

63/01

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

35033

A2

Eljárás kationos polielektrolitok előállítására

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás nagy móltömegű, vízben oldódó polielektrolitok előállítására nem-ionos és kationos monomerek vizes oldatban és

A) fény behatására szabad gyököket kibocsátó iniciátor és

B) iniciátorként ható redoxrendszer

jelenlétében végzett adiabatikus fotopolimerizálása útján. Az eljárásra jellemző, hogy 20 °C alatti hőmérsékleten a polimerizációt A)-val ^{forrási iniciátor jelenlétében} ~~kezdjük~~ és olyan B) redoxrendszert alkalmaznak, amely a polimerizáció iniciálására csak 20 °C-on vagy 20 °C feletti hőmérsékleten képes.

62

A találmány tárgya eljárás nem-ionos és kationos monomer bázisú, vízben oldódó, poralakú kationos polielektrolitok előállítására.

Akrilamid és kationos monomerek kopolimerjeit például a szennyvíztisztításban és a papírgyártásban alkalmazzák. Feladatuk, hogy vizes szuszpenzióban lévő kolloid részecskéket mechanikailag stabil, könnyen leülepíthető vagy szűrhető pelyhekké koaguláljanak.

Gazdasági okokból kívánatos, hogy a gyors leülepedés, a jó szűrhetőség minél kevesebb polielektrolittal legyen elérhető. Vizes szuszpenziók tisztítása igen hatékonyan végezhető el jól oldódó, nagy móltömegű kationos polielektrolitokkal.

Nagy móltömegű, vízben oldódó kationos kopolimerek akkor keletkeznek, ha a vizes monomeroldat polimerizálása során a polimerizációs hőmérsékletet és az iniciátor mennyiségét lehetőleg alacsony értéken tartják.

Tekintettel arra, hogy rövidesen a polimerizáció indítása után a monomeroldat viszkozitása emelkedik, és rövid idő alatt szilárd gél képződik, hatékony hőlevezetésre nincs mód, azaz a reakció gyakorlatilag adiabatikusan zajlik le. A polimerizációs hőmérséklet minél alacsonyabb értéken tartása érdekében adott monomer-koncentráció mellett a monomeroldat kezdeti hőmérsékletét alacsony értéken kell tartani. Összefoglalva megállapítható, hogy nagy móltömegű kationos polimerek vizes oldatban végzett polimerizálás útján történő előállítása során nemcsak a kezdeti hőmérsékletet és az iniciátor mennyiségét, hanem a monomer-koncentrációt is alacsony értéken kell tartani; az iniciátor mennyisége 0.02-5 tömeg%, a monomer-koncentráció 25-45 tömeg% szokott lenni. Ezekből a feltételekből a vízben oldódó, nagy móltömegű kopolimerek nemionos és kationos monomerekből történő előállítása során számos probléma adódik, az alábbiak miatt:



1. Csak korlátozott terjedelemben állnak rendelkezésre az olyan, oxidáló és redukálószerből álló iniciátor-rendszerek (redoxrendszerek), amelyek képesek arra, hogy a polimerizációt 20 °C alatti, előnyösen 0 °C alatti hőmérsékleten indítsák.
2. A kis mennyiségben alkalmazott, de a polimerizációt már alacsony hőmérsékleten kiváltó redoxrendszerekkel nem lehet nagy konverziót elérni.
3. Kis iniciátormennyiség esetén a polimerizálás ideje igen hosszú, emiatt a polimerizációs eljárást nem lehet folyamatossá tenni.
4. A kis iniciátormennyiség rosszul reprodukálható indításhoz és rosszul reprodukálható folyamathoz vezet, mert a monomer minőségének vagy a monomer-oldat oxigéntartalmának legkisebb ingadozódása már zavart okoz az eljárásban.
5. Az alacsony monomer-koncentráció mellett végzett polimerizálás nemcsak a tér-idő-hozamot csökkenti, hanem a víztartalmú, gél formájú polimer aprítását és szárítását is megnehezíti.

A nagy móltömegű, vízben oldódó polimerek előállításában fellépő, fent vázolt problémák megoldására az EP 0 296 331 szerzői a polimerizálást 0 °C alatti hőmérsékleten diszpergált monomerkristályok jelenlétében indítják. A polimerizációt az ismert, oxigénnyomokra igen érzékenyen reagáló ammónium-perszulfát/ammónium-vas(II)szulfát redoxrendszer váltja ki. Tekintettel arra, hogy ez a redoxrendszer nem tesz lehetővé nagyobb konvertálást, járulékosan még hőbomlás útján szabad gyököket szolgáltató 2,2'-azo-bisz(2-amidino-propán)-dihidrokloridot (ABAH) adagolnak. Ennek az azo-iniciátornak a hőbomlása kb. 45 °C-tól kezdve nyilvánul meg a polimerizálás felgyorsulása formájában, azzal a következménnyel, hogy emelkedő polimerizációs hőmérséklettel a keletkező polimerek

moltömege csökken. Az akrilamid maradék monomertartalma 970 ppm; az ilyen nagy értékek toxikológiai megfontolásokból nem tűrhetők.

Nagy moltömegű poliakrilamid akrilamid vagy akrilamid és további komonomerek vizes oldatban végzett polimerizálása útján történő előállítására az USP 4 455 411 peroxi-diszulfátból és nátrium-formaldehid-szulfoxilárból (= nátrium-hidroximetán-szulfinsav = Rongalit[®]; redukálószer), valamint a már említett 2,2'-azo-bisz(2-amidino-propán)-dihidrokloridból (ABAH) álló iniciátor-rendszert javasol. Ez az iniciátorrendszer az alkalmazott monomerek változó tisztaságával szemben nem érzékeny. A leírás 8. példája kationos polielektrolit előállítását írja le. A leírt redoxrendszerrel akrilamid és kvaterner dimetilamino-etil-metakrilát kopolimerizálását 20 °C-on indítják és 403 ppm ABAH alkalmazásával nagy konvertálással végzik.

Ahogy már megjegyeztük, nagy moltömegű, jól oldódó polielektrolitok előállítására az alacsony kezdeti hőmérséklet fontos, azaz a monomeroldat hőmérséklete feltétlenül legyen 20 °C alatti, előnyösen 10 °C alatti.

A redoxpolimerizálással szemben a monomeroldat ultraibolya fény hatására szabad gyököket szolgáltató iniciátor jelenlétében végzett fotopolimerizálása a kezdeti hőmérséklettől gyakorlatilag független (CHemical Reviews, Vol. 68. No. 2. 1968 március 25-e). A fotopolimerizáció hátránya a Lambert-Beer féle törvényből adódik, miszerint a besugárzott monomeroldatban a fény intenzitása növekvő rétegvastagsággal exponenciálisan csökken. Ez az oka annak, hogy fotokémiai reakcióknál erélyes keverést kell alkalmazni, a reakciózónában a már elreagált termék új szubsztrátummal való pótlása érdekében.

Nagy moltömegű, vízben oldódó polimerek folyamatos előállítása során, ahogy azt az EP 0 296 331 A2 4. példája leírja, a polimerizálódó oldat keverése nem lehetséges, mert az oldat - azo-iniciátorral ellátott vas-ammónium-szulfát/ammó-

nium-perszulfát redox-iniciátorrendszerrel kiváltva - szilárd, nem keverhető gélle szilárdul.

A DOS 27 15 606 szerint a vízben oldódó akrilpolimerek fotopolimerizálással végzett folyamatos előállítását 3-8 mm rétegvastagságú monomeroldatban, mozgó hordozón végzik. A kapott polimer maradék monomertartalmának a DAS 2 050 988-hoz képesti csökkentése érdekében az 1d) igénypont szerint szükséges, hogy a hordozóról leválasztott polimerréteget további 40-90 percen át fénynek teszik ki. A 4. példa szerint kapott polimer akrilamid-tartalma - 240 ppm benzoinpropiléter alkalmazása és 75 perc fénybehatás ellenére - 600 ppm. Csekély rétegvastagság mellett az ilyen hosszú polimerizációs idők rossz tér-idő-hozamhoz vezetnek. A terméknek a bejelentő által is beismert ragacsossága a polimerizált réteg vékonyságának a következménye. A térfogat és felület közötti kedvezőtlen arány miatt a kis móltömegű, ragacsos alkotók mennyisége nő, különösen a fázishatárok, így a gázfázishoz szomszédos fázishatárok mentén.

Vízben oldódó, kis móltömegű polimerek előállítására a DOS 22 48 715 szerint a fotopolimerizálást vékony rétegben, benzoinpropiléter és gyorsító alkalmazása mellett végzik. A gyorsító azo-bisz(izobutiro-nitril) vagy a perszulfát/biszulfit redoxrendszer.

Az EP 0 228 638 A1 eljárást ismerteti vízben oldódó monomerek polimerizátumainak és kopolimerizátumainak a folyamatos előállítására, mely eljárás szerint a vizes monomeroldat polimerizálása -10°C és 120°C közötti hőmérsékleten mozgó szállítószalagon történik; kémiai iniciátorral vagy energiagazdag sugárzással (fénnel) indítják. Alacsony maradékmonomer vagy gél tartalmú polimerizátumot nem írnak le a szerzők.

Az EP 0 228 637 B1 akrilamid és dimetil-aminopropil-akrilamid flokkulálószerként alkalmazható kationos kopolimerizátumait írja le. A polimerizálást

redoxrendszerrel, hőbomlást szenvedő iniciátorral vagy fotokémiai úton keletkező gyökökkel indítják.

A DE 40 15 085 C2 tárgya térhálósított, vizes folyadékokat abszorbeáló polimerizátum, amelynek csekély a maradék monomertartalma és nagy a vízfelvevőkéessége. A polimerizálást formamidin-szulfinsavból és szerves peroxidból álló redox-iniciátorrendszerrel váltják ki, járulékosan az UV-fénnyel kiváltott polimerizáció is számításba jöhet. A polimerizációs iniciátor további alkotóként azo-vegyületeket is tartalmazhat. Vízben oldódó polimerizátumokra ez a szabadalmi leírás nem tér ki.

Kationos, vízben oldódó polielektrolitok előállítására a technika állásából nem ismert olyan eljárás, amely szerint alacsony hőmérsékleten rövid, technikailag elfogadható időn belül indítják a polimerizációt; amellyel 1 millió feletti móltömegű polimerek állíthatók elő és amely nagy mennyiségű drága azo-iniciátorok nélkül alacsony maradékmonomer és gél tartalmú terméket eredményez.

A jelen találmány feladata nagy móltömegű, vízben oldódó kationos polimerek előállítására olyan eljárás kifejlesztése, amely lehetővé teszi 1 cm-nél nagyobb rétegvastagságú monomeroldat polimerizálását 20 °C alatti, előnyösen 10 °C alatti kezdeti hőmérséklet mellett. További kíváncsalom, hogy az eljárás ne legyen érzékeny a monomerek maradék oxigéntartalmával, valamint minőségük ingadozódásával szemben.

Az új adiabatikus polimerizálási eljárással szembeni további követelmény, hogy mind az alsó, mind a felső hőmérséklet-tartományban szabályozható legyen. A kapott polimer 500 ppm-nél kevesebb, előnyösen 100 ppm-nél kevesebb toxikus maradékmonomert tartalmazzon, de nagy mennyiségű drága azo-iniciátor nélkül.

A fenti feladatot azzal oldottuk meg, hogy a monomeroldatot A) fotoiniciátor és B) redoxrendszer jelenlétében 20 °C-nál kisebb hőmérsékleten fénnel besugároz-

zuk. Az eljárásra jellemző, hogy a redoxrendszer a polimerizáció indítására csak 20 °C-on vagy 20 °C-nál nagyobb hőmérsékleten képes.

A B) redoxrendszerben oxidálószerként hidroperoxidok, például terc-butilhidroperoxid és kumolhidroperoxid kerülnek alkalmazásra. Általában 1-1000 ppm, előnyösen 10-500 ppm, különösen előnyösen 10-200 ppm szerves hidroperoxidot alkalmazunk, a monomeroldat tömegére vonatkoztatva. Redukálószerként például alkalmasak a szulfinsavak vagy szulfínsavak sói, így nátrium-hidroximetánszulfínát, p-toluolszulfínsav és formamidin-szulfínsav. Általában 0,1-1000 ppm, előnyösen 1-500 ppm. különösen előnyösen 10-250 ppm mennyiségben alkalmazzuk a redukálószer, a monomeroldat tömegére vonatkoztatva.

Fény behatására polimerizáció-kiváltó gyököket kibocsátó fotoiniciátorként például az alábbiak alkalmazhatók: benzoin-származékok, így benzoin-izopropiléter vagy benzoin-dimetilketál, azo-iniciátorok, például 2,2'-azo-bisz(2-amidino-propán)-hidroklorid vagy 2,2'-azo-bisz(izobutironitril). A fotoiniciátor mennyisége 5-500 ppm, előnyösen 5-100 ppm.

A találmány szerinti adiabatikus polimerizálási eljárás a polimerizálni kívánt monomeroldat gyors gélesedése ellenére jól szabályozható. A 30 °C alatti hőmérséklet-tartományban a polimerizáció lezajlását, pontosabban: a képződő gyökök mennyiségét a fotoiniciátor fajtájának és mennyiségének, valamint a besugárzás erősségének megfelelő megválasztásával határozhatjuk meg. A találmány szerinti eljárás meglepően érzéketlennek bizonyult a monomeroldat maradék oxigéntartalmával szemben, emiatt más iniciátorrendszerektől eltérően a polimerizálás késleltetés nélkül indítható, így a tér-idő-hozam is nagyobb.

A polimerizációs eljárás jó szabályozhatósága alapján a monomeroldat koncentrációját a felső tartományban tarthatjuk anélkül, hogy szándék nélküli, rosszul kézben tartható hőmérséklet-csúcsok keletkezzenek.

A találmány szerinti eljárás egy további előnye, hogy folyamatos termelési eljárás esetén az iniciátorok alaposan, például statikai keverőben elosztható a monomeroldatban anélkül, hogy idő előtti polimerizáció és ezzel az adagolórendszerek eldugulása következne be, még mielőtt a monomeroldat a polimerizációs szállítószalagra kerülne.

A polimerizálás indítása a 20 °C alá, előnyösen 10 °C alá, különösen előnyösen 0 °C alá hűtött monomeroldat fénnnyel való besugárzásával történik. Előnyösen 300-400 nm hullámhosszú ultraibolya fénnnyel végezzük a besugárzást. Előnyösen olyan UV-lámpát alkalmazunk, amelynek sugáreloszlásában 360 nm hullámhossznál van maximum (például TL09, gyártja: Philips)

A besugárzott monomeroldat rétegvastagsága legalább 1 cm, előnyösen 2 cm-nél nagyobb és különösen előnyösen 4 cm-nél nagyobb.

A monomeroldat besugárzásával kiváltott exoterm reakció következtében a polimerizálódó oldat hőmérséklete emelkedik és 20 °C felett eléri a redoxrendszer indításhőmérsékletét. Nagyobb hőmérséklet esetén a polimerizáció lezajlását a redoxkomponensek mennyisége, valamint az oxidáló- és redukálószer aránya határozza meg, azaz a polimer móltömege a nagy gyökkinálat ellenére nem csökken, ugyanakkor a konverzió nagy.

Meglepő, hogy az igényelt fotopolimerizációs eljárás során redoxrendszer jelenlétében nagy, az 1 milliót is meghaladó móltömeg érhető el, ugyanakkor a toxikus monomerek maradék koncentrációja 200 ppm-nél kevesebb, előnyösen 100 ppm-nél kevesebb, különösen előnyösen 50 ppm-nél kevesebb.

Az új eljárással különösen jó minőségben olyam nagy móltömegű, vízben oldódó kationos kopolimerek állíthatók elő, amelyek kationos monomerek, így N,N-dialkil-aminoalkil(met)akrilátok, N,N-dialkilamino-alkil(met)akrilamidok, azok sói

vagy nemionos monomerekkel kvaternált formái, így például akrilamid, metakrilamid és N-alkil(met)akrilamid polimerizálásával készülnek.

A kationos és nemionos monomer részaránya 98 : 2 és 2 : 98 közötti.

Nehézfém sóknak, például Cu-, Fe- vagy Mn-ionoknak a redoxrendszerre gyakorolt befolyását komplexképző anyagok adagolásával gyakorlatilag elnyomhatjuk. Az olyan komplexképző anyagként például dietiléntriamin-pentaecetsavat (Versenex[®], DTPA) vagy etiléndiamin-tetraecetsavat (EDTA) adagolhatunk a monomeroldathoz.

A polimerizálást előnyösen folyamatosan végezzük mozgó hordozón levő tartályban vagy rugalmas szállítószalagon, amelyet oldalsó görgők a haladás irányára merőlegesen konkáv formába nyomnak, hogy a monomeroldat 1 cm-nél vastagabb réteget tudjon képezni. A szalag alagutszerű házban helyezkedik el, amelyből a keletkező fűadtgőz gázmosón keresztül leszívható.

A fotopolimerizálás megvalósítására a ház mennyezetén külön-külön bekapcsolható, állítható magasságú UV-fényforrások helyezkednek el.

Ennek a folyamatos berendezésnek egyik hátránya, hogy a monomeroldat a fent nyitott, kád vagy láda alakú tartályban közvetlenül érintkezik az alagútház gázfázisával, amely nem tartható oxigénmentes állapotban. Bár a monomeroldat oxigéntartalmát az alagútba való bejutás előtt nitrogéngázzal végzett öblítéssel 1 ppm alá szorítják, az alagút légkörével történő kölcsönhatás révén a monomeroldat határretegében megint nő, ami a polimerizációt gátolja és a konverziót csökkenti. A találmány szerinti eljárás ezt a hátrányt kiküszöböli, mert a monomeroldat 1 ppm-et meghaladó oxigéntartalma esetén is idővesztéséget okozó inhibálási fázis nélkül kezdhetjük a polimerizálást.

Polimerizálás után a forró gél tömböt gyúrógépben törjük és adott esetben oxidálási stabilizátorral, pH-stabilizátorral vagy egyéb kezelési adalékkal (például a

DE 41 23 889 A1 és DE 41 27 814 A1 leírtak) kezeljük. A polimergél előnyösen a DE 37 24 709 A1 szerint kezeljük, így csökkentve az oldhatatlan alkotók (gél) részarányát és a maradék monomer mennyiségét. Az előtört gél extruderben 1-5 mm részecskeméretre aprítjuk, utána forró légáramban szárítjuk, majd őröljük.

A találmány szerinti eljárás során előállított kationos polimerizátumok főleg a kommunális és gyári szennyvizek tisztításához, valamint a papírgyártás flokkulációs folyamataiban alkalmazhatók, mert flokkulációs aktivitásuk kiváló, maradék monomertartalmuk alacsony.

Példák

Meghatározási módszerek

A paraméterek meghatározására a kapott poralakú polimerek 150-850 μm -es frakcióját az alábbi módszerekkel vizsgáljuk.

1. Viskozitás sóoldatban

400 ml térfogatú főzőpohárban 3,4 g polimert 302,6 g ionmentes vízben keverés közben 60 perc alatt oldunk. 34 g konyhasó adagolása után a keverést még 15 percen át folytatjuk, majd 20 °C-on, 1. sz. orsóval és 10 perc^{-1} fordulatszám mellett meghatározzuk a Brookfield-viszkozitást.

2. Maradék monomer akrilamid (ACA)

Nagy nyomású folyadékkromatográfiás módszerrel határozzuk meg.

3. Oldhatatlan maradék - géltartalom

1000 ml térfogatú főzőpohárba 0,80 g poralakú polimert bemérünk és keverés közben 800 ml 25 ° NK keménységű vízben oldunk. Hatvan perc elteltével az oldatot 315 μm -es szitán át szűrjük és a maradékot 5x1 liter vízzel mossuk. A maradék térfogatát mérőhengerben határozzuk meg.

$$\text{gél tartalom [ml/l]} = \text{maradék [ml/l]} \times 1,2$$

4. Határviszkozitás

A meghatározás úgy történik, hogy 10 %-os konyhasóoldattal előállított, különböző koncentrációjú polimer-oldatok kifolyási idejét mérjük Ubbelohde-viszkoziméterrel 20 °C-on. A határviszkozitást $[\eta]$ ml/g-ban adjuk meg.

1-4. összehasonlító példák

Ezekben a példákban azt mutatjuk, hogy az azo-iniciátorból és szulfinsav-/hidroperoxid redoxrendszerből álló iniciátor-rendszerek fénybehatás nélkül nem váltanak ki polimerizációt.

Nyitott műanyagtálba 273,6 g 50 %-os akrilamidoldatot (kereskedelmi termék, 30 ppm Cu^{2+} ionnal stabilizált), metilkloriddal kvaternált dimetilaminopropil-akrilamid 60 %-os vizes oldatának 532 g-ját, 380 g ionmentesített vizet és 75 ppm Versenex 80-at (gyártja: DOW, 25 %-os oldat) bemérünk. A monomeroldat rétegvastagsága 8 cm. A monomeroldatot mágneskeverővel keverve a pH-értéket kb. 4 g 50 %-os kénsavval 4,5-re, a hőmérsékletet az 1. táblázatban megadott kezdeti hőmérsékletre állítjuk. Az oxigéntartalom csökkentésére nitrogéngázt buborékoltatunk az oldaton keresztül, míg az oldat már csak 0,1 ppm oxigént tartalmaz. Az 1. táblázatban megadott iniciátorok 2-2 g vízben oldva adagoljuk. A hőmérséklet fejlődését elektronikusan követjük.

1. táblázat

Összehasonlító példa száma	Kezdeti hőmérséklet °C	ABAH ¹⁾ ppm	t-BHP ²⁾ ppm	HMS ³⁾ ppm	Eredmény
1	6	200	80	8	nincs
2	0,6	200	120	120	poli
3	10	200	80	120	meri
4	20	200	120	120	zálás

¹⁾ 2,2'-azo-bisz-2-amidinopropán · 2HCl ²⁾ terc-butilhidroperoxid

³⁾ hidroximetánszulfinsav-Na

⁴⁾ 40 perc tartózkodási idő után

1-4. példák

Az 1-4. összehasonlító példák szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy az iniciátorok adagolása után a monomeroldat felületét fő sugármennyiségét 365 nm-nél sugározó UV-lámpával besugározzuk. A folyadék felületén a sugárzás erőssége 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. A hőmérséklet enelkedéséből láthatjuk, hogy a polimerizáció beindul 120 másodpercen belül. A legmagasabb hőmérséklet elérése után 30 perccel a gél formájú polimertömböt kivesszük a tálból és 20 ml 6 %-os hidroxilaminklorid-oldat adagolása után húsdarálóban aprítjuk. A morzsákat 110 °C-on 1,25 órán át szárítjuk. Őrlés után a 150-850 μm -es frakciót vizsgáljuk.

2. táblázat

Paraméter	1. példa	2. példa	3. példa	4. példa
ABAH ppm	200	200	200	200
t-BHP ppm	80	120	80	120
HMS ppm	80	120	120	180
Kezdeti hőm. °C	+5,3	-5,0	+5,0	-5,0
Polimer. idő, perc	30	33	26,5	28
max. hőmérs. °C	65	57	67	58
Viszkozitás mPas	510	650	480	720
Gél ml	20	13	9	19
Maradék akrilamid ppm	170	30	50	60

5-8. összehasonlító példa

Az 1-4. példák szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy az EP 228 637 B1 leíráshoz hasonlóan iniciátorként csak azo-iniciátort (ABAH) és UV-fényt alkalmazunk. Látható a 3. táblázatból, hogy alacsony maradék monomer és alacsony géltartalom csak igen nagy mennyiségű azo-iniciátorral érhető el.

3. táblázat

Parameter	5.	6.	7.	8.
	összehasonlító példa			
ABAH ppm	200	200	800	800
Kezdeti hőmérsékl. °C	+5	-5	+5	-5
Polimeriz. idő perc	53,5	56	34	39
max. hőmérsékl. °C	63	53,5	52	59
Viszkozitás mPas	2100	2160	470	615
gél, ml	>100	>100	21	30
Maradék akrilamid ppm	1300	1600	220	200

9. és 10. összehasonlító példák

Az 1. összehasonlító példát megismételjük, de az US 4 455 411 8. példája szerint. Megmutatkozik, hogy az ott leírt redox-iniciátorrendszerrel alacsony hőmérsékleten elfogadható időn belül nem lehetett kiváltani a polimerizációt.

300 g 50 %-os akrilamidoldatot (30 ppm Cu^{2+} ionnal stabilizált), metilkloriddal kvaternált dimetilaminopropil-akrilamid 80 %-os vizes oldatának 188 g-ját, 506 g ionmentesített vizet és 75 ppm Versenex 80-at bemérünk. A monomeroldatot mágneskeverővel keverve a pH-értéket kb. 4,5 g 50 %-os kénsavval 3,5-re, a hőmérsékletet 20 °C-ra állítjuk. Az oxigéntartalom csökkentésére nitrogéngázt buborékoltatunk az oldaton keresztül, míg az oldat már csak 0,1 ppm oxigént tartalmaz. A 4. táblázatban megadott iniciátorok 2-2 g vízben oldva adagoljuk.

4. táblázat

Összehasonlító példa száma	ABAH ppm	APDS ¹⁾ ppm	HMS ppm	Eredmény
9.	400	10	10	50 perc után nincs
10	400	20	40	polimerizáció

¹⁾ ammónium-peroxi-diszulfát

11-13. összehasonlító példa

A 9. és 10. összehasonlító példát megismételjük, de a 4. példa szerinti eljárást alkalmazzuk. Ezzel kimutathatjuk, hogy a nem találmány szerinti peroxid alkalmazása magas maradék monomertartalmat eredményez.

5. táblázat

Parameter	11.	12.	13.
	összehasonlító példa		
ABAH ppm	400	200	400
APDS ppm	10	50	50
HMS ppm	10	50	50
Polimeriz. idő perc	18	22	16
max. hőmérsékl. °C	53	50	53
Viszkozitás mPas	910	1380	835
Gél, ml	20	45	21
Maradék akrilamid ppm	1650	1500	930

5. példa

Nyitott műanyagtálba 274 g 50 %-os akrilamidoldatot (30 ppm Cu^{2+} ionnal stabilizált), metilkloriddal kvaternált dimetilaminopropil-akrilamid 80 %-os vizes oldatának 399 g-ját, 516 g ionmentesített vizet és 75 ppm Versenex 80-at bemérünk. A monomeroldat rétegvastagsága 8,5 cm. A monomeroldatot keverve a pH-értéket 50 %-os kénsavval 3,5-re állítjuk. Míg az oldatot $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük, oxigéntartamát nitrogéngáz átbuborékolásával 0.1 ppm-re csökkentjük. 200 ppm ABAH, 120 ppm BHP és 180 ppm nátrium-hidroximetán-szulfinsav 2-2 ml vízzel készített oldatát adagoljuk. A keverést megszüntetjük, majd az oldatot TL 09 típusú UV-lámpával (gyártja: Philips) besugározzuk. A monomeroldat felületén a besugárzás erőssége $2000\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Tizenhatperces polimerizálás után beáll a maximális hőmérséklet, $58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Harminc perccel később a gél tömböt 1,2 g hidroxilamin-hidroklorid 20 ml vízzel

készített oldatának adagolása után a tömböt aprítjuk. A gél 110 °C-on szárítószekrényben szárítjuk, utána őröljük, és a 150-850 µm-es frakciót vizsgáljuk: viszkozitás: 610 mPas, gél: < 5 ml, maradék akrilamid: 190 ppm.

6. példa

Tálba bemérünk 0,18 g Versenex 80-at 40 %-os oldat alakjában, 510,72 g 50 %-os akrilamidoldat, N-akrilamidpropil-trimetil-ammóniumklorid 60 %-os oldatának 134,4 g-ját és 547,3 g vizet. Az oldat pH-értékét 1,3 g 50 %-os kénsavval 4,5-re állítjuk. Nitrogéngázzal végzett öblítés és –5 °C-ra való hűtés után 200 ppm ABAH-t, 60 ppm t-BHP-t és 50 ppm nátrium-hidroximetilszulfinsavat adagolunk. A monomeroldatot 1500 µW/cm² erősségű, 365 nm hullámhosszú fénnel besugározva indítjuk a polimerizálást. Tizenhét perc elteltével beáll a maximális hőmérséklet, 63 °C. A polimerizált gél az előző példákban leírtak szerint kezeljük. A végtermék tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás 620 mPas, gél: 10 ml, maradék akrilamid: 110 ppm.

7. példa

100 cm² alapterületű tálba bemérjük az alábbiakat: 1,3 g 50 %-os kénsav, 0,18 g Versenex 80 40 %-os oldat alakjában, 273,6 g 50 %-os akrilamidoldat, N-akrilamidopropil-trimetil-ammóniumklorid 60 %-os oldatának 532 g-ja és 380 g tört jég. –5 °C-ra való lehűtés és az oxigéntartalom 0,1 ppm-re való csökkentése után 10 ppm benzildimetilketál 1,2 g akrilsavval készített oldatát és 120 ppm kumolhidroperoxid 1,44 g akrilsavval készített oldatát és 180 ppm Na-hidroximetánszulfinsav 2,16 g vízzel készített oldatát adagoljuk. A 6. példa szerint UV-fénnyel besugározva az oldatot a hőmérséklet 24 perc alatt 60 °C-ra emelkedik. Az 5. példa szerint feldolgozott polimergél poralakú terméket kapunk, amelynek tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás 395 mPas, gél: < 5 ml, maradék akrilamid: 20 ppm.

8. példa

A 7. példát az alábbi iniciátor-kombinációval megismételjük: 10 ppm O-etilbenzoin 1,2 g akrilsavval készített oldata, 120 ppm t-butil-hidroperoxid 2,88 g vízzel készített oldata és 180 ppm Na-hidroxi-metánszulfonsav 2,16 g vízzel készített oldata. A termék tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás 440 mPas, gél: < 5 ml, maradék akrilamid: 50 ppm.

9. példa

A 8. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy fotoiniciátorként 30 ppm 4-nemzoil-benzoészav-nátriumsót alkalmazunk. A termék tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás 430 mPas, gél: < 5 ml, maradék akrilamid: 60 ppm.

10. példa

A 4. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy a polimerizálást a monomeroldat 1 ppm oxigéntartalma mellett kezdjük.

Polimeriz. idő perc	max. hőmérséklet °C	viszkozitás mPas	gél ml	akrilamid ppm
25	57	760	22	40

11. példa

A 7. példa szerint járunk el az alábbi iniciátorrendszerrel: 30 ppm benzildimetilketál 3,6 g akrilsavval készített oldata, 80 ppm terc-butilhidroperoxid 1,90 g vízzel készített oldata és 500 ppm p-toluol-szulfonsav-nátriumsó 6 g vízzel készített oldata.

Polimeriz. idő perc	max. hőmérséklet °C	viszkozitás mPas	gél ml	akrilamid ppm
22	55	530	10	40

12. példa

Keverővel felsterelt edénybe az alábbiakat mérjük be: 2,058 kg 50 %-os akrilamid-oldat (amely 33 ppm Cu(II)-ionokat tartalmaz), 2,615 kg sómentes víz, 0,7 kg Versenex 80 és metilkloriddal kvaternált N-dimetil-aminopropil-akrilamid 60 %-os oldatának 4,000 kg-ja. A monomeroldat pH-értékét kb. 15 kg 50 %-os kénsavval 4,5-re állítjuk. Az edényből óránként 400 kg monomeroldatot elveszünk, -5 °C-ra hűtjük, nitrogénárammal a maradécoxigént 0,9 ppm-re állítjuk és az oldatot az EPA 0228638 leírásban ismertetett szállítószalagra adagoljuk. Közvetlenül adagolás előtt az alábbi iniciátoroldatokat keverjük a monomeroldathoz: 8,6 l/óra 1 %-os ABAH-oldat, 7,8 l/óra 1 %-os hidroximetánszulfonsav-Na-oldat és 10,3 l/óra 0,5 %-os terc-butilhidroperoxid-oldat. A monomeroldatot főleg 360 nm hullámhosszon kibocsátó lámpával besugározzuk, az oldat gyors gélesedése mutatja a polimerizáció indulását. A monomeroldat a besugárzás erőssége átlagban $1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. 45 perc tartózkodási idő után a szilárd gélzalagot levesszük a szállítószalagról, majd 10,5 l/óra 10 %-os hidroxilamin-hidroklorid-oldat adagolása mellett húsdarálóban aprítjuk. Szalagszáritón, 110 °C levegőhőmérséklet mellett a gél 75 perc alatt kb. 10 % maradékvíz tartalomra szárítjuk. Utána a polimert őröljük, majd szitáljuk. A 0,09-1,4 mm-es frakció tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás 620 mPas, gél: 8 ml, maradék akrilamid: 50 ppm, az 1 %-os vizes oldat viszkozitása: 7450 mPas.

14. összehasonlító példa

Ez a példa azt mutatja, hogy 20 °C alatti hőmérsékleten aktiválódó iniciátorrendszer esetén a maradék monomertartalom nagy.

Mágneskeverővel ellátott henger alakú edénybe az alábbiakat mérjük be: 596 g ionmentes víz, 151,2 g akrilamid (gyártja: Fluka) és 441 g 80 %-os, metil-kloriddal kvaternált (2-dimetilaminoetil)-akrilát (Ageflex FAIQ80MC, CPS Chemical Company). Az oldat pH-értékét 50 %-os kénsavval 4,5-re állítjuk és az oldatot -5



°C-ra hűtjük. Az edényt hőérzékelő bevezetésére és az iniciátorok adagolására szolgáló nyílásokkal ellátott fedéllel lezárjuk. Keverés közben az alábbi vizes iniciátoroldatokat adagoljuk:

4,8 g 10 %-os ABAH-oldat, 0,72 g 1 %-os terc-butil-hidroxiperoxidoldat és 1,8 g 1 %-os Na-hidroximetánszulfínát. Ammónium-vas(II)-szulfát $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 %-os oldata 0,72 g-jának adagolása után a polimerizáció megindul a hőmérséklet emelkedésén észlelhető módon. A maximális hőmérséklet (64 °C) 16 perc alatt áll be. Harminc perc elteltével a gél tömböt - 4000 ppm hidroxilammóniumkloridot 0,4 %-os oldat alakjában adagolva - aprítjuk és szárítjuk. Örlés és szitálás után a 0,09-1,4 mm-es frakciót vizsgáljuk. Viskozitás: 595 mPas, gél: 5 ml, maradék akrilamid: 4595 ppm

13. példa

A 4. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy a kationos monomer részarányát 58 mol%-ra emeljük. A termék tulajdonságai az alábbiak: viszkozitás: 680 mPas, gél: 15 ml, maradék akrilamid: < 10 ppm, 1 %-os vizes oldat viszkozitása: 12 200 mPas, matárviszkózitás (10 %-os NaCl-oldatban): 860 ml/g.

14. példa

A 4. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy a monomer-koncentrációt 42 tömeg%-ra, a kationos monomer részaránya 80 mol%-ra állítjuk be. A termék tulajdonságai: viszkozitás: 485 mPas, gél: 11 ml, maradék akrilamid: < 1 ppm, 1 %-os vizes oldat viszkozitása: 6000 mPas, matárviszkózitás (10 %-os NaCl-oldatban): 760 ml/g.

15. összehasonlító példa

A példa azt mutatja, hogy az UV-fény/azo-iniciátor mellett nem-találmány szerinti redoxrendszert alkalmazva nagy maradékmonomer tartalmú polimerizátumot kapunk.

Fent nyitott, henger alakú edénybe az alábbiakat bemérjük: 274 g 50 %-os akrilamidoldat, 516 g ionmentes víz és 399 g 60 %-os trimetilammónium-etilakrilátklorid. Nitrogéngázzal öblítve a maradék oxigént $< 0,1$ ppm-re csökkentjük, miközben a monomeroldatot $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra lehűtjük (rétegvastagság: 8 cm). 2,4 g 10 %-os ABAH-oldat és 3,0 g 2 %-os ammóniumperoxidiszulfátoldat adagolása után a polimerizációt az 1. példában elmondottak szerint UV-lámpával indítjuk, ezzel egyidejűleg 1,2 g 2 %-os nátrium-diszulfítoldatot keverünk a monomeroldatba. A hőmérséklet azonnal emelkedik, azaz a polimerizáció indul. A maximális hőmérséklet ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) 21 perc után áll be. További 30 perc elteltével az edényből kivesszük a gél tömböt, amely lágy és nehezen aprítható. 4000 ppm hidroxilammóniumklorid 0,4 %-os oldatával összekeverve, 7,9 % maradék víztartalomra szárítva és 0,09-1,4 mm szemcseméretre őrölve az alábbi tulajdonságokat mérjük: viszkozitás: 145 mPas, gél: < 5 ml, maradék akrilamid: 4400 ppm, az 1 %-os vizes oldat viszkozitása: 980 mPas.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás nagy móltömegű, vízben oldódó polielektrolitok előállítására nem-ionos és kationos monomerek vizes oldatban és

A) fény behatására szabad gyököket kibocsátó iniciátor és

B) iniciátorként ható redoxrendszer

jelenlétében végzett adiabatikus fotopolimerizálása útján, *azzal jellemezve*, hogy 20 °C alatti hőmérsékleten a polimerizációt A)-val kiváltjuk és olyan B) redoxrendszert alkalmazunk, amely a polimerizáció iniciálására csak 20 °C-on vagy 20 °C feletti hőmérsékleten képes.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 300-400 nm hullámhosszú fényt alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fotopolimerizálást 10 °C alatti hőmérsékleten, előnyösen 0 °C alatti hőmérsékleten iniciáljuk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxrendszerben oxidálószerként egy vagy több hidroperoxidot alkalmazunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxrendszerben redukálószerként egy vagy több szulfinsavat vagy sóit alkalmazuk.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kationos monomert az N,N-dialkilaminoalkil(met)akrilátok és/vagy N,N-dialkilaminoalkil(met)akrilamidok sói és kvaterner formái közül, a nemionos monomert az akrilamid, metakrilamid és N-alkil(met)akrilamidok közül választjuk.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy folyamatosan, a monomeroldatnak az 1 cm-t, előnyösen a 4 cm-t meghaladó rétegvastagsága mellett végezzük a polimerizálást.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes polimergélt a polimerizációs reakció után aprítjuk, utókezeljük, majd szárítjuk.

9. Kationos polimer egy vagy több kationos monomerból és akrilamidból, előállítva az 1-8. igénypontok bármelyike szerint.

10. A 8. igénypont szerint kapott kationos kopolimer, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer maradékakrilamid tartalma 100 ppm-nél kisebb, előnyösen 50 ppm-nél kisebb.

A meghatalmazott:

20 oldal rajz mellé
wr

DANILISA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.

