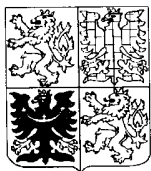


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 07.11.1997

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 15.11.1996

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1996/749875

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.05.2000
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: PCT/US97/20208

(87) PCT číslo zveřejnění: WO98/21271

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1740

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 33/26

C 08 L 1/00

C 08 L 1/08

C 08 L 3/04

C 08 L 5/00

C 08 L 5/08

C 08 K 5/07

C 08 K 5/53

(71) Přihlašovatel:

BETZDEARBORN INC., Trevose, PA,
US;

(72) Původce:

Connors Edward J., Conshohocken, PA, US;
Cotter Michell L., Feasterville, PA, US;
Chen Fu, Newtown, PA, US;

(74) Zástupce:

Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vodné disperzní polymery

(57) Anotace:

Ve vodě rozpustné, vodným roztokem soli dispergovatelné polymery, a vodné roztoky soli obsahující dispergované polymery se vyrábí polymerizací rozpustných etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli v přítomnosti alespoň jednoho uhlohydrátu, soli, vody, iniciátoru polymerizace a popřípadě zesít'ovadla. Etylenicky nenasycené monomery jsou vybrány např. ze skupiny N-alkylakrylamidů, N-alkylmetakrylamidů, alkylakrylátů, alkylmetakrylátů a alkylstyrenů s 1 až 16 atomy uhlíku v alkylové skupině a uhlohydráty jsou monosacharidy, disacharidy nebo polysacharidy např. škrob, celuloza, klovatina, chitin. Polymery a vodné roztoky soli obsahující dispergovatelné polymery se používají pro výrobu papíru, čištění vody a rozrážení emulzí.

Vodné disperzní polymery

Oblast techniky

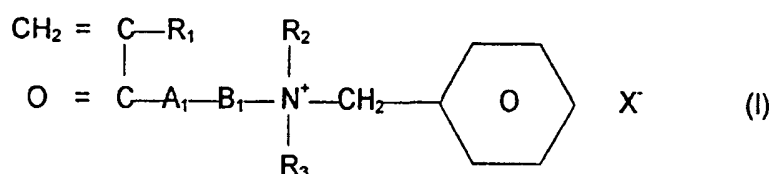
Vynález se týká dispergovatelných polymerů. Zvláště se vynález týká ve vodě rozpustných, vodným roztokem soli dispergovatelných polymerů; ve vodě rozpustných polymerů dispergovaných ve vodném roztoku soli; a způsobů výroby a způsobů použití uvedených polymerů.

Kationtové polyakrylamidy se široce používají v četných aplikacích při procesech úprav vody. Jejich vysoká molekulová hmotnost a variabilní hustota náboje je činí mimořádně použitelnými jako flokulanty pro separaci kapalina/pevná látka, jako flotační přísady a jako deemulgátory pro rozdělování olej/voda a jako retenční a vysoušecí prostředky v papírenském průmyslu. Vysoká viskozita roztoku spojená s těmito polymery při jejich rozpouštění ve vodě zpravidla vylučuje jejich zpracování ve vodných roztocích pro jejich nízký dosažitelný obsah aktivní látky (obvykle méně než 6 %). V důsledku toho se kationtové polyakrylamidy zpravidla manipulují jako suché prášky nebo jako emulze voda v oleji. Vzhledem k nárůstu požadavků na ochranu prostředí spojených s olejem a povrchově aktivními činidly v emulzích, jakož i obtížím a náklady spojené se zásobováním suchými prášky, zvýšilo se v současné době úsilí o vývoj alternativních systémů skladování a dodávání těchto polymerů.

Cílem tohoto úsilí je vyvinout systém, v kapalné formě, mající vysoký obsah aktivní látky, který neobsahuje uhlovodíkový olej nebo těžké organické složky, a který má funkci porovnatelnou s emulzními a práškovými výrobky.

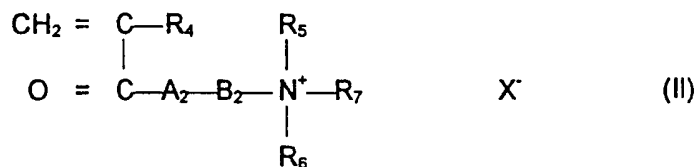
Dosavadní stav techniky

US patent 4 929 655, Takeda aj., popisuje způsob výroby ve vodě rozpustné disperze, která zahrnuje polymerizaci 5 až 100 molárních procent ve vodě rozpustného kationtového monomeru reprezentovaného následujícím vzorcem (I), který má benzylovou skupinu, 0 až 50 molárních procent dalšího kationtového monomeru, reprezentovaného následujícím vzorcem (II), a 0 až 95 molárních procent metakrylamidu nebo akrylamidu v přítomnosti 1 až 10 % hmotnostních disperzantu s organickým vícemocným vysokomolekulárním kationtem, zahrnujícím ve vodě rozpustný polymer tvořený alespoň jedním monomerem vzorce (II); vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli, která má koncentraci 15 % hmotnostních nebo více. Sloučenina (I) má vzorec



kde R_1 je vodík nebo CH_3 ; R_2 a R_3 je vždy alkyl mající 1 až 3 atomy uhlíku; A_1 je atom kyslíku nebo NH; B_1 je alkylenová skupina mající 2 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxypropylenová skupiny, a X je aniont. Sloučenina (II) má vzorec

12.07.99



kde R_4 je vodík nebo CH_3 ; R_5 a R_6 je vždy alkyl mající 1 až 2 atomy uhlíku; R_7 je atom vodíku nebo alkyl mající 1 až 2 atomy uhlíku; A_2 je atom kyslíku nebo NH ; B_2 je alkylenová skupina mající 2 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxypropylenová skupina, a X^+ je aniont. Pro zvýšení množství uloženého polymeru se může použít vícesytný alkohol, jako například glycerin nebo etylenglykol.

US patent č. 5 006 590, Takeda aj., a EP 364 175 jsou podobné US 4 929 655, s tou výjimkou, že polymerizace se provádí v přítomnosti jak (1) ve vodě rozpustného kationtového zárodečného polymeru, který je nerozpustný ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli; tak (2) ve vodě rozpustného kationtového polymerního dispersantu, který je rozpustný ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli. Ve vodě rozpustný kationtový zárodečný polymer, který je nerozpustný ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli, obsahuje alespoň 5 molárních procent kationtového monomeru, jehož jednotky mají benzylovou skupinu a mají výše uvedený obecný vzorec (I), a ve vodě rozpustný kationtový polymerní dispersant, rozpustný ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli obsahující alespoň 20 molárních procent kationtový monomerní jednotky výše uvedeného obecného vzorce (II).

EP 0 183 466 B1, Takeda aj., je také podobný US 4 929 655, s tou výjimkou, že se může použít vícesytný

alkohol rozpustný ve vodném roztoku soli jako náhrada nebo navíc k polymernímu elektrolytovému dispersantu. Popsaný způsob umožňuje výrobu polymerních disperzí bez benzylových funkčních skupin v aktivním polymeru.

EP 0 630 909 A1 popisuje způsob přípravy ve vodě rozpustné polymerní disperze, ve které se část monomeru uvádí do reakční směsi po iniciaci polymerizační reakce, pro snížení velké viskozity reakční směsi během polymerizace bez velkého zatížení vícemocnou solí.

EP 0 574 782 A2 popisuje, že optimalizací koncentrace vícemocné aniontové soli se řídí velikost částic a snižuje se viskozita ve vodě rozpustného disperzního polymeru.

Dosavadní stav techniky je obecně zaměřen na polymerní disperze připravené ze směsí ve vodě rozpustných monomerů obsahujících alespoň 5 molárních procent kationtového monomeru s aromatickou funkční skupinou, kterou je s výhodou kvarterní amoniová sůl získaná reakcí benzylchloridu a dimetylaminoethylakrylátu (AEDBAC), ve vodném roztoku vícemocné aniontové soli. Polymerizace se provádí v přítomnosti ve vodě rozpustného kationtového akrylamidového kopolymeru, obsahujícího alespoň 5 molárních procent kationtového monomeru vzorce (I) a ve vodě rozpustný kationtový akrylamidový kopolmer obsahující alespoň 20 molárních procent kationtového monomeru vzorce (II). Polymer nerozpustný v roztoku soli působí jako zárodečný polymer pro polymerizační proces, přičemž polymer rozpustný v solance působí jako polymerní dispersant pro výslednou disperzi.

Polymerizační techniky podle dosavadního stavu techniky mohou vyžadovat značné náklady na suroviny a také

čas pro výrobu zárodečného polymeru a polymerního dispersantu, majícího požadované funkční skupiny a molekulovou hmotnost.

Existuje tedy potřeba disperzí ve vodě rozpustných polymerů, které se mohou vyrábět úsporným a snadným způsobem, který nevyžaduje předběžnou syntézu zárodečných polymerů majících benzylové kvartérní opakující se skupiny, nebo polymerní dispersant mající kvartérní alkylamoniové opakující se skupiny.

