шланга (4 мм × 7 мм). С помощью насоса (Watson Marlow 313 S) в шланге устанавливают объемный поток 80 мл в минуту. Весь находящийся в циркуляции объем составляет 50 мл. В середине шланга находится часть силиконового шланга размером 10 мм × 15 мм, в которую введен испытуемый образец (диаметром 15 мм и толщиной 2 мм; из нержавеющей стали, HAST AISI 316L).

Во время испытания всю систему поддерживают при температуре 45°C. Перед каждым новым испытанием компоненты системы тщательно очищают. Используют воду, преобладающую в соответствующей установке для производства бумаги. Сначала к воде (фабрика Stora Enso Inkeroinen; отобрана 10.01.2002 г.; упаковки для пищевых продуктов и графический картон, частично с покрытием, 30% брака и 70% триметилпропана; значение pH воды составляет 6,5; температура процесса 50-55°C) добавляют 200 ч/млн полимеров, описанных в примерах, соответственно, в сравнительных примерах, и выдерживают в течение 20 часов при пропускании через проточную ячейку. После следующего добавления 200 ч/млн выдерживают в течение следующего часа в проточной ячейке. Затем испытуемые образцы рассматривают под растровым электронным микроскопом и/или эпифлуоресцентным микроскопом и сравнивают, соответственно, друг с другом в отношении количества, размера и формы отложений. Следуют системе оценки такого рода, что самую чистую пробу обозначают цифрой 1, ближайшую к чистой пробе обозначают цифрой 2 и так далее. При этом нужно принимать во внимание, что в серии сравнительных испытаний ту же самую воду исследуют в то же самое время и в тех же самых условиях.

4. Определение диспергирующего действия диспергаторов в случае пигментной суспензии

Этот метод служит для определения необходимого количества диспергатора для пигментной суспензии с заданным содержанием пигмента (примерно 30-80%) и значения

pH.

В химический стакан емкостью 600 мл помещают 166 г деионизированной воды вместе с желательным количеством диспергирующей добавки и гидроксида натрия для установления значения pH. При перемешивании со скоростью вращения 4000 мин⁻¹ порциями вносят 434 г пигмента. После внесения всего количества пигмента продолжают перемешивание в течение 15 минут со скоростью вращения 5000 мин⁻¹. В суспензии устанавливается содержание твердого вещества примерно 73%. Спустя время перемешивания 15 минут испытывают пробу на содержание твердого вещества с помощью инфракрасной сушилки и затем пробу термостатируют при температуре 25°C. После этого измеряют вязкость суспензии с помощью вискозиметра Брукфилда при скорости вращения 100 мин⁻¹. Это испытание рекомендуется осуществлять примерно с 4 различными концентрациями диспергатора для определения оптимальной дозировки.

Пробу суспензии разбавляют деионизированной водой в соотношении 1:9 и измеряют значение pH.

5. Определение пригодности вспомогательного средства для размалывания и диспергирования с целью получения пигментной суспензии

В качестве прибора для испытаний служит лабораторная бисерная мельница "Dyno-Mill KDL-Spezial". Смесь из 638 г деионизированной воды вместе с желательным количеством вспомогательного средства для размалывания и диспергирования и гидроксида натрия для установления значения pH предварительно диспергируют с помощью лабораторного смесителя. Полученное в результате содержание твердого вещества в суспензии составляет в данном случае примерно 75 мас. %.

Затем продукт переносят в лабораторную бисерную мельницу и включают мельницу и насос. Регистрируют скорость вращения дисков в м/с и продолжительность размола. По истечении выбранного количества времени суспензию термостатируют при температуре 20°C, переносят в смеситель и перемешивают в течение двух минут со скоростью вращения 1000 мин⁻¹. Затем измеряют вязкость с помощью вискозиметра Брукфилда и определяют значение pH при 10%-ном разбавлении.

В заключение, определяют распределение частиц по размерам с помощью седиментационных весов (седиграф).

Описание испытаний

Сравнительный пример 1

70 г терпена, содержащегося в апельсинах, 5,0 г гексадеканола, 30 г 75%-ного парафинового сульфоната, 7 г провзаимодействовавшего с 20 молями этиленоксида олеилового спирта и 5 г провзаимодействовавшего с 3 молями этиленоксида лаурилового спирта расплавляют до образования однородной массы и затем при перемешивании нагревают до температуры 85°C. В этот раствор медленно приливают 383 г 27%-ного водного раствора гомополимера акриловой кислоты (M_w 2500). В пересчете на используемое количество терпена, путем анализа равновесного пара методом газовой хроматографии в продукте обнаруживают 90% свободного терпена.

Сравнительный пример 2

70 г терпена, содержащегося в апельсинах, 5,0 г гексадеканола, 30 г 75%-ного парафинового сульфоната, 7 г провзаимодействовавшего с 20 молями этиленоксида олеилового спирта и 5 г провзаимодействовавшего с 3 молями этиленоксида лаурилового спирта расплавляют до образования однородной массы и затем при перемешивании нагревают до температуры 85°C. В этот раствор медленно приливают 383 г полностью деионизированной воды. Таким образом полученную эмульсию при комнатной температуре тщательно перемешивают с 348,84 г 30%-ного водного раствора гомополимера акриловой кислоты (M_w 2500). В пересчете на используемое количество терпена, путем анализа равновесного пара методом газовой хроматографии в продукте обнаруживают 90% свободного терпена.

Пример 1

В колбу для осуществления полимеризации (с мешалкой, трубкой для ввода газа и

обратным холодильником) помещают 73,55 г воды, 150,0 г акриловой кислоты (АК) и 225 г терпена, содержащегося в апельсинах, в виде водной эмульсии согласно Международной заявке WO-95/15296 (терпеновая эмульсия Б), в течение часа пропускают азот, иницируют с помощью раствора 5,7 г пероксидисульфата натрия в 10 г воды, 10 г 35%-ного пероксида водорода и 20 г меркаптоэтанола. В течение 7 минут повышают температуру от 20°C до 92°C. Начиная с максимальной температуры, продолжают перемешивание при внутренней температуре 92°C. Спустя 20 минут добавляют 0,75 г азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида (в виде раствора в 5 г воды) и кипятят с обратным холодильником в течение 3 часов. С помощью 50%-ного раствора гидроксида натрия устанавливают значение pH равным 2,5. Получают прозрачный раствор. В пересчете на используемое количество терпена, путем анализа равновесного пара методом газовой хроматографии в продукте можно обнаружить менее чем 40% свободного терпена, то есть более чем 60% используемого терпена вступило в реакцию сополимеризации.

Сравнительный пример 3

Аналогичная терпеновая эмульсия Б согласно Международной заявке WO-95/15296.

Сравнительный пример 4

В этом случае следуют методике примера 15 согласно патенту США 5756624.

4а) Массовое соотношение мономеров в полученном полимере (ангидрид малеиновой кислоты (АМК)/терпен, содержащийся в апельсинах) составляет 70%:30%.

4б) Массовое соотношение мономеров в полученном полимере (ангидрид малеиновой кислоты/терпен, содержащийся в апельсинах) составляет 80%:20%.

В обоих случаях получают твердую пасту коричневого цвета, которая нерастворима в воде. Эта паста, однако, может частично растворяться, соответственно, диспергироваться в водном растворе гидроксида натрия. Используют 20%-ную водную дисперсию полимера.

Сравнительный пример 5

Гомополимер акриловой кислоты со среднемассовой молекулярной массой M_w 2500.

Пример 2

В колбу для осуществления полимеризации (с мешалкой, трубкой для ввода газа и обратным холодильником) помещают 415,6 г воды, 188,8 г акриловой кислоты, 47,2 г металлилсульфоната натрия и 11,8 г терпена в виде водной эмульсии согласно Международной заявке WO-95/15296 (терпеновая эмульсия Б), в течение часа пропускают азот, иницируют с помощью 8 г пероксидисульфата натрия, 15 г 35%-ного пероксида водорода и 20 г меркаптоэтанола. В течение 10 минут повышают температуру от 25°C до 84°C. Начиная с максимальной температуры, продолжают перемешивание при внутренней температуре 90°C. Спустя 20 минут добавляют 1 г азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида (в виде раствора в 5 г воды) и перемешивают в течение 2 часов. Затем добавляют 15 г 35%-ного пероксида водорода и кипятят с обратным холодильником в течение 3 часов. Получают прозрачный раствор. Путем анализа равновесного пара методом газовой хроматографии в продукте обнаруживают только еще 2 ч/млн свободного терпена, остальная часть вступила в реакцию сополимеризации.

Пример 3

Следуют методике примера 2. Вместо терпена в виде водной эмульсии используют 1,7 г содержащегося в апельсинах терпена.

Сравнительный пример 6

Сополимер акриловой кислоты и 20 мас.% металлилсульфоната натрия (NaMAC); среднемассовая молекулярная масса M_w 1900.

Сравнительный пример 7

Следуют методике сравнительного примера 2, однако, вместо гомополимера акриловой кислоты используют продукт согласно сравнительному примеру 6.

Сравнительный пример 8

Следуют методике сравнительного примера 1, однако, вместо гомополимера акриловой

кислоты используют продукт согласно сравнительному примеру 6.

Описанные выше примеры поясняются таблицами 1а - 2б.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Пример [П]/ Сравнение [СП]	СП1	СП2	П1	СП3
аналогичный патент	EP 892838 В1 или WO-96/14092	EP 892838 В1 или WO-96/14092		WO-95/15296
молекулярная масса, ГПХ* (M _w)	2500	2500	2500	
мономер	АК	АК	АК	
доля терпена из апельсинов в композиции [%]	14	6	6	14
Р.М.А.С., стандарт масштабный коэффициент	4,8	1,5	1,2	<40 мин
ДСК [%]	73	78	83	30
органический осадок	2	4	1	i
примечание	разделение фаз	разделение фаз	прозрачный раствор	эмульсия
водорастворимый	да	да	да	нет

*: гелепроникающая хроматография

Пример [П]/ Сравнение [СП]	СП4а	СП4б	СП5
аналогичный патент	США 5756624	США 5756624.	
Молекулярная масса, ГПХ* (M _w)	не определено	не определено	2500
мономер	АМК/терпен	АМК/терпен	АК
доля терпена из апельсинов в композиции [%]	6	4	0
Р.М.А.С., стандарт масштабный коэффициент	<40 мин	<40 мин	1,0
ДСК [%]	32	37	82
органический осадок	2	4	1
примечание	коричневая дисперсия в водном растворе NaOH	коричневая дисперсия в водном растворе NaOH	прозрачный раствор
водорастворимый	частично	частично	да

Пример [П]/ Сравнение [СП]	СП6	СП7	СП8
аналогичный патент	EP 818423 А1 США 4455235	аналогичный EP 892838 В1 или WO-96/14092	аналогичный EP 892838 В1 или WO-96/14092
молекулярная масса, ГПХ* (M _w)	1900	1900	1900
мономер	АК/NaMAC	АК/NaMAC	АК/NaMAC
доля терпена из апельсинов в композиции [%]	0	0,3	0,3
Р.М.А.С., стандарт масштабный коэффициент	1,0	1,2	1,3
ДСК [%]	87	85	85
примечание	прозрачный раствор	мутный раствор	мутный раствор

Пример [П]/ Сравнение [СП]	П2	П3
молекулярная масса, ГПХ* (M _w)	1900	1900
мономер	АК/NaMAC	АК/NaMAC
доля терпена из апельсинов в композиции [%]	0,3	0,3
Р.М.А.С., стандарт масштабный коэффициент	0,9	0,5
ДСК [%]	86	85
примечание	прозрачный раствор	прозрачный раствор

Результаты испытаний по диспергированию карбоната кальция

В следующей таблице 3 представлены результаты в отношении эффективности при использовании в качестве диспергаторов полимеров согласно примерам 1 и 2, а также сравнительному примеру 1.

Продукт	Дозировка, %, абсолютно сухое вещество	Вязкость, мПа·с при 100 об/мин	CaCO ₃ , %	Значение pH
СП1	0,08	630	81	9,9
П1	0,08	289	81	9,9
П2	0,08	481	81	9,7

5

Предлагаемые в изобретении полимеры, согласно примерам, с содержанием терпена из апельсинов проявляют отчетливо лучшие диспергирующие воздействия, чем сополимер согласно сравнительному примеру. Более низкая вязкость, в общем, отчетливо указывает на лучшую диспергируемость частиц.

10

Результаты испытаний по размалыванию и диспергированию карбоната кальция.

В следующей таблице 4 представлена эффективность предлагаемых согласно изобретению полимеров в качестве вспомогательного средства для размалывания.

Продукт	Дозировка, %, абсолютно сухое вещество	Вязкость, мПа·с при 100 об/мин	CaCO ₃ , %	Значение pH	Частицы % <2 мкм	Частицы % <1 мкм
СП6	0,8	1850	76	9,9	93,5	71,6
П1	0,8	1220	76	9,8	91,3	70,1
П2	0,8	950	76	9,7	91,6	70,4

15

Предлагаемые согласно изобретению полимеры обладают очень хорошим поведением при применении в качестве вспомогательного средства для размалывания. По сравнению с обычным полимером в качестве вспомогательного средства для размалывания, в случае предлагаемых в изобретении сополимеров получают отчетливо более низкие вязкости пигментных суспензий.

20

Формула изобретения

25

1. Водорастворимый сополимер, содержащий

а) моноэтиленненасыщенные мономеры, выбранные из группы, состоящей из монокарбоновых кислот, дикарбоновых кислот и сульфокислот, которые возможно нейтрализованы,

30

б) по меньшей мере, сополимеризуемый гидрофобный ациклический, моноциклический и/или бициклический терпен, содержащий ненасыщенную двойную связь, предпочтительно терпеновый углеводород,

отличающийся тем, что сополимер получен путем свободно-радикальной сополимеризации компонентов а) и б) в водной фазе.

35

2. Сополимер по п.1, отличающийся тем, что моноэтиленненасыщенные мономеры выбраны из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, винилуксусной кислоты, предпочтительно акриловой кислоты.

3. Сополимер по п.1, отличающийся тем, что моноэтиленненасыщенные мономеры нейтрализованы на 1-75%.

40

4. Сополимер по п.1, отличающийся тем, что моноэтиленненасыщенные мономеры нейтрализованы на 5-30%.

5. Сополимер по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что доля компонента б) составляет от 0,001 до 50 мас. %.

45

6. Сополимер по п.5, отличающийся тем, что доля компонента б) составляет от 0,01 до 30 мас. %.

7. Сополимер по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержит дополнительно до 40 мас. % не содержащих кислотных групп, водорастворимых мономеров в).

8. Сополимер по п.5, отличающийся тем, что содержит дополнительно до 40 мас. % не содержащих кислотных групп, водорастворимых мономеров в).

50

9. Сополимер по любому из пп.1-4, 6, 8, отличающийся тем, что он имеет среднемассовую молекулярную массу меньше или равную 500000 г/моль.

10. Сополимер по п.5, отличающийся тем, что он имеет среднемассовую молекулярную массу меньше или равную 500000 г/моль.

11. Сополимер по п.7, отличающийся тем, что он имеет среднемассовую молекулярную массу меньше или равную 500000 г/моль.

12. Сополимер по п.9, отличающийся тем, что он имеет среднемассовую молекулярную массу от 1000 до 10000 г/моль.

5 13. Способ получения водорастворимого сополимера по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что сополимер образуется путем свободно-радикальной полимеризации мономерных компонентов в водной фазе, и концентрация сополимеризуемых составляющих в водной полимеризуемой смеси составляет от 10 до 70 мас. %.

10 14. Способ по п.13, отличающийся тем, что компонент б) используют в форме эмульсии типа масло-в-воде, которая образуется из гидрофобной фазы (масляная фаза), по меньшей мере, одного эмульгатора и воды.

15 15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что радикальную полимеризацию осуществляют в присутствии регуляторов роста цепи.

16. Применение сополимера по любому из пп.1-12, для предотвращения образования органических, неорганических и смешанных органических и неорганических отложений в водоносных системах.

17. Применение сополимера по п.16 в производственных или канализационных системах, в охлаждающих контурах, в установках по обессоливанию морской воды, в 20 установках обратного осмоса и для обработки солоноватых вод и в случае получения сахара из сахарной свеклы, в особенности для обработки водных суспензий изрезанных корнеплодов сахарной свеклы.

18. Применение сополимера по п.17 при получении сахара из сахарной свеклы для обработки водных суспензий с изрезанными корнеплодами сахарной свеклы.

25 19. Применение сополимера по любому из пп.1-12 в количестве от 0,1 до 5000 ч/млн для предотвращения образования органических, неорганических и смешанных органических и неорганических отложений в водоносных системах.

20. Применение сополимера по п.19 в количестве от 1 до 100 ч/млн.

30 21. Применение сополимера по пп.1-12 в качестве вспомогательного средства при размалывании и диспергировании пигментов.

22. Применение сополимера по пп.1-12 в качестве вспомогательного средства в композициях моющих средств и средств для очистки, а также в процессах обработки текстиля и кожи.

35

40

45

50