

①9



Octrooiraad
Nederland

①1

Publikatienummer: **9021474**

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1

Aanvraagnummer: **9021474**

⑤1

Int.Cl.⁵:
C08F 28/02, C08F 6/12

②2

Indieningsdatum: **24.08.90**

⑧6

Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale
aanvraag: **PCT/US90/04823**

⑧7

Publicatienummer en -datum oorspronkelijke inter-
nationale aanvraag: **WO91/06578 16.05.91**

③0

Voorrang:
01.11.89 US 430849

⑦1

Aanvrager(s):
**Marathon Oil Company te Findlay, Ohio, Ver. St.
v. Am.**

④3

Ter inzage gelegd:
03.08.92 I.E. 92/15

⑦4

Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

⑤4

Werkwijze voor het winnen en zuiveren van sulfonaat met een groot molecuulgewicht

NL A 9021474

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Werkwijze voor het winnen en zuiveren van sulfonaat met een groot molecuulgewicht.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het
5 winnen uit een polymerisatieoplossing in water van een polymeer sulfonaat
zoals polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk groot molecuulgewicht, dat
nagenoeg vrij is van ongewenste bijprodukten van de sulfonering, en meer
in het bijzonder op een zodanige werkwijze, waarbij het molecuulgewicht
van het polymere sulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat, dat gewonnen wordt,
10 vergroot is.

Polymere sulfonaten worden gewoonlijk gepolymeriseerd uit in de
handel verkrijgbare oplossingen, welke een monomeer bij aanwezigheid van
een geschikte katalysator bevatten. Bijvoorbeeld kan polyvinylsulfonaat
worden gepolymeriseerd uit een in de handel verkrijgbare verdunde, bij-
15 voorbeeld 25-50 gewichtsprocents, oplossing in water van het natriumzout
van vinylsulfonzuur, bij aanwezigheid van een geschikte katalysator,
zoals ammoniumpersulfaat of natriumwaterstofsulfiet. De verkregen polyme-
risatieoplossing in water bevat ongewenste bijprodukten van de sulfone-
ring, zoals sulfaationen en hydroxyethylsulfonaat, en niet omgezet mono-
20 meer natriumzout van vinylsulfonzuur, naast het polyvinylsulfonaat. De
aanwezigheid van dergelijke ongewenste bijprodukten kan uiterst schade-
lijk zijn wanneer polyvinylsulfonaat wordt toegepast als inhibitor voor
aanslagen. Toevoegingen van grote hoeveelheden methanol aan een polymeri-
satieoplossing in water is gunstig geweest voor het afscheiden van poly-
25 mere sulfonaten, zoals polyvinylsulfonaat, daaruit. Grote hoeveelheden
methanol zullen echter polymere sulfonaten en ongewenste bijprodukten van
de sulfonering uit de oplossing doen neerslaan. Er bestaat derhalve een
noodzaak voor een werkwijze voor het scheiden van polymere sulfonaten,
zoals polyvinylsulfonaat, uit een polymerisatieoplossing in water, welke
30 tevens ongewenste bijprodukten van de sulfonering bevat.

Dientengevolge is het een doelstelling van de onderhavige uitvinding
een werkwijze te verschaffen voor het winnen en zuiveren van polymeer
sulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk grootmolecuul-
gewicht door het selectief scheiden van ongewenste bijprodukten van de
35 sulfonering, zoals sulfaationen en hydroxyethylsulfonaat, uit oplossingen
in water, welke het polymere sulfonaat bevatten.

Het is een verder doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze
te verschaffen voor het vergroten van het molecuulgewicht van een poly-
meersulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk groot mole-

cuulgewicht.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze voor het scheiden van een polymeer sulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk groot molecuulgewicht, uit ongewenste bijprodukten van de sulfonering en voor het vergroten van het molecuulgewicht van een polymeer sulfonaat, zoals een polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk groot molecuulgewicht. Een eerste oplossing in water, die een polymeer sulfonaat, zoals een polyvinylsulfonaat, daarin opgelost bevat, wordt in aanraking gebracht met ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van een oplosmiddel, dat is gekozen uit methanol, ethanol, aceton of dipropyleenglycolmonomethylether en vormt twee gescheiden fasen. De onderste fase wordt afgescheiden en water wordt daaraan toegevoegd voor het verkrijgen van een volume, dat nagenoeg gelijk is aan het volume van de aanvankelijke oplossing in water. Daarna wordt het tevoren gekozen oplosmiddel toegevoegd aan de afgescheiden onderste fase in een hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van de aanvankelijke oplossing in water. Twee gescheiden fasen worden opnieuw gevormd. De verkregen onderste fase bevat ten minste 70 gewichtsprocent van het polymere sulfonaat, zoals een polyvinylsulfonaat, terwijl ten minste 70 gewichtsprocent van de ongewenste bijprodukten van de sulfonering daaruit zijn verwijderd.

De bijgaande tekeningen lichten de uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding toe en dienen om de principes van de uitvinding te verklaren. In de tekeningen:

is figuur 1 een grafiek, die het gewichtspercentage gewonnen polyvinylsulfonaat en het gewichtspercentage verwijderde sulfaationen weergeeft als een functie van het volumepercentage methanol die is toegevoegd voor het scheiden van de onderste fasen;

is figuur 2 een grafiek, die het gewichtspercentage gewonnen polyvinylsulfonaat en het gewichtspercentage verwijderde sulfaationen toelicht als een functie van het volumepercentage ethanol, die is toegevoegd voor het scheiden van de onderste fasen;

is figuur 3 een grafiek, die het gewichtspercentage gewonnen polyvinylsulfonaat en het gewichtspercentage verwijderde sulfaationen toelicht als een functie van het volumepercentage aceton, dat is toegevoegd voor het scheiden van de onderste fasen;

en is figuur 4 een grafiek, die het gewichtspercentage gewonnen polyvinylsulfonaat en het gewichtspercentage verwijderde sulfaationen toelicht als een functie van het volumepercentage dipropyleenglycolmonomethylether, die is toegevoegd voor het scheiden van de onderste fasen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het selectief scheiden van ongewenste bijprodukten van de sulfonering, zoals sulfaationen en hydroxyethylsulfonaat, uit een oplossing in water, welke een polymeer sulfonaat, zoals een polyvinylsulfonaat, bevat en op een werkwijze welke het molecuulgewicht van een polymeer sulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat, met een betrekkelijk groot molecuulgewicht vergroot. Zoals gebruikt in deze beschrijving heeft de term "molecuulgewicht" betrekking op het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht, dat wordt bepaald uit proeven, waarbij elk molecule of elke keten bijdraagt aan het gemeten resultaat. De in deze beschrijving weergegeven gewichtsgemiddelde molecuulgewichten werden bepaald onder toepassing van een grootte - uitsluiting - chromatografische bepaling van molecuulgewichten, waarbij gebruik werd gemaakt van een kolom, die met een polymeer gel was gepakt. Zoals eveneens in deze beschrijving toegepast heeft de term "water" betrekking op bij voorkeur vers water, dat wil zeggen water met minder dan ongeveer 1000 dpm totale opgeloste vaste stoffen of op een pekel met laag zoutgehalte.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een water bevattende reactieoplossing met een polymeer sulfonaat, bijvoorbeeld polyvinylsulfonaat, niet omgezet monomeer, bijvoorbeeld monomeer natriumvinylsulfonaat, en ongewenste bijprodukten van de sulfonering, die daarin zijn opgelost, eerst in aanraking gebracht met een oplosmiddel, dat gekozen is uit methanol, ethanol, aceton of dipropyleenglycolmonomethylether, door toevoeging van het oplosmiddel aan de oplossing in water. Het oplosmiddel wordt aan de oplossing in water toegevoegd in een hoeveelheid van ongeveer 7,5 vol.% tot ongeveer 40 vol.%, met meer voorkeur van ongeveer 10 vol.% tot ongeveer 25 vol.% en met de meeste voorkeur van ongeveer 15 vol.% tot ongeveer 25 vol.%. De water bevattende oplossing wordt gescheiden in twee gescheiden fasen. Een bovenste fase bevat oplosmiddel, een deel van de ongewenste bijprodukten van de sulfonering, componenten met een klein molecuulgewicht van het polyvinylsulfonaat en niet omgezet monomeer natriumvinylsulfonaat. Een onderste fase bevat water, polyvinylsulfonaat en een deel van de ongewenste bijprodukten van de sulfonering. Volgens de onderhavige uitvinding wordt de onderste fase afgescheiden van de bovenste fase volgens elke geschikte methode zoals aan de deskundige duidelijk zal zijn. Water wordt vervolgens toegevoegd aan de onderste fase in een hoeveelheid, die voldoende is voor het vergroten van het volume van de onderste fase tot het oorspronkelijke volume van de water bevattende oplossing. Daarna wordt het oplosmiddel, dat gekozen is voor de eerste

scheidingstrap, aan de onderste fase toegevoegd in een hoeveelheid van ongeveer 7,5 vol.% tot ongeveer 40 vol.%, met meer voorkeur van ongeveer 10 vol.% tot ongeveer 25 vol.% en met de meeste voorkeur van ongeveer 15 vol.% tot ongeveer 25 vol.% voor de vorming van een gescheiden bovenste en onderste fase. Opnieuw bevat de bovenste fase oplosmiddel, een deel van de ongewenste bijprodukten van de sulfonering, componenten van het polyvinylsulfonaat met klein molecuulgewicht en niet omgezet monomeer natriumvinylsulfonaat. De onderste waterfase bevat ten minste 70 gewichtsprocent van het polyvinylsulfonaat, terwijl ten minste ongeveer 70 gewichtsprocent van de ongewenste bijprodukten van de sulfonering zijn verwijderd uit de onderste fase tijdens de scheidingswerkwijze van de onderhavige uitvinding. De verkregen, polyvinylsulfonaat bevattende oplossing in water kan worden toegepast als een inhibitor voor aanslagen, zoals beschreven in de samenhangende octrooiaanvraag, getiteld "polyvinylsulfonaat als inhibitor voor aanslagen", die gelijktijdig met deze aanvraag is ingediend.

Hoewel het de voorkeur verdient nagenoeg identieke hoeveelheden oplosmiddel in de twee scheidingstrappen van de onderhavige uitvinding toe te voegen, kan de hoeveelheid in de tweede scheidingstrap toegevoegd oplosmiddel variëren tot ongeveer 10 vol.% van de hoeveelheid oplosmiddel, die in de eerste scheidingstrap is toegevoegd, zonder buiten het kader van de onderhavige uitvinding te treden.

De volgende voorbeelden lichten de praktijk en toepasbaarheid van de onderhavige uitvinding nader toe.

25 Voorbeeld I

3,75 ml methanol (15 vol.%) worden toegevoegd aan 25 ml van een oplossing in water, die 25 gew.% polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 18.902 in een scheitrechter bevat. Twee fasen worden gevormd en de onderste fase wordt afgescheiden van de bovenste fase door een klep in de bodem van de scheitrechter. Voldoende water wordt toegevoegd aan de onderste fase in een scheitrechter voor het verkrijgen van een totaal volume van 25 ml. 3,75 ml (15 vol.%) methanol wordt aan de verkregen oplossing toegevoegd. Na ongeveer 1 minuut wordt een fase-scheidingsvlak verkregen. Na 30 minuten zijn de fasen gescheiden en de onderste fase wordt verwijderd door een klep in de bodem van de scheitrechter. Een monster van elke bovenste afgescheiden fase wordt geanalyseerd met behulp van vloeistofchromatografie onder hoge druk en berekend wordt, dat de onderste fase 80 gew.% polyvinylsulfonaat achterhoudt, terwijl 93 gew.% sulfaationen, aanwezig in de aanvankelijke oplossing,

verwijderd zijn.

50 ml van een water bevattende oplossing, die 25 gew.% van een polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 18.902 bevat, wordt behandeld volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding, zoals bovenstaand is weergegeven, met dien verstande, dat 20 ml (40 vol.%) methanol wordt toegevoegd aan de oplossing in elk van de twee bovengenoemde scheidingstrappen. Deze werkwijze resulteert in het feit, dat 92 gew.% van het polyvinylsulfonaat wordt achtergehouden in oplossing, terwijl 84,3 gew.% van de sulfaationen daaruit worden verwijderd.

10 De werkwijze van de onderhavige uitvinding, zoals bovenstaand is weergegeven, werd herhaald met een water bevattende oplossing, die 25 gew.% van een polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 18,902 bevat, behalve dat ongeveer 25 vol.% methanol in elke scheidingstrap aan de water bevattende oplossing, die polyvinylsulfonaat bevat, 15 werd toegevoegd, en men liet de oplossing zich scheiden in twee fasen in ongeveer 1 uur na elke zodanige toevoeging. Deze werkwijze resulteert in een water bevattende oplossing van polyvinylsulfonaat, waarin 72 gew.% van het polyvinylsulfonaat wordt gewonnen, terwijl 87 gew.% van de sulfaationen daaruit worden verwijderd. De resultaten van deze analyse zijn 20 weergegeven in fig. 1.

Voorbeeld II

Verschillende volumepercentages ethanol werden elk toegevoegd aan afzonderlijke van een graduering voorziene cilinders, die 10 ml van een water bevattende oplossing, bevattende 25 gew.% polyvinylsulfonaat met 25 een molecuulgewicht van ongeveer 18.902, bevatten. Elke resulterende oplossing liet men zich scheiden in een bovenste en onderste fase in ongeveer 2 uur en elke bovenste fase wordt afgescheiden met een van een gradenverdeling voorziene spuit met een roestvrijstalen buis van 1,59 cm. Water werd aan elke achterblijvende onderste fase toegevoegd voor het 30 verkrijgen van 10 ml totaal volume en verschillende volumepercentages ethanol, die identiek waren aan die, welke tevoren waren toegevoegd, worden elke toegevoegd aan de respectievelijke van een schaalverdeling voorziene cilinders. Elke verkregen oplossing liet men zich scheiden in twee fasen in ongeveer 2 uur en elke verkregen bovenste fase wordt afge- 35 scheiden met behulp van een van een schaalverdeling voorziene spuit. Elke overblijvende onderste fase wordt verdund tot een totaal volume van 10 ml na de toevoeging van water en wordt geanalyseerd met behulp van vloeistofchromatografie onder hoge druk. De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in fig. 2.

Voorbeeld III

Verschillende volumepercentages aceton worden elk toegevoegd aan afzonderlijke, van een schaalverdeling voorziene cilinders, welke 10 ml van een water bevattende oplossing, bevattende 25 gew.% van een polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 18.902, bevatten. Elke verkregen oplossing liet men zich scheiden in bovenste en onderste fasen in ongeveer 2 uur en elke bovenste fase wordt afgescheiden met een van een schaalverdeling voorziene spuit met een roestvrijstalen buis van 1,59 cm. Water wordt toegevoegd aan elke overblijvende onderste fase voor het verkrijgen van een totaal volume van 10 ml en verschillende volumepercentages aceton, die identiek waren aan de eerst toegevoegde, worden elk toegevoegd aan de afzonderlijke, van een schaalverdeling voorziene cilinders. Elke verkregen oplossing liet men zich scheiden in twee fasen in ongeveer 2 uur en elke bovenste fase wordt afgescheiden met behulp van een van een schaalverdeling voorziene spuit. Elke resterende onderste fase wordt verdund tot een totaal volume van 10 ml door toevoeging van water en wordt geanalyseerd met behulp van vloeistofchromatografie onder hoge druk. De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in fig. 3.

Voorbeeld IV

Verschillende volumepercentages dipropyleenglycolmonomethylether worden elk toegevoegd aan afzonderlijke, van een schaalverdeling voorziene cilinders, die 10 ml van een water bevattende oplossing, bevattende 25 gew.% van een polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 12.191, bevatten. Elke verkregen oplossing liet men zich scheiden in een bovenste en onderste fase in ongeveer 2 uur, en elke bovenste fase wordt afgescheiden met behulp van een van een schaalverdeling voorziene spuit met een roestvrijstalen buis van 1,59 cm. Water wordt toegevoegd aan elke resterende onderste fase voor het verkrijgen van een totaal volume van 10 ml en verschillende volumepercentages dipropyleenglycolmonomethylether, die identiek zijn aan de tevoren toegevoegde, worden elk toegevoegd aan de afzonderlijke, van een schaalverdeling voorziene cilinders. Elke verkregen oplossing liet men in ongeveer 2 uur zich scheiden in twee fasen en elke bovenste fase wordt gescheiden met behulp van een van een schaalverdeling voorziene spuit. Elke overblijvende onderste fase wordt verdund tot een totaal volume van 10 ml door de toevoeging van water en deze wordt geanalyseerd met behulp van vloeistofchromatografie onder hoge druk. De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in fig. 4.

Zoals aangegeven door de resultaten van de voorbeelden I-IV resulteert de scheiding in twee trappen volgens de werkwijze van de onderhavi-

ge uitvinding in het feit, dat meer dan 70 gew.% van het polyvinylsulfo-
naat wordt achterhouden in oplossing, terwijl meer dan 70 gew.% van de
ongewenste bijprodukten van de sulfonering, bijvoorbeeld sulfaationen,
uit de oplossing worden verwijderd. Volgens de werkwijze van de onderha-
5 vige uitvinding wordt een oplosmiddel, zoals methanol, ethanol, aceton of
dipropyleenglycolmonomethylether, toegevoegd aan een water bevattende
oplossing met een polyvinylsulfonaat daarin opgelost in een hoeveelheid
van ongeveer 10 tot ongeveer 80 vol.% van het totale volume van de oplos-
sing, waaraan het oplosmiddel wordt toegevoegd. Boven ongeveer 80 vol.%
10 maken de kosten van oplosmiddel en het probleem van het toevoegen van het
oplosmiddel de toepassing van oplosmiddel oneconomisch en ongewenst.
Terwijl methanol het minst kostbare van de geschikte oplosmiddelen voor
toepassing bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is, is
methanol tevens het meest giftige en ontvlambare van de weergegeven op-
15 losmiddelen. En hoewel dipropyleenglycolmonomethylether het meest kostba-
re is, is het niet-ontvlambaar en relatief niet-toxisch.

Voorbeeld V

De werkwijze, weergegeven in voorbeeld I, wordt herhaald met toepas-
sing van de toevoeging van 25 vol.% methanol. Het molecuulgewicht van het
20 polyvinylsulfonaat, dat is opgelost in de aanvankelijke water bevattende
oplossing, het polyvinylsulfonaat in elke afgescheiden bovenste fase en
het molecuulgewicht van het polyvinylsulfonaat in de resulterende water
bevattende oplossing worden geanalyseerd. Het molecuulgewicht van het
aanvankelijke polyvinylsulfonaat wordt bepaald als ongeveer 12.191. Het
25 molecuulgewicht van het polyvinylsulfonaat in de bovenste fase, resul-
terende uit de eerste trap van de scheidingswerkwijze van de onderhavige
uitvinding wordt bepaald als zijnde ongeveer 4.855. Het molecuulgewicht
van het polyvinylsulfonaat in de bovenste fase van de tweede trap van de
scheidingswerkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt bepaald als
30 zijnde 5.189. Het molecuulgewicht van het polyvinylsulfonaat in de oplos-
sing, verkregen onder toepassing van de werkwijze van de onderhavige
uitvinding, wordt bepaald als zijnde ongeveer 15.049.

Zoals aangegeven door de resultaten van voorbeeld V verhoogt de
werkwijze van de onderhavige uitvinding het molecuulgewicht van polyvi-
35 nylsulfonaat door verwijdering van componenten van polyvinylsulfonaat met
kleiner molecuulgewicht tijdens elke scheidingstrap. In het algemeen
verwijdert de werkwijze van de onderhavige uitvinding componenten met een
molecuulgewicht van minder dan ongeveer 5000. Derhalve zal de grootste
toename van het molecuulgewicht worden verkregen, wanneer de werkwijze

van de onderhavige uitvinding wordt toegepast voor het afscheiden van fracties met klein molecuulgewicht van polyvinylsulfonaat met een molecuulgewicht groter dan 10.000.

In deze beschrijving is de werkwijze van de onderhavige uitvinding
5 gekenmerkt doordat deze geschikt is voor het winnen, zuiveren en verhogen van het molecuulgewicht van een polymeer sulfonaat, zoals polyvinylsulfonaat. Zoals aan de deskundige duidelijk zal zijn is de werkwijze van de onderhavige uitvinding eveneens van toepassing voor het winnen, zuiveren en verhogen van het molecuulgewicht van copolymeren van polyvinylsulfonaat, alsmede van andere polymere sulfonaten, zoals polystyreensulfonaat
10 en copolymeren daarvan en 2-acrylamide, 2-methylpropaansulfonzuur en copolymeren daarvan.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het winnen en zuiveren van een polymeer sulfonaat, gekenmerkt door:

- 5 a) toevoegen aan een water bevattende oplossing met daarin opgelost een polymeer sulfonaat en schadelijke bijprodukten van de sulfonering, van een oplosmiddel, gekozen uit methanol, ethanol, aceton en dipropyleenglycolmonomethylether, in een eerste hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van de water bevattende oplossing, waarbij de water
10 bevattende oplossing, waaraan het oplosmiddel is toegevoegd in de eerste hoeveelheid, een eerste bovenste fase en een eerste onderste fase vormt;
b) scheiden van de eerste bovenste fase van de eerste onderste fase;
c) toevoegen van water aan de eerste onderste fase in een hoeveelheid, die voldoende is voor het verkrijgen van een volume van de eerste
15 onderste fase, welke nagenoeg gelijk is aan het volume van de water bevattende oplossing;
d) toevoegen van het oplosmiddel aan de eerste onderste fase in een tweede hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van het volume van de water bevattende oplossing, waarbij een tweede bovenste fase en
20 een tweede onderste fase worden gevormd;
en
e) afscheiden van de tweede onderste fase van de tweede bovenste fase, waarbij de tweede onderste fase een aanzienlijke hoeveelheid van het polymere sulfonaat daarin opgelost bevat, terwijl de eerste en de
25 tweede bovenste fasen een aanzienlijk gedeelte van de schadelijke bijprodukten van de sulfonering daarin opgelost bevatten.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymere sulfonaat een polyvinylsulfonaat is.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het aanzienlijke gedeelte van het polyvinylsulfonaat groter dan 70% is.
30

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het aanzienlijke gedeelte van de schadelijke bijprodukten groter dan 70% is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 10 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

35 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 15 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tweede hoeveelheid nagenoeg gelijk is aan de eerste hoeveelheid.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de water

bevattende oplossing verder daarin opgelost niet omgezet monomeer sulfonaat bevat en de eerste en de tweede bovenste fasen een aanzienlijk gedeelte van het niet omgezette monomere sulfonaat daarin opgelost bevatten.

5 9. Werkwijze voor het vergroten van het molecuulgewicht van een polymeer sulfonaat, gekenmerkt door:

a) toevoegen aan een water bevattende oplossing met daarin opgelost een polymeer sulfonaat van een oplosmiddel, gekozen uit methanol, ethanol, aceton en dipropyleenglycolmonomethylether, in een eerste hoeveel-
10 heid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van de oplossing, waarbij een eerste bovenste fase en een eerste onderste fase worden gevormd, waarbij het polymere sulfonaat een eerste molecuulgewicht heeft;

b) scheiden van de eerste onderste fase van de eerste bovenste fase;

c) toevoegen van water aan de eerste onderste fase in een hoeveel-
15 heid, die voldoende is voor het verkrijgen van een volume van de eerste onderste fase, welk nagenoeg gelijk is aan het volume van de water bevattende oplossing;

d) toevoegen van het oplosmiddel aan de eerste onderste fase in een tweede hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van het volume
20 van de water bevattende oplossing, waarbij een tweede bovenste fase en een tweede onderste fase worden gevormd;

en

e) afscheiden van de tweede onderste fase van de tweede bovenste fase, waarbij de tweede onderste fase een aanzienlijke hoeveelheid van
25 het polymere sulfonaat daarin opgelost bevat, waarbij de aanzienlijke hoeveelheid van het polymere sulfonaat een tweede molecuulgewicht heeft, dat groter is dan het eerste molecuulgewicht.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het polymere sulfonaat een polyvinylsulfonaat is.

30 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het polyvinylsulfonaat een eerste of tweede molecuulgewicht groter dan 10.000 bezit.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 10 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

35 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 15 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de tweede hoeveelheid nagenoeg gelijk is aan de eerste hoeveelheid.

15. Alle uitvindingen, zoals hierin beschreven.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tweede hoeveelheid nagenoeg gelijk is aan de eerste hoeveelheid.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de water bevattende oplossing verder daarin opgelost niet omgezet monomeer sulfonaat bevat en de eerste en de tweede bovenste fasen een aanzienlijk gedeelte van het niet omgezette monomere sulfonaat daarin opgelost bevatten.

9. Werkwijze voor het vergroten van het molecuulgewicht van een polymeer sulfonaat, gekenmerkt door:

10 a) toevoegen aan een water bevattende oplossing met daarin opgelost een polymeer sulfonaat van een oplosmiddel, gekozen uit methanol, ethanol, aceton en dipropyleenglycolmonomethylether, in een eerste hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van de oplossing, waarbij een eerste bovenste fase en een eerste onderste fase worden gevormd, waarbij
15 het polymere sulfonaat een eerste molecuulgewicht heeft;

b) scheiden van de eerste onderste fase van de eerste bovenste fase;

c) toevoegen van water aan de eerste onderste fase in een hoeveelheid, die voldoende is voor het verkrijgen van een volume van de eerste onderste fase, welk nagenoeg gelijk is aan het volume van de water bevattende oplossing;
20

d) toevoegen van het oplosmiddel aan de eerste onderste fase in een tweede hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van het volume van de water bevattende oplossing, waarbij een tweede bovenste fase en een tweede onderste fase worden gevormd;

25 en

e) afscheiden van de tweede onderste fase van de tweede bovenste fase, waarbij de tweede onderste fase een aanzienlijke hoeveelheid van het polymere sulfonaat daarin opgelost bevat, waarbij de aanzienlijke hoeveelheid van het polymere sulfonaat een tweede molecuulgewicht heeft,
30 dat groter is dan het eerste molecuulgewicht.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het polymere sulfonaat een polyvinylsulfonaat is.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het polyvinylsulfonaat een eerste of tweede molecuulgewicht groter dan 10.000 bezit.
35

12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 10 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 15 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

GEWIJZIGDE CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het winnen en zuiveren van een polymeer sulfonaat, hoofdzakelijk bestaande uit:

a) toevoegen aan een water bevattende oplossing met daarin opgelost
5 een polymeer sulfonaat en schadelijke bijprodukten van de sulfonering, van een oplosmiddel, gekozen uit methanol, ethanol, aceton en dipropyleenglycolmonomethylether, in een eerste hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van de water bevattende oplossing, waarbij de water bevattende oplossing, waaraan het oplosmiddel is toegevoegd in de eerste
10 hoeveelheid, een eerste bovenste fase en een eerste onderste fase vormt;

b) scheiden van de eerste bovenste fase van de eerste onderste water bevattende fase;

c) toevoegen van water aan de eerste onderste water bevattende fase in een hoeveelheid, die voldoende is voor het verkrijgen van een volume
15 van de eerste onderste fase, welk nagenoeg gelijk is aan het volume van de water bevattende oplossing;

d) toevoegen van het oplosmiddel aan de eerste onderste fase in een tweede hoeveelheid van ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van het volume van de water bevattende oplossing, waarbij een tweede bovenste fase en
20 een tweede onderste fase worden gevormd;

en

e) afscheiden van de tweede onderste water bevattende fase van de tweede bovenste fase, waarbij de tweede onderste water bevattende fase een overwegende hoeveelheid van het polymere sulfonaat daarin opgelost
25 bevat, terwijl de eerste en de tweede bovenste fasen een overwegend gedeelte van de schadelijke bijprodukten van de sulfonering daarin opgelost bevatten.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymere sulfonaat een polyvinylsulfonaat is.

30 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat ten minste 70 gew.% van het polyvinylsulfonaat in de tweede onderste water bevattende fase is opgelost.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ten minste 70 gew.% van de schadelijke bijprodukten van de sulfonering in de eerste en
35 tweede bovenste fasen opgelost zijn.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 10 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de eerste en de tweede hoeveelheden ongeveer 15 tot ongeveer 25 vol.% zijn.

14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de tweede hoeveelheid nagenoeg gelijk is aan de eerste hoeveelheid.

UITTREKSEL

Werkwijze voor de scheiding van een polymeer sulfonaat zoals polyvi-
nylsulfonaat met een betrekkelijk groot molecuulgewicht, uit ongewenste
5 bijprodukten van de sulfonering. Een water bevattende oplossing, die een
polymeer sulfonaat daarin opgelost bevat, wordt in aanraking gebracht met
ongeveer 7,5 tot ongeveer 40 vol.% van een oplosmiddel, dat gekozen is
uit methanol, ethanol, aceton of dipropyleenglycolmonomethylether voor
het verwijderen van ongewenste bijprodukten van de sulfonering daaruit en
10 voor het verhogen van het molecuulgewicht van het polymere sulfonaat.

fig. 1.