Podstata vynálezu

V souladu s tím je cílem vynálezu poskytnout ve vodě rozpustné solným roztokem dispergovatelné polymery, způsoby výroby ve vodě rozpustných, v solném roztoku dispergovatelných polymerů, a způsoby použití ve vodě rozpustných, v solném roztoku dispergovatelných polymerů, které nemají omezení zjištěná u polymerizačních techniky podle dosavadního stavu techniky.

Pro dosažení výše uvedených a dalších cílů předložený vynález poskytuje ve vodě rozpustné polymery dispergované ve vodném roztoku soli. Polymery se vyrábí polymerizací etylenicky nenasyčených monomerů ve vodném roztoku soli v přítomnosti alespoň jednoho uhlohydrátu.

V dalších vytvořeních vynález poskytuje ve vodě rozpustné polymery dispergované ve vodnémroztoku soli, které jsou použitelné jako vysušovací a retenční přísady ve výrobě papíru, jako přísady pro odvodňování kalů a jako flokulanty při úpravě vody, a jako přísady pro separaci oleje a vody pro

aplikaci v rafinerii a v oboru olejů.

Bylo zjištěno, že použitím uhlohydrátů nebo uhlohydrátů a taninů nebo uhlohydrátů a kationtově modifikovaných taninů ve vodném roztoku soli je možno vyrobit ve vodě rozpustné, ve vodném roztoku soli dispergovatelné polymery s benzylovou kvartérní funkční skupinou nebo bez ní, v reakčním médiu v podstatě prostém zárodečných polymerů majících benzylovou kvartérní opakující se skupinu, a polymerní dispersanty mající kvartérní alkylamoniové opakující se skupiny.

Tak se podařilo eliminovat potřebu časově náročné a nákladné předběžné syntézy specifických zárodečných polymerů majících benzylové kvartérní opakující se skupiny, a polymerních dispersantů majících kvartérní alkylamoniové opakující se skupiny.

Podle tohoto vynálezu se polymery polymerizují ve vodném roztoku obsahujícím sůl, ředící vodu, alespoň jeden v přírodě se vyskytující chemicky modifikovaný uhlohydrát a/nebo tanin nebo kationtově modifikovaný tanin a popřípadě rozvětvací činidla a/nebo zesítovací činidla. Začátek polymerizace se projevuje změnou vzhledu směsi z čirého roztoku na mléčně bílou disperzi. Finální výrobek je ve formě stabilní polymerní disperze, která se ochotně rozpouští ve vodě pro výrobu viskózního polymerního roztoku.

Dále jsou popsány detaily vynálezu.

I. Uhlohydráty a taniny

Uhlohydráty jsou sloučeniny uhlíku, vodíku a kyslíku,

12.07.99

které obsahují sacharidovou jednotku nebo její reakční produkt. Uhlohydráty použitelné podle vynálezu zahrnují monosacharidy jako například fruktózu a glukózu, disacharidy jako například sacharózu, maltózu, cellobiózu a laktózu; a polysacharidy. Zvláště výhodné polysacharidy jsou škrob, celulóza a klovatiny.

Škrob je směs lineárních (amylóza) a rozvětvených (amylopektin) přírodních polymerů obsahujících D-glukopyranosylovou jednotku (glukózu). Je základní složkou většiny semen, stébel a kořenů rostlin, a vyrábí se komerčně z kukuřice, pšenice, rýže, tapioky, brambor a jiných zdrojů. Nejčastěji prodáváný škrob se vyrábí z kukuřice, která je poměrně levná a hojná. Škrob, jako polyhydroxysloučenina, může podléhat četným reakcím charakteristickým pro alkoholy, včetně esterifikace a éterifikace. Například reakcí s hydroxidy kovů a alkylenoxidy lze získat různé hydroxyalkylderiváty škrobu, jako například hydroxyetyl- a hydroxypropyl-škroby. Kationaktivní škroby mohou být připraveny ze suspenze škrobu reakcí s terciárními a kvartétními aminosloučeninami. Tyto produkty se obecně charakterizují jako škrobi modifikované funkční aminoskupinou. Příklad kationtově modifikovaného kukuřičného škrobu použitelného pro disperze podle vynálezu jsou Cato 31 a 237, které jsou dostupné od National Starch and Chemical Company.

Kationaktivní škroby je možno také získat reakcí škrobů s kationtovými monomery jako je 2-akryloxyetyltrimetylamoniumchlorid (AETAC), 2-akryloxyetyldimethylbenzylamoniumchlorid (AEDBAC) a 3-metakrylamidopropyltrimetylamoniumchlorid (MAPTAC), atd., nebo s určitými kationtovými činidly jako je N-(3-chloro-2-

-hydroxypropyl)trimetylamonium chlorid (Quat 188 od Dow Chemical). Oobdobné modifikace mohou být aplikovány na pryskyřici a další polysacharidy obsahující hydroxylové skupiny.

Klovatiny jsou také polysacharidy, které zpravidla v horké nebo chladné vodě hydratují za tvorby viskózních roztoků nebo disperzí. Klovatiny mohou být celulóza, manan, galakomanan a glukomanan, v závislosti na druhu hexózy tvořící páteř a postranní řetězce. Přírodní klovatiny se mohou získávat z extraktu z mořských řas, šťáv prýstících z rostlin, semen nebo kořenů, a mikrobiální fermentací. Extrakty z mořských řas zahrnují agarové a karagenové klovatiny z určitých mořských řas patřících do třídy Rhodophyceae, červených chaluh a řas nebo alginové kyseliny z řas ze třídy Phaeophyceae, hnědých chaluh. Šťávy prýstící z rostlin zahrnují arabskou gumu, pryskyřici z karaye, tragantu a ghatti, v závislosti na původu stromu. Klovatiny ze semen zahrnují guarovou pryskyřici vyrobenou ze semen guaru, rohovníkovou pryskyřici získávanou z luskovité stále zelené rostliny nebo karubového stromu a další. Mikrobiální pryskyřice jako dextranová a xantanová pryskyřice jsou polysacharidy produkované mikroorganismy prostřednictvím fermentačního procesu.

Chemicky modifikované pryskyřice zahrnují například metoxylpektin, propylenglykolalginát, trietanolamin alginát, karxymetyl karubovou pryskyřici, a karboxymetyl guarovou pryskyřici.

Příklady pryskyřic, které mohou být použity v rámci vynálezu, sou xanthanová pryskyřice, například Keltrol BT od Kelzo, a kationaktivá guarová pryskyřice,

například Galaotasol 80H4PDS od Aqualon (divize Hercules Inc.).

Celulóza tvoří primární kostru většiny rostlin. Pro průmyslové účely se celulóza získává většinou bavlňených chuchvalců nebo dřevné buničiny mechanickými a chemickými procesy. Estery celulózy, například formiát, acetát, propionát, butyrát, valerát, kaproát, heptylát, kaprát, laurát, myristát a palmitát, se získávají reakcí celulózy s alkylačními činidly jako například kyselinou chlorooctovou a alkylenoxidy za zásaditých podmínek. Estery celulózy zahrnují, nejsou však na ně omezeny, aniontovou sodnou karboxymetylcelulózu (CMC) a neiontovou hydroxyetylcelulózu (HEC) a HEC modifikovanou skupinou s dlouhým alkylovým řetězcem, tj. HMHEC (Hydrophobically Modified HEC). Étery celulózy jsou dostupné od Aqualon, pod obchodním názvem Natrosol a Natrosol Plus.

Chitin je glukosaminový polysacharid, který je strukturně příbuzný celulóze a je hlavním stavebním prvkem zvrdeho vnějšího skeletu hmyzu a korýšů. Chitin se také nachází v některých kvasinkách, řasách a houbách. Chitosan je deacylovaný derivát chitinu. Jak chitin, tak chitosan jsou pokládány za použitelné v rámci vynálezu.

Množství polysacharidů použitých podle vynálezu může být od asi 0,01 do 10,0 hmotnostních procent, s výhodou od asi 0,01 do 5,0 hmotnostních procent a nejvýhodněji od asi 0,01 do 1,0 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost disperze.

Výše diskutované uhlohydráty se případně mohou použít v kombinaci s jedním nebo více taniny pro přípravu stabilní

disperze. Taniny jsou velká skupina ve vodě rozpustných komplexních organických sloučenin, které se vyskytují v přírodě v listech, ratolestech, kůře, dřevu a ovoci mnoha rostlin a zpravidla se získávají extrakcí z matečné rostliny. Složení a struktura taninů se mění v závislosti na původu a způsobu extrakce, generický empirický vzorec však je $C_{76}H_{52}O_{46}$. Příklady kůry, z níž se získává tanin, jsou akácie, mangrovník, dub, eukalypt, bohlav, borovice, modřín a vrba. Příklady dřev jsou kebračo, ořech, dub a urunday. Příklady ovoce je myrobalán, valonka, divi-divi, hasivka a algarobila. Příklady listů jsou škumpa a gambir. Příklady kořenů jsou canaigre a trpasličí palma.

V rámci vynálezu mohou být použity také kationtově modifikované taniny. Kationtově modifikované taniny se získávají reakcí taninů s kationtovými monomery, jako jsou například kvartérní soli metylchloridu, benzylchloridu, dimethylsíranu s dimethylaminoethylakrylátem, diethylaminoethylakrylátem, dimethylaminoethylmetakrylátem, diethylaminoethylmetakrylátem, dimethylaminopropylakrylamidem, a dimethylaminopropylmetakrylamidem nebo dialyldimethyl dimethylamoniumchlorid.

