

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038666

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.30

(21) Номер заявки
201990546

(22) Дата подачи заявки
2017.09.20

(51) Int. Cl. C08J 3/07 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C08F 26/04 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C23F 11/173 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОНИЖЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ

(31) 1658855

(32) 2016.09.21

(33) FR

(43) 2019.08.30

(86) PCT/EP2017/073804

(87) WO 2018/054991 2018.03.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
С.П.С.М. СА (FR)

(72) Изобретатель:
Киффер Иоганн, Фавро Седрик, Ру
Кристоф (FR)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-B2-7994265
EP-A1-2643364
WO-A1-2012071223
WO-A1-2012134768

(57) Изобретение относится к способу получения полимера для получения водорастворимых катионных полимеров P1, в котором содержание галогенидов снижено, а также к применению этих полимеров в качестве добавок в композициях на основе неорганических минеральных связующих или при обработке открытых, полужакрытых или закрытых водных контуров.

038666 B1

038666 B1

038666

B1

Изобретение относится к способу получения полимера для получения водорастворимых катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда с пониженным содержанием галогенидов.

Изобретение также относится к применению вышеуказанных водорастворимых катионных полимеров в качестве добавок в композициях на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса или в обработке открытых, полузакрытых или закрытых водных контуров.

Водорастворимые катионные полимеры, имеющие высокую плотность заряда и низкую вязкость, известны специалистам и могут быть получены различными способами.

Можно упомянуть, например, реакцию поликонденсации дисфункциональных аминных соединений, таких как алкиленамины или первичные или вторичные моноамины, с дисфункциональным соединением, выбранным из диэпоксидов, эпигалогенгидринов или дигалогенидных соединений.

Чтобы удовлетворить критерию высокой плотности катионного заряда, из US 3738945 и US 3725312 известно, что предпочтительно использовать мономерные звенья, имеющие насколько возможно низкую молекулярную массу; аммиак или моно- или диалкилированные амины являются предпочтительными объектами.

Однако использование аммиака или моноалкилированных аминов приводит к образованию структурированных полимеров (разветвлённых), в которых, хотя их вязкость ниже 0,2 Па·с (200 сП), катионные заряды стерически затруднены очень незначительно, что делает эти разветвлённые структуры наименее предпочтительными.

Таким образом, для получения линейных полимеров с низкой молекулярной массой специалист в данной области техники предпочтительно использовал бы диалкилированные амины, среди которых диметиламин является предпочтительным.

Для реакции поликонденсации эпигалогидрины и предпочтительно эпихлоргидрин обычно предпочтительнее диэпоксидов, поскольку они имеют более низкую молекулярную массу и, таким образом, делают возможным получение катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда. Однако полученные таким образом катионные полимеры характеризуются высоким содержанием галогенидов.

Использование дигалогенированных соединений, таких как дихлорэтан, также известно из документа US 4057580 для получения полимеров, характеризующихся очень высоким содержанием галогенидов в катионных полимерах.

Также известна специалистам в данной области техники реакция радикальной полимеризации по меньшей мере одного этиленового мономера, имеющего четвертичную аммониевую функциональную группу, который может быть выбран из хлорида акриламидопропилтриметиламмония (АПТАС), хлорида метакриламидопропилтриметиламмония (МАРТАС), диметиламиноэтилакрилата (DMAEA) или диметиламиноэтилметакрилата (DMAEMA), все эти соединения кватернизованы галогенированными алкильными производными или диалкилсульфатами.

Другим способом получения водорастворимых катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда и низкую вязкость, известным специалистам в данной области техники, является реакция радикальной полимеризации по меньшей мере одного аллильного мономера, такого как галогенид диаллилдиалкиламмония. Среди аллильных мономеров галогениды диаллилдиметиламмония позволяют получать полимеры с наивысшей плотностью заряда, причём аллильным мономером, наиболее доступным на рынке, является хлорид диаллилдиметиламмония (DADMAC). Полимеры, содержащие DADMAC, характеризуются высоким содержанием хлоридов. В частности, гомополимеры DADMAC характеризуются содержанием хлоридов более 10% массы полимера, обычно более 20%.

Все эти водорастворимые катионные полимеры, имеющие высокую плотность заряда, обычно используются в качестве добавок в композициях на основе неорганических связующих (сульфаты кальция в их более или менее гидратированной форме, таких как цемент, штукатурный гипс, гипс или ангидрит) или в качестве коагулянтов в закрытых или полузамкнутых контурах (например, производство бумаги, методы и процессы горнодобывающего сектора).

Точнее, в области строительства композиции, содержащие цемент, заполнители, известь, штукатурный гипс, шлак, такие как бетон, раствор, покрытия и, следовательно, на основе неорганических минеральных связующих, также известные как гидравлические и воздушные (не гидравлические) связующие, часто содержат глины, подобно буровым растворам, используемым для цементирования скважин с целью добычи нефти и газа. Однако эти глины имеют пластинчатую структуру, которая может поглощать воду или определённые добавки, ухудшая тем самым характеристики строительных/буровых материалов (трещины из-за набухания глин, проблемы текучести, гелеобразования и т.д.).

Поэтому известной практикой является использование водорастворимых катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда, в качестве регулятора для снижения эффекта глин (также называемого инертным агентом или инертным веществом для глин). Так, документы US 6352952, US 2013/0035417 и EP 2414460 раскрывают использование катионных полимеров для снижения эффекта глин в вяжущих композициях.

Когда глины не являются набухающими глинами, они могут оказывать вредное воздействие на эксплуатационные характеристики строительных материалов. Практика, также известная из документа US 2013/0035417, заключается в использовании катионных полимеров в качестве регулятора для снижения

эффекта этих не набухающих глин.

Кроме того, известно, что присутствие глин в композициях на основе гидравлических связующих и, в частности, для строительных материалов, полученных из гипса (сульфат кальция в безводной форме, в форме полугидрата или дигидрата), может вызывать ухудшение характеристик этих материалов. Чтобы исправить это, из документа US 8906986 известна практика использования четвертичных аминов в качестве регулятора для глины с целью поддержания эксплуатационных характеристик суперпластификатора, содержащегося в рецептуре.

Наконец, использование функционализированных катионных полимеров, полученных в результате поликонденсации между эпигалогидрином и диалкиламином, для снижения влияния глин на наполнители, известно из документа US 2015/0065614.

Однако все водорастворимые катионные полимеры известного уровня техники для таких применений характеризуются высоким содержанием галогенидов, что является проблематичным. Действительно, присутствие галогенидов и, в частности, присутствие хлоридов в композициях приводит к коррозии металлических материалов, таких как металлические каркасы и фитинги, с которыми они находятся в контакте ((Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair (Коррозия стали в бетоне: профилактика, диагностика, восстановление) 2nd Edition, Luca Bertolini).

Кроме того, когда эти водорастворимые катионные полимеры используются в системах с замкнутым или полужамкнутым контуром, можно столкнуться с накоплением галогенидов в контуре, что создаёт проблемы, связанные с проводимостью и/или осаждением присутствующих в контуре солей.

Поэтому в настоящее время существует потребность в приготовлении водорастворимых катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда, низкую вязкость и пониженное содержание галогенидов, и которые позволяют уменьшить или даже устранить явление коррозии и/или выпадение осадков во время их использования.

Поэтому одной целью настоящего изобретения является создание способа получения полимера для получения катионных полимеров, имеющих высокую плотность катионного заряда, низкую вязкость и имеющих пониженное содержание галогенидов.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение доступности этих водорастворимых катионных полимеров, чтобы уменьшить или даже устранить явление коррозии и/или осаждения, возникающее при их использовании.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения полимера для приготовления водного раствора водорастворимых катионных полимеров P1, характеризующихся содержанием галогенидов менее 10% массы полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), при этом вязкость определяется для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотности катионного заряда, более или равной 4 мэкв·г⁻¹, причём указанный способ включает следующие стадии:

а) добавление при температуре 0-120°C по меньшей мере одного соединения формулы (I) к водному раствору по меньшей мере одного водорастворимого катионного полимера P2, причём содержание галогенидов составляет более 10% массы полимера, вязкость при 25°C составляет менее 0,2 Па·с (200 сП), эта вязкость определяется для водного раствора полимеров P2, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотность катионного заряда составляет более чем или равна 4 мэкв·г⁻¹, соединение формулы (I) определяется формулой



где R¹ представляет атом водорода или насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвлённую, содержащую 1-8 атомов углерода, которая может содержать по меньшей мере один атом азота и/или атом кислорода, причём указанная цепь может быть замещена 1-4 карбоксилатными функциональными группами формулы -COR;

Y₁⁺ представляет катион щелочного металла, аммония формулы R²-NH₃⁺ или четвертичного аммония формулы R₃-N⁺(R⁴)(R⁵)(R⁶);

R представляет группу OH или группу O-Y₂⁺;

Y₂⁺ представляет катион щелочного металла или аммония формулы R²-NH₃⁺;

R² представляет атом водорода или насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвлённую, включающую 1-4 атомов углерода; и

R³, R⁴, R⁵ и R⁶ представляют, независимо друг от друга, насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвлённую, содержащую 1-4 атомов углерода,

чтобы получить смесь;

б) перемешивание смеси, полученной на стадии а), в течение не менее 5 мин, чтобы получить перемешанную смесь;

в) снижение температуры перемешанной смеси, полученной в конце стадии б), при температуре, составляющей от -10 до 50°C, для получения охлаждённой смеси; и

г) разделение жидкость/твёрдое вещество охлаждённой смеси, полученной в конце стадии в), чтобы получить водный раствор катионных полимеров P1.

Согласно изобретению полимер называют "катионным", когда он содержит по меньшей мере одну

катионную группу. В качестве катионной группы можно упомянуть, например, группы аммония или фосфония.

Согласно изобретению полимер называют "водорастворимым", когда при концентрации 50 г·л⁻¹ он позволяет получить водный раствор, который не содержит нерастворимых частиц, после растворения в результате перемешивания.

Согласно изобретению "содержание галогенидов" определяется как отношение общей молярной массы галогенидов к молярной массе катионного полимера.

Например, содержание галогенидов может быть измерено с помощью ионной хроматографии или элементного анализа.

Предпочтительно, согласно изобретению содержание галогенидов представляет содержание хлоридов.

Например, согласно изобретению содержание хлоридов в водорастворимых катионных полимерах P1 или P2 количественно определяют с помощью ионной хроматографии. Используемое устройство представляет собой Metrohm Ion Chromatography 850 Professional IC, с детектором проводимости 896 и колонкой Metrosep A Supp5 250/4.0. Условия анализа включают скорость потока 0,7 мл/мин, время анализа 35 мин, температуру колонки 35°C, объём впрыска 25 мкл и с подвижной фазой, состоящей из водного раствора 3,2 мМ карбоната натрия и 1 мМ бикарбоната натрия. Внутренним стандартом является бикарбонат натрия.

Согласно изобретению "вязкость" представляет динамическую вязкость, измеренную при 25°C и со скоростью сдвига 7,34 с⁻¹.

Согласно изобретению вязкость водорастворимых катионных полимеров P1 или P2 может быть определена для водного раствора, содержащего 50 мас.% полимера P1 или P2, с помощью устройства такого типа, как Kinexus Pro2, поставляемого Malvern®. Аппарат оснащён модулем с 2° конусом и пластиной. 2,3 мл раствора полимера P1 или P2 помещают в измерительную ячейку при 25°C, при этом скорость сдвига составляет 7,34 с⁻¹. Вязкость представляет среднее из 10 измерений вязкости, проводимых каждые 20 с.

Согласно изобретению плотность катионного заряда полимера определяется как отношение общего количества положительных зарядов указанного полимера к его молекулярной массе.

Согласно изобретению плотность катионного заряда водорастворимых катионных полимеров может быть определена с помощью колориметрического анализа с поливинилсульфатом калия (KPVS) в присутствии цветного индикатора (толуидиновый синий) в соответствии со следующим протоколом.

Раствор катионного полимера готовят с концентрацией 5 г/л в деионизированной воде (исходный раствор). 1 г этого исходного раствора отбирают и затем разбавляют в 100 мл деионизированной воды (раствор 1). К раствору 1 добавляют 0,1 н соляную кислоту, чтобы довести pH до 4. Затем добавляют три капли водного раствора толуидинового синего с концентрацией 0,1%. Получают таким образом раствор 2.

Параллельно готовят градуированную бюретку с раствором KPVS N/400 (с известным поправочным коэффициентом f) и затем добавляют по каплям в раствор 2. Титрование заканчивается, когда раствор 2 меняет цвет с синего на фиолетовый, и фиолетовый цвет сохраняется в течение нескольких секунд. Объём в миллилитрах раствора KPVS обозначен V.

Плотность катионного заряда полимера затем определяют по следующей формуле:

$$E = \frac{V \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{400} \times f \text{ (eq/g)}$$

$$E = \frac{V}{2} \times f \text{ (meq/g)}$$

Плотность катионного заряда выражается в мэкв·г⁻¹.

Согласно изобретению "разделение жидкость/твёрдое вещество" является стадией, которая состоит в отделении нерастворимых соединений от раствора полимеров P1.

Согласно изобретению "нерастворимые соединения" представляют собой соединения, которые не растворимы в воде и получаются способом по изобретению.

Например, содержание нерастворимых соединений, присутствующих в растворе водорастворимых катионных полимеров P1, определяется фильтрацией раствора полимеров P1 на фильтре, пористость которого менее или равна 6 мкм. После этой фильтрации фильтр с нерастворимыми частицами помещают в печь при 500°C на 2 ч. Процентное содержание нерастворимых соединений, содержащихся в растворе полимера P1, определяется как отношение массы частиц, собранных на фильтре после сушки, к массе раствора полимера P1 до фильтрации.

Предпочтительно полимеры P1 по изобретению представляют собой водорастворимые катионные полимеры, характеризующиеся содержанием хлоридов менее 10 мас.% полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотностью катионного заряда более или равной 4 мэкв·г⁻¹.

Предпочтительно полимеры P1 по изобретению представляют собой водорастворимые катионные

полимеры, характеризующиеся содержанием хлоридов менее 10 мас.% полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотностью катионного заряда превышающей или равной 4 мэкв·г⁻¹, и массовым содержанием нерастворимых соединений менее 2% относительно общей массы полимера.

Предпочтительно полимеры P1 по изобретению представляют собой водорастворимые катионные полимеры, характеризующиеся содержанием хлоридов менее 10 мас.% полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотностью катионного заряда превышающей или равной 5 мэкв·г⁻¹. Предпочтительно полимеры P1 по изобретению представляют собой водорастворимые катионные полимеры, характеризующиеся содержанием хлоридов менее 10 мас.% полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%, плотностью катионного заряда превышающей или равной 5 мэкв·г⁻¹, и массовым содержанием нерастворимых соединений менее 2% относительно общей массы полимера.

В соответствии с одним предпочтительным осуществлением полимеры P1 по изобретению представляют собой водорастворимые катионные полимеры, характеризующиеся плотностью катионного заряда, превышающей или равной 6 мэкв·г⁻¹.

Вязкость при 25°C полимеров P1, полученных по способу изобретения, составляет менее 0,2 Па·с (200 сП), причём указанную вязкость определяют для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.%. Предпочтительно вязкость при 25°C полимеров P1 ниже 0,15 Па·с (150 сП), предпочтительно ниже 0,1 Па·с (100 сП), причём указанную вязкость определяют для водного раствора полимеров P1, сконцентрированного до 50 мас.% для концентрации 50% активного водорастворимого полимера в растворе.

Полимеры P2, используемые в способе по изобретению, представляют собой водорастворимые катионные полимеры, характеризующиеся содержанием хлоридов более 10 мас.% полимера, вязкостью при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимера P2, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотностью катионного заряда, превышающей или равной 4 мэкв·г⁻¹.

Предпочтительно водный раствор по меньшей мере одного водорастворимого катионного полимера P2, используемого на стадии а) способа по изобретению, сконцентрирован до не более 80 мас.% относительно общей массы раствора. Вязкость при 25°C водного раствора по меньшей мере одного водорастворимого катионного полимера P2, сконцентрированного до 80 мас.%, может превышать 2 Па·с (2000 сП).

Плотность катионного заряда полимеров P2, используемых на стадии а) способа по изобретению, превышает или равна 4 мэкв·г⁻¹. Предпочтительно плотность катионного заряда полимеров P2 превышает или равна 6 мэкв·г⁻¹.

Вязкость при 25°C полимеров P2, используемых на стадии а) способа по изобретению, ниже 0,2 Па·с (200 сП). Предпочтительно вязкость при 25°C полимеров P2 ниже 0,1 Па·с (100 сП) и даже более предпочтительно ниже 0,05 Па·с (50 сП), причём указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров P2, сконцентрированного до 50 мас.%.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно на стадии а) отношение числа анионных зарядов соединения формулы (I) к числу катионных зарядов водорастворимого катионного полимера P2 составляет от 0,2:1 до 5:1, предпочтительно от 0,6:1 до 2:1.

Число анионных зарядов соединения формулы (I) определяется как сумма числа функциональных групп $\text{-COO}^-\text{Y}_1^+$ и $\text{-COO}^-\text{Y}_2^+$.

В соответствии с изобретением предпочтительно температура на стадии а) составляет 0-120°C, предпочтительно 10-95°C и более предпочтительно 15-80°C.

Согласно изобретению предпочтительно соединение формулы (I), используемое на стадии а), является таким, что R¹ представляет атом водорода или метильную группу.

Предпочтительно в формуле (I), указанной выше, Y₁⁺ выбран из катионов щелочных металлов и, в частности, из натрия, калия или лития.

Предпочтительно в формуле (I), указанной выше, Y₁⁺ представляет NH₄⁺.

В соответствии с изобретением предпочтительно соединение формулы (I) выбрано из формиата натрия, формиата калия, ацетата натрия и ацетата калия. Предпочтительно соединение формулы (I) выбрано из формиата калия и ацетата калия.

Также предпочтительно согласно изобретению водорастворимые катионные полимеры P2, используемые на стадии а) способа по изобретению, выбраны из продуктов радикальной полимеризации по меньшей мере одного этиленового мономера, имеющего четвертичную аммонийную функциональную группу, такого как хлорид акриламида пропилтриметиламмония (АРТАС), хлорид метакриламида пропилтриметиламмония (МАРТАС), диметиламиноэтилакрилат (DMAEA) или диметиламиноэтилметакрилат (DMAEMA), кватернизованный галогенированными алкильными производными.

В соответствии с изобретением предпочтительно водорастворимые катионные полимеры P2, используемые на стадии а) способа по изобретению, могут быть выбраны из продуктов радикальной полимеризации аллильных мономеров, таких как галогениды диаллилдиалкиламмония.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно полимер P2, полученный путём ради-

кальной полимеризации, используемый на стадии а) способа, получают полимеризацией по меньшей мере одного мономера такого типа, как галогенид диаллилдиалкиламмония. Предпочтительно полимер P2, используемый на стадии а), получают путём радикальной полимеризации хлорида диаллилдиметиламмония (DADMAC).

Преимущественно водорастворимый катионный полимер P2, используемый на стадии а) способа согласно изобретению, может быть получен путём радикальной сополимеризации по меньшей мере с одним неионогенным мономером, выбранным из (мет)акриламида, N,N-диалкил(мет)акриламида, гидроксиалкильных эфиров (мет)акриловой кислоты, N-винилпирролидона, N-винилформамида, метакрилатов полиэтиленгликоля или пропиленгликоля, изопренилов полиэтиленгликоля или пропиленгликоля, эфиров полиэтиленгликоля и винилоксибутила, аллиловых эфиров полиэтиленгликоля или пропиленгликоля. Предпочтительно, согласно изобретению, водорастворимый полимер P2, используемый на стадии а) способа согласно изобретению, может быть получен путём радикальной полимеризации по меньшей мере одного неионогенного мономера, такого как акриламид.

Преимущественно водорастворимый катионный полимер P2 может быть получен путём радикальной сополимеризации по меньшей мере с одним анионным мономером, выбранным из мономеров, включающих по меньшей мере одну карбоксильную функциональную группу, таких как (мет)акриловые кислоты, итаконовая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота и их соли, мономеры, включающие функциональную группу сульфоновой кислоты, например 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (AMPS), винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, стиролсульфоновую кислоту и их соли. Предпочтительно согласно изобретению водорастворимый полимер P2, используемый на стадии а) способа согласно изобретению, может быть получен путём радикальной полимеризации по меньшей мере одного анионного мономера, выбранного из акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и их солей.

Радикальная полимеризация, позволяющая получить водорастворимые катионные полимеры P2, может быть инициирована различными методами, известными специалисту в данной области техники. Первым методом является использование инициирующих агентов, таких как пероксиды, персульфаты, азопроизводные или окислительно/восстановительные пары. Могут использоваться другие методы, такие как фотоиницирование, контролируемая радикальная полимеризация, радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP), радикальная полимеризация в присутствии нитроксидов (NMP) или контролируемая радикальная полимеризация путём обратимого присоединения - фрагментации цепи (RAFT).

WO 2008/000766 описывает регулирующие агенты, используемые для контролируемой радикальной полимеризации типа RAFT. В соответствии с изобретением предпочтительно, когда выбирают этот тип полимеризации, регулирующие агенты для полимеризации RAFT могут быть выбраны из ксантогенатов, дитиоэфиров, тритиокарбонатов, дитиокарбаматов, дитиокарбазатов и дитиофосфорэфиров.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительным регулирующим агентом, используемым для получения водорастворимых катионных полимеров P2 посредством полимеризации типа RAFT, является О-этил-S-(1-метоксикарбонилэтил)ксантогенат.

В соответствии с изобретением предпочтительно водорастворимый катионный полимер P2, который используется на стадии а), представляет продукт поликонденсации по меньшей мере одного эпигалогидрина и по меньшей мере одного вторичного амина, предпочтительно, это продукт поликонденсации эпихлоргидрина и диметиламина.

Предпочтительно, когда эту реакцию используют для получения P2, стехиометрическое отношение между диметиламином и эпихлоргидрином составляет от 1:0,99 до 1:0,80, предпочтительно от 1:0,95 до 1:0,85. Это отношение также описано в патенте US 4569991.

В соответствии с изобретением предпочтительно на стадии б) способа по изобретению смесь, полученную на стадии а), перемешивают в течение по меньшей мере 5 мин, предпочтительно 5-360 мин, и более предпочтительно 30-360 мин.

В соответствии с изобретением предпочтительно на стадии б) способа изобретения смесь, полученную на стадии а), перемешивают механической или магнитной мешалкой.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно на стадии в) способа по изобретению температуру перемешиваемой смеси, полученной после завершения стадии б), предпочтительно снижают до температуры -10-50°C и предпочтительно 0-40°C.

Предпочтительно стадия г) разделения жидкость/твёрдое вещество способом изобретения представляет процесс декантации или фильтрации. Предпочтительно, когда это разделение жидкость/твёрдое вещество выполняется фильтрацией, это осуществляется с помощью центрифуг, ленточных фильтров, пресс-фильтров или пластинчатых фильтров.

Предпочтительно в соответствии с изобретением разделение жидкость/твёрдое вещество на стадии г) позволяет получить водный раствор водорастворимого катионного полимера P1, содержащего менее 2 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.%, нерастворимых соединений.

Количество нерастворимых соединений напрямую связано с количеством галогенидов, содержащихся в водном растворе полимера P1. Таким образом, чем ниже содержание нерастворимых соединений, тем ниже будет содержание галогенидов в этом полимере.

Преимущественным образом способ в соответствии с изобретением может включать стадию д), следующую за стадией г) способа изобретения. Предпочтительно способ изобретения включает стадию д) сушки водного раствора водорастворимых катионных полимеров Р1, полученного в конце стадии г).

Предпочтительно, после завершения стадии д) водорастворимые катионные полимеры Р1 находятся в твёрдой форме. Любой подходящий способ сушки, известный специалисту в данной области техники, может быть использован для осуществления стадии д) способа изобретения. Предпочтительно способ сушки выбирают из следующих способов сушки: с помощью распылительной сушки, на барабанной сушилке или с помощью электромагнитных волн, таких как микроволны, инфракрасные волны или высокочастотные волны.

После высушивания нерастворимые катионные полимеры Р1 в твёрдой форме, полученные в конце стадии д) способа изобретения, могут быть растворены в водном растворе с искомой концентрацией для последующего их использования. Водорастворимые катионные полимеры Р1 также могут быть в форме порошка. При использовании в форме порошка полимеры Р1 могут растворяться частично или полностью или оставаться в твёрдой форме во время их использования.

Настоящее изобретение также относится к применению водорастворимых катионных полимеров Р1, которые могут быть получены способом согласно изобретению, и в которых содержание галогенидов составляет менее 10 мас.% полимера, вязкость при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), эта вязкость определяется для водного раствора полимеров Р1 с концентрацией 50 мас.%, плотность заряда превышает или равна 4 мэкв·г⁻¹ и массовое содержание нерастворимых соединений ниже 2 мас.%.

Согласно одному предпочтительному осуществлению изобретение также относится к использованию водорастворимых катионных полимеров Р1, которые могут быть получены способом согласно изобретению, и плотность заряда которых превышает или равна 6 мэкв·г⁻¹.

В соответствии с изобретением предпочтительно водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные способом по изобретению, используют в качестве добавок в композициях на основе неорганических минеральных связующих или на производных гипса.

В частности, настоящее изобретение относится к применению полимеров Р1 в соответствии с определением в описании выше, имеющих плотность заряда превышающую или равную 6 мэкв·г⁻¹, в качестве регулятора для снижения эффекта глин в композициях на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса.

Согласно изобретению композиция на основе минеральных связующих определяется как композиция, содержащая по меньшей мере одно неорганическое минеральное связующее, такое как сульфат кальция, который может находиться в более или менее гидратированной форме (цемент, штукатурный гипс, гипс или ангидрит). Согласно изобретению такую композицию можно использовать в области строительства. Согласно изобретению такая композиция может также включать по меньшей мере одну глину.

Согласно изобретению производное гипса определяется как сульфат кальция в безводной форме, в форме полугидрата или дигидрата. Таким образом, согласно изобретению композиция на основе производных гипса определяется как композиция, используемая в области строительства и включающая сульфат кальция в безводной форме, в форме полугидрата или дигидрата. Также предпочтительно водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные способом по изобретению, используются для обработки открытых, полузакрытых или закрытых водных контуров. Предпочтительно водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные способом по изобретению, используются для обработки замкнутых или полузамкнутых контуров и систем.

Согласно изобретению водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные в соответствии со способом изобретения, могут быть использованы в области строительства в качестве добавки в заполнители (песок, гравий, камни и галька, цементы), бетоны или растворы (покрытия, штукатурка).

Согласно изобретению замкнутый или полузамкнутый контур представляет любой контур, который может содержать металлические элементы (трубопроводы), и такой что по меньшей мере одна часть выходящего потока возвращается во входящий поток. Что касается замкнутого или полузамкнутого контура, можно упомянуть оборудование, связанное с процессами, используемыми в секторах строительства, электроники и обработки древесины (автоклавная обработка).

Согласно изобретению открытый контур является контуром, который может содержать металлические элементы и в котором выходящий поток не возвращается во входящий поток. В качестве открытых контуров можно упомянуть оборудование для очистки дождевых/ливневых вод, бытовых/хозяйственных или промышленных сточных вод, оборудование, связанное с производством бумаги или с добычей полезных ископаемых, буровые установки и аппаратура, а также устройства обработки металла.

Водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные способом по изобретению, характеризуются пониженным содержанием галогенидов. Таким образом, преимуществом их использования в водных открытых, закрытых или полузамкнутых контурах является их пониженная коррозионная активность по отношению к металлам, в частности, по отношению к сталям, покрытым рецептурой, содержащей полимеры, например стальная арматура железобетона. Дополнительным преимуществом использования во-

дорастворимых катионных полимеров Р1, полученных способом по изобретению, при их использовании в замкнутых или полужамкнутых контурах является сниженное накопление галогенидов в этих контурах из-за уменьшенного содержания галогенидов в этих полимерах.

В соответствии с изобретением предпочтительно, когда полимеры, полученные способом по изобретению, используются в качестве добавки в композициях на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса, они предпочтительно играют роль регулятора для снижения эффекта глин.

Согласно изобретению термин "замедляющий агент для снижения эффекта глин" понимается как указывающий на то, что используемый агент служит для уменьшения вредного воздействия глин на строительные материалы.

Таким образом, изобретение также относится к применению водорастворимых катионных полимеров Р1, которые могут быть получены согласно способу изобретения, содержание галогенидов в которых составляет менее 10 мас.% полимера, вязкость при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), эта вязкость определяется для водного раствора полимеров Р1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотность заряда превышает или равна 4 экв·г⁻¹, в качестве регулятора для снижения эффекта глины в композиции на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса. Предпочтительно изобретение относится к применению водорастворимых катионных полимеров Р1 в качестве регулятора для снижения эффекта глин в вяжущей композиции.

Предпочтительно согласно изобретению водорастворимые катионные полимеры Р1, которые могут быть получены согласно способу изобретения, особенно эффективны в качестве регулятора для снижения эффекта глин в композициях, содержащих следующие глины:

набухающие глины структурного мотива 2:1, такие как смектит, или структурного мотива 1:1, такие как каолин, или структурного мотива 2:1:1, такие как хлорит;

силикат магния и/или алюминия;

филосиликаты, имеющие пластинчатую структуру;

аморфные глины.

Не ограничиваясь конкретным списком, настоящее изобретение также относится к глинам, которые обычно присутствуют в песке, таким как монтмориллонит, иллит, каолинит или даже мусковит.

Глины могут, помимо прочего, поглощать воду и приводить к негативным характеристикам строительных материалов. Когда катионные и водорастворимые полимеры Р1, которые могут быть получены способом по изобретению, используются в качестве регулятора для снижения эффекта глины, помимо других экспериментальных характеристик и свойств, они позволяют предотвратить набухание глин, которое таким образом может привести к появлению трещин, что ослабит любую конструкцию. Эти полимеры Р1 также позволяют предотвратить реологические проблемы в рецептурах, которые могут возникнуть в результате адсорбции суперпластифицирующих агентов и/или воды глинами.

В соответствии с изобретением предпочтительно водорастворимые катионные полимеры Р1, которые могут быть получены способом по изобретению, используются в композициях, включающих глины, и действуют в качестве регулятора для снижения эффекта этих глин. Концентрация полимеров Р1 в таких композициях составляет 0,1-100 мас.%, относительно сухой массы глин, содержащихся в обрабатываемой гидравлической композиции. Предпочтительно концентрация полимеров Р1 составляет 0,5-50%, и более предпочтительно 1-30%.

Необязательно вяжущие композиции на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса, в которые добавлены полимеры Р1, которые могут быть получены в соответствии со способом изобретения, включают другие добавки, выбранные из агентов, ограничивающих действие воды (лигносульфонат, аддукты нафталинсульфоната и формальдегида, аддукты меламинасульфоната и формальдегида), суперпластифицирующие агенты (гребнеобразные полимеры со звеньями поликарбоната, содержащего группы этиленоксида и/или пропиленоксида), глюконат, ингибиторы схватывания, ускорители схватывания, пеногасители, поверхностно-активные агенты или поверхностно-активные вещества или хелатообразователи для тяжёлых металлов.

В соответствии с изобретением предпочтительно, когда водорастворимые катионные полимеры Р1, которые могут быть получены способом по изобретению, используются в области строительства, они наносятся непосредственно путём распыления раствора полимеров Р1 на заполнители, присутствующие на ленте моечной установки или в смесителе. Альтернативно, согласно изобретению, когда полимер, полученный способом по изобретению, используют в качестве добавки в композиции на основе неорганических связующих, его добавляют непосредственно в композицию в центральной бетоносмесительной установке, бетоносмесительной установке или в установке изготовления материалов или с неорганическим связующим веществом, используемым для приготовления композиции.

Изобретение также относится к применению водорастворимых и катионных полимеров Р1, которые могут быть получены способом по изобретению, в качестве коагулирующего агента для коагуляции эластомеров.

Эффективность способа по изобретению и использования полимеров, полученных указанным способом, проиллюстрирована в свете последующих примеров, но без ограничения ими.

Примеры

Пример 1. Получение полимера P1, характеризующегося содержанием хлоридов ниже 10 мас.% полимера и полученного в результате поликонденсации эпихлоргидрина и диметиламина.

В 1-литровый реактор, снабжённый рубашкой, холодильником, механизмом механического перемешивания и датчиком температуры, добавляют следующие материалы: 272 г диметиламина с концентрацией 60 мас.% (источник: Sigma Aldrich) и 331 г воды. После этого по каплям в течение 3 ч добавляют 319 г эпихлоргидрина (источник: Sigma Aldrich), поддерживая температуру на уровне 70-80°C. Затем к смеси добавляют около 80 г воды при 50°C, чтобы довести концентрацию полимера, образовавшегося таким образом, до 50 мас.%.

Полученный продукт поликонденсации - известный как полимер А - характеризуется плотностью катионного заряда, равной 7 мэкв·г⁻¹, вязкостью при 25°C, равной 0,03 Па·с (30 сП), причём эту вязкость определяют для водного раствора полимера А, сконцентрированного до 50 мас.% и содержанием хлоридов 25 мас.% полимера; эти значения измеряются в соответствии с протоколами, как определено ранее.

500 г полимера А вводят в термостатируемый 1-литровый реактор, снабжённый рубашкой, магнитной мешалкой, холодильником и датчиком температуры, до введения в него 183 г ацетата калия (источник: Sigma Aldrich). Реакционную смесь нагревают до 80°C и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем охлаждают до 25°C и фильтруют с помощью отжимной центрифуги RC30 (поставщик: Robatel), снабжённой фильтром с пористостью 6 мкм, изготовленным из полипропилена, что позволяет получить продукт поликонденсации - известный как полимер В - содержащий 0,5% нерастворимого вещества.

Полимер В характеризуется вязкостью при 25°C, равной 0,035 Па·с (35 сП), причём эту вязкость определяют для водного раствора полимера В, сконцентрированного до 49,6 мас.%, плотностью катионного заряда 6,2 мэкв·г⁻¹ и содержанием хлоридов, равным 8 мас.% полимера; эти значения измеряются в соответствии с протоколами, как ранее определено в описании.

Пример 2. Получение полимера P1 из хлорида диаллилдиметиламмония, характеризующегося содержанием хлоридов менее 10 мас.% полимера.

В 1-литровый реактор, снабжённый рубашкой, холодильником, механизмом механического перемешивания и датчиком температуры, добавляют следующие материалы: 95 г воды, 135 г хлорида диаллилдиметиламмония (DADMAC) с концентрацией 64 мас.% в воде (источник: SNF©) и 17 г гипофосфита натрия с концентрацией 50 мас.% в воде. Растворы гипофосфита натрия и персульфата натрия готовят, смешивая соответственно 13 г воды с 13 г гипофосфита натрия (источник: Sigma Aldrich) и 100 г воды с 13 г персульфата натрия (источник: Sigma Aldrich). 536 г DADMAC (концентрация 64 мас.% в воде), а также растворы гипофосфита натрия и персульфата натрия постепенно добавляют в 1-литровый реактор в течение 2 ч.

Полученный гомополимер DADMAC - известный как полимер С - характеризуется плотностью заряда 6 мэкв·г⁻¹, вязкостью при 25°C, равной 0,052 Па·с (52 сП), причём эту вязкость определяют для водного раствора полимера С, сконцентрированного до 51%, и содержанием хлоридов 22 мас.% полимера; эти значения измеряются в соответствии с протоколами, как ранее определено в описании.

Затем 500 г полимера С вводят в термостатируемый 1-литровый реактор, снабжённый рубашкой, магнитной мешалкой, холодильником и датчиком температуры, в который добавляют 152 г ацетата калия. Реакционную смесь нагревают до 85°C, затем выдерживают при перемешивании в течение 4 ч, затем охлаждают до 30°C. Полученную смесь фильтруют с помощью отжимной центрифуги RC30 (поставщик: Robatel), снабжённой фильтром с пористостью 6 мкм, выполненного из полипропилена, что позволяет получить полимерный продукт DADMAC - известный как полимер D - содержащий 1% нерастворимого вещества.

Полимер D характеризуется вязкостью при 25°C, равной 0,053 Па·с (53 сП), причём эту вязкость определяют для водного раствора полимера D, сконцентрированного до 50 мас.% плотностью катионного заряда 5,4 мэкв·г⁻¹ и содержанием хлоридов, равным 7 мас.% полимера; эти значения измеряются в соответствии с протоколами, как ранее определено в описании.

Пример 3. Использование водорастворимых катионных полимеров в качестве регулятора для глины в бетоне для испытания на растекание (испытание на осадку конуса).

Характеристики водорастворимых катионных полимеров P1 по настоящему изобретению оцениваются по растеканию вяжущей композиции (согласно стандарту ASTM C1611).

"Испытание на осадку конуса" состоит в размещении конуса в центре пластины, на котором нарисован круг, заполнении конуса (открытого с двух его оснований) композицией, растекание которой должно быть измерено, разравнивании и удалении. Таким образом, бетон растекается в различной степени в зависимости от его реологических характеристик. Растекание представляет среднее расстояние по двум осям, которые перпендикулярны, между центром круга и конечным положением, образованным разливом бетона.

Вяжущая композиция состоит из

цемента (источник: Lafarge), введённого в количестве 445 кг/м³;

песка (нормализованный, с плотностью 1485 кг/м³), введённого в количестве 885 кг/м³;

бентонитовой глины;

воды;

суперпластификатора на основе поликарбоновой кислоты (Floset™ SH7 компании SNF©).

Несколько композиций (1-4) готовят смешиванием песка, цемента, глины, воды, суперпластификатора и водорастворимого катионного полимера в течение 5 мин. Количества различных компонентов суммированы в табл. 1, а также результаты испытания на растекание композиции.

Таблица 1. Характеристики четырёх композиций, включающих водорастворимые катионные полимеры и результаты испытания бетона на растекание

Композиция	1	2	3	4
Цемент (г)	450	450	450	450
Вода (г)	202,5	202,5	202,5	202,5
Песок (г)	1350	1350	1350	1350
Глина (г)	9,45	9,45	9,45	9,45
Суперпластификатор (г)	7,5	7,5	7,5	7,5
Тип катионного полимера	-	Полимер В (по изобретению)	Полимер D (по изобретению)	СМА - 2 US2015/0065614 (сравнительный)
Катионный полимер (г)	0	0,189	0,199	0,189
Растекание бетона (мм)	240	310	320	310

Исходя из данных табл. 1, водорастворимые катионные полимеры обеспечивают улучшение текучести бетонов, составляющее около 30%. Катионные полимеры с пониженным содержанием галогенидов (полимеры В и D) и полученные способом по изобретению имеют характеристики, которые аналогичны или превосходят катионные полимеры известного уровня техники, отражённые в US 2015/0065614.

Согласно примерам US 2015/0065614 полимер СМА-2 характеризуется плотностью катионного заряда 7,2 мэкв/г, содержанием хлорида 25 мас.% полимера и вязкостью 0,0084 Па·с (8,4 сП), причём эта вязкость определяется для водного раствора полимера, сконцентрированного до 50 мас.%.

Таким образом, снижение содержания галогенидов в катионном водорастворимом полимере не приводит к потере активности этого полимера.

Пример 4. Испытание на коррозию, вызванную различными катионными полимерами.

Испытание состоит в погружении металлических образцов различных марок/сплавов в растворы катионных полимеров. Качественная оценка коррозии проводится по шкале от 0 до 10:

0 - коррозии не наблюдается;

3 - наблюдаются несколько точек коррозии (питтинговая коррозия);

5 - умеренная коррозия всего образца;

7 - значительная коррозия всего образца;

10 - полная коррозия всего образца.

Металлические образцы имеют следующие размеры: длина: 100 мм, ширина: 30 мм, толщина: 1 мм. Перед использованием металлические образцы очищают для удаления любых твёрдых частиц и промывают ацетоном для удаления остатков масла с их поверхности. Затем их погружали в сосуд, содержащий водный раствор катионного полимера с концентрацией 50 мас.%, так, чтобы он оставался погружённым в него в течение 14 дней при 30°C.

Результаты этого испытания на коррозию, проведённого на двух разных сталях и в присутствии четырёх различных водорастворимых катионных полимеров (сравнительных и в соответствии с изобретением) в растворе, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка коррозии, вызванной различными катионными полимерами

Катионный полимер	Марки стали	% масс. хлоридов в полимере	Оценка коррозии
Полимер В (сравнительный)	Углеродистая сталь	8	4
Полимер D (по изобретению)	Углеродистая сталь	7	4
СМА - 2 (US 2015/0065614) (сравнительный)	Углеродистая сталь	26	8
Полимер С (сравнительный)	Углеродистая сталь	22	7
Полимер В (по изобретению)	Нержавеющая сталь 304L	8	1
Полимер D (по изобретению)	Нержавеющая сталь 304L	7	1
СМА - 2 (US 2015/0065614) (сравнительный)	Нержавеющая сталь 304L	26	5

Табл. 2 показывает, что для углеродистой стали водорастворимые катионные полимеры Р1, полученные способом согласно изобретению (полимеры В и D), вызывают пониженную коррозию и при сравнении в два раза ниже, чем полимеры, которые имеют более высокое содержание галогенидов (полимеры С и СМА-2).

Таким образом, использование полимеров Р1 согласно изобретению явно вызывает снижение коррозии по сравнению с использованием полимеров известного уровня техники.

Такие же результаты могут быть получены при использовании катионных полимеров для нержавеющей стали 304L.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления водного раствора водорастворимых катионных полимеров Р1, в котором содержание галогенидов составляет менее 10 мас.% полимера, вязкость при 25°C составляет менее 0,2 Па·с (200 сП), указанная вязкость определяется для водного раствора полимеров Р1, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотность катионного заряда превышает или равна 4 мэкв·г⁻¹, характеризующийся тем, что он включает следующие последовательные стадии:

а) добавление при температуре 0-120°C по меньшей мере одного соединения формулы (I) к водному раствору по меньшей мере одного водорастворимого катионного полимера Р2, в котором содержание галогенидов составляет более 10 мас.% полимера, вязкость при 25°C ниже 0,2 Па·с (200 сП), причём указанную вязкость определяют для водного раствора полимеров Р2, сконцентрированного до 50 мас.%, и плотность катионного заряда более или равна 4 мэкв·г⁻¹, соединение формулы (I) определяется формулой



где R¹ представляет атом водорода или насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвленную, содержащую 1-8 атомов углерода, которая может содержать по меньшей мере один атом азота и/или атом кислорода, причём указанная цепь может быть замещена 1-4 карбоксилатными функциональными группами формулы -COR;

Y₁⁺ представляет катион щелочного металла, ион аммония формулы R²-NH₃⁺ или четвертичный аммоний формулы R³-N⁺(R⁴)(R⁵)(R⁶);

R представляет группу OH или группу O-Y₂⁺;

Y₂⁺ представляет катион щелочного металла или ион аммония формулы R²-NH₃⁺;

R² представляет атом водорода или насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвленную, содержащую 1-4 атомов углерода; и

R³, R⁴, R⁵ и R⁶ представляют, независимо друг от друга, насыщенную алкильную цепь, линейную или разветвленную, содержащую 1-4 атомов углерода,

для получения смеси;

б) перемешивание смеси, полученной на стадии а), в течение не менее 5 мин, чтобы получить перемешанную смесь;

в) снижение температуры перемешанной смеси, полученной в конце стадии б), при температуре, составляющей от -10 до 50°C, для получения охлажденной смеси; и

г) разделение жидкость/твёрдое вещество охлажденной смеси, полученной в конце стадии в), для получения водного раствора катионных полимеров Р1.

2. Способ по п.1, в котором водорастворимые катионные полимеры Р1 характеризуются плотностью катионного заряда, превышающей или равной 5 мэкв·г⁻¹.

3. Способ по одному из пп.1, 2, в котором водорастворимые катионные полимеры Р1 характеризуются массовым содержанием нерастворимых соединений менее 2% относительно общей массы полимера.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором на стадии а) отношение количества анионных зарядов соединения формулы (I) к количеству катионных зарядов водорастворимого катионного полимера Р2 составляет 0,2:1-5:1, предпочтительно 0,6:1-2:1.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором водорастворимый катионный полимер Р2 характеризуется плотностью катионного заряда, превышающей или равной 6 мэкв·г⁻¹.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором соединение формулы (I) выбрано из формиата натрия, формиата калия, ацетата натрия и ацетата калия, предпочтительно из формиата калия и ацетата калия.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором стадия разделения жидкость/твёрдое вещество г) представляет процесс декантации или фильтрации, предпочтительно процесс фильтрации.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором водорастворимый катионный полимер Р2 получают полимеризацией по меньшей мере одного мономера такого типа, как галогенид диаллилдиалкиламмония.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором водорастворимый катионный полимер Р2 получают полимеризацией, по меньшей мере, хлорида диаллилдиметиламмония.

10. Способ по любому из пп.1-7, в котором водорастворимый катионный полимер Р2 представляет собой полимер, полученный в результате поликонденсации по меньшей мере одного эпигалогидрина и по меньшей мере одного вторичного амина.

11. Способ по любому из пп.1-7, в котором водорастворимый катионный полимер Р2 представляет

собой полимер, полученный в результате поликонденсации эпихлоргидрина и диметиламина.

12. Способ по п.11, в котором стехиометрическое отношение между диметиламином и эпихлоргидрином составляет от 1:0,99 до 1:0,80, предпочтительно от 1:0,95 до 1:0,85.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором водорастворимые катионные полимеры Р1 характеризуются плотностью катионного заряда, превышающей или равной $6 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$.

14. Применение водорастворимого катионного полимера Р1, который получен способом по любому из пп.1-13, в качестве добавок в композициях на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса, при этом водорастворимый катионный полимер Р1 имеет плотность катионного заряда, превышающую или равную $6 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$.

15. Применение водорастворимого катионного полимера Р1, который получен способом по п.13, в качестве регулятора для снижения эффекта глин в композиции на основе неорганических минеральных связующих или производных гипса, при этом водорастворимый катионный полимер Р1 имеет плотность катионного заряда, превышающую или равную $6 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$.

16. Применение водорастворимого катионного полимера Р1, который получен способом по любому из пп.1-13, при обработке полужамкнутых или замкнутых водных контуров, при этом водорастворимый катионный полимер Р1 имеет плотность катионного заряда, превышающую или равную $6 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$.

