



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLAGGNINGSSKRIFT**

**88927**

**C (15) Patentti myönnetty**  
**Patent meddelat 20 07 1988**

**(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5**

**C 08F 20/28, 16/26**

<b>(21) Patentihakemus - Patentansökning</b>	<b>871063</b>
<b>(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag</b>	<b>11.03.87</b>
<b>(24) Alkupäivä - Löpdag</b>	<b>11.03.87</b>
<b>(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig</b>	<b>14.09.87</b>
<b>(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad</b>	<b>15.04.93</b>
<b>(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet</b>	
<b>13.03.86 GB 8606248 P</b>	

**(71) Hakija - Sökande**

**1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,** Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, Netherlands, (NL)

**(72) Keksijä - Uppfinnare**

**1. Graafland, Teunis, Badhuisweg 3, 1031 CM Amsterdam, Netherlands, (NL)**

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

**(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning**

**Menetelmä vesiliukoisten sakkariidipolymeerien valmistamiseksi**  
**Förfarande för framställning av vattenlösliga sakkariidpolymerer**

**(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer**

**GB A 21595524 (C 08F 251/02), GB B 1099372 (C 07d 7/14)**

**(57) Tiivistelmä - Sammandrag**

Menetelmä vesiliukoisten vinyylisakkariidipolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla vesiliukoista monovinyylisakkariidimonomeeriä vedessä, 0 - 60°C:ssa, redox-initiaattorisysteemin läsnäollessa, jolloin monomeerin konsentraatio vedessä ei ole korkeampi kuin 150 kg/m<sup>3</sup>.

Förfarande för framställning av vattenlösliga vinylsakkariidpolymerer genom polymerisation av en vattenlöslig monovinylsakkariidmonomer i vatten vid 0°-60°C i närvaro av ett redoxinitiatorsystem, varvid koncentrationen av monomeren i vatten ej överstiger 150 kg/m<sup>3</sup>.

Menetelmä vesiliukoisten sakkariidipolymeerien valmistamiseksi

5 Keksintö koskee menetelmää vesiliukoisten, vinyylisakkariidipolymeerien valmistamiseksi, joita polymeerejä voidaan käyttää esim. sakeuttimina tai vedenkäsittelyaineina.

10 Julkaisussa "Entwicklung neuer Polymertypen zur Tertiärförderung von Erdöl", - Forschungsbericht 165 - 2 (1982), Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlenchemie, on esitetty tutkimus vesiliukoisten vinyylisakkariidipolymeerien valmistuksesta ja ominaisuuksista, mukaan lukien ne polymeerit, jotka saavat aikaan vesiliuoksia, joiden viskositeetit ovat korkeampia, mitä on  
15 saatu tähän mennessä aikaan sellaisilla polymeereillä. Molemmissa vaihtoehdoissa, jotka ovat käytettävissä sellaisten polymeerien valmistamiseksi, s.o. ensiksi monosakkariidin vinyyliesterin polymerointi, josta monosakkariidin vinyyliesteristä on hydroksyyli-ryhmät suojattu, orgaanisessa liuotinväliaineessa, vapaan radikaali-initiaattorin läsnäollessa, jota seuraa happokäsittely hydroksyyli-ryhmien vapauttamiseksi, jotta saadaan polymeeri vesiliukoiseksi; ja toiseksi vesiliukoisen monosakkariidin vinyyliesterin polymerointi vedessä vetyperoksidin, kaliumpersulfaatin tai ammoniumpersulfaatin läsnäollessa vapaa-  
20 radikaali-initiaattorina, on tultu siihen lopputulokseen, ettei ollut mahdollista valmistaa vesiliukoisia polymeerejä, joilla 1 paino-%:n liuoksina vedessä on viskositeetti korkeampi kuin 2,0 mPa·s, 25°C:ssa.

30 Yllättäen on nyt havaittu mahdolliseksi valmistaa vesiliukoisia vinyylisakkariidipolymeerejä, joiden vesiliuoksilla on merkittävästi korkeammat viskositeetit, kuin tähän mennessä valmistettuihin, vesiliukoisiin vinyylisakkariideihin perustuvilla vesiliuoksilla, mikäli käytetään  
35 tiettyjä initiaattoreita tietyillä vinyylisakkariidimonomeerikonsentraatioilla.

Vastaavasti keksinnössä esitetään menetelmä vesiliukoisten vinyylisakkaridipolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla vedessä vähintään yhtä vesiliukoista monovinyylisakkaridimonomeeriä lämpötilassa, joka on 0 - 60°C, jossa menetelmässä polymerointi suoritetaan redox-  
5 aattorin läsnäollessa, ja vesiliukoisen monovinyylisakkaridimonomeerin konsentraatio vedessä ei ole korkeampi kuin 150 kg/m<sup>3</sup> vettä.

Vapaa-radikaalipolymeroinnissa, jossa vapaat radikaalit ovat peräisin redox-  
10 initiaattorisysteemistä, on yleensä alempi aktivointienergia kuin vastaavassa termisesti initioidussa vapaa-radikaalipolymeroinnissa. Siten niin kutsuttu redox-polymerointi voidaan suorittaa alemmassa lämpötilassa, olosuhteissa, jotka suosivat korkean  
15 molekyyli­massan omaavia polymeerejä.

Redox-  
10 initiaattorisysteemit, jotka koostuvat vähintään yhden hapetinyhdisteen ja pelkistävän aineen yhdistelmästä, ovat usein jakautuneet pääasiallisen hapettavan komponentin luonteen mukaan.

20 Redox-  
10 initiaattorisysteemit, joita edullisesti käytetään, valitaan redox-  
10 initiaattorisysteemeistä, jotka perustuvat peroksidi-, persulfaatti-, peroksidifosfaatti- tai permanganaattityyppisiin hapettimeen. Sellainen peroksidityyppinen hapetin on edullisesti vetyperoksidi, dia-  
25 syyliperoksidi tai hydroperoksidi.

Pelkistävät aineet, joita voidaan yhdistää hapettavien aineiden kanssa yleensä tai valikoitujen hapettavien aineiden kanssa, jotta ne muodostavat redox-systeemin, ovat tunnettuja monista julkaisuista ja polymeroinnin oppikirjoista, kuten G., S., Misran Teoksesta "Redox  
30 Polymerization" ja U., D., N., Bajpain julkaisusta teoksessa "Progress in Polymer Science", vol. 8, ss. 61 - 131, 1982. Sellaisiin yhdisteisiin kuuluvat erilaiset rautasuolat; tyyppiä sisältävät yhdisteet kuten ammoniakki, ali-  
35 faattiset amiinit, tiourea, ja hydroksyyliamiini; seka-

laiset hapot kuten oksaalihappo, l-askorbiinihappo ja viinihappo; rikkiin perustuvat yhdisteet kuten natriumbisulfiitti, etyleenisulfaatti, rikkihappo ja vastaavat.

Edullisia redox-initiaattorisysteemejä ovat ne, jotka perustuvat vetyperoksidiin tai persulfaattiin, esim. alkalimetalli- tai ammoniumpersulfaatti, yhdessä rikin pelkistävän suolan kanssa, kuten natriumdisulfiitin ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), natriumditioniitti ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), natriumtiosulfaatti ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), natriumformaldehydisulfoksilaatti ja vastaavat. Tietyn tyyppisillä redox-systeemeillä voi olla edullista sisällyttää joitakin lisäpromootoreita, jotta saavutetaan esim. nopeampi polymerointi tai jotta mahdollistetaan polymeroinnin suorittaminen alemmassa lämpötilassa.

Monomeerit, joita voidaan käytännöllisesti käyttää vesiliukoisten vinyylisakkaridipolymeerien valmistuksessa, ovat vesiliukoisia mono- tai disakkaridiyhdisteitä, jotka sisältävät polymeroituvan vinyyliryhmän, ja joihin tämän jälkeen viitataan monovinyylisakkaridimonomeerinä. Tänä polymeroituva vinyyliryhmä voi olla vinyylioksi- tai vinylikarbonyylioksi- tai vinylikarbonyylioksi- tai vinylikarbonyylioksi-ryhmä. Sopivia sellaisia vinyylioksi-ryhmän sisältäviä monosakkaridiyhdisteitä ovat muun muassa 3-0-vinyyli-D-glukoosi, 6-vinyyli-D-galaktoosi ja 1-0-vinyyli-L-sorboosi.

Vinylikarbonyylioksi-ryhmän sisältävien, polymeroituvien monosakkaridiyhdisteiden ryhmään kuuluvat sellaiset yhdisteet kuten 3-0-akryloyyli-D-glukoosi, 3-0-metakryloyyli-D-glukoosi, 6-0-akryloyyli-D-galaktoosi, 6-0-metakryloyyli-D-galaktoosi, 1-0-akryloyyli-L-sorboosi, 1-0-metakryloyyli-L-sorboosi, 1-0-akryloyyli-mannoosi ja 1-0-metakryloyyli-mannoosi.

Menetelmiä polymeroituvien, vesiliukoisten, vinyylioksi-ryhmän sisältävien monosakkaridien valmistamiseksi ovat esittäneet Reppe et al. julkaisussa Annalen, 1956, 601, 81 ja Watanabe ja Colon julkaisussa J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2828. Menetelmän polymeroituvien, vesiliukoisten

vinylikarbonyylioksiryhmän sisältävien monosakkaridien valmistamiseksi on esittänyt Black et al, Makromol. Chem. 117 (1968), 210.

5 Vaikka näiden vinyylisakkaridipolymeerien valmistus voidaan suorittaa sekä vinyylioksiryhmän että vinyyli-  
karbonyylioksiryhmän sisältävillä sakkaridimonomeereillä, on edullinen monovinyylisakkaridimonomeeri monometakrylo-  
yyli ja/tai monoakryloyylisakkaridimonomeeri, koska osoit-  
tautuu vaikeammaksi valmistaa korkean molekyyli­massan omaa-  
10 vien polymeerejä käyttäen vinyylioksiryhmän sisältävää  
sakkaridimonomeeriä. Vesiliukoisten vinylikarbonyylioksi-  
ryhmän sisältävien sakkaridimonomeerien ryhmässä on edul-  
lista käyttää metakryylihapon monosakkaridiestereitä, koska  
ajatellaan, että ne johtavat vesiliukoisiin polymeereihin,  
15 jotka yleensä ovat hydrolyyttisesti stabiilimpia kuin vas-  
taavaan akryylihappoon perustuvat tuotteet. Vielä edulli-  
semmin monovinyylisakkaridimonomeeri on 3-0-metakrylo-  
yyli-D-glukoosi.

20 Yllä mainituilla monomeereillä on kaikilla yhteistä  
se, että polymeroinnin tuloksena on vesiliukoinen vinyyli-  
sakkaridipolymeeri, jolla on ioniton luonne. Kuitenkaan  
kyseinen keksintö ei rajoitu ionittomien vesiliukoisten  
sakkaridipolymeerien valmistukseen, vaan sitä voidaan  
käyttää myös vesiliukoisten, polyvinyylisakkaridipolymee-  
25 rien, joilla on ioniluonne, valmistukseen. Tähän voidaan  
vaikuttaa suorittamalla vesiliukoisen, esim. monosakkari-  
dimonomeerin polymerointi vähintään yhden vesiliukoisen,  
polymeroituvan yhdisteen, jossa on ioninen ryhmä, esim.  
karboksi- tai sulfo( $\text{HO.SO}_2^-$ )ryhmä. Sopivasti sellaisiin  
30 ionisiin vesiliukoisiin monomeereihin kuuluvat akryylihap-  
po, metakryyli-happo, maleiinihappo, itakonihappo (jota  
myös nimitetään "metyleenisukkinihapoksi"), 3-0-metakrylo-  
yyli-D-glukonihappo. Edullisesti kyseisen keksinnön mene-  
telmässä vähintään yksi vesiliukoinen,  $\alpha, \beta$ -olefiinisesti  
35 tyydyttymätön mono- tai dikarboksyylihappo on kopolyme-

roitu. Metakryylihapo on erityisen edullinen ioninen vesiliukoinen monomeeri. Ionista tyyppiä olevan vesiliukuisen monomeerin määrä, joka voidaan kopolymeroida, ei ole kriittinen ja voi vaihdella laajalla alueella ja siihen vaikuttaa suuressa määrin lopullisen polymeerin suoritusvaatimukset.

Vesiliukoisten, vinyylisakkaridipolymeerien valmistus voidaan suorittaa millä tahansa tunnetuista polymerointimenetelmistä, esimerkiksi panospolymeroinnilla, "steady state"-prosessissa, ohjelmoidulla lisäyksellä jne. Ottaen huomioon suhteellisen pienen mittakaavan, jossa kyseisen keksinnön kokeet on suoritettu, katsottiin panospolymerointi erittäin sopivaksi, mutta sitä ei tule tulkitta kyseisen keksinnön mukaisen menetelmän rajoitukseksi. Panospolymeroinnissa monomeerin vesiliuos ja initiaattori tuodaan reaktoriin ennen reaktion aloittamista, joka reaktio suoritetaan edullisesti typpi-ilmakehässä. Koska tarkoitus on tuottaa korkean molekyylimassan omaavia polymeerejä, voidaan olettaa, että viskositeetti reaktorissa tulee reaktion loppua kohden olemaan erittäin korkea, sen vuoksi ei monomeerin alkukonsentraatio saisi ylittää  $150 \text{ kg/m}^3$  vettä ja vielä edullisemmin se ei saisi ylittää  $100 \text{ kg/m}^3$  vettä. Lisäksi liian korkea monomeerikonsentraatio voi johtaa geelin muodostukseen.

Kuten tässä yhteydessä on aiemmin kuvattu, redox-initiaattorisysteemit koostuvat vähintään kahdesta komponentista, s.o. hapetinyhdisteestä ja pelkistävästä aineesta; yksittäisesti kumpikin näistä komponenteista voi vaihdella suuresti kemialliselta koostumukseltaan. Moolisuhte, jossa hapetinyhdiste ja pelkistävä aine ovat läsnä sellaisessa redox-initiaattorisysteemissä riippuu komponenttien kemiallisesta luonteesta. Annetulle redox-initiaattorisysteemille tällä moolisuhteella on vakioarvo ja se vaihtelee yleensä välillä 5:1 - 1:5, kuten jäljempänä olevissa esimerkeissä on esitetty.

Hapettimen määrän moolisuhde vesiliukoisen monomeerin määrään on vähintään 1:500 ja edullisesti vähintään 1:1000.

5 Koska kyseisen keksinnön tavoite on valmistaa vesiliukoisia, vinyylisakkaridipolymeerejä, joiden vesiliuoksilla on korkea viskositeetti, on tarpeellista, että mainitun polymeerin molekyylimassa on korkein mahdollinen. Korkean molekyylimassan omaavia polymeerejä voidaan yleensä valmistaa suorittamalla polymerointi suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa. Siten kyseisen keksinnön menetelmä  
10 voidaan käytännöllisesti suorittaa lämpötilassa, joka vaihtelee 0 - 60°C ja vielä edullisemmin 0 - 35°C.

Polymerointireaktion lopussa polymeeri voidaan eristää reagoimattomasta monomeeristä jne. kaatamalla  
15 reaktorin sisältö ylimäärään esim. etanolia, jolloin polymeeri saostuu. Saostumaa kuivattaessa saadaan valkoinen vesiliukoinen kakku. Mikäli polymeeri on vähintään yhden vesiliukoisen karboksiryhmän sisältävän monomeerin ja vähintään yhden vesiliukoisen sakkaridimonomeerin kopolymeeri,  
20 ri, liuotetaan kuivattu monomeeri ylimäärään vettä ja sen jälkeen karboksiryhmät neutraloidaan alkalimetallihydroksidin tai ammoniumhydroksidin vesiliuoksella, joka neutralointireaktio johtaa, riippuen vesiliukoisen polymeerin karboksyylihapopitoisuudesta, merkittävään kasvuun liuoksen viskositeetissa.  
25