V rámci vynálezu jsou jako složky polymerizační reakční směsi také použitelné reakční produkty taninů s formaldehydem a aminy.

Výhodné taniny pro použití podle vynálezu jsou taniny extrahované z kebrača, mimózy a škumpy a jejich kationtově modifikovaných derivátů.

Množství taninů použitých podle vynálezu může být až 5 hmotnostních procent, s výhodou asi 0,005 až 2,5

hmotnostních procent, a nejvýhodněji asi 0,01 až 1,0 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost disperze.

II. Soli

Soli použitelné v rámci tohoto vynálezu jsou soli jednomocných kovů, soli vícemocných kovů nebo jejich směsi. Sůl je přítomna pro srážení polymeru z vodného roztoku soli v reakční směsi. Sůl zahrnuje, avšak není omazena na, soli mající anionty vybrané ze skupiny chlorid, bromid, fluorid, síran a fosforečnan, a kationty vybrané ze skupiny amonium, sodík, draslík, hořčík a hliník. Koncentrace soli ve vodném roztoku je s výhodou alespoň 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost disperze.

III. Iniciátory

Polymerizace může být iniciována tepelně nebo redox procesem prostřednictvím mechanismu volných radikálů. Iniciátory vhodné pro polymerizaci mohou být vybrány z peroxidů, persíranů, bromičnanů, azosloučenin jako například 2,2'-azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V-50, od firmy Wako) a 2,2'-azobis(N,N-dimetylenizobutyramidin)dihydrochlorid (VA-044, Wako), atd. Pro vytvoření počáteční redox dvojice se v oxidačních iniciátorech také používají siřičitany, hydrosiřičitany, oxid sírový a citráty a další redukční činidla. Množství použitého iniciátoru může být v rozmezí asi 5 ppm až 1000 ppm, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru. Polymerizace může být iniciována také fotochemickým ozařováním nebo ionizačním zářením, například pomocí zdroje Co^{60} .

IV. Rozvětšovací činidla

Pro větvení a zesíťování polymerů podle vynálezu se také mohou používat rozvětšovací činidla. Rozvětšovací nebo zesíťovací činidla obsahují sloučeniny mající alespoň dvě dvojně vazby, dvojnou vazbu a reaktivní skupinu, nebo dvě reaktivní skupiny. Neomezuujícími příklady těchto sloučenin jsou polyetylenglykol dimetakrylát (diakrylát), metylenbisakrylamid (bismetakrylamid), N-vinyl akrylamid, alyl glycidyleter, glycidyl akrylát, glyoxal, glycidyl metakrylát, divinylbenzen, N-metylalylakrylamid, trialylamoniové soli, metylolakrylamid a podobné sloučeniny, za předpokladu že výsledný polymer je rozpustný ve vodě. Je zřejmé, že výše uvedené materiály nijak neomezují syntézu polymerů podle vynálezu. Pro řízení molekulové hmotnosti polymeru lze použít některý z přenašečů řetězce, odborníkovi známých. Ty zahrnují, aniž by na ně byly omezeny, nižší alkoholy jako například izopropanol, aminy, merkaptany, fosforitany, thiokyseliny, alylalkohol a podobně.

V. Reakční médium

Polymerizace monomerů podle předloženého vynálezu se provádí v reakčním médiu zahrnujícím vodu, alespoň jednu sůl podle odstavce II, a alespoň jeden uhlohydrát nebo alespoň jeden uhlohydrát a tanin podle odstavce I. Reakční médium může obsahovat iniciátor polymerizace podrobně popsany v odstavci III a popřípadě může obsahovat rozvětšovací činidlo podle odstavce IV.

Reakční může popřípadě obsahovat zárodečné polymery, včetně zárodečných polymerů majících kvartéenní benzylové opakující se jednotky a polymerní dispersanty, zahrnující

polymerní dispersanty mající kvartérní alkylamoniové opakující se jednotky. Nicméně, výhodné reakční médium je v podstatě bez zárodečných polymerů majících kvartérní benzylové opakující se jednotky a bez polymerního dispersantu majícího kvartérní alkylamoniové opakující se jednotky.

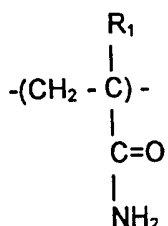
Podle výhodného vytvoření vynálezu reakční médium obsahuje alespoň jednu sůl, alespoň jeden uhlohydrát, tanin a iniciátor polymerizace.

VI. Monomery

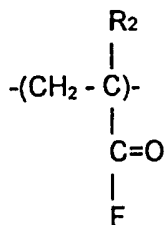
Monomery vhodné pro použití podle vynálezu mohou být neiontové, hydrofobní nebo kationtové monomery s kvartérní benzylovou funkční skupinou nebo bez ní. Monomery jsou vybrány ze skupiny (i) hydrofobních monomerů, jako jsou N-alkyl akrylamidy, N-alkyl metakrylamidy, N,N-dialkyl akrylamidy, N,N-dialkyl metakrylamidy, alkylakryláty, alkyl metakryláty a alkylstyreny mající 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině; vhodné hydrofobní monomery mohou také zahrnovat dodecylmetakrylát, tridecylakrylát, tridecylmetakrylát, oktadecyl akrylát, oktadecyl metakrylát, poloetylester maleinanhydridu, dietylmaleát a další alkylestery získané reakcí od alkanolů majících 1 až 16 atomů uhlíku s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami jako je kyselina akrylová, kyselina metakrylová, maleinanhydrid, kyselina fumarová, kyselina itakonová a kyselina akonitová, alkylarylestery etylenicky nenasycených karboxylových kyselin jako je nonyl- α -fenylakrylát, nonyl- α -fenylmetakrylát, dodecyl- α -fenyl akrylát a dodecyl- α -fenyl metakrylát; etylenicky nenasycené N-alkylamidy, jako např.

12.07.99

N-izopropylakrylamid, N-terciární butylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid, N-oktadecylakrylamid, N-oktadecylmetakrylamid, N-oktadecyl metakrylamid, N,N-dioktyl akrylamid a podobné sloučeniny; N-vinyl amidy jako například N-vinyl lauramid N-vinyl stearamid; (ii) monomerů obecného vzorce



kde R_1 je H nebo C_1 až C_3 alkyl; a (iii) monomerů obecného vzorce



kde R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, F je $NHR_3N^+(R_{4,5,6})M^-$ nebo $OR_3N^+(R_{4,5,6})$, R_3 je C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina, R_4 , R_5 a R_6 je vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, C_5 až C_6 cykloalkylová skupina, aromatická nebo alkylaromatická skupina, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran.

Hydrofobní monomer (i) je s výhodou N-alkyl akrylamid jako například N-izopropyl akrylamid a N-terciární butyl akrylamid, nebo N,N-dialkylakrylamid mající asi 1 až 8 atomů uhlíku v alkylové skupině jako například N,N-dimethyl

12.07.99

akrylamid.

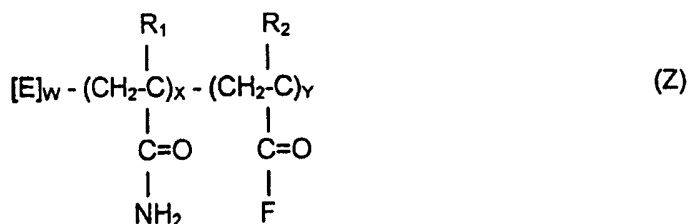
Výhodná skupina (ii) monomerů zahrnuje neiontové monomery jako například C_1 až C_3 alkylakrylamidy.

Výhodná skupina (iii) monomerů jsou kationtové monomery jako například

2-akryloxyetyltrimetyl amoniumchlorid (AETAC),
2-metakryloxyetyltrimetyl amoniumchlorid (METAC),
2-akryloxyetyldimetylbenzyl amoniumchlorid (AEDBAC),
2-metakryloxyetyltrimetyl amoniumchlorid (MEDBAC),
3-metakrylamidopropyltrimetyl amoniumchlorid (MAPTAC),
3-akrylamidopropyltrimetyl amoniumchlorid (APTAC), a
dialyldimetyl amoniumchlorid (DADMAC), atd.

Podle vynálezu je nejvýhodnějším monomerem ze skupiny (i) jsou N-izopropylakrylamid (IPAM) a N-terc-butyl akrylamid (t-BAM), jakož i N,N-dimetylakrylamid (DMAM). Nejvýhodnějšími monomery ze skupiny (ii) jsou akrylamid nebo metakrylamid; a nejvýhodnějšími monomery ze skupiny (iii) jsou 2-akryloxyetyltrimetyl amoniumchlorid (AETAC), 2-akryloxyetyldimetylbenzyl amoniumchlorid (AEDBAC) nebo směs AETAC a AEDBAC.

Kopolymery vytvořené polymerizačním procesem podle tohoto vynálezu mají obecný vzorec (Z)



kde E představuje hydrofobní nebo ve vodě nerozpustné monomery jako například N-alkylakrylamidy, N-alkylmetakrylamidy, N,N-dialkylakrylamidy, N,N-dialkylmetakrylamidy, alkylakryláty, alkylmetakryláty a alkylstyreny mající 1 až 16 uhlíkových atomů v alkylové skupině, jako například dodecylmekrylát, tridecylakrylát, tridecylmetakrylát, oktadecylakrylát, oktadecylmetakrylát, poloetyler maleinanhydridu, dietylmaleát a jiné alkylestery získané reakcí alkanolů majících 1 až 16 atomů uhlíku s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami, jako je kyselina akrylová, kyselina metakrylová, maleinanhydrid, kyselina fumarová, kyselina itakonová a kyselina akonitová; alkylestery etylenicky nenasycených karboxylových kyselin jako je nonyl- α -fenylakrylát, nonyl- α -fenylmetakrylát, dodecyl- α -fenylakrylát a dodecyl- α -fenylmetakrylát; nenasycené N-alkylamidy jako je N-izopropylakrylamid, N-terc-butylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid, N-oktadecylakrylamid, N-oktadecylmetakrylamid, N,N-dioctylakrylamid a podobné sloučeniny; vinylalkyláty jako je vinylaurát a vinylstearát, vinylalkylétery jako je dodecylvinyléter a hexadecylvinyléter; N-vinylamidy jako je N-vinylauramid a N-vinylstearamid. Monomer x je neiontový monomer jako je akrylamid nebo alkylakrylamid. R_1 je H nebo C_1 až C_3 alkyl. Monomer y je kationtový monomer. R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl; F je $NHR_3N^+(R_{4,5,6})M^-$ nebo $OR_3N^+(R_{4,5,6})$, R_3 je lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina C_1 až C_4 , R_4 , R_5 a R_6 jsou vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny, C_5 až C_8 cykloalkylové skupiny, aromatické nebo alkylaromatické skupiny, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran.

Obsahy monomerů w, x a y v molárních procentech se mohou měnit v širokých mezích s tou výhradou, že součet

molárních procent w , x a y musí tvořit 100 molárních procent. S výhodou je obsah w 0 až asi 60 molárních procent, x asi 20 až 95 molárních procent a y asi 5 až asi 80 molárních procent. Ještě výhodněji je w 0 až asi 40 molárních procent, x asi 20 až 80 molárních procent a y asi 20 až 40 molárních procent.

Je zřejmé, že vzorec Z zahrnuje více než jeden druh hydrofobního nebo kationtového monomeru. Ačkoliv výhodné ve vodě rozpustné, solí dispergovatelné polymery podle vynálezu jsou terpolymery, mohou být vytvořeny také ve vodě rozpustné, solí dispergovatelné homopolymery a kopolymery. Stabilní disperze mohou být vytvořeny za použití kvartérního metylamoniumchloridu jako jediného kationtového monomeru. Ve formě stabilních vodných disperzí mohou být připraveny také kopolymery akrylamidu s N-alkylakrylamidem nebo N,N-dialkylakrylamidem spolu s metylchloridovým kvartérním kationtovým monomerem a s benzylchloridovým kvartérním kationtovým monomerem nebo bez něho. Předpokládá se příprava disperzí s až asi 30% obsahem aktivního polymeru.

Průměrná molekulová hmotnost (M_n) výše popsaného polymeru není kritická a může být pro požadované aplikace v rozmezí asi 5000 až 20 000 000.

Disperze připravené podle myšlenky tohoto vynálezu zůstávají v kapalně formě po několik měsíců beze známek separace nebo tuhnutí. Jako takové, disperze představují vhodný nosič pro skladování a dodávání vysokomolekulárních polymerů v kapalně formě, a jsou použitelné v četných aplikacích, které jsou podrobněji diskutovány dále. Polymer může být dále izolován prostřednictvím srážení v nerozpouštědle, jako například v acetonu, a pro konečné

použití vysušen na práškovou formu. Alternativně může být disperze jednoduše vysušena rozprašováním přímo pro získání polymerů v práškové formě. V obou případech může být prášek pro použití snadno rozpuštěn ve vodném médiu.

Polymery a polymerní disperze podle vynálezu jsou použitelné v různých postupech, k nimž patří, aniž by na ně byly omezeny, například výroba papíru, čištění vody a odvodnění kalů.

VII. Výroba papíru

Disperzní polymery podle vynálezu jsou zejména použitelné jako odvodňující a retenční přísady při výrobě papíru.

Pro zvýšení odvodňování a retence se k vodné papírové kaši obsahující celulózu přidává účinné množství polymerní disperze podle vynálezu, pro odvádění vody z papíru nebo kartónu při podporování retence jemných částic v papírovém nebo kartónovém výrobku. Ve spojení s disperzním polymerem podle vynálezu se může k vodné papírové kaši přidávat také mikročasticový materiál.

Mikročástice, použitelné pro procesy odvodňování a zvyšování retence pomocí polymerů podle vynálezu, mají záporný, kladný nebo amfoterní náboj a zahrnují křemičité materiály, sloučeniny hliníku, sloučeniny fosforu, sloučeniny zinku, sloučeniny titanu, sloučeniny zirkonu, sloučeniny cínu, sloučeniny boru a anorganické polymerní mikročástice.

Výhodné křemičité materiály zahrnují koloidní oxid

křemičitý, hlinky zahrnující vodou botnatelné hlinky jako bentonit a nebotnatelné hlinky jako kaolín, ve vodě dispergovatelný oxid křemičitý, silikagely, křemičité soly, srážený oxid křemičitý, kyselinu křemičitou, silikáty a mikrogely na bázi oxidu křemičitého jako například polykřemičité kyseliny, polysilikátové a polysilikátokovové mikrogely.

Disperze podle vynálezu dále může být použita v procesu výroby papíru ve spojení s kationtovými polymery jako je akrylamid/dimethylaminoethylakrylát (metakrylát) metylchlorid (AETAC, METAC), dialyldimethylamoniumchlorid, polyvinylamin a jejich kopolymery a směsi, a aniontovými polymery jako akrylamid/kyselina akrylová, akrylamid/kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová, jejich kopolymery nebo směsi, jakož i neiontové polymery zahrnující polyakrylamid, polyvinylalkohol, polyacetát a jejich kopolymery a polystyrenové perle.

Polymerní disperze podle vynálezu jsou požitelné také v jiných postupech než ve výrobě papíru, například pro kontrolu lepidel a smol, pro podporu odbarvování, pro čištění recyklovaných vláken, a pro odvodnění kalu při procesu odbarvování.

Tyto disperze jsou použitelné také v postupech alkalické výroby papíru.

VIII. Čištění vody

Čištění vody je odstraňování suspendovaného materiálu z vody různými způsoby pro získání vody vhodné pro domácí nebo průmyslové účely. Suspendovaný materiál může zahrnovat

materiály jako například suspendované pevné látky, emulgované hydrofobní uhlovodíky, proteinové látky a podobně. Odstraňování je zpravidla dosahováno koagulací, flokulací a sedimentací.

Koagulace je proces destabilizace neutralizací náboje. Jakmile jsou neutralizovány, suspendované materiály již se navzájem neodpuizují a mohou se shlukovat. Flokulace je proces shlukování destabilizovaného koagulovaného materiálu vytvářením větších aglomerací, "vloček". Sedimentací se nazývá fyzikální odstraňování ze suspenze, či usazování, které nastává když je materiál koagulován a flokulován.

Disperzní polymery podle vynálezu mohou při přidání v dostatečném množství do vodného systému účinkovat jako flokulační přísady pro čištění vody a odvodňování kalu, a jako flotační přísady při vzdušné flotaci při úpravě vody s olejem a odpadní vody, zvětšením velikosti vločky spojováním nabitých oblastí a tvořením molekulových můstků.

Disperzní polymery se mohou používat samotné nebo v kombinaci s jinými konvenčními flokulanty a koagulanty, jako například s konvenčními polymery, hlinkami, silikáty a podobně, a měly by být kompatibilní s povrchově aktivními činidly při rozrážení emulzí olej ve vodě nebo voda v oleji v oboru výroby olejů, v rafineriích, v chemii a v procesech úprav kovů.

Vynález je podrobněji popsán v následujících příkladech, které je třeba pokládat výhradně za ilustrativní, neomezující rozsah vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Při typické přípravě disperze se monomery, sůl, ředící voda a uhlohydrát vloží do 1000ml nádoby a míchá se až do úplného rozpuštění. Poté se přidá chelatizační činidlo pro deaktivaci inhibitoru polymerace přítomného v monomerech. Nádoba je opatřena shora spuštěným míchadlem, zpětným chladičem, termočlánkem, otvorem opatřeným septem a trubicí pro vyplachování dusíkem.

Směs se zpravidla míchá při 500-600 otáčkách za minutu a pomalu se zahřívá na 50 °C. Připraví se 1% vodný roztok 2,2'-azobis(2'-amidinopropan)dihydrochloridu (V-50) nebo jiný vhodný iniciátor, a jeho část se vhodí do reaktoru pro iniciaci polymerizace. Na začátku reakce jsou všechny složky systému dispergovatelné v solné spojitě fázi, takže směs je zpočátku transparentní nebo mírně zakalená. Začátek polymerizace se projeví změnou vzhledu reakční směsi z čiré na zakalenou. Tato změna je v souladu s iniciací polymerních řetězců v solné spojitě fázi, které jsou zpočátku při nízké molekulové hmotnosti rozpustné, avšak srážejí se ze solanky když se jejich molekulová hmotnost zvětšuje. Uhlohydrátové materiály zajišťují integrální matici v disperzním polymeračním systému bráněním aglomeraci srážených polymerních částic a stabilizací finální disperze. Jak pokračuje polymerace, směs se stává stále kalnější až do získání mléčně bílé disperze. Během procesu polymerizace je obecně pozorován velký nárůst viskozity směsi, která však zpravidla zůstává pod 5000 cps. Při nebo po polymerizačním procesu se může přidat další sůl pro snížení velké viskozity na méně než 2600 cps a pro zlepšení stability. Po zahřívání disperze po dobu několika hodin se pro snížení obsahu zbytkového monomeru může přidat druhá dávka iniciátoru pro

snížení obsahu zbytkového monomeru. Směs se pak ochladí na teplotu místnosti za vzniku jemné bílé disperze. Konečná disperze se při přidání vody za minimálního míchání rychle rozpouští do vodného roztoku. Během jedné minuty je dosaženo maximální viskozity roztoku.

Příklad 1: vodná disperze 15/5/80 AEDBAC/AETAC/AM

Do 1000ml reakční nádoby bylo vloženo 67,67 gramů akrylamidu (AMD, 53% vodný roztok), 7,64 gramů kvartérního dimetylaminoethylakrylát metylchloridu (AETAC), 80% vodný roztok), 30,97 gramů kvartérního dimetylaminoethylakrylát benzylchloridu (AEDBAC, 82,4% vodný roztok), 90,00 gramů síranu amonného, 0,50 gramů pentasodné soli kyseliny dietylentriaminpentaoctové (Versenex 80, 40% vodný roztok od Dow Chemicals), a 52,21 gramů deionizované vody. Ke 197,21 gramů vroucí deionizované vody bylo za míchání přidáno 0,77 gramu guarové klovatiny Galactasol 80H2C a 2,03 gramu kationtového škrobu Cato 31. Roztok škrobu a klovatiny byl zahříván až do rozpuštění a poté přidán do reakční nádoby. Směs byla míchána do získání homogenního roztoku. Nádoba byla vybavena shora zasunutým míchadlem, termočlánkem, zpětným chladičem, trubicí pro proplachování dusíkem, přídatným otvorem opatřeným septem a topným pláštěm. Směs pak byla zahřáta na 50 °C za stálého promývání dusíkem a za míchání při 500 otáčkách za minutu. Po dosažení 50 °C bylo do reaktoru přidáno 0,50 gramu 1% vodného roztoku 2,2'-azobis(2-amidinopropan)dihydrochloridu (Wako V-50). Po přibližně 90 minutách bylo přidáno dalších 0,50 gramu roztoku V-50. Teplota byla udržována po dobu šesti hodin.

12.07.99

	gramy
AETAC (80%)	7,64
AEDBAC (82,4%)	30,97
akrylamid (53%)	67,67
guarová klovatina Galactasol 80H2C	0,77
deionizovaná voda	249,42
síran amonný	90,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
další V-50 (po 90 minutách)	0,50
	450,00

Konečný obsah aktivní látky: 15,3 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 560 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v deionizované (DI) vodě měl viskozitu podle Brookfielda 237 cps.

Za použití obdobného postupu a zařízení popsaného pro příklad 1 byly připraveny následující disperze:

Příklad 2: vodná disperze 15/5/80 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	8,47
AEDBAC (82,4%)	34,41
akrylamid (53%)	75,20
guarová klovatina Galactasol 80H2C	0,86
hydroxyethylcelulóza Natrosol 250MHR	2,00
DI voda	283,00
síran amonný	115,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,56
	520,00

12.07.99

Konečný obsah aktivní látky: 14,4 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 1120 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 195 cps.

Příklad 3: vodná disperze 20/40/38/2 AETAC/AM/DMAM/t-BAM

	gramy
AETAC (80%)	30,43
akrylamid (53%)	33,72
N,N-dimetylakrylamid (99%)	23,89
N-terc-butylakrylamid (99%)	1,62
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,77
hydroxyethylcelulóza Natrosol 250MHR	1,13
DI voda	267,44
síran amonný	110,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	470,00

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 2516 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 130 cps.

Příklad 4: vodná disperze 20/40/38/2 AETAC/AM/DMAM/t-BAM

12.07.99

	gramy
AETAC (80%)	30,43
akrylamid (53%)	33,72
N,N-dimetylakrylamid (99%)	23,89
N-terc-butylakrylamid (99%)	1,62
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,77
kationtový škrob Cato 237	2,03
DI voda	251,54
síran amonný	115,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	460,00

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 1068 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 49 cps.

Příklad 5: vodná disperze 20/40/38/2 AETAC/AM/DMAM/t-BAM

	gramy
AETAC (80%)	30,43
akrylamid (53%)	33,72
N,N-dimetylakrylamid (99%)	23,89
N-terc-butylakrylamid (99%)	1,62
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,77
hydroxyetylcelulóza 250MHR	1,80
DI voda	266,77
síran amonný	100,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	460,00

12.07.99

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 1496 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 80 cps.

Příklad 6: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	12,71
AEDBAC (80%)	52,81
akrylamid (53%)	42,22
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,85
kationtový škrob Cato 31	2,25
DI voda	298,16
síran amonný	100,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	510,00

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 360 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 115 cps.

Příklad 7: vodná disperze 15/5/80 AEDBAC/AETAC/AM

120799

	gramy
AETAC (80%)	5,68
AEDBAC (80%)	23,79
akrylamid (53%)	50,47
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	1,00
DI voda	313,06
síran amonný	105,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50

	500,00

Konečný obsah aktivní látky: 10,0 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 164 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 95.5 cps.

Příklad 8: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	8,47
AEDBAC (80%)	35,21
akrylamid (53%)	28,15
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	1,00
DI voda	326,17
síran amonný	100,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50

	500,00

12.07.99

Konečný obsah aktivní látky: 10,0 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 136 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 44.5 cps.

Příklad 9: vodná disperze 20/40/38/2 AETAC/AM/DMAM/t-BAM

	gramy
AETAC (80%)	20,29
akrylamid (53%)	22,48
N,N-dimetylakrylamid (99%)	15,93
N-terc-butylakrylamid (99%)	1,08
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,77
DI voda	283,45
síran amonný	105,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	450,00

Konečný obsah aktivní látky: 10,0 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 1644 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 52,0 cps.

Příklad 10: vodná disperze 15/5/80 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	12,42

AEDBAC (80%)	50,52
akrylamid (53%)	110,38
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,55
kationtově modifikovaný tanin (40%)	1,62
DI voda	262,78
síran amonný	129,98
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25
	570,00

Konečný obsah aktivní látky: 19,3 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 708 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 80,5 cps.

Příklad 11: vodná disperze 20/40/40 AETAC/AM/DMAM

	gramy
AETAC (80%)	50,04
akrylamid (53%)	55,25
N,N-dimetylakrylamid (99%)	41,20
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,44
kationtově modifikovaný tanin (40%)	4,13
DI voda	269,19
síran amonný	148,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25
	570,00

12.07.99

Konečný obsah aktivní látky: 19,3 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 1024 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 35 cps.

Příklad 12: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	21,04
AEDBAC (80%)	88,05
akrylamid (53%)	70,05
guarová klovatina Galactasol 80H4FDS	0,55
kationtově modifikovaný tanin (40%)	1,62
DI voda	256,96
síran amonný	109,98
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25

	550,00

Konečný obsah aktivní látky: 22,6 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 820 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 42,2 cps.

Příklad 13: vodná disperze 15/5/80 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	12,59

12.07.99

AEDBAC (80%)	52,16
Akrylamid (53%)	110,38
guarová klovatina Galactasol 80H2C	0,55
tanin	0,28
DI voda	262,29
síran amonný	140,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25
	580,00

Konečný obsah aktivní látky: 19,0 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 884 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 69,5 cps.

Příklad 14: vodná disperze 20/40/40 AETAC/AM/DMAM

	gramy
AETAC (80%)	50,04
akrylamid (53%)	55,25
N,N-dimetylakrylamid (99%)	41,20
guarová klovatina Galactasol 80H2C	0,44
tanin	0,55
DI voda	272,77
síran amonný	128,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25
	550,00

Konečný obsah aktivní látky: 20,0 %

12.07.99

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 750 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 21,0 cps.

Příklad 15: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
AETAC (80%)	18,64
AEDBAC (80%)	77,85
akrylamid (53%)	61,92
guarová klovatina Galactasol 80H2C	0,55
tanin	0,17
DI voda	299,12
síran amonný	118,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	1,25

	570,00

Konečný obsah aktivní látky: 19,3 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 84 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 44,0 cps.

Příklad 16: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

	gramy
kvartérní dimetylaminoethylakrylát	
metylchlorid (80%)	21,44
kvartérní dimetylaminoethylakrylát	
benzylchlorid (80%)	89,53

12.07.99

akrylamid (53%)	71,21
guarová klovatina Galactasol 80H2C	1,27
tanin (1% roztok)	4,13
DI voda	296,75
síran amonný	98,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	0,50
	583,33

Konečný obsah aktivní látky: 21,7 %

Konečný produkt byl ve formě hladké, mléčně bílé disperze s celkovou viskozitou 808 cps. 0,5% roztok aktivního polymeru v DI vodě měl viskozitu podle Brookfielda 85 cps.

Příklady 17-20: vodná disperze 30/10/60 AEDBAC/AETAC/AM

Výsledky pro obdobné slože a obdobný postup jako v příkladu 16 jsou uvedeny v následující tabulce:

Příklad	% pevné látky	% aktivní látky	0,5% visk. (cps)	Celk. visk. (cps)
17	37,5	22,0	102	1128
18	39,4	22,2	100	1160
19	39,4	22,2	89	1028
20	39,4	22,2	97	1176

Srovnávací příklad 1: vodná disperze 15/50/80
AEDBAC/AETAC/AM

12.07.99

	gramy
AETAC (80%)	7,64
AEDBAC (80%)	31,90
akrylamid (53%)	67,67
DI voda	251,79
síran amonný	118,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (5,0%)	0,50
	470,00

Konečný obsah aktivní látky: 14,4%

V nepřítomnosti uhlohydrátu v disperzním médiu vysrážené polymerní částice aglomerují během polymerizace. Systém zůstává kapalný za stálého míchání, avšak když míchání přestane, rychle se rozděluje. Během dvou hodin po přerušení míchání se celý systém rozdělí do dvou fází za vzniku čiré vrstvy solanky a polymerního gelu.

Srovnávací příklad 2:

**vodná disperze 30/10/60
AEDBAC/AETAC/AM**

	gramy
AETAC (80%)	12,71
AEDBAC (80%)	52,81
akrylamid (53%)	42,22
DI voda	301,26
síran amonný	110,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50
	510,00

12.07.99

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

V nepřítomnosti uhlohydrátu vysrážené polymerní částice aglomerují během polymerizace. Systém zůstává kapalný za stálého míchání, avšak rychle se rozděluje, jakmile míchání přestane. Během dvou hodin po přerušení míchání se celý systém rozdělí do dvou fází za vzniku čiré vrstvy solanky a polymerního gelu.

Srovnávací příklad 3: vodná disperze 20/40/38/2
AETAC/AM/DMAM/t-BAM

	gramy
AETAC (80%)	30,43
akrylamid (53%)	33,72
N,N-dimethylakrylamid (99%)	23,89
N-terc-butylakrylamid (99%)	1,62
DI voda	254,34
síran amonný	115,00
Versenex 80	0,50
Wako V-50 (1,0%)	0,50

	460,00

Konečný obsah aktivní látky: 14,7 %

V nepřítomnosti uhlohydrátu vysrážené polymerní částice aglomerují během polymerizace. Systém zůstává kapalný za stálého míchání, avšak rychle se rozděluje, jakmile míchání přestane. Během dvou hodin po přerušení míchání se celý systém rozdělí do dvou fází za vzniku čiré vrstvy solanky a polymerního gelu.

Jak je zřejmé z výše uvedených příkladů, použití

12.07.99

alespoň jednoho uhlohydrátu v disperzním reakčním médiu umožňuje výrobu polymerů o velké molekulové hmotnosti ve formě stabilních vodných disperzí s nízkou celkovou viskozitou. Lze očekávat dosažení obsahu polymeru až 30 % při udržení stabilního systému který lze lít. Všachny tyto disperze se ředí snadno vodou za vzniku homogenního polymerního roztoku.

X. Zkoušky účinnosti

Vzorky polymeru z výše uvedených příkladů byly vyhodnoceny za použití zkoušky usazování hlinky Hydrite R. Tato zkouška byla použita pro měření vzrůstu rychlosti usazování jemné suspenze hlínky, způsobeného přidáním polymeru. Tohoto typu testu se již dlouho používá jako metody vyhodnocení možností polymeru pro zpracování odpadů před zkoušením se skutečnou odpadní vodou. Hlínka používaná pro vytvoření suspenze (Hydrit R dostupný od George Kaolin Co.) má aniontový povrchový náboj, který způsobuje vzájemné odpuzování částic hlínky, které pak odolávají usazování. Přidání kationtového polymeru k suspenzi neutralizuje povrchový náboj, takže je snáženo vzájemné odpuzování částic. Polymer také slouží jako můstek pro spojování neutralizovaných částic do velkých aglomerátů či "vloček", což urychluje usazování hlínky. Pro zkoumání relativní účinnosti polymeru se měří rychlost usazování hlínky jako funkce dávkování polymeru a porovnává se s rychlostí usazování pozorovanou v nepřítomnosti polymeru (slepý pokus).

Rychlost usazování (mm/s) při dávkování aktivního polymeru
slepý pokus 0,048 mm /s

12.07.99

Příklad č.	Dávka polymeru (ppm)			
	6	9	15	21
1	3,3	4,5	7,3	10,3
2	3,4	5,3	11,5	17,9
3	3,3	5,1	7,2	11,7
4	-	3,3	6,5	10,0
5	3,8	4,7	6,5	10,0
6	2,1	5,4	12,6	18,0
Emulzní				
polymer A	-	3,2	4,4	4,7

Příklad č.	Dávka polymeru (ppm)				
	24	27	30	33	42
1	11,8	-	17,3	-	-
2	-	-	-	-	-
3	13,7	15,4	-	-	-
4	5,4	-	-	8,7	14,5
5	12,2	-	17,0	-	-
6	-	-	-	-	-
Emulzní					
polymer A	6,5	-	-	9,6	14,6

Emulzní polymer A je polymer EM-145, kopolymer AETAC/AM dostupný komerčně od SNF Floerger, Inc.

Výsledky testu usazování hlínky indikují podstatný nárůst rychlosti usazování hlínky v přítomnosti velmi malé dávky disperze polymerů podle vynálezu. V nepřítomnosti polymeru se hlínka usazuje mimořádně pomalu. Nárůst rychlosti usazování při použití disperzního polymeru podle vynálezu je ekvivalentní nebo větší než při použití

12.07.99

konvenčního emulzního polymeru, vztaženo na aktivní látky.

Vzorky polymerů z výše uvedených příkladů byly vyhodnoceny také zkouškou na modifikované Buchnerově nálevce za použití biologického kalu odebraného z chemické továrny Southeastern U.S. Dávka substrátu (200 ml) byla dávkována s požadovaným množstvím každého polymeru a míchána po dobu 15 sekund pro umožnění tvorby vloček. Kondicionovaný kal byl poté převeden do Buchnerovy nálevky obsahující síto umožňující odvedení volné vody skrze nálevku do kalibrovaného válce. Odvodněním se vytvoří na síti filtrační koláč. Objem filtrátu shromážděného po 20 sekundách volného odvodňování byl sledován jako funkce dávky polymeru. Výsledky byly následující:

Filtrát shromážděný za 20 sekund při dávce aktivního polymeru (ppm)

Příklad č.	Dávka polymeru (ppm)			
	125	150	175	200
1	-	-	-	74/(3)
2	-	-	-	86/(3)
3	72/(3)	100/(2)	114/(1)	112/(1)
4	-	-	86/(3)	96/(2)
5	68/(3)	95/(2)	108/(1)	106/(1)
6	2,1	5,4	12,6	18,0

12.07.99

Příklad č.	Dávka polymeru (ppm)				
	225	250	275	300	350
1	130/(1)	140/(1)	152/(1)	158/(1)	168/(1)
2	114/(1)	140/(1)	158/(1)	160/(1)	162/(1)
3	124/(1)	120/(1)	120/(1)	-	-
4	110/(1)	108/(1)	112/(1)	134/(1)	124/(1)
5	138/(1)	122/(1)	-	-	-

kde první číslo jsou kubické centimetry filtrátu, v systému hodnocení (1) až (5) znamená (1) vynikající čistotu filtrátu a (5) znamená velmi špatnou čistotu, slepý pokus vykazuje hodnotu v kubických centimetrech 135/(5).

Pro další demonstraci účinnosti disperzních polymerů podle předloženého vynálezu při čištění vody a odvodnění kalů byly prováděny laboratorní testy na několika vzorcích odpadní vody z různých průmyslových oborů a z různých míst.

Zkouška volného odvodnění biologického kalu z chemické továrny:

Dávka polymeru v ppm aktivní látky	Filtrát shromážděný za 20 s, ml		
	polymer B	příklad 17	příklad 18
44		30	30
54	50		
63	86		
66		64	66
72	104		
77		96	88
81	122		
82		112	106

12.07.99

- 40 -

88		128	130
90	128		
99		142	146
108	144		
110		150	134
126	146		

Polymer B je polymer 1154L, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc.

Zkouška usazování za použití substrátu ze sekundárního usazováku

Dávka v ppm aktivní látky	Zákal (ntu)		
	polymer B	příklad 18	příklad 19
22		60,2	50,6
27	57,6	53,4	47,6
33		42,1	41
36	38,2	38,5	37,4
38		29,7	43,9
40	24,8		
41		25	
43		22,2	35,9

Polymer B je polymer 1154L, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc.

Zkouška usazování za použití substrátu z primárního usazováku

Všechny pokusy obsahují 300 ppm alum.

12.07.99

Dávka v ppm aktivní látky	Zákal (ntu)		
	polymer B	polymer C	příklad 19
0,5			19,8
0,9	15,2	15,5	
1,1			13,8
1,6			15,3
1,8	12,4	9,69	
2,2			17,4
2,7	12,8	9,29	

Polymer B je polymer 1154L, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc. a polymer C je polymer 2680, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc.

Odvodnění kalů v odbarvovacím zařízení

Disperzní polymer podle vynálezu byl vyhodnocen při aplikaci pro odvodnění kalu v odbarvovacím zařízení. Výsledky jsou následující.

Polymer	Dávka v ppm produktu	#/T	Volné odvodnění		
			ml@5 s	ml@10 s	ml@15 s
Příklad 17	45	5,0	40	65	90
	55	6,5	50	75	105
	80	9,0	70	105	130
	85	9,5	90	130	150
	105	12,0	95	150	160
	130	14,8	130	155	160

12.07.99

- 42 -

Polymer D	53	6	20	32	38
	70	8	30	42	55
	88	10	30	50	70
	105	12	60	100	125
	123	14	70	115	135
	123	14	90	135	150

Polymer D je komerční emulzní polymer.

Výsledky zkoušky na Buchnerově nálevce indikují vynikající účinnost odvodnění disperzních polymerů. Čiřost filtrátu byla mnohem lepší v přítomnosti disperzních polymerů, oproti nekondicionovaným kalům, což indikuje vysoké zachycení pevné látky.

Disperzní polymery podle vynálezu tedy mají použití v procesech odvodnění kalů přidáním k vodné suspenzi kalu účinného množství disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer, dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli, obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesítovadlo, pro vytvoření komplexu polymer-kal. Voda se poté může oddělit z komplexu polymer-kal volným odvodněním, filtrací, odstředěním a/nebo obdobnými úpravami.

Vzorky polymerů z některých příkladů byly vyhodnoceny také za použití standardního Britt Jarova testu pro určení jejich účinnosti jako retenčního prostředku při výrobě papíru. Byla připravena syntetická alkalická papírová kaše sestávající ze směsi 70/30 suroviny z tvrdé dřevoviny a z jehličnanové dřevoviny s 20 % resp. 0,5 % hmotn. sráženého uhličitanu vápenatého resp. kationtově modifikovaného bramborového škrobu jako plnivy.

12.07.99

Vyhodnocení bylo prováděno dávkováním 500 ml syntetické papírové kaše (konzistence 0,52 %) se známými koncentracemi každého polymeru v přítomnosti a v nepřítomnosti bentonitové hlínky jako sekundárního retenčního přípravku. Po přidání polymeru byla upravená papírová kaše podrobena střižnému míchání při 1200 otáčkách za minutu po dobu 10 sekund. Při zkoušce s přidáním bentonitové hlínky bylo ve střižném míchání při 1200 ot/min pokračováno po dobu dalších 10 sekund po přidání hlínky. Kyselá titrace efluentu shromážděného při Britt Jarovi pak poskytla % uhličitanu vápenatého zadrženého v papírovém tkanivu. Retenční účinek byl vyhodnocen vzhledem k nekondicionované papírové surovině (slepý pokus). Výsledky byly následující.

Zadržený srážený uhličitan vápenatý v %

Příklad č.	1,0#/T aktivní polymer	1,0#/T aktivní polymer +2,0#/T Bentonit
1	62,1 %	84,0 %
2	33,1 %	53,9 %
3	35,7 %	60,6 %
5	34,2 %	59,9 %
slepý pok.	20,8 %	

Tyto výsledky indikují zvýšenou retenci plniva v přítomnosti disperzního polymeru podle vynálezu. Zvýšené retence je dosaženo kombinací polymerů s bentonitovou hlinkou jako součástí mikročasticového systému.

Retence a odvodnění tedy bylo zkoumáno za použití dynamického zařízení Britt Jarova resp. Freenessova zařízení podle kanadského standardu na syntetické alaklické papírové surovině resp. na kyselé papírové surovině.

12.07.99

Alkalická papírová kaše

10#/T škrob + 5#/T alum. + 0,5#/T polymer (vztaženo na aktivní látky)

Polymer č.	% zadržení jemných částic	CSF odvodnění (sekundy)
slepý pokus	20,27	370
polymer C	33,39	430
příklad 17	38,79	430
příklad 18	32,38	420
příklad 19	32	410

Polymer C je polymer 2680, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc.

Kyselá papírová kaše

10#/T škrob + 0,5#/T polymer (vztaženo na aktivní látky)

Polymer č.	% zadržení jemných částic	CSF odvodnění (sekundy)
slepý pokus	29,16	460
polymer C	50,52	560
příklad 17	45,46	540
příklad 18	46,22	560
příklad 19	43,7	550

Polymer C je polymer 2680, 40% kationtový emulzní polymer AETAC/AM komerčně dostupný od BetzDearborn Inc.

Vynález tedy poskytuje ve vodě rozpustné, soli

12.07.99

dispergovatelné polymery, způsoby výroby ve vodě rozpustných, solí dispergovatelných polymerů, a způsoby použití těchto polymerů.

Polymery podle vynálezu a polymerní disperze podle vynálezu nevyžadují předběžnou syntézu zárodečných polymerů majících kvartérní benzylovou skupinu nebo polymerních disperzantů majících kvartérní alkylamoniovou skupinu.

Ačkoliv vynález byl popsán s ohledem na jeho zvláštní vytvoření, je zřejmé, že odborníkovi budou zřejmá četná jiná vytvoření. Nároky a tento vynález jako celek zahrnuje všechna takováto zřejmá vytvoření a modifikace v rámci vynálezecké myšlenky a rozsahu předloženého vynálezu.

12.07.99

PV 1999-1740

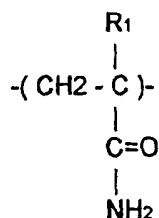
P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, získaný polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě zesíťovadlo.

2. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený polymer má molekulovou hmotnost asi 5000 až asi 20 000 000.

3. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že etylenicky nenasycené monomery jsou vybrány ze skupiny (i) zahrnující N-alkyl akrylamidy, N-alkyl metakrylamidy, N,N-dialkyl akrylamidy, N,N-dialkyl metakrylamidy, alkylakryláty, alkyl metakryláty a alkylstyreny mající 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině a alkylestery získané reakcí alkanolů majících 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami;

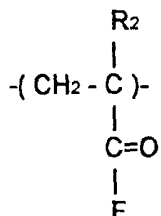
(ii) monomerů obecného vzorce



kde R_1 je H nebo C_1 až C_3 alkyl; a

12.07.99

(iii) monomerů obecného vzorce



kde R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, F je $\text{NHR}_3\text{N}^+(\text{R}_{4,5,6})\text{M}^-$ nebo $\text{OR}_3\text{N}^+(\text{R}_{4,5,6})$, R_3 je C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina, R_4 , R_5 a R_6 je vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, C_5 až C_8 cykloalkylová skupina, aromatická nebo alkyларomatická skupina, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran.

4. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený uhlohydrát je monosacharid, disacharid nebo polysacharid.

5. Disperze podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je škrob, celulóza, klovatina, chitin nebo jejich směs.

6. Disperze podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je škrob nebo směs škrobů.

7. Disperze podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že uvedený škrob je hydroxyalkylškrob, škrob modifikovaný aminovou skupinou nebo kationtově modifikovaný škrob.

8. Disperze podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je klovatina nebo směs klovatin.

12.07.99

9. Disperze podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že uvedená klovatina je manan, galakomanan, glukomanan, agar, karagenová klovatina, algin, alginová kyselina, arabská guma, pryskyřice z karaye, tragantu nebo ghatti, guarová pryskyřice, rohovníková pryskyřice, dextrin, xantanová pryskyřice, metoxylpektin, propylenglykolalginát, trietanolamin alginát, karxymetyl karubová pryskyřice, karboxymetyl guarová pryskyřice a kationtově modifikovaná guarová pryskyřice.

10. Disperze podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je celulóza nebo směs celulóz.

11. Disperze podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je celulóza nebo ester celulózy.

12. Disperze podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že uvedená celulóza je formiát celulózy, acetát celulózy, propionát celulózy, butyrát celulózy, valerát celulózy, kaproát celulózy, heptylát celulózy, kaprát celulózy, laurát celulózy, myristát celulózy, palmitát celulózy, sodná karboxymethylcelulóza, hydroxymethylcelulóza nebo hydrofóbně modifikovaná hydroxyethylcelulóza.

13. Disperze podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je chitosan.

14. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vodný roztok soli je tvořen solí jednomocného kovu, solí vícemocného kovu nebo jejich směsí ve vodě.

15. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vodný roztok soli obsahuje anionty vybrané ze

12.07.99

skupiny chlorid, bromid, fluorid, síran a fosforečnan, a kationty vybrané ze skupiny amonium, sodík, draslík, hořčík a hliník.

16. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vodný roztok soli obsahuje síran amonný.

17. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje iniciátor polymerizace.

18. Disperze podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že iniciátor polymerizace je vybrán ze skupiny zahrnující peroxidy, persíran, bromičnany, azoalkylaminohalogenidy, siřičitany, hydrosiřičitany, oxid sírový, citráty a jejich směsi.

19. Disperze podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že iniciátor polymerizace je 2,2'-azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid.

20. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje rozvětvací činidlo.

21. Disperze podle nároku 20, **vyznačující se tím**, že rozvětvací činidlo je zvoleno ze skupiny zahrnující polyetylglykol dimetakrylát (diakrylát), metylenbisakrylamid (bismetakrylamid), N-vinyl akrylamid, alyl glycidyleter a glycidyl akrylát.

22. Disperze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vodný roztok soli obsahuje tanin, kationtové modifikovaný tanin, reakční produkty taninu s formaldehydem a aminy, nebo jejich směsi.

12.07.99

23. Disperze podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že tanin pochází z kebrača, mimózy, škumpy nebo jejich směsi.

24. Disperze podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že kationtově modifikovaný tanin je připraven reakcí taninu s kvartérní solí metylchloridu, benzylchloridu nebo dimetylsíranu s dimetylaminoethylakrylátem, dietylaminoethylakrylátem, dimetylaminoethylmetakrylátem, dietylaminoethylmetakrylátem, dimetylaminoethylakrylamidem, a dimetylaminoethylmetakrylamidem nebo dialyldimethyl dimetylamoniumchloridem.

25. Vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný polymer dispergovaný ve vodném roztoku, získaný polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli, obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, alespoň jeden tanin, sůl, vodu a iniciátor polymerace.

26. Vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku ^{soli}, získaný polymerizací nenasycených monomerů v uvedeném vodném roztoku soli v přítomnosti alespoň jednoho uhlohydrátu, přičemž uvedený vodný roztok soli v podstatě neobsahuje zárodečné polymery mající kvartérní benzylové skupiny, ani polymerní disperzanty mající kvartérní alkylamoniové skupiny.

27. Způsob výroby ve vodě rozpustného, ve vodném roztoku soli dispergovatelného polymeru dispergovaného ve vodném roztoku soli, **vyznačující se tím**, že zahrnuje polymerizaci nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli v přítomnosti alespoň jednoho uhlohydrátu, přičemž uvedený

12.07.99

vodný roztok soli v podstatě neobsahuje zárodečné polymery mající kvartérní benzylové skupiny, ani polymerní disperzanty mající kvartérní alkylamoniové skupiny.

28. Způsob výroby ve vodě rozpustného, ve vodném roztoku soli dispergovatelného polymeru dispergovaného ve vodném roztoku soli, **vyznačující se tím**, že zahrnuje polymerizaci etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě zesíťovadlo.

29. Způsob výroby ve vodě rozpustného, ve vodném roztoku soli dispergovatelného polymeru dispergovaného ve vodném roztoku soli, **vyznačující se tím**, že zahrnuje polymerizaci etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, alespoň jeden tanin, sůl, iniciátor polymerizace a vodu.

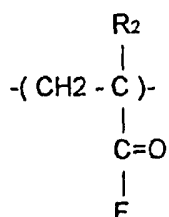
30. Způsob výroby ve vodě rozpustného, ve vodném roztoku soli dispergovatelného polymeru dispergovaného ve vodném roztoku soli, **vyznačující se tím**, že zahrnuje polymerizaci

a) 0 až 60 molárních procent monomeru vybraného ze skupiny (i) tvořené N-alkyl akrylamidy, N-alkyl metakrylamidy, N,N-dialkyl akrylamidy, N,N-dialkyl metakrylamidy, alkylakryláty, alkyl metakryláty a alkylstyreny majícími 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině a alkylestery získanými reakcí alkanolů majících 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami;

12.07.99

b) 20 až 95 molárních procent monomeru zvoleného ze skupiny tvořené akrylamidem a C_1 až C_3 alkylamidy, a

c) 5 až 90 molárních procent monomeru zvoleného ze skupiny monomerů obecného vzorce



kde R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, F je $NHR_3N^+(R_{4,5,6})M^-$ nebo $OR_3N^+(R_{4,5,6})$, R_3 je C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina, R_4 , R_5 a R_6 je vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, C_5 až C_8 cykloalkylová skupina, aromatická nebo alkylaromatická skupina, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran, s tou podmínkou, že součet molárních procent a), b) a c) je 100 molárních procent v roztoku obsahujícím 0,01 až 10 hmotnostních procent alespoň jednoho uhlohydrátu a asi 15 hmotnostních procent alespoň jedné soli ve vodě.

31. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedený uhlohydrát je monosacharid, disacharid nebo polysacharid.

32. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je škrob, celulóza, klovatina, chitin nebo jejich směs.

33. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím**, že uvedený polysacharid je škrob nebo směs škrobů.

12.07.99

- 53 -

34. Způsob podle nároku 33, vyznačující se tím, že uvedený škrob je hydroxyalkylškrob, škrob modifikovaný aminovou skupinou nebo kationtově modifikovaný škrob.

35. Způsob podle nároku 31, vyznačující se tím, že uvedený polysacharid je klovatina nebo směs klovatin.

36. Způsob podle nároku 35, vyznačující se tím, že uvedená klovatina je manan, galakomanan, glukomanan, agar, karagenová klovatina, algin, alginová kyselina, arabská guma, pryskyřice z karaye, tragantu nebo ghatti, guarová pryskyřice, rohovníková pryskyřice, dextrin, xantanová pryskyřice, metoxylpektin, propylenglykolalginát, trietanolamin alginát, karboxymetyl karubová pryskyřice, karboxymetyl guarová pryskyřice a kationtově modifikovaná guarová pryskyřice.

37. Způsob podle nároku 31, vyznačující se tím, že uvedený polysacharid je celulóza nebo směs celulóz.

38. Způsob podle nároku 37, vyznačující se tím, že uvedený polysacharid je celulóza nebo ester celulózy nebo éter celulózy.

39. Způsob podle nároku 37, vyznačující se tím, že uvedená celulóza je formiát celulózy, acetát celulózy, propionát celulózy, butyrát celulózy, valerát celulózy, kaproát celulózy, heptylát celulózy, kaprát celulózy, laurát celulózy, myristát celulózy, palmitát celulózy, sodná karboxymethylcelulóza, hydroxymethylcelulóza nebo hydrofóbně modifikovaná hydroxyethylcelulóza.

12.07.99

uvedený polysacharid je chitosan.

41. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedená sůl je sůl jednomocného kovu, sůl vícemocného kovu nebo jejich směsí ve vodě.

42. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedená sůl je sůl obašující anionty vybrané ze skupiny chlorid, bromid, fluorid, síran a fosforečnan, a kationty vybrané ze skupiny amonium, sodík, draslík, hořčík a hliník.

43. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedená sůl je síran amonný.

44. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok dále obsahuje asi 5 ppm až asi 1000 ppm iniciátoru polymerizace, vztaženo na hmotnost monomeru.

45. Způsob podle nároku 44, **vyznačující se tím**, že iniciátor polymerizace je vybrán ze skupiny zahrnující peroxidy, persíran, bromičnany, azoalkylaminohalogenidy, siřičitany, hydrosiřičitany, oxid sírový, citráty a jejich směsi.

46. Způsob podle nároku 45, **vyznačující se tím**, že iniciátor polymerizace je 2,2'-azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid.

47. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok dále obsahuje rozvětvací činidlo.

48. Způsob podle nároku 47, **vyznačující se tím**, že rozvětvací činidlo je zvoleno ze skupiny zahrnující

polyetylenglykol dimetakrylát (diakrylát), metylen-bisakrylamid (bismetakrylamid), N-vinyl akrylamid, alyl glycidyleter a glycidyl akrylát.

49. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok dále obsahuje až 5 hmotnostních procent taninu, kationtově modifikovaného taninu, reakčních produktů taninu s formaldehydem a aminy, nebo jejich směsi.

50. Způsob podle nároku 49, **vyznačující se tím**, že uvedení tanin pochází z kebrača, mimózy, škumpy nebo jejich směsi.

51. Způsob podle nároku 49, **vyznačující se tím**, že uvedený kationtově modifikovaný tanin je připraven reakcí taninu s kvartérní solí metylchloridu, benzylchloridu nebo dimetylsíranu s dimetylaminoethylakrylátem, dietylaminoethylakrylátem, dimetylaminoethylmetakrylátem, dietylaminoethylmetakrylátem, dimetylaminoethylakrylamidem, a dimetylaminoethylmetakrylamidem nebo dialyldimetyl dimetylamoniumchloridem.

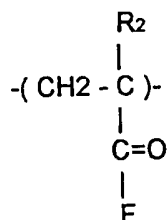
52. Způsob výroby ve vodě rozpustného, ve vodném roztoku soli dispergovatelného polymeru dispergovaného ve vodném roztoku soli, **vyznačující se tím**, že zahrnuje polymerizaci

a) 0 až 40 molárních procent monomeru vybraného ze skupiny (i) tvořené N-alkyl akrylamidy, N-alkyl metakrylamidy, N,N-dialkyl akrylamidy, