



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

87359

C (15) Patentti julkaisu
Patent publicat 00 10 1980

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08F 8/32, 20/56

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	870769
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.02.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	23.02.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.08.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.09.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
24.02.86 US 831963 P	

(71) Hakija - Sökande

1. **Nalco Chemical Company**, One Nalco Center, Naperville, Ill. 60566-1024, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Fong, Dodd Wing**, 1275 Leverenz Road, Naperville, Ill. 60565, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

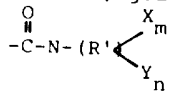
Substituoituja amidisivuryhmiä sisältävä vesiliukoinen polymeeri, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttö
Vattenlöslig polymer innehållande substituerade amidsidogrupper, förfarande för den framställning och användning av den

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

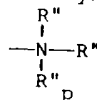
US A 3478003 (C 08F 27/08), US A 3503946 (C 08F 3/90), US A 4251410 (C 08F 8/28),
US A 4297226 (E 21B 43/22), US A 4330440 (C 08L 1/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vesiliukoisia polymeerejä, jotka sisältävät alkoksylaattiryhmiä, tertiäärisiä tai kvaternäärisiä amiinifunktionaalisia ryhmiä ja niiden seoksia, sekä polymeerejä, jotka voivat myös sisältää muita funktionaalisia ryhmiä ja jotka ovat käyttökelpoisia vesiliuoksissa tai vesipitoisissa ympäristöissä. Erityisesti keksintö koskee vesiliukoista, substituoitua amidia sisältävää polymeeriä, jonka molekyylimassa on vähintään 500 ja jossa on vähintään yksi mooliprosentti alkuperäisistä substituoiduista amidiryhmistä polymeerissä substituoituina amidirakenteina, joita esittää kaava



jossa R' on monivalenttinen, silloittava hiilivetyryhmä, joka on alkyyli-, aryyli- tai alkaryyliryhmä; syklinen ryhmä; heterosyklinen ryhmä tai niiden seos; X:llä on kaava:

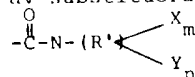


jossa R'' on hiilivetyryhmä, joka on alkyyli-, aryyli-, tai alkaali-ryhmä, syklinen ryhmä, heterosyklinen ryhmä, tai kahden R''-ryhmän muodostama rengas, alkoksyyli-ryhmä, jolla on kaava: $-(\text{CH}_2\text{CHO})_q\text{R}'''$, tai

niiden seos, ja jossa p on 0 tai 1 sillä ehdolla, että kun p on 1, niin elektroneutroloivaa vastaionia on mukana ekvivalenttimäärä; R''' on vety tai hiilivetyryhmä, joka on alkyyli- tai alkaryyliryhmä, tai syklinen ryhmä tai niiden seos; Y on $-\text{OR}'''$, $-(\text{CH}_2\text{CHO})_q\text{R}'''$, tai niiden

seos; ja R on vety tai alempi ($C_1 - C_4$)-alkyyliryhmä, q on 1-50; ja m on 0-20, sillä ehdolla, että m+n on vähintään yksi. Lisäksi keksintö koskee myös muiden erityyppisten vesiliukoisten polymeerien talteenottoa, jotka polymeerit sisältävät alkoholi- tai alkoksilaattifunktionaalisia ryhmiä, mahdollisesti yhdessä ylimääräisten, muiden funktionaalisten ryhmien kanssa. Menetelmä näiden polymeerien valmistamiseksi on myös kuvattu.

Uppfinningen avser vattenlösliga polymerer, vilka innehåller alkoxilat, tertiära eller kvartära aminfunktionella grupper och blandningar därav samt polymerer, vilka även kan innehålla andra funktionella grupper och vilka kan vara användbara i vattenlösningar eller vattenhaltiga omgivningar. Speciellt avser uppfinningen en vattenlöslig, substituerad-amidinneållande polymer, vilken har en molekylvikt av åtminstone 500 och vari åtminstone 1 mol% av de ursprungliga amidgrupperna i polymeren består av substituerade amidstrukturer med formeln:



vari R' är en multivalent kolvätebrygggrupp med 1-20 kolatomer och kan bestå av alkyl; aryl; alkaryl; en cyklisk grupp; en heterocyklisk grupp och blandningar därav; X har formeln:



vari R'' är en kolvätegrupp vald bland alkyl, aryl, alkaryl, en cyklisk grupp, en heterocyklisk grupp, eller två R''-grupper tagna tillsammans för bildande av en ring, alkoxigrupper med formeln $-(\text{CH}_2\text{CHO})_q \text{R}'''$, och

blandningar därav, och p är 0-1, med villkor att då p är 1, är en elektroneutraliserande motjon närvarande i ekvivalent mängd; R''' är väte eller en kolvätegrupp, som valts bland alkyl, aryl eller alkaryl, en cyklisk grupp eller blandningar därav; Y är $-\text{OR}'''$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_q \text{R}'''$,

och blandningar därav och R är väte eller en lägre (C_{1-4})alkylgrupp, q är 1-50; och m är 0-20, med villkor att m+n är åtminstone 1. Dessutom avser uppfinningen utvinningen av andra, olika typer av vattenlösliga polymerer, vilka innehåller nämnda alkohol- eller alkoxilatfunktionella grupper och som har eller saknar ytterligare funktionella grupper. Ett förfarande för framställning av dessa polymerer beskrivs även.

Substituoituja amidisivuryhmiä sisältävä vesiliukoinen polymeeri, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttö

5 Keksintö koskee vesiliukoista polymeeriä, joka sisältää substituoituja amidisivuryhmiä, ja menetelmää sen valmistamiseksi sekä sen käyttöä.

 Vesiliukoisten polymeerien synteesi on ollut yleensä rajoittunut tiettyjen vinyylimonomeerien, jotka sisältävät erilaisia funktionaalisia ryhmiä, kuten karboksylaattia, amidia, sulfaattia, jne. käyttöön. Esimerk-
10 kejä sellaisista monomeereistä ovat asyylihappo, akryyliamidi ja AMPS (2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo). Lisäksi muita funktionaalisia ryhmiä sisältävien, vinyylisten, vesiliukoisten polymeerien synteesi on ollut
15 rajoittunut siihen näkökantaan, että vain tietyt tyypit näistä monomeereistä ovat kaupallisesti tuotettuja.

 Sen tuloksena näiden vesiliukoisten polymeerien käyttö on rajoittunut yllä mainittuihin rakenteisiin tai niiden samalla tavoin modifioituihin rakenteisiin. Olisi
20 sen vuoksi etu alalla, jos muita vesiliukoisia, vinyylisiä, polymeerisiä kemiallisia rakenteita voitaisiin sintetisoida vinyylipolymeerisellä rungolla, jotka rakenteet sisältäisivät muita funktionaalisia ryhmiä, kuten alkoholi- tai eetteriryhmiä, tai esimerkiksi etoksilaattiryhmiä, ja jotka rakenteet voisivat myös sisältää muita
25 funktionaalisia ryhmiä, jotka voisivat vahvistaa näiden vesiliukoisten polymeerien käyttöä tietyissä sovellutuksissa kuten dispergointiaineina veden käsittelyssä, katalakiveä estävinä aineina, flokkulointiaineina, koaguloointiaineina, sakeutusaineina ja vastaavina.
30 Vastaavasti on tämän keksinnön tärkeä näkökohta

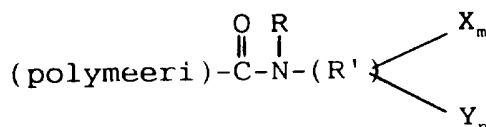
 luoda vesiliukoisia polymeerejä, jotka sisältävät alkoksilaatti-, tertiäärisiä tai kvaternäärisiä amiinifunktionaalisia ryhmiä ja niiden seoksia; ja lisäksi, jotka polymeerit voivat myös sisältää muita funktionaalisia ryh-
35 miä.

miä, jotka voivat olla hyödyllisiä käytettäessä vesiliuoksissa tai -ympäristöissä.

Tätä keksintöä voidaan myös soveltaa syntetisoitaessa tai otettaessa talteen erityyppisiä vesiliukoisia polymeerejä, jotka sisältävät alkoholi- tai alkoksilaattifunktionaalisia ryhmiä ilman tai yhdessä ylimääräisten muiden funktionaalisten ryhmien mukanaoloa, jotka voivat olla hyödyllisiä lisättäessä näitä polymeerejä vesisysteemeihin, kuten myös polymeerejä, jotka voivat sisältää muita funktionaalisia ryhmiä kuten hydroksyyliä, eetteriä, alkoksiloituja ryhmiä ja/tai niiden seoksia, joita ei ole tähän mennessä tunnettu tai käytetty.

Esillä oleva keksintö liittyy sellaisten vesiliukoisten polymeerien modifiointiin, jotka sisältävät funktionaalisia amidisivuryhmiä, kuten polymeerit, jotka ensisijaisesti on johdettu akryyliamidista, joka sisältää vinyylisiä polymeerejä/kopolymeerejä tai alkyyli-substituidusta akryyliamidista, joka sisältää vinyylisiä polymeerejä tai kopolymeerejä, ja jotka polymeerit/kopolymeerit ovat vesiliukoisia ja sisältävät lisäksi amidifunktionaalisia ryhmiä, jotka on johdettu akryyliamidista, metyyliakryyliamidista, etyyliakryyliamidista ja vastaavista.

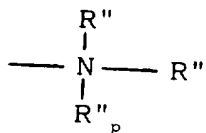
Keksintö koskee vesiliukoista polymeeriä, joka sisältää substituoituja amidisivuryhmiä. Polymeerille on tunnusomaista, että sen moolimassa on vähintään 500 ja että vähintään 1 mooli-% polymeerin alkuperäisistä amidisivuryhmistä on muutettu substituoituiksi amidisivuryhmiksi, jolloin polymeerin rakenne on



jossa R on vety tai alempi C₁₋₄-alkyyli, R' on monivalentti-

nen siltahiilivetyryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia ja joka voi olla lineaarinen tai haarautunut alkyyli; aryyli; alk-
 aryyli; syklinen; heterosyklinen, tai niiden seos;
 X on ryhmä, jonka kaava on

5



jossa R'' on hiilivetyryhmä, joka on lineaarinen tai haarautunut alkyyli, aryyli, alkaryyli, syklinen tai heterosyklinen, tai kaksi R''-ryhmää muodostaa yhdessä renkaan, tai alkoksyyli-ryhmä, jonka kaava on $-(\text{CH}_2\text{CHO})_q\text{R}'''$, tai

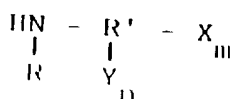
niiden seos, jolloin R''' on vety tai hiilivetyryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia ja joka on lineaarinen tai haarautunut alkyyli-ryhmä, aryyli- tai alkaryyli-ryhmä tai syklinen tai heterosyklinen ryhmä tai niiden seos;

Y on $-\text{OR}'''$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_q\text{R}'''$ tai niiden seos; ja
 m on 0-20;
 n on 1-20;

p on 0-1, sillä ehdolla, että kun p on 1, niin läsnä on ekvivalenttisesti elektroneutraloiva vastaioni; ja
 q on 1-50.

Keksintö koskee myös edellä kuvatun polymeerin käyttöä vedenkäsittelyssä, esim. dispergointiaineena, katalakiveä estävänä aineena, flokkulointiaineena, koaguloointiaineena tai sakeutusaineena.

Lisäksi keksintö koskee menetelmää mainitun polymeerin valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että polymeeri/kopolymeeri, joka sisältää funktionaalisia amidisivuryhmiä, transamidoidaan kemiallisella reagenssilla, jonka kaava on



jossa symboleilla on patenttivaatimuksissa 1-11 esitetyt merkitykset.

5 Kemiallinen reagenssi on ensisijassa reaktiivisella aminoryhmällä substituoitu yhdiste, joka sisältää myös alkoksilaattifunktionaalisia ryhmiä, ja/tai tertiääristen ja kvaternääristen amiinien funktionaalisia ryhmiä, ja niiden seoksia; ja missä reaktiivinen amiinifunktionaalinen ryhmä sisältää vähintään yhden aktiivisen vedyn substituoituna aminotyyppien. Vaikkakin substituoitua amiiniyhdisteet, joissa on sekä primäärisiä että sekundäärisiä amineja, voivat reagoida amidifunktionaalisuuden kanssa 10 polymeereissä transamidointireaktion olosuhteissa, jotta saadaan aikaan modifioituja, amidisivuryhmiä sisältäviä polymeerejä, on edullisempaa, että valittaessa sekundääristä amiinia tämän amidisivuryhmän sisältävien polymeerien modifioinnin suorittamiseksi, ei reaktiiviseen amiinotyyppien substituoitu alkyyliryhmä sisällä enempää kuin 4 hiiliatomia, s.o. alkyylisubstituoinnin tulisi rajoittua metyyli-, etyyli-, propyyli- ja butyylifunktionaalisuuteen 20 ja niiden isomeereihin. Tertiääristen amiinien ja kvaternäärisen ammoniumin funktionaalisuudet eivät ole reaktiivisia transamidointireaktiossa.

Kuitenkin on kaikkein edullisinta, että reaktiivisen amiinisubstituutio kemiallisessa reaktantissa on primäärinen aminofunktionaalinen ryhmä. Käytettäessä primäärisen aminofunktionaalisuuden omaavaa ryhmää transamidointireaktion suorittamiseksi reaktio helposti edistyy siten, että sekoitetaan vähintään 2, ja edullisesti 25-60 mooliprosenttia käytetystä kemiallisesta reaktantista vesiliukoisen polymeerin ketjuun, joka sisältää amidisivuryhmiä, korvaten sen vuoksi substituoitulla amidiryhmällä, joka sisältää alkoksilaattiryhmän, tertiäärisellä aminoryhmällä, kvaternäärisellä ammoniumryhmällä, tai niiden seoksilla sen mikä alunperin oli amidisivuryhmäfunktionaalisuus. 35

Yllä kuvatun kemiallisen reaktantin reaktiivisen amiinisubstituoinnin lisäksi tämä kemiallinen reaktantti sisältää myös joko vähintään yhden alkoksilaattiryhmän, vähintään yhden tertiäärisen aminoryhmän, vähintään yhden kvaternäärisen ammoniumryhmän tai se voi sisältää minkä tahansa näistä tai kaikkien näiden funktionaalisten ryhmien seoksia.

Alkoksilaattifunktionaalisen ryhmän ja reaktiivisen amiinifunktionaalisen ryhmän lisäksi kemiallinen reaktantti voi myös sisältää muita funktionaalisia ryhmiä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluu eetteriryhmiä, tertiäärisiä amino- ja kvaternäärisiä ammoniumryhmiä tai niiden seoksia. Edullisesti kemiallinen reaktantti on rajoitettu sisältämään reaktiivisen primäärisen aminoryhmän, joka vastaa transamidointireaktiota, vähintään yhden alkoksilaattiryhmän, joka mahdollistaa alkoksiloidun, vesiliukoisen polymeerin muodostumisen, ja/tai tertiäärisen aminoryhmän, tai kvaternäärisen ammoniumfunktionaalisen ryhmän, joiden mukanaolo erikseen tai yhdessä voi vahvistaa menetelmälläni syntetisoitujen vesiliukoisten, alkoksilaattia sisältävien polymeerien aktiivisuutta.

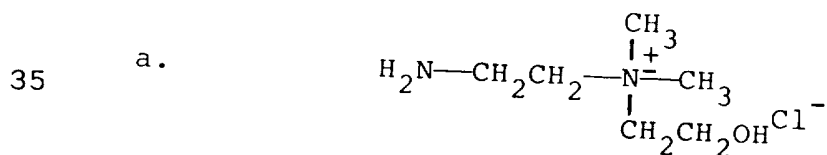
Kaikkein edullisimmin kemiallinen reaktantti sisältää primäärisen amiiniryhmän, yhden tai useamman tertiäärisen aminoryhmän, ja yhden tai useamman alkoksilaattiryhmän, joka voi sisältää 1-50 toistoyksikköä rakenteesta:

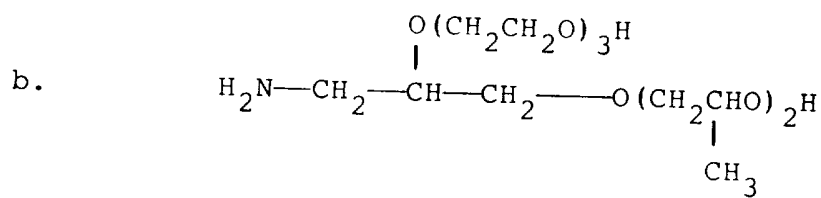
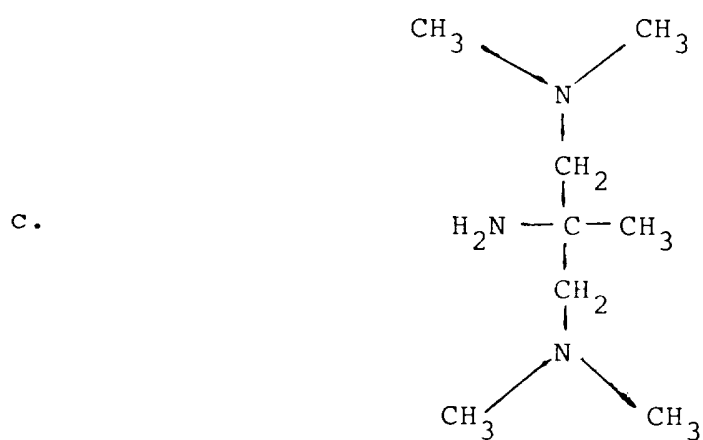
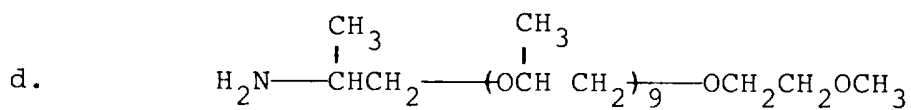
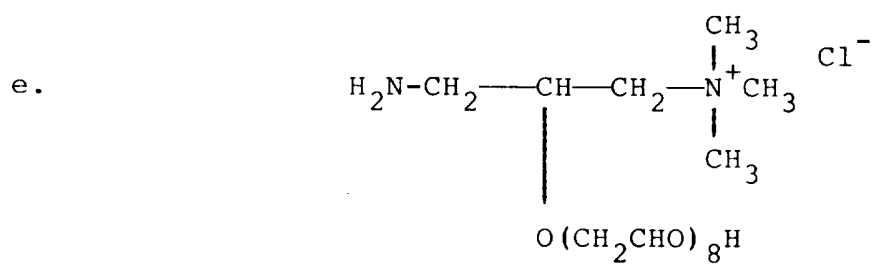
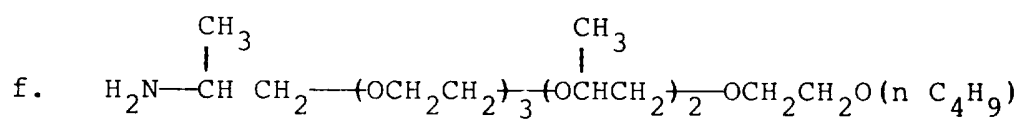
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})\text{R}'' \end{array}, \text{ missä } q = 1-50,$$

ja R ja R'' ovat yllä olevien merkitysten mukaisia.

Useita edullisia yllä kuvatun kemiallisen reaktantin aineksia on osoitettu seuraavissa kaavoissa:

Kaava II

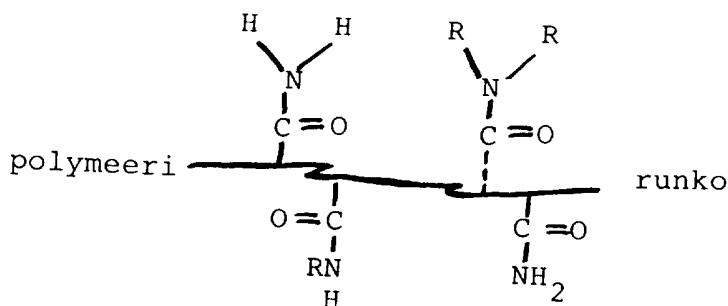




Akryyliamidisivuryhmiä sisältävät polymeerit

Akryyliamidisivuryhmiä sisältävät polymeerit ovat vesiliukoisia polymeerejä, joilla on yleinen rakenne sellainen, joka sallii amidisivuryhmän mukanaolon kuten on osoitettu kaavassa III:

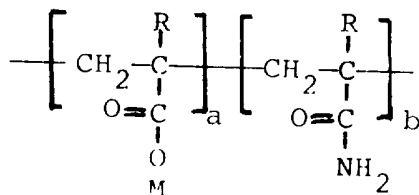
Kaava III



Kaavassa III, kuten voidaan havaita, amidisivuryhmä voi olla primäärinen amidi, sekundäärinen amidi, tai tertiäärinen amidiyhdiste tai niiden seos. Edullisesti, jotta saavutettaisiin kohtuullisia konversioita näistä amidisivuryhmistä alkoksilaatiksi, tertiääriseksi aminoksi tai kvaternääriseksi ammoniumiksi tai niiden seoksiksi, yllä kuvatuiksi funktionaaliseksi ryhmiksi, amidiryhmä on primäärinen amidiryhmä.

Kaikkein todennäköisimpiä vesiliukoisia polymeerejä, jotka sisältävät amidisivuryhmäfunktionaalisuuden, ja jotka polymeerit ovat helposti modifioitavissa transamidointireaktioni olosuhteissa, ovat kaavan IV kuvaamia vesiliukoisia polymeerejä:

Kaava IV



Kaavassa IV:

R on riippumattomasti valittu kussakin tapauksessa ryhmästä, johon kuuluvat vety, alemmat alkyyliryhmät, joissa on 1-4 hiiliatomia,

5 M on riippumattomasti valittu kussakin tapauksessa vedyn, alempien alkyyliryhmien ($C_1 - C_4$), alkalimetallien, maa- alkalimetallin ja ammoniumionien sekä niiden seosten joukosta;

10 ja a ja b ovat kokonaislukuja, joilla on seuraavat riippuvuudet:

a/b vaihtelee välillä 0-100, ja

a + b on riittävä, jotta saadaan aikaan polymeeri, jonka moolimassa on vähintään 500. Edullisesti summa a + b on riittävä, jotta saadaan aikaan moolimassa, joka vaihtelee

15 noin 1000-20 000 000.

Kuten voidaan havaita, yllä kuvatut polymeerit voivat olla akryyliamidin tai sen alkyylihomologiin homopolymeerejä, s.o. metakryyliamidin ja vastaavien, ne voivat olla akryyliamidin ja akryylihapon tai sen homologiin kuten metakryylihapon kopolymeerejä tai vastaavia, tai ne

20 voivat olla termopolymeerejä ja suurempia muiden monomeerien, joilla on vinyylinen luonne, kanssa, jotka sisältävät akryyliamidia ja akryylihappoa ja niiden monoligite kuten metakryylihapo, metasyyliamidi ja vastaava.

25 Kemiaallinen reaktio, joka on edullinen tämän keksinnön alkoksiloitujen ja/tai kationisten polymeerien aikaansaamiseksi on reaktio, jota voidaan yleisesti nimittää transamidointireaktioksi. Tämä reaktio korvaa reaktiivisella amiiniyhdisteellä, joka voi myös sisältää muita funktionaalisia ryhmiä kuten alkoksilaattifunktionaalisia ryhmiä, typpiosuuden riippuvassa amidisivuryhmässä, joka sisältyy polymeerirunkoon, kuten yllä on kuvattu.

30 Tämä transamidointireaktio on havaittu olevan yleinen reaktio, jolla voidaan saada aikaan esimerkiksi vesiliukoisen polymeerin amidisivuryhmäfunktionaalisuuden amidi-

35

tyyppiryhmän korvautuminen reaktiivisella aminolla, joka sisältyy alkoksiloituihin reaktantteihin, jolloin saadaan aikaan ainutlaatuisia alkoksiloituja amidia sisältäviä polymeerejä.

5 Reaktio-olosuhteet vaativat, että polymeerit, jotka sisältävät amidisivuryhmiä, liukenevat tai helposti dispergoituvat liuottimeen, joka on yleinen liuotin yllä kuvattuun luokkaan kuuluvalla kemiallisella reaktantille. Toisin sanoen sekä modifioitava polymeeri että kemiallinen reaktantti tulisi olla liukenevia tai dispergoituvia samaan liuotinsysteemiin.

10 Yleisiin liuottimiin, jotka on havaittu hyödylliseksi tässä reaktiossa, kuuluvat, mutta niihin ei rajoituta, vesi, dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, diglyymi ja niiden seokset, ja näiden liuotinten seokset, joko yksittäin tai otettuna yhdessä toisten sekoittuvien liuottimien kuten etanolin, tertiäärisen butanolin, 2-metoksietyylieetterin ja vastaavien kanssa.

15 Edullinen liuotin, joka on yleinen liuotin sekä amidisivuryhmiä sisältävälle polymeerille että reaktiivisen aminoryhmän sisältävälle kemialliselle reaktantille on vesi, erityisesti, mikäli polymeeri, joka sisältää amidisivuryhmän, on alunperin vesiliukoinen, kuten useimpien akryyliamidia sisältävien vinyylipolymeerien tapauksessa. Toinen edullinen yleinen liuotin reaktiolle on vesi-öljyssä-emulsio, jossa dispergoitunut vesifaasi sisältää liuonneena tai dispergoituneena siihen sekä amidisivuryhmiä sisältäviä polymeerejä että kemiallisia reaktantteja, joita yllä on kuvattu.

20 Sen jälkeen kun amidisivuryhmiä sisältävät polymeerit on liuotettu yleiseen liuottimeen, edullisesti veteen, kemiallinen reaktantti voidaan lisätä, jotta saadaan amidin liuos tai dispersio, joka sisältää tämän keksinnön polymeeriä ja kemiallista reaktanttia. Ei ole merkitystä, lisätäänkö ensin polymeeri vai reaktantti yleis-

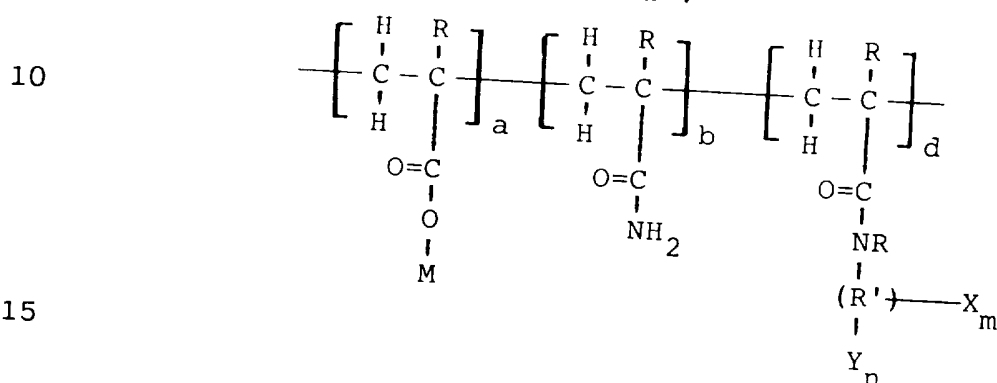
seen liuottimeen. Tämä seos lisätään sitten tai sitä pidetään reaktioastiassa, joka kestää paineistetun kemiallisen reaktion, esimerkiksi, Parr Bomb-tyyppinen astia. Astia suljetaan ja kuumennetaan vähintään 100 °C:n lämpötilaan, edullisesti vähintään 110 °C:een, ja kaikkein edullisimmin vähintään 120 °C:n lämpötilaan. Mikäli lämpötila nostetaan yli 100 °C:n, astian sisältö voi laajeta ja paine astian sisällä voi ylittää ilmanpaineen ja riippuen liuottimesta, käytetyistä kemiallisista reaktanteista ja vastaavista, voi paine nousta 5-15 ilmakehään, ja mahdollisesti korkeammalle. Paine reaktioastian sisällä on kontrolloimaton muuttuja, ja sitä säädellään ainoastaan siinä määrin, että astia on suljettu, että saavutetaan vähintään 100 °C:n reaktiolämpötila tai korkeampi, ja että astia voi sisältää enemmän vai vähemmän haihtuvan luonteen omaavia liuottimia tai reaktantteja, joilla liuottimilla ja reaktanteilla on sen luonteinen höyrynpaine, että yli 100 °C:n lämpötilassa vaaditaan paineastioita.

Kun reaktioastian sisältö on saavuttanut vähintään 100 °C:n, ja edullisesti 110 °C:n lämpötilan, reaktion annetaan tapahtua vähintään 3 minuuttia tässä lämpötilassa, ja edullisesti sellaisen ajan, joka tarvitaan vähintään 25 prosentin minimikonversion saavuttamiseksi lisätyistä kemiallisen reaktantin määrästä. Kemiallinen reaktantti muuttuu tietysti substituoiduksi amidisivuryhmäksi, joka on yllä olevan yhteenvedon mukaisen transamidointireaktion tuote. Mikäli polymeeri on akryyliamidin tai metakryyliamidin homopolymeeri tai amidia sisältävien vinyylimonomeerien kopolymeeri, jotka ovat sellaisia, ettei mukana ole muita funktionaalisia sivuryhmiä amidifunktionaalisten ryhmien lisäksi, ovat reaktio-olosuhteet sellaiset, että vähintään tietyssä määrin voi tapahtua amidihydrolyysia niissä reaktioissa, joissa vettä tai vettä sisältävää liuotinta käytetään. Sellaisissa tapauksissa lopullinen polymeerituote voi sisältää karboksylaatti-

funktionaalista ryhmää modifioitujen, substituoitujen amidiryhmien lisäksi sekä reagoimattomia lähtöaineamidi-ryhmiä, jotka ovat jäljellä lähtöainepolymeeristä.

5 Kuvatulla kemiallisella reaktiolla tai menetelmällä voidaan syntetisoida seuraavan rakenteen omaavia polymeerejä:

Kaava V

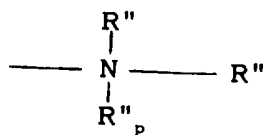


missä R on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa, se on H tai alempi alkyyli ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-ryhmä;

20 M on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa, se on vety, alempi alkyyli ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-ryhmä, alkalimetalli, maa-alkalimetalli, tertiäärinen amiini tai ammonium-ioni tai niiden seos,

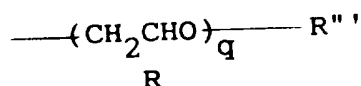
25 R' on monivalenttinen silloittava hiilivetyryhmä, jolla on 1-16 hiiliatomia ja se on valittu lineaarisen, haaroittuneen, syklisen, aromaattisen ja heterosyklisen funktionaalisen ryhmän ja niiden seosten joukosta;

X:ksi on valittu



30 ja missä R'' on hiilivetyä sisältävä funktionaalinen ryhmä, joksi on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa lineaarinen alkyyli-, haarautunut alkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, syklinen, heterosyklinen ryhmä, tai kahden R''-ryhmän muodostama rengas ja alkoksyyli-ryhmää edustaa:

35



ja niiden seokset;

ja missä p on 0 tai 1, ehdolla että p:n ollessa 1, elektroneutraloivaa vastaionia on läsnä ekvivalentti määrä, ja

missä

R

Y on $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_q \text{R}''$, missä R, q ja R'' on yllä määritellyn mukaisia.

a, b ja d ovat kokonaislukuja, jotka noudattavat seuraavia suhteita;

a/b on 0-100

b/d on 0,01-100

a/d on 0-100,

ja summa a+b+d on riittävän suuri aikaansaamaan moolimassan, joka on vähintään 1000,

ja suhde d:(a+b) on 20:1 - 1:100;

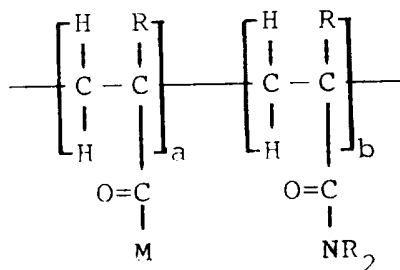
ja missä

q vaihtelee 1-50, ja

m vaihtelee 0-16, ja

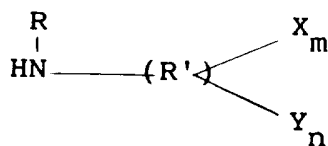
n vaihtelee 1-16, ehdolla, että kun m on nolla, niin summa m+n on 1-30; missä prosessissa reagoivat yleisessä liuoksessa, lämpötilassa, joka on vähintään 100 °C, suljetussa, paineistetussa astiassa;

A. polymeeri, jonka moolimassa on vähintään 500, ja jossa on funktionaalisia amidisivuryhmiä, jota polymeeriä esittää rakenne:



missä R:llä, M:llä, a:lla ja b:llä on sama merkitys kuin yllä.

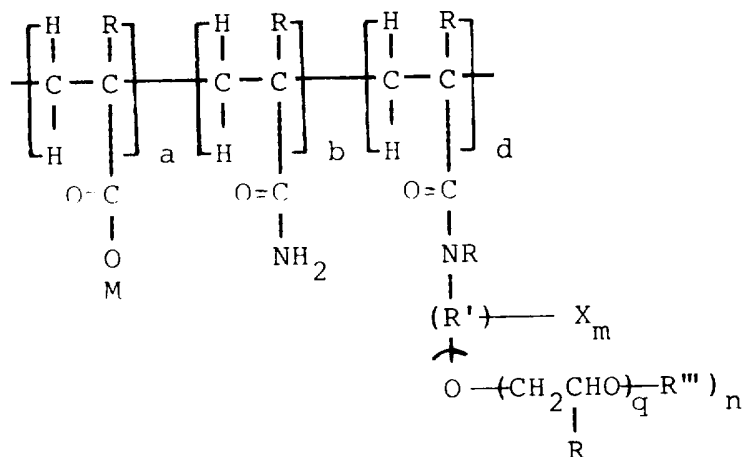
B. kemiallinen reaktantti, jolla on rakenne:



missä R, R', X, Y, m ja n ovat yllä olevan merkityksen mukaisia; ja missä kemiallisen reaktantin moolisuhde amidisivuryhmiin vaihtelee noin 5:1 - 1:100; ja reaktio tapahtuu riittävän aikaa, jotta tapahtuu kemiallisen reaktantin vähintään 25 % konversio vesiliukoiseksi, substituoitua amidia sisältäväksi polymeeriksi; ja sitten otetaan talteen vesiliukoinen, substituoitua amidia sisältävä polymeeri.

Polymeerin talteenotto voidaan suorittaa useilla alaan perehtyneillä tutulla tavalla. Esimerkiksi polymeerit voidaan saostaa lisäämällä saostavia liuottimia, tai ei-liuottimia, reaktioseokseen. Esimerkiksi metanolia tai asetonia voidaan lisätä reaktioseokseen joko sellaisenaan tai tislauksella tai tyhjötislauksella konsentroimisen jälkeen polymeerin saostamiseksi. Polymeerit voidaan myös ottaa talteen liuottimen ja reagoimattoman kemiallisen reaktantin tyhjötislauksella reaktiotuoteseoksesta. Polymeerit voidaan myös ottaa talteen geelipermeaatiokromatograafisilla menetelmillä. Kuitenkin polymeerit pääasiassa otetaan talteen yksinkertaisesti liuoksena yleisessä liuottimessa, jota käytetään transamidointireaktion suorittamiseksi, ja käytetään sellaisenaan. Riippuen polymeerin ominaisuuksista, kuten substituoitioasteesta, substituuotityypistä, moolimassasta, ja vastaavista, polymeerejä voidaan käyttää flokkulantteina, koagulantteina, dispergoivina aineina, slurria stabilisoivina aineina, kollektoreina, retentioapuaaineina, vettä poistavina aineina ja vastaavina.

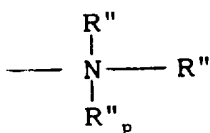
Menetelmällä valmistetaan edullisesti vesiliukoisia, alkoksiloituja polymeerejä, joilla on satunnaisesti toistuvia mooliyksikköjä, joita esittää kaava:



missä R on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyksi tai alemmiksi alkyyli ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-ryhmiksi;

M on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyksi, alemmaksi alkyyli($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-ryhmäksi, alkalimetalliksi, maa-alkalimetalliksi, tertiäärisiksi amiineiksi, kvaternäärisiksi ammoniumiksi ja ammoniumioniksi ja niiden seoksiksi; R' on monivalenttinen hiilivetyä sisältävä silloittava ryhmä, jossa on 1-16 hiiliatomia ja joksi on valittu lineaarinen alkyyli-, haarautunut alkyyli-, syklinen, aromaattinen, heterosyklinen ja niiden seosten funktionaalisia ryhmiä;

X:ksi on valittu



ja niiden seokset;

missä R'' ja p ovat yllä olevan merkityksen mukaisia ja R''':llä on yllä kuvattu merkitys;

ja missä

a, b ja d ovat kokonaislukuja, jotka noudattavat seuraavia suhteita:

a/b on 0-100

b/d on 0,01-100

a/d on 0-100 ja

summa $a+b+d$ on riittävä aikaansaamaan moolimassa, joka on vähintään 1000,

ja suhde $d:(a+b)$ on 20:1 - 1:100;

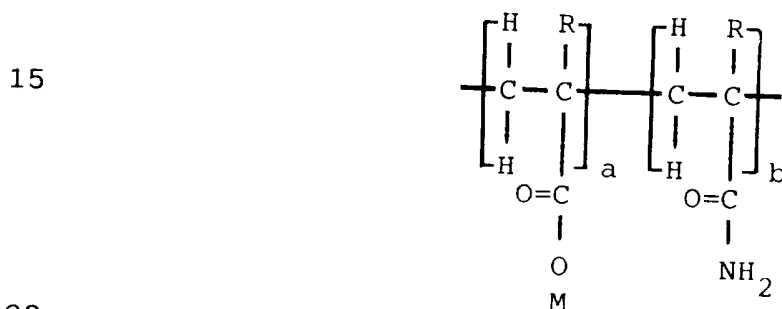
ja missä

5 n ja m molemmat vaihtelevat 0-16, ja summa $m + n$ on vähintään 1 ja

q vaihtelee 0-50;

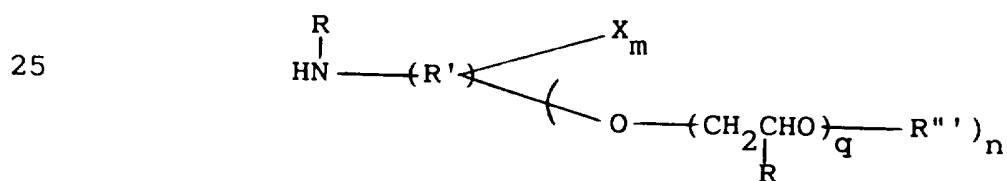
missä prosessissa reagoivat yleisessä liuottimessa lämpötilassa, joka on vähintään 100 °C:

10 A. polymeeri, jonka moolimassa on vähintään 500 ja jossa on funktionaalisia amidisivuryhmiä, ja jota esittää rakenne:



missä R , M , a ja b ovat samassa merkityksessä kuin yllä, ja

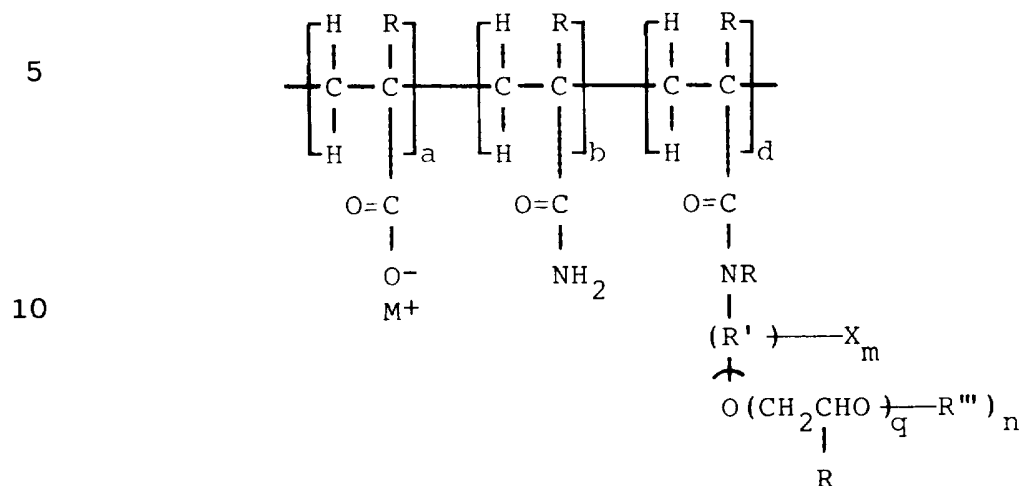
B. kemiallinen reaktantti, jolla on rakenne:



missä R , R' , R'' , X , m , n ja q ovat yllä olevan merkityksen mukaisia; ja missä kemiallisen reaktantin moolisuhde amidisivuryhmiin vaihtelee noin 5:1 - 1:100; ja missä reaktio tapahtuu riittävän ajan, jotta vähintään tapahtuu 25 % kemiallisen reaktantin konversio vesiliukoiseksi, alkoksiloiduksi polymeeriksi; ja otetaan talteen vesiliukoinen, alkoksiloitu polymeeri.

35

Menetelmällä valmistetaan edullisimmin vesiliukoisia, alkoksiloituja polymeerejä, joita esittää kaava:



15

missä R on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyksi tai alemmiksi alkyyli($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-ryhmiksi;

M on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyksi, alkalimetalleiksi ja ammoniumioneiksi ja ammoniumioneiksi

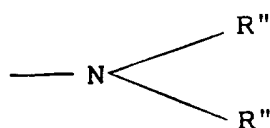
20

ja niiden seoksiksi;

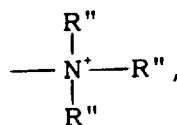
R':ksi on valittu monivalenttinen, haarautunut alkyyli-, lineaarinen alkyyli- tai syklinen, silloittava hiilivetyryhmä, jossa on 1-8 hiiliatomia;

X:ksi on valittu

25



ja



ja niiden seokset;

30

n vaihtelee 1-6;

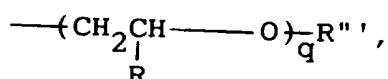
m vaihtelee 0-6; ja

q vaihtelee 1-25; ja

missä R'' on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa ryhmästä, johon kuuluvat alemmat ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-alkyyli-ryhmät,

35

ja alkoksilaattiryhmät, joita edustaa:



5 ja R''' on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyn, lineaarisen tai haarautuneen alkyyliryhmän, aryyli-

ryhmän, alkaryyliryhmän, syklisten ryhmien ja niiden seosten joukosta;

ja missä

a, b ja d ovat kokonaislukuja seuraavissa suhteissa:

10 a/b vaihtelee 0-100,

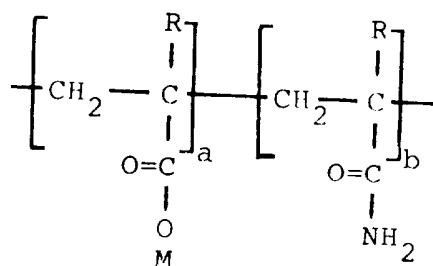
a/d vaihtelee 0-100,

b/d vaihtelee 0,01-100, ja

suhde d:(a+b) on noin 5:a - 1:25, ja

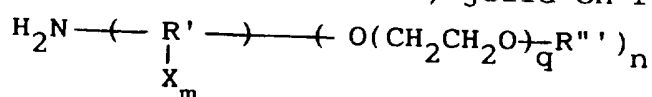
15 jossa mooliyksikköjen a, b ja d esiintyminen on satunnaista ja summalla a+b+d saavutetaan moolimassa, joka on vähintään 1000, edullisesti vähintään 2000, ja kaikkein edullisimmin noin 1000-20 000 000; jossa prosessissa reagoi vesiliuotuksessa:

20 A. polymeeri, jossa on fuktionaalisia amidisivuryhmiä ja jota edustaa rakenne:



25 missä R, M, a ja b ovat ylläolevan merkityksen mukaisia ja
30 missä summa a + b saavutetaan moolimassa, joka on vähintään 500; ja

B. kemiallinen reaktantti, jolla on rakenne:



35 missä R, R''', M, X, m, n ja q ovat yllä olevan merkityksen mukaisia; seuraavissa reaktio-olosuhteissa:

I. reaktiolämpötilassa, joka on vähintään 100 °C, ja edullisesti vähintään 110 °C;

II. reaktioajan, joka on vähintään 1/4 tunti ja edullisesti vähintään 1/2 tuntia;

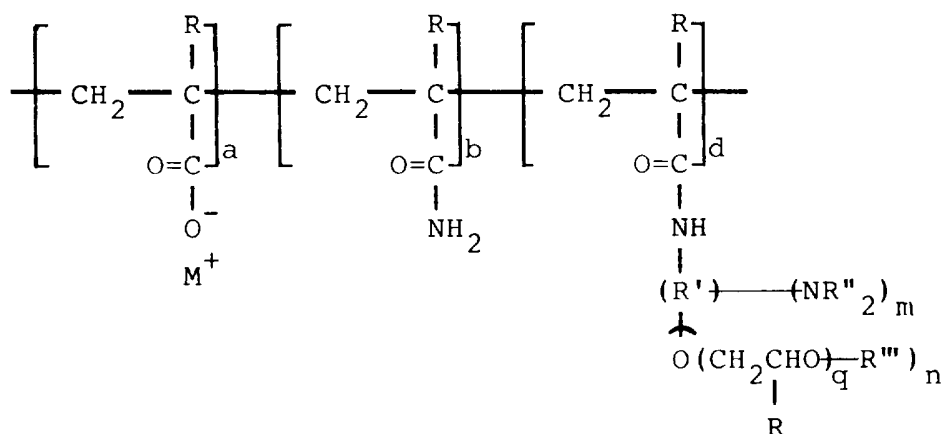
5 III. kemiallisen reaktantin moolisuhteen polymeeriin vaihdellessa noin 2:1 - 1:50;

10 IV. paineen vaihdellessa ilmanpaineessa 35 kertaa ilmanpaine, tai enemmän;
jolloin saavutetaan alkoksiloitujen polymeerien, joita on kuvattu yllä, synteesi, ja sitten otetaan talteen substituotua/alkoksiloitua amidia sisältävät polymeerit.

Menetelmällä voidaan erityisesti valmistaa alkoksiloituja polymeerejä, joita edustaa:

15

20



25

missä:

R on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa ryhmästä, johon kuuluvat vety, metyyli- ja etyyli-ryhmät;

M on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa ryhmästä, johon kuuluvat vety, natrium-, kalium-, ammoniumionit ja

30

niiden seokset:

R' on lineaarinen, tai haaroittunut, monivalenttinen silloittava alkyleeniryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia;

R'' on alempi alkyyli(C₁ - C₄)-ryhmä, tai alkoksilaattiryhmä, jota edustaa $\left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_q \text{R}''$

35

R

R'' on yksittäisesti valittu kussakin tapauksessa vedyksi tai alemmaksi alkyyli($C_1 - C_4$)-ryhmäksi, ja

m on 0-1;

n on 1-3;

5 q on 1-10; ja

a , b ja d ovat kokonaislukuja seuraavissa suhteissa:

a/d on 0-50,

a/b on 0-50,

b/d on 0,1-20,

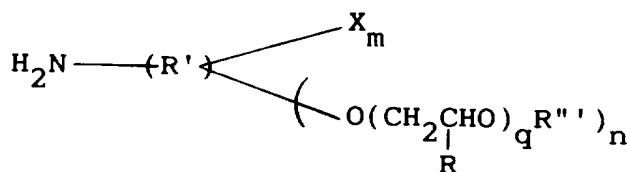
10 $d:(a+b)$ on 5:1 - 1:10, ja missä

summa $a + b + d$ on riittävä aikaansaamaan moolimassan, joka on vähintään 1000; jossa prosessissa reagoi vesiliuotuksessa vähintään 0,1 tunnin ajan vähintään

110 °C:n lämpötilassa, painetta säätelevässä reaktorissa,

15 ainekset:

A. reaktantti:

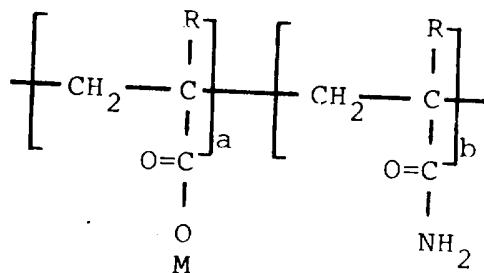


20

missä R , R' , R'' , X , m , n ja q ovat yllä olevan merkityksen mukaisia; ja

B. vesiliukoinen vinyylipolymeeri, jossa on riippuvia amidiryhmiä, jota esittää:

25



30

missä R , M , a ja b ovat yllä olevan merkityksen mukaisia, ja missä reaktantin moolisuhde amidisivuryhmiin vaihtelee

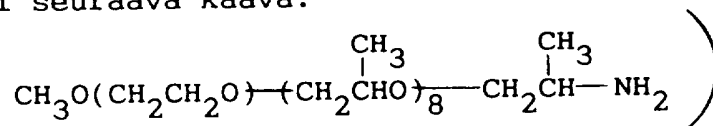
35

noin 2:1 - 1:5; ja sitten otetaan talteen alkoksiloitu polymeeri.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

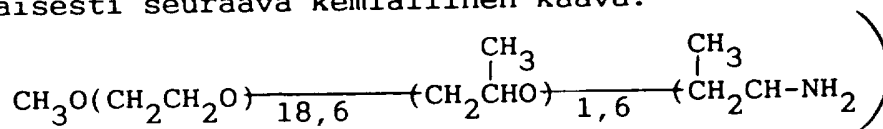
Esimerkki I

- 5 Poly[akryylihapon(25 mooliprosenttia)-akryyliami-
din (75 mooliprosenttia)] (31,5 % aktiiveja, 63 g) ja
Jeffamine M-600:n (106,1 g) seosta kuumennettiin 600 mil-
lilitran Parr-reaktorissa 150 °C:ssa seitsemän (7) tuntia.
10 Tuote karakterisoitiin LC-C13-NMR-menetelmillä. Jäännös-
Jeffamine M-600:n LC-analyysi osoitti, että 69,6 % panok-
sen laitetusta amiinista reagoi ja siten, polymeeri sisäl-
si 13,9 mooliprosenttia N-alkoksiloitua amidia (Jeffamine
M-600 on Texaco Chemical Companyn kaupp nimi ja sitä käy-
tetään kuvaamaan kemiallista reaktanttia, jolla on ensisi-
15 jaisesti seuraava kaava:



Esimerkki II

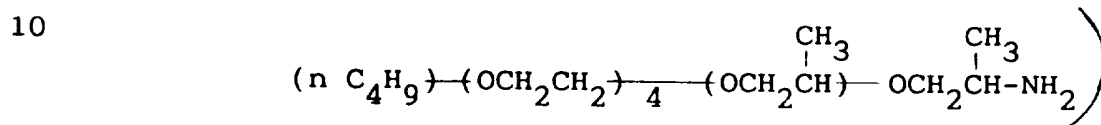
- 20 Poly[akryylihapon(25 mooliprosenttia)-akryyliami-
din (75 mooliprosenttia)] (31,5 % aktiiveja, 80 g) ja
Jeffamine-M-1000:n seosta kuumennettiin 300 millilitran
Parr-reaktorissa 150 °C:ssa seitsemän tunnin (7) ajan.
Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmällä. Jään-
25 nös-Jeffamine M-1000:n LC-analyysi osoitti, että 74,4 %
panokseen laitetusta amiinista reagoi, ja siten polymeeri
sisälsi 14,9 mooliprosenttia N-alkoksiloitua amiinia.
(Jeffamine-M-1000 on Texaco Chemical Companyn kaupp nimi
ja sitä käytetään kuvaamaan kemiallista reaktanttia, jolla
30 on ensisijaisesti seuraava kemiallinen kaava:



Esimerkki III

- 35 Poly[akryylihapon(25 mooliprosenttia)akryyliamidin
(75 mooliprosenttia)] (31,5 % aktiiveja, 129 g) ja Jeffa-

mine-M-360:n seosta kuumennettiin 300 millilitran Parr-reaktorissa, 150 °C:ssa seitsemän (7) tunnin ajan. Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmillä. Jäännös-Jeffamine-M-360:n LC-analyysi osoitti, että 50 % panokseen
 5 laitetusta amiinista reagoi ja siten polymeeri sisälsi 11 mooliprosenttia N-alkoksiloitua amidia: (Jeffamine M-360 on Texaco Chemical Companyn kauppanimi ja sitä käytetään kuvaamaan kemiallisesti reaktanttia, jolla on pääasiassa seuraava kemiallinen kaava:

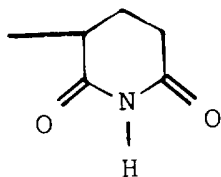


Esimerkki IV

Poly[akryylihapon(25 mooliprosenttia)akryyliamidin
 15 (75 mooliprosenttia)] (25,5 % aktiiveja, 150 g), 1-amino-2,3-propaanidiolin (10,6 g) liuosta kuumennettiin 300 millilitran Parr-reaktorissa, 150 °C, neljän (4) tunnin ajan. Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmillä. Polymeerin moolimassaksi havaittiin 14 600. Jäännös-1-amino-
 20 2,3-propaanidiolin LC-analyysi osoitti, että 92 % panokseen laitetusta amiinista reagoi ja siten polymeeri sisälsi 18,6 mooliprosenttia N-(2,3-dihydroksipropyyliamidia).

Esimerkki V

Poly[akryylihapon(50 mooliprosenttia)akryyliamidin
 25 (50 mooliprosenttia)] (31,5 % aktiiveja, 150 g), 1-amino-2,3-propaanidiolin (12 g) liuosta kuumennettiin 300 millilitran Parr-reaktorissa, 150 °C:ssa, neljän (4) tunnin ajan. Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmillä. Polymeerin moolimassaksi havaittiin 76 600. Jäännös-1-amino-
 30 no-2,3-propaanidiolin LC-analyysi osoitti, että 92 % panokseen laitetusta amiinista reagoi. Polymeerin koostumukseksi arvioitiin 50 mooliprosenttiaakrylaattia, 25 mooliprosenttia akryyliamidia, 18,3 mooliprosenttia N-(2,3-dihydroksi)propyyliamidia, ja 6,7 mooliprosenttia syklistä
 35 amidia, jota esittää rakenne:



5

Esimerkki VI

Poly[akryylihapon(25 mooliprosenttia)akryyliamidin (75 mooliprosenttia)] (27,5 % aktiiveja, 150 g), trishydroksimetyyli)aminometaanin (14 g) liuosta kuumennettiin 300 ml:ssa Parr-reaktorissa 150 °C:ssa, neljän (4) tunnin ajan. Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmillä. Polymeerin moolimassaksi havaittiin 11 600. LC-analyysi jäännös-tris(hydroksimetyyli)aminometaanista osoitti, että vain 14 % panokseen laitetusta aminosta reagoi ja siten polymeeri sisälsi noin 3 mooliprosenttia sekundääristä amidia.

Esimerkki VII

Poly[akryylihapon(50 mooliprosenttia)akryyliamidin (50 mooliprosenttia)] (31,5 % aktiiveja, 150 g), 2-amino-2-metyyli-1,3-propaanidiolin (13,9 g) liuosta kuumennettiin 150 °C:ssa 300 millilitran Parr-reaktorissa neljän (4) tunnin ajan. Tuote karakterisoitiin LC- ja C-13-NMR-menetelmillä. Polymeerin moolimassaksi havaittiin 16 000. Jäännösamiini määritettiin LC-menetelmillä. Polymeerin koostumukseksi arvioitiin 75 mooliprosenttia akrylaattia, 15 mooliprosenttia akryyliamidia, 3 mooliprosenttia sekundääristä amidia ja 7 mooliprosenttia syklistä imidiä.

Esimerkki VIII

Reaktio-olosuhteet olivat samanlaiset kuin esimerkissä I. Tässä erityisessä tapauksessa viimeistelty polymeeri sisälsi 7,6 mooliprosenttia akryyliamidiryhmistä muuntuneena N-(1,1-dimetyyli-2-hydroksi-etyyli)akryyliamidiryhmiksi. Lisäksi seuraavia polymeeriä voisi olettaa syntetisoituvan, mikäli akryyliamidia sisältävien polymeerien annettaisiin reagoida yllä kuvattujen käsittelyjen

- mukaan seuraavien kemiallisten reaktanttien kanssa: Odote-
tut tuotteet on kuvattu taulukossa I. Tässä taulukossa AA
tarkoittaa akryylihapo-meeriyksikköä (tai sen suoloja tai
estereitä); AcAm tarkoittaa akryyliamidi-meeriyksikköä,
5 ja a, b ja d ovat yllä olevien merkitysten mukaisia.
T osoittaa mitä tahansa terminaalista pääteryhmää mistä
tahansa vapaa radikaali-katalysaattorista, tai mistä ta-
hansa reaktorista, joka johtaisi propagoivan polymeerira-
dikaalin deaktivoitumiseen, sellaisen reaktion ollessa
10 disproportionaatio, vetyabstraktio, kytkentä ja vastaavat.

TAULUKKO I

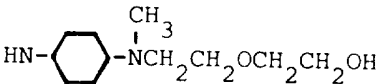
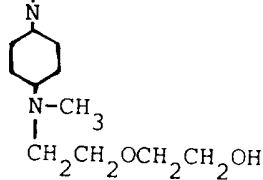
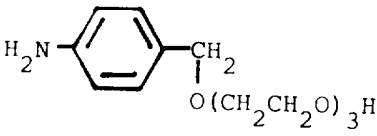
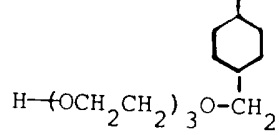
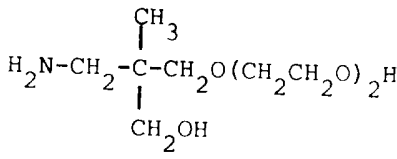
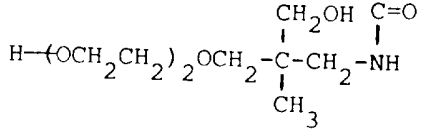
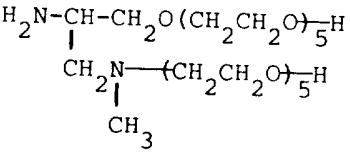
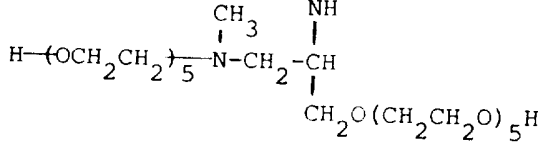
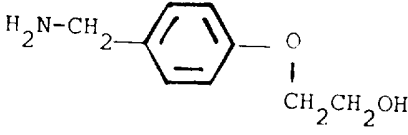
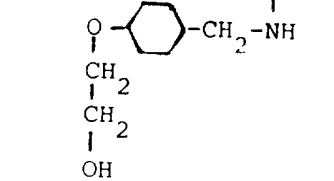
Lähtöainepolymeeri	Lähtöainekemikaali reaktantti	Odotettu tuotepolymeeri
$T-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}})_b-T$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\underset{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}}{\text{CH}_2}$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{O}^+\text{M}^-}{\text{CH}}})_a-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}})_b-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}})_d-$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2$
T = mikä tahansa terminaalinen pääterryhmä		
"	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2$	$-(\text{AA})_a-(\text{AcAm})_b-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}})_d-$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
"	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_2\text{H}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$-(\text{AA})_a-(\text{AcAm})_b-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}})_d-$ $\text{H}(\text{OCHCH})_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
"	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{N}^+(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-(\text{AA})_a-(\text{AcAm})_b-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}})_d-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$
$-(\text{AA})_a-(\text{AcAm})_b-$	$\text{HN}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\underset{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}}{\text{CH}_2}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$	$-(\text{AA})_a-(\text{AcAm})_b-(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{N}-\text{CH}_3}{\text{CH}}})_d-$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

missä: (AA) = akryylihapo

(AcAm) = akryyliamidi

a,b,d,R,M ovat yllä kuvatun merkityksen mukaisia

TAULUKKO I (jatkoa)

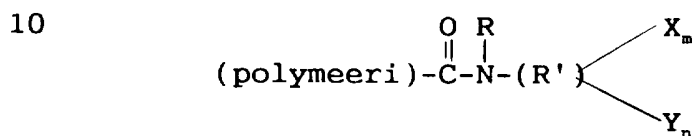
<u>Lähtöainepolymeeri</u>	<u>Lähtöainekemikaali</u> <u>reaktantti</u>	<u>Odotettu</u> <u>tuotepolymeeri</u>
$(AA)_a-(AcAm)_b$	$-(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_d$ 	$-(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{O=C}{ }}{CH})_d$ 
$-(AcAm)_b$		$(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{O=C}{ }}{CH})_d$ 
$-(AcAm)_b$		$(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{O=C}{ }}{CH})_d$ 
$-(AcAm)_b$		$-(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{O=C}{ }}{CH})_d$ 
$-(AcAm)_b$		$(AA)_a-(AcAm)_b-(CH_2-\overset{\overset{O=C}{ }}{CH})_d$ 

TAULUKKO I (jatkoa)

Lähtöainepolymeeri	Lähtöainekemikaali reaktantti	Odotettu tuotepolymeeri
$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-}_x\text{-(AcAm)-}_b \\ \\ \text{O=C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-}_x\text{-(AA)-}_a\text{-(AcAm)-}_b\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_d \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O=C} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad (\text{CH}_2)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-O} \end{array}$
-(AcAm)-	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-O(CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CHO})}_2\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{(AA)-}_a\text{-(AcAm)-}_b\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_d \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H-(OCHCH}_2\text{O)-}_2\text{CH}_2\text{-N} \end{array}$
-(AcAm)-_b	$\begin{array}{c} \text{H-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^{(-)} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{(AA)-}_a\text{-(AcAm)-}_b\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_d \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{-N}^+\text{(CH}_3)_3\text{Cl}^- \end{array}$
-(AcAm)-_b	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_2 \\ \text{H-N} \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{-N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_6\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{(AA)-}_a\text{-(AcAm)-}_b\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_d \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-N-CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H(OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OCH} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{N(CH}_3)_2 \qquad \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$
$\text{-(AA)-}_a\text{-(AcAm)-}_b$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(AA)-}_a\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_d \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HCH} \qquad \qquad \text{HCH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_2\text{H} \end{array}$

Patenttivaatimukset

1. Vesiliukoinen polymeeri, joka sisältää substi-
 tuoituja amidisivuryhmiä, t u n n e t t u siitä, että
 5 sen moolimassa on vähintään 500 ja että vähintään
 1 mooli-% polymeerin alkuperäisistä amidisivuryhmistä on
 muutettu substituoiduiksi amidisivuryhmiksi, jolloin poly-
 meerin rakenne on



jossa R on vety tai alempi C₁₋₄-alkyyli, R' on monivalentti-
 15 nen siltahiilivetyryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia ja joka
 voi olla lineaarinen tai haarautunut alkyyli; aryyli; alk-
 aryyli; syklinen; heterosyklinen, tai niiden seos;
 X on ryhmä, jonka kaava on



jossa R'' on hiilivetyryhmä, joka on lineaarinen tai haa-
 rautunut alkyyli, aryyli, alkaryyli, syklinen tai hetero-
 syklinen, tai kaksi R''-ryhmää muodostaa yhdessä renkaan,
 25 tai alkoksyyli-ryhmä, jonka kaava on $-(\text{CH}_2\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{CHO}})_q\text{R}'''$, tai

niiden seos, jolloin R''' on vety tai hiilivetyryhmä, jos-
 sa on 1-20 hiiliatomia ja joka on lineaarinen tai haarau-
 tunut alkyyli-ryhmä, aryyli- tai alkaryyli-ryhmä tai syk-
 30 linen tai heterosyklinen ryhmä tai niiden seos;

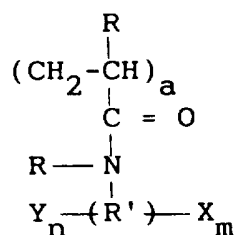
Y on $-\text{OR}'''$, $-\text{O}(\text{CH}_2\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{CHO}})_q\text{R}'''$ tai niiden seos; ja
 m on 0-20;

n on 1-20;

35 p on 0-1, sillä ehdolla, että kun p on 1, niin läsnä on

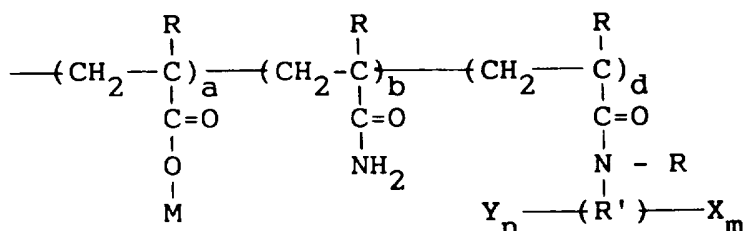
ekvivalenttisesti elektroneutraloiva vastaioni; ja q on 1-50.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on vesiliukoinen akryyliamidipolymeeri, jossa vähintään 1 mooli-% alkuperäisistä akryyliamidi-yksiköistä on muutettu rakenteeksi



jossa X, Y, R, R', n ja m tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja a on vähintään 10.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on vesiliukoinen akryyliamidipolymeeri, jossa vähintään 1 mooli-% alkuperäisistä akryyliamidi-yksiköistä on muutettu rakenteeksi



jossa X, Y, R, R', m ja n tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, M on vety, alempi C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, alkalimetalli, maa-alkalimetalli, ammonium, primäärinen, sekundäärinen ja tertiäärinen amiini tai kvaternäärinen ammoniumryhmä tai niiden seos, a on vähintään 10 ja summa (a+b+d) on riittävä saamaan aikaan moolimassa, joka on vähintään 500; jolloin

a/b on enintään 100;

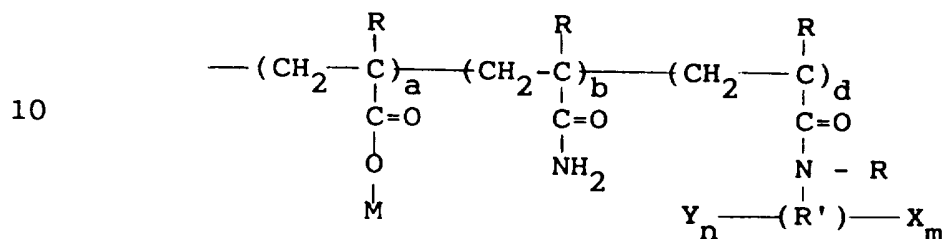
a/d on enintään 100;2

(a+b)/d on 0,01-100; ja

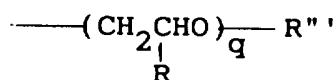
b/d on 0,01-100;

ja jolloin kukin yksikkö, jota määrittelee a, b tai d on satunnaisesti jakautuneena polymeeriin.

- 5 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen polymeeri,
t u n n e t t u siitä, että rakenne on

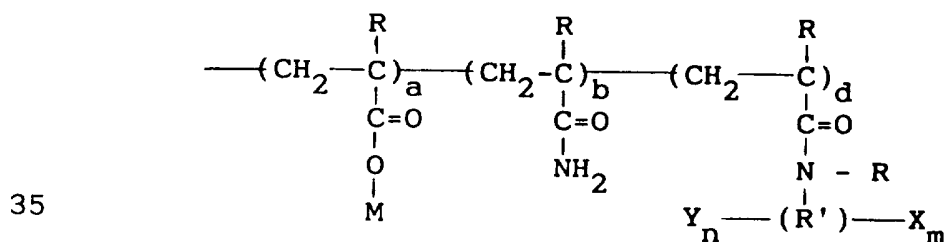


- 15 jossa R' on monivalenttinen siltahiilivetyryhmä, jossa on
2-12 hiiliatomia ja joka on lineaarinen tai haarautunut
alkyyli-, aryyli- tai alkaryyliryhmä tai syklinen tai he-
terosyklinen ryhmä tai niiden seos, ja R'' on lineaarinen
tai haarautunut alkyyli-, aryyli- tai alkaryyliryhmä, syk-
linen tai heterosyklinen ryhmä tai alkoksyyli-ryhmä, jonka
20 kaava on

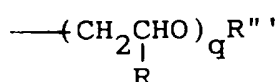


- 25 jossa m on 0-10, n on 1-10, sillä edellytyksellä, että
summa (m+n) on 1-12; ja summa (a+b+d) on riittävä aikaan-
saamaan moolimassa, joka on noin 1000-20 000 000, ja M on
vety, alempi C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, alkalimetalli-ioni, ammo-
niumioni tai niiden seos.

- 30 5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen polymeeri,
t u n n e t t u siitä, että rakenne on



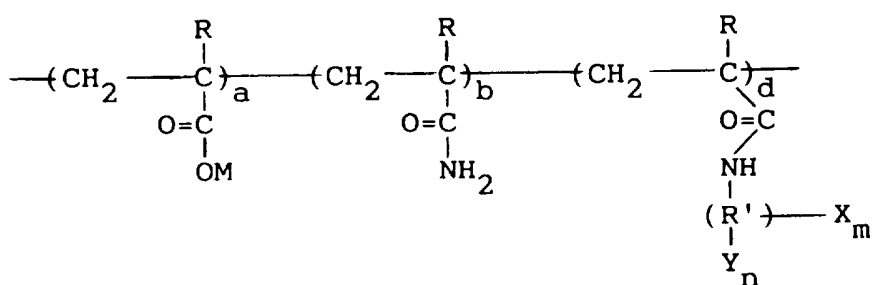
jossa R on vety tai alempi C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, R' on moniva-
lenttinen lineaarinen tai haarautunut alkyyli, aromaatti-
nen, syklinen ja/tai heterosyklinen siltaryhmä, jossa on
1-8 hiiliatomia, R'' on hiilivetysubstituettiryhmä, jossa
on 1-6 hiiliatomia, tai alkoksylaattisubstituetti, jonka
kaava on



tai niiden seos, M on H, Li, Na, K, NH₄ tai niiden seos, n
on 1-8 ja m on 0-8, sillä edellytyksellä, että summa m+n
on 1-10.

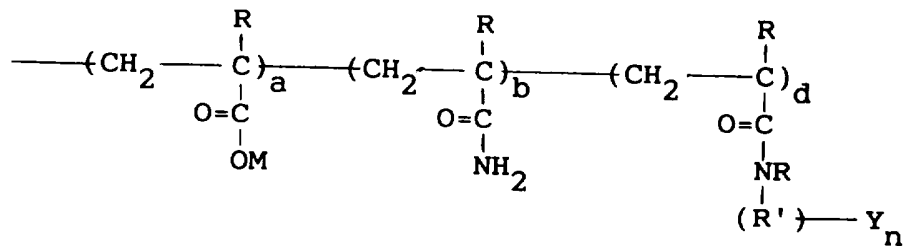
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeri,
tunnetaan siitä, että R on metyyli, R' on lineaari-
nen tai haarautunut alkyyli-ryhmä, aromaattinen ja/tai syk-
linen ryhmä, ja, kun p on 1, vastaioni on kloridi, bromi-
di, hydroksyyli, metyyli-sulfaatti tai niiden seos, m on
0-4, n on 1-4, sillä edellytyksellä, että m+n on 1-8;
(a+b)/d on 0,01-50 ja q on 1-25.

7. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen polymeeri,
tunnetaan siitä, että rakenne on



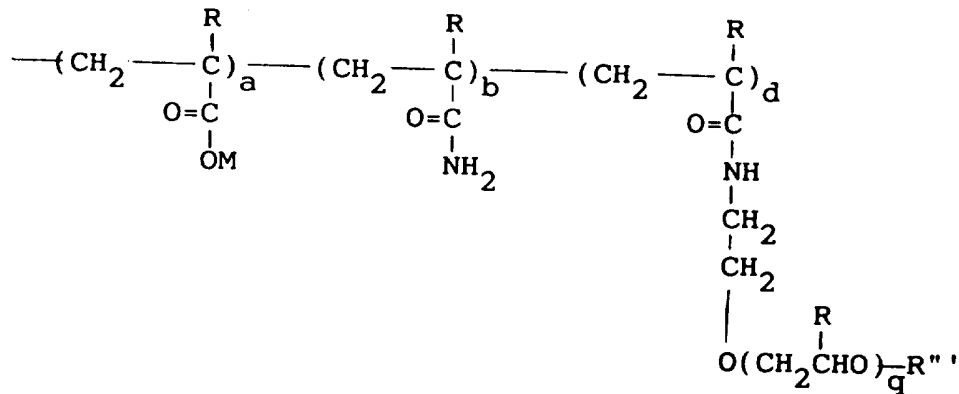
jossa R on vety tai metyyli, R' on lineaarinen tai haarau-
nut alkyleeniryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, M on H,
Li, Na, K, NH₄ tai niiden seos, m on 1-6, n on 1-6 ja q on
1-30.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen polymeeri,
tunnetaan siitä, että rakenne on



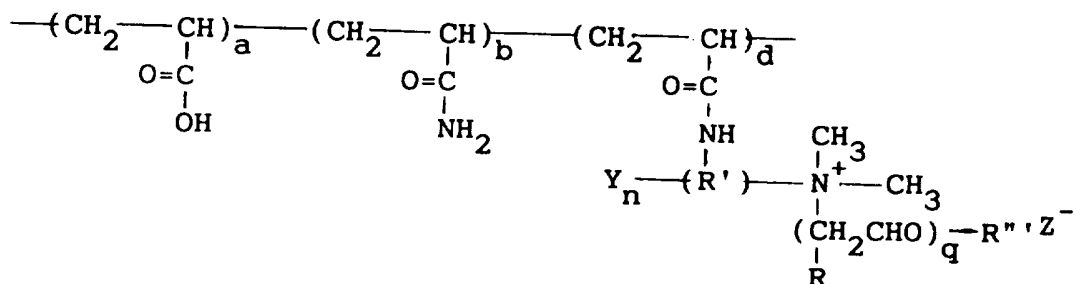
jossa R on vety tai alempi C₁₋₄-alkyyyliryhmä, R' on lineaarinen tai haarautunut alkyleeniryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, M on H, Li, Na, K, NH₄ tai niiden seos ja n on 1-6.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että rakenne on



jossa R on vety tai alempi alkyyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, ja summa a+b+d on riittävä aikaansaamaan moolimassa, joka on 1000 - 20 000 000.

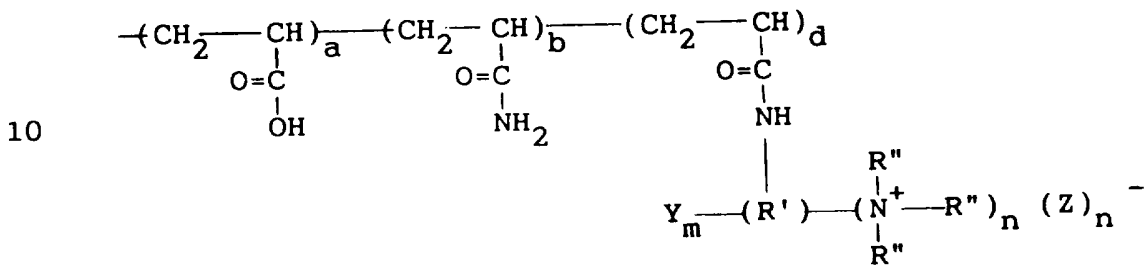
10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että rakenne on



jossa R' on lineaarinen tai haarautunut hiilivetyryhmä,

jossa on 1-6 hiiliatomia, Z^- on Cl^- , Br^- , I^- ja niiden seos, R on vety tai alempi C_{1-4} -alkyyli-ryhmä, q on 0-30 ja n on 1-6.

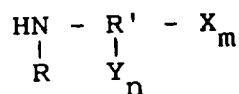
11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen moolimassa on vähintään 1000 ja rakenne on



15 jossa R' on lineaarinen tai haarautunut hiilivetyryhmä, jossa on 2-5 hiiliatomia, Z^- on Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , metyyli-sulfaatti tai niiden seos, R'' on metyyli, etyyli, propyyli, butyyli tai niiden isomeeri, R''' on vety ja/tai alempi C_{1-4} -alkyyli-ryhmä, m on 0-4 ja n on 1-4.

20 12. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukaisen polymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeeri/kopolymeeri, joka sisältää funktionaalisia amidisivuryhmiä, transamidoidaan kemiallisella reagenssilla, jonka kaava on

25



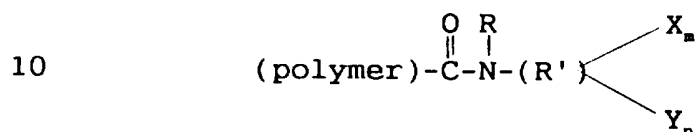
30

jossa symboleilla on patenttivaatimuksissa 1-11 esitetyt merkitykset.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukaisen polymeerin käyttö veden käsittelyssä, esim. dispergointiaineena, kattilakiveä estävänä aineena, flokkulointiaineena, koagulointiaineena tai sakeutusaineena.

Patentkrav

1. Vattenlöslig polymer innehållande substituerade
amidsidogrupper, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
5 har en molmassa av minst 500 och att minst 1 mol-% av po-
lymerens ursprungliga amidsidogrupper omvandlats till
substituerade amidsidogrupper, varvid polymeren har struk-
turen



där R är väte eller lägre C₁₋₄-alkyl, R' är en multivalent
bryggkolvätegrupp med 1-20 kolatomer och som kan vara en
15 lineär eller förgrenad alkyl; aryl; alkaryl; cyklisk; he-
terocyklisk, eller en blandning av dessa;

X är en grupp med formeln



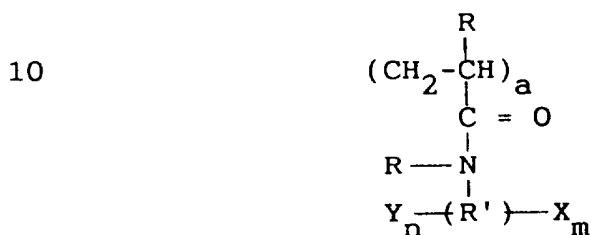
där R'' är en kolvätegrupp, som är en lineär eller förgre-
nad alkyl, aryl, alkaryl, cyklisk eller heterocyklisk,
25 eller två R''-grupper bildar tillsammans en ring, eller en
alkoxylgrupp med formeln $(\text{CH}_2\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{CHO}}})_q \text{R}'''$,

eller en blandning av dessa, varvid R''' är väte eller en
kolvätegrupp med 1-20 kolatomer och som är en lineär eller
30 förgrenad alkylgrupp, en aryl- eller alkarylgrupp eller en
cyklisk eller heterocyklisk grupp eller en blandning av
dessa;

Y är OR''' , $-\text{O}(\text{CH}_2\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{CHO}}})_q \text{R}'''$ eller en blandning av dessa; och
35 m är 0-20;
n är 1-20;

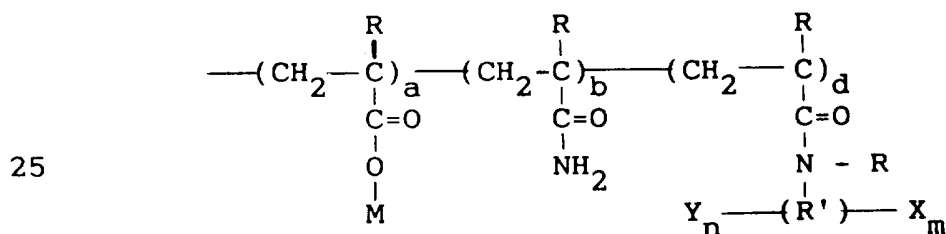
p är 0-1, förutsatt att, då p är 1, så är en elektroneutraliserande motjon ekvivalent närvarande; och q är 1-50.

2. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den är en vattenlöslig akrylamidpolymer, där minst 1 mol-% av de ursprungliga akrylamid-enheterna omvandlats till en struktur



där X, Y, R, R' n och m betecknar samma som i patentkravet 1 och a är minst 10.

3. Polymer enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den är en vattenlöslig akrylamidpolymer, där minst 1 mol-% av de ursprungliga akrylamid-enheterna omvandlats till en struktur

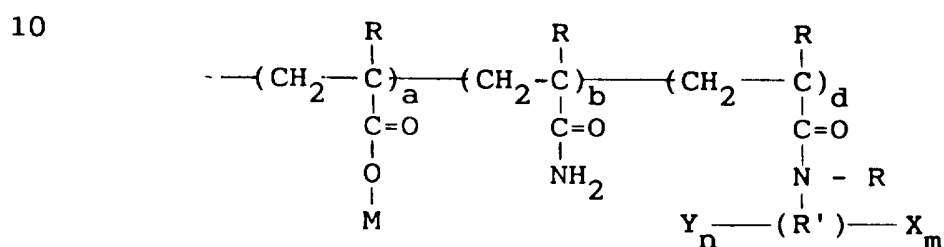


där X, Y, R, R', m och n betecknar samma som i patentkravet 1, M är väte, en lägre C₁₋₄-alkylgrupp, alkalimetall, jordalkalimetall, ammonium, en primär, sekundär eller tertiär amin eller en kvaternär ammoniumgrupp eller en blandning av dessa, a är minst 10 och summan (a+b+d) är tillräcklig för att åstadkomma en molmassa, som är minst 500, varvid

a/b är högst 100;
 a/d är högst 100;
 (a+b)/d är 0,01-100; och
 b/d är 0,01-100;

5 och varvid varje enhet definierad av a, b eller d är slumpmässigt fördelad i polymeren.

4. Polymer enligt patentkravet 3, k ä n n e -
 t e c k n a d därav, att strukturen är

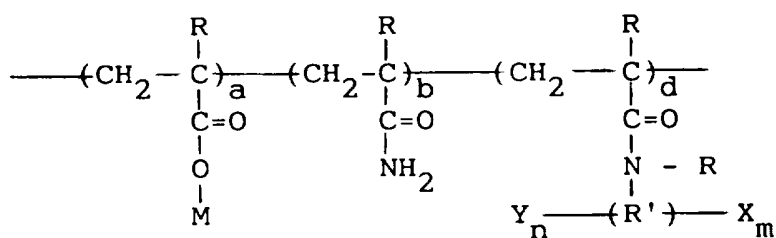


15 där R' är en multivalent bryggkolvätegrupp med 2-12 kol-
 atomer och som är en lineär eller förgrenad alkyl-, aryl-
 eller alkarylgrupp eller en cyklisk eller heterocyklisk
 20 grupp eller en blandning av dessa, och R" är en lineär
 eller förgrenad alkyl-, aryl- eller alkarylgrupp, en cyk-
 lisk eller heterocyklisk grupp eller en alkoxygrupp med
 formeln

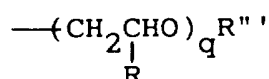


där m är 0-10, n är 1-10, förutsatt att summan (m+n) är
 1-12; och summan (a+b+d) är tillräcklig för att åstadkomma
 en molmassa, som är 1000-20 000 000, och M är väte, en
 30 lägre C₁₋₄-alkylgrupp, en alkalimetalljon, en ammoniumjon
 eller en blandning av dessa.

5. Polymer enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n -
 n e t e c k n a d därav, att strukturen är



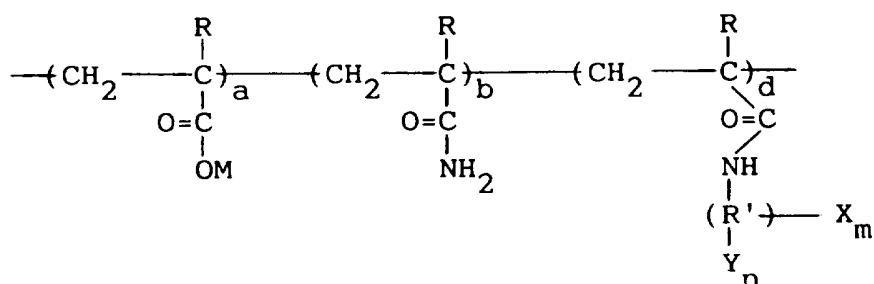
där R är väte eller en lägre C₁₋₄-alkylgrupp, R' är en multivalent lineär eller förgrenad alkyl, aromatisk, cyklisk och/eller heterocyklisk bryggrupp med 1-8 kolatomer, R'' är en kolvätesubstituentgrupp med 1-6 eller en alkoxy-latsubstituent med formeln



eller en blandning av dessa, M är H, Li, Na, K, NH₄ eller en blandning av dessa, n är 1-8 och m är 0-8, förutsatt att summan m+n är 1-10.

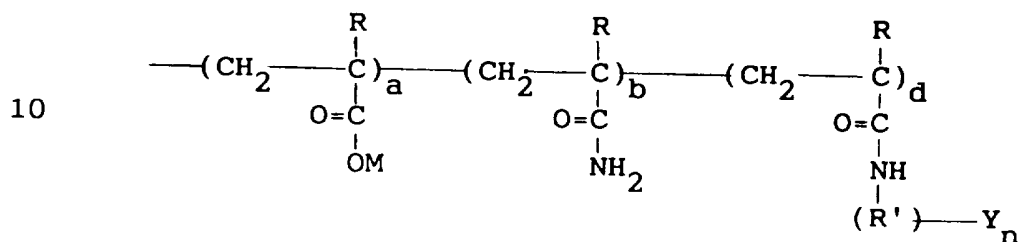
6. Polymer enligt patentkravet 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att R är metyl, R' är en lineär eller förgrenad alkylgrupp, aromatisk och/eller cyklisk grupp, och, då p är 1, är motjonen klorid, bromid, hydroxyl, metylsulfat eller en blandning av dessa, m är 0-4, n är 1-4, förutsatt att m+n är 1-8; (a+b)/d är 0,01-50 och q är 1-25.

7. Polymer enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att strukturen är



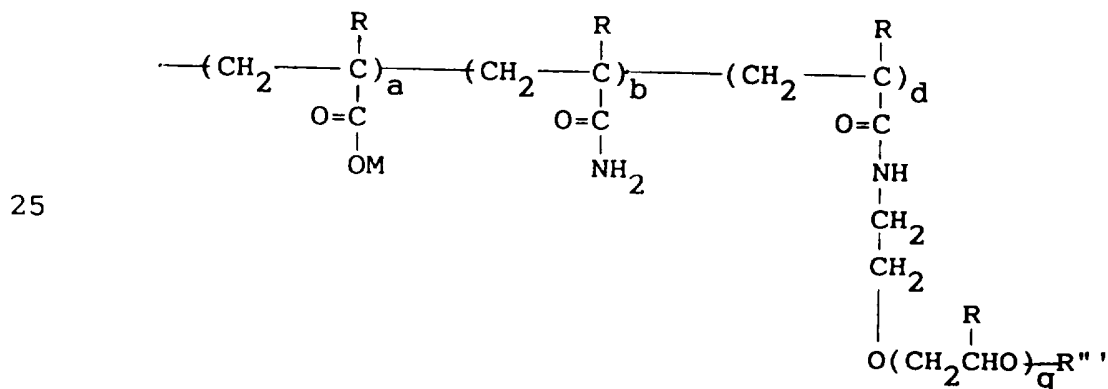
där R är väte eller metyl, R' är en lineär eller förgrenad alkylengrupp med 1-6 kolatomer, M är väte, Li, Na, K, NH₄ eller blandning av dessa, m är 1-6, n är 1-6 och q är 1-30.

- 5 8. Polymer enligt patentkravet 3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att strukturen är



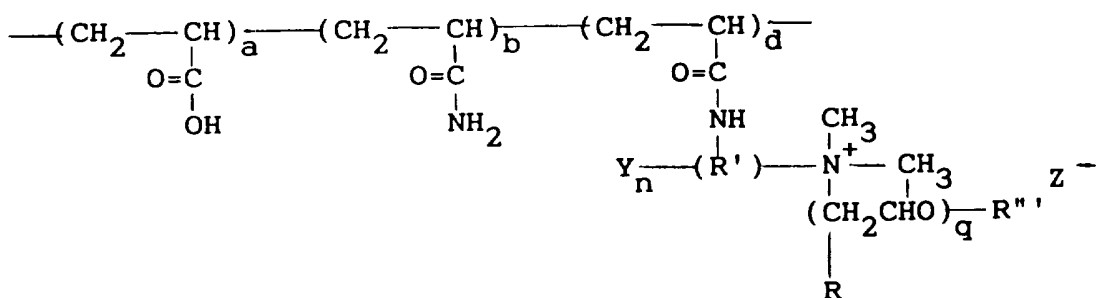
15 där R är väte eller en lägre C₁₋₄-alkylgrupp, R' är en li-
neär eller förgrenad alkylengrupp med 1-6 kolatomer, M är
H, Li, Na, K, NH₄ eller en blandning av dessa och n är
1-6.

- 20 9. Polymer enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att strukturen är



30 där R är väte eller en lägre C₁₋₄-alkylgrupp med 1-4 kol-
atomer och summan a+b+d är tillräcklig för att åstadkomma
en molmassa, som är 1000-20 000 000.

- 35 10. Polymer enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att strukturen är

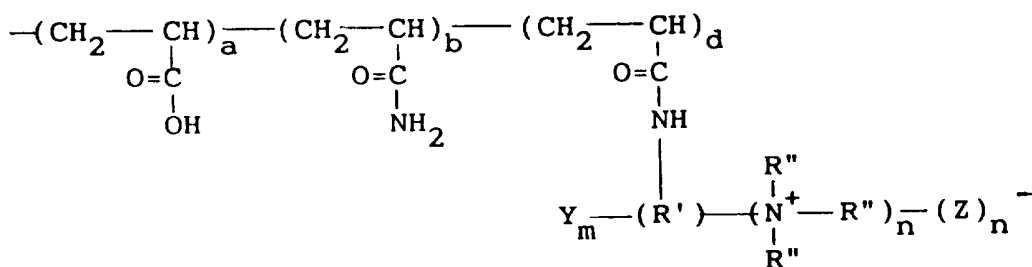


5

10 där R' är en lineär eller förgrenad kolvätegrupp med 1-6
kolatomer, Z⁻ är Cl⁻, Br⁻, I⁻ eller en blandning av dessa,
R är väte eller en lägre C₁₋₄-alkylgrupp, q är 0-30 och n är
1-6.

11. Polymer enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den har en molmassa av minst
1000 och strukturen

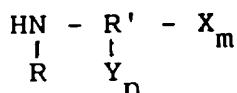
15



20

25 där R' är en lineär eller förgrenad kolvätegrupp med 2-5
kolatomer, Z⁻ är Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, metylsulfat eller en
blandning av dessa, R'' är metyl, etyl, propyl, butyl eller
en isomer därav, R''' är väte och/eller en lägre C₁₋₄-alkyl-
grupp, m är 0-4 och n är 1-4.

30 12. Förfarande för framställning av en polymer en-
ligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a d
därav, att en polymer/kopolymer innehållande funktionella
amidsidogrupper transamideras med ett reagens med formeln



35

där symbolerna har de i patentkraven 1-11 anförda betydel-
serna.

13. Användning av en polymer enligt något av patentkraven 1-11 vid vattenbehandling, t.ex. som dispergeringsmedel, pannstenshindrande medel, flockuleringsmedel, koaguleringsmedel eller förtjockningsmedel.