Tämän keksinnön menetelmällä valmistettuja, ionittomia, vesiliukoisia, vinyylisakkaridipolymeerejä voidaan käytännöllisesti käyttää sakeuttimina, ja niistä  
30 voidaan saada vesiliuoksia, joilla on korkea viskositeetti alhaisilla polymeerikonsentraatiolla, johon viskositeettiin näyttää suuresti vaikuttavan mainitun liuoksen suolapitoisuus. Siten nämä polymeerit ovat pääasiassa sopivia käytettäväksi veden sakeuttimina tulvimisvedessä, jota käytetään vahvistetussa öljyn talteenotossa (EOR),  
35 jopa olosuhteissa, joissa muodostuva vesi on suhteellisen

suolaista. Muita käyttökohteita näille polysakkaridipolymeereille voidaan löytää esim. muste- ja paperiteollisuudessa, kun taas niiden käyttö öljyn ja kaasun etsinnässä ja tuotossa porausnesteissä ja täyttämisenesteissä on myös kuviteltavissa. Vaikka ionisten vinyylisakkaridipolymeereihin perustuvien vesiliuosten viskositeetti voi olla paljon korkeampi kuin samanlaisten liuosten, jotka perustuvat vastaaviin ionittomiin vinyylisakkaridipolymeereihin- s.o. jotka on valmistettu samoissa polymerointiolosuhteissa- tämä voidaan toteuttaa ainoastaan suolattomissa tai alhaisen suolapitoisuuden omaavissa liuoksissa. Lisäys liuoksen suolaisuudessa voi johtaa merkittävään alenemiseen liuoksen viskositeetissa. Siten näitä ionisia polymeerejä voidaan edullisesti käyttää sovellutuksissa, joissa on läsnä suolatonta tai alhaisen suolapitoisuuden omaavaa vettä, esim. EOR:ssä alhaisen suolapitoisuuden omaavissa säiliöissä tai veden käsittelyssä.

Keksintöä kuvataan lisää viitaten seuraaviin esimerkkeihin, joissa seuraavat termit on kuvattu seuraavasti:

<u>Lyhenne</u>	<u>Kemiallinen nimi</u>	<u>Kemiallinen kaava</u>
APS	: ammoniumpersulfaatti	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
PPS	: kaliumpersulfaatti	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
$\text{H}_2\text{O}_2$	: vetyperoksidi	
t-BuOOH	: tert-butyylihydroperoksidi	
SDS	: natriumdisulfaatti	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
SDTN	: natriumditionaatti	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
MG	: 3-O-metakryloyyli-D-glukoosi	
MA	: metakryylihappo	
poly-MG/MA	: MG:n ja MA:n kopolymeri	

Saatujen polymeerien viskositeetti mitattiin 25°C:ssa, vesiliuoksessa, joka sisälsi 1 paino-%:n polymeeriä. Viskositeettimittauksen suoritettiin käyttäen Brookfield-

viskometriä, joka oli varustettu UL-muuntimella ja tulok-  
sena saadut arvot ilmoitettiin mPa.s:na.

3-O-metakryloyyli-D-glukoosin (MG) valmistus

4 g 1,2:5,6-di-isopropylideeni-3-O-metakryloyyli-  
5 D-glukoosia (DIMG), 25 mg p-metoksifenolia ja 30 ml  
0,5 N HCl:a tuotiin 100 ml:n lasireaktoriin, joka oli va-  
rustettu lasisekoittimella, lämpömittarilla ja palautus-  
jäähdyttimellä, ja sen jälkeen reaktori sijoitettiin ter-  
mostoituuun öljyhauteeseen. Reaktorin sisältö kuumennettiin  
10 70°C:een jatkuvalla sekoituksella, ja pidettiin tässä läm-  
pötilassa kunnes sisällöstä oli tullut homogeeninen  
(1 - 2 h). Sen jälkeen kun reaktorin sisältö oli jäähdy-  
tetty huoneenlämpötilaan se siirrettiin erotussuppiloon.  
P-metoksifenolin poistamiseksi 3-O-metakryloyyli-D-glukoo-  
15 siliuos käsiteltiin 50 ml:lla dietyylieetteriä ja faasien  
erottumisen tapahduttua orgaaninen faasi poistettiin. Tämä  
uuttotoimenpide toistettiin neljä kertaa. Sen jälkeen ve-  
siliuos siirrettiin yllä mainittuun 100 ml:n lasireakto-  
riin ja käytettiin lievästi ilmakehän painetta alemmaa  
20 painetta viimeisten dietyylieetterijätteen poistamiseksi.  
Lopuksi liuos neutraloitiin pH:seen 7 1,0 N NaOH:lla, jota  
toimenpidettä seurattiin huolellisesti pH-mittausten avul-  
la. Kiintoainepitoisuuden määritykset osoittivat, että  
MG-pitoisuus vesiliuoksessa oli 8 paino-% (=0,32 mol/l).

25 Esimerkit I - V

Poly-MG:n valmistus 8°C:ssa käyttäen erilaisia  
redox-initiaattorisysteemejä, hapetin/MG-moolisuhteen ol-  
lessa 1:10<sup>4</sup>

30 50 ml:aa 8 paino-%:n MG-vesiliuosta valmistettiin  
kuten tässä yhteydessä on aiemmin kuvattu ja se tuotiin  
100 ml:n lasireaktoriin kuten tässä yhteydessä on aiem-  
min kuvattu ja pantiin sen jälkeen termostoituuun hautee-  
seen, jonka lämpötila on 8°C. Kun reaktorin sisältö oli  
saavuttanut 8°C:n lämpötilan, sopivat määrät vastaavia  
35 redox-initiaattoriyhdisteitä lisättiin vesiliuoksina,

jotka sisälsivät 3,22 mmol/l vastaavaa komponenttia, jotta saavutettiin hapetin/MG-moolisuhteeksi  $1:10^4$ . Kevyellä sekoituksella ja  $N_2$ -kuplituksella reaktorin sisältöä pidettiin tässä lämpötilassa 22 tuntia. Polymerointireaktiota lopetettaessa reaktorin sisältö kaadettiin jatkuvasti sekoittaen noin 150 ml:aan etyylialkoholia, jolloin poly-MG saostui. Nestefaasin poistamisen jälkeen jäännös kuivattiin alipaineessa,  $50^\circ\text{C}$ :ssa, vakiopainoon. Lopulliset tuotteet olivat valkoisia, vesiliukoisia jauheita. Näistä poly-MG:istä valmistettujen erilaisten vesiliuosten viskositeetit on annettu taulukossa I.

Taulukko 1

Esimerkki	Redox-initiaattorisysteemi			1 paino-% vesiliuoksen viskositeetti $25^\circ\text{C}$ :ssa, kun $\dot{\gamma} = 7,4 \text{ s}^{-1}$ mPa.s
	Hapetin	Pelkistävä aine	Moolisuhde	
I	APS	SDS	(1:1)	29,0
II	PPS	SDTN	(1:1)	44,6
III	$\text{H}_2\text{O}_2$	SDTN	(1:1)	26,3
IV	t-BuOOH	SDTN	(1:1)	9,1
V	APS	SDS	(1:1)	31,3

+ 2 paino-%  
 $\text{FeSO}_4$

#### Esimerkit VI - IX

Poly-MG:n valmistus erilaisissa lämpötiloissa  $\text{H}_2\text{O}_2$ /SDTN(1:1)-initiaattorisysteemin läsnäollessa ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ /MG-moolisuhteen ollessa  $1:10^4$ .

Noudattaen esimerkeissä I - V kuvattua menettelyä ja käyttäen samaa laitteistoa, poly-Mg valmistettiin  $\text{H}_2\text{O}_2$ /SDTN(1:1)-redox-initiaattorisysteemin läsnäollessa. Näissä kokeissa termostoidun hautteen lämpötila säädettiin arvoihin, jotka on ilmoitettu taulukossa 2, jossa taulukossa annettiin myös tuloksena saatujen vesiliuosten viskositeetit.

Taulukko 2

Esimerkki Polymerointi-  
lämpötila 1 paino-% vesiliuoksen viskosi-  
tetti 25°C:ssa, kun  $\dot{\gamma} = 7,4 \text{ s}^{-1}$

			mPa.s
5	VI	8	26,3
	VII	20	21,3
	VIII	35	13,2
	IX	50	4,7

10 Esimerkit X - XIII

Poly-MG:n valmistus 8°C:ssa APS/SDS (1:1)-initiaattorisysteemin läsnäollessa, erilaisilla APS/MG-moolisuhteilla.

15 Noudattaen samaa menettelyä ja käyttäen samaa laitteistoa kuin esimerkeissä I määrien läsnäollessa. APS ja SDS lisättiin 8 paino-%:n MG-liuokseen vesiliuosten muodossa, jotka sisälsivät 3 mmol/l vastaavaa komponenttia ja määrissä, joilla saavutettiin taulukon 3 osoittamat APS/MG-moolisuhteet ja APS/SDS-moolisuhteet (1:1).

20 Taulukko 3

Esimerkki APS/MG moolisuhteet 1 paino-%-vesiliuoksen viskositetti 25°C:ssa, kun  $\dot{\gamma} = 7,4 \text{ s}^{-1}$  mPa.s

	X	$1:8 \times 10^2$	0,9
25	XI	$1:10^3$	7,9
	XII	$1:5 \times 10^3$	16,0
	XIII	$1:10^4$	29,0

30 Vertailuesimerkit A - D

Poly-MG:n valmistus erilaisissa polymerointilämpötiloissa APS:ää ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a vastaavasti, MG/initiaattorimoolisuhteen ollessa 1000:1.

35 Nämä kokeet suoritettiin esimerkeissä VI - IX kuvattun menettelyn mukaisesti ja joissa APS ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisättiin reaktorin sisältöön vesiliuoksina, jotka sisälsivät 1 g initiaattoria /l ja polymeroitiin lämpötiloissa, jotka on ilmoitettu taulukossa 4, jossa taulukossa on myös annettu näistä MG-polymeereistä valmistettujen vesiliuosten viskositeetit.

Taulukko 4

Vertailu- esimerkit	Polymerointi- lämpötila, °C	1 paino-% vesiliuoksen viskosi- teetti 20°C:ssa, kun $\dot{\gamma} = 7,4 \text{ s}^{-1}$ mPa.s		
		APS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
5	A	85	2,7	5,1
	B	65	2,0	2,7
	C	55	2,3	5,8
	D	40	4,0	-

10

Esimerkit XIVMG/MA-kopolymeerin valmistus

MG:n, joka oli valmistettu kuten tässä yhteydessä aiemmin on kuvattu, vesiliuokseen lisättiin MA:ta ja vettä sellaiset määrät, että saavutettiin liuos, jossa MG/MA-moolisuhde oli 77/23 ja monomeeripitoisuus oli 8 paino-%. 50 ml siten saatua liuosta tuotiin 100 ml:n lasireaktoriin kuten aiemmin kuvattiin tässä yhteydessä ja huuhdeltiin N<sub>2</sub>:lla hapen poistamiseksi. Sen jälkeen 250  $\mu$ l SDS/APS-(1:1):a, jotta saatiin monomeeri/APS-moolisuhteeksi 10 000:1, tuotiin reaktoriin. Termostoidun hauteen avulla reaktorin sisältö jäähdytettiin 8°C:een kohtuullisella sekoituksella ja kevyellä N<sub>2</sub>-huuhtelulla ja pidettiin tässä lämpötilassa 22 tuntia. Polymerointia päätettäessä reaktorin sisältö kaadettiin jatkuvasti sekoittaen noin 150 ml:aan etyylialkoholia, jolloin MG/MA-kopolymeeri saostui. Kuivauksen jälkeen MG/MA-kopolymeeri liuotettiin 250 ml:aan vettä ja karboksyylihapporyhmät neutraloitiin huolellisesti 1 N NaOH-vesiliuosta käyttäen. Sen jälkeen tuloksena saatu liuos kaadettiin 200 ml:aan etyylialkoholia ja saatu saostuma kuivattiin alipaineessa, 50°C:ssa, vakiopainoon. Valmistettiin vesiliuokset, jotka sisälsivät 0,1, 0,25 ja 1,0 paino-% neutraloitua MG/MA-kopolymeeriä ja määritettiin saatujen liuosten viskositeetit. Yhdessä sellaisen 0,25 paino-%:isen liuoksen kanssa, johon oli lisätty niin paljon NaCl:a, että saavutettiin 3 paino-%:inen liuos. Viskositeettitiedot on annettu taulukossa 5.

Taulukko 5

NaCl-konsentraatio, paino-%		0	3
5	Kopolymeerikonsentraatio, paino-%	Vesiliuosten viskositeetti 25°C:ssa, kun $\dot{\gamma} = 7,4 \text{ s}^{-1}$ mPa.s	
	0,1	56,2	-
	0,25	137	5,39
	1,0	>440	-

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesiliukoisten vinyylisakkaridipoly-  
meerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sii-  
5 nä polymeroidaan vedessä vähintään yhtä vesiliukoista mo-  
novinyylisakkaridimonomeeriä lämpötilassa, joka vaihtelee  
välillä 0 - 60 °C, ja siinä polymerointi suoritetaan redox-  
initiaattorisysteemin läsnäollessa ja kun vesiliukoisen  
10 monovinyylisakkaridimonomeerin konsentraatio vedessä ei  
ole korkeampi kuin 150 kg/m<sup>3</sup>.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-  
n e t t u siitä, että siinä redox-initiaattorisysteemi  
valitaan redox-initiaattorisysteemeistä, jotka perustuvat  
peroksidi-, persulfaatti-, peroksidifosfaatti- tai perman-  
15 ganaattityyppiseen hapettimeen ja pelkistävään aineeseen.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n-  
n e t t u siitä, että hapetin on vetyperoksidi, diasyyli-  
peroksidi tai hydroperoksidi.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n-  
20 n e t t u siitä, että persulfaatti on alkalimetalli- tai  
ammoniumpersulfaatti.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 2 - 4 mukai-  
nen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistävä  
aine on rikin pelkistävän hapon suola.

6. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista  
25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliu-  
koisen monovinyylisakkaridimonomeerin konsentraatio vedes-  
sä ei ole yli 100 kg/m<sup>3</sup>.

7. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista  
30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monovi-  
nyylisakkaridimonomeeri on monometakryloyyli ja/tai mono-  
akryloyylisakkaridimonomeeri.

8. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista  
35 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monovi-  
nyylisakkaridimonomeeri on 3-O-metakryloyyli-D-glukoosi.

9. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi vesiliukoinen,  $\alpha,\beta$ -olefiinisesti tyydyttymätön mono- tai dikarboksyylihappo kopolymeroidaan.

5           10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen,  $\alpha,\beta$ -olefiinisesti tyydyttymätön monokarboksyylihappo on metakryyli- happo.

10           11. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksis- ta mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hape- tynyhdisteen moolisuhde vesiliukoiseen monomeeriin on vä- hintään 1:500.

15           12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapettimen moolisuhde vesi- liukoiseen monomeeriin on vähintään 1:1000.

13. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksis- ta mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läm- pötila on välillä 0 - 35 °C.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av vattenlösliga vinylsackaridpolymerer, k ä n n e t e c k n a t därav, att man polymeriserar i vatten minst en vattenlöslig monovinylnsackaridmonomer vid en temperatur i intervallet från 0 °C till 60 °C, och genomför polymerisationen i närvaro av ett redox-initiatorsystem, varvid koncentrationen av vattenlöslig monovinylnsackaridmonomer i vatten inte är högre än 150 kg/m<sup>3</sup>.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man väljer redoxinitiatorsystemet bland redox-initiatorsystem baserade på en oxidant av typen peroxid, persulfat, peroxidfosfat eller permanganat, jämte ett reduktionsmedel.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidanten är väteperoxid, en diacylperoxid eller en hydroperoxid.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att persulfatet är ett alkalimetallpersulfat eller ammoniumpersulfat.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 2 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att reduktionsmedlet är ett salt av en reducerande syra av svavel.
6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av vattenlöslig monovinylnsackaridmonomer i vatten inte överstiger 100 kg/m<sup>3</sup>.
7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att monovinylnsackaridmonomeren är en monometakryloyl- och/eller monoakryloylsackaridmonomer.
8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att monovinylnsackaridmonomeren är 3-O-metakryloyl-D-glukos.

9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sampolymeriserar minst en vattenlöslig  $\alpha, \beta$ -olefiniskt omättad mono- eller dikarboxylsyra.

5 10. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenlösliga  $\alpha, \beta$ -olefiniskt omättade monokarboxylsyran är metakrylsyra.

10 11. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet oxidantförening till vattenlöslig monomer är minst 1:500.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet oxidant till vattenlöslig monomer är minst 1:1000.

15 13. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen ligger i intervallet från 0 °C - 35 °C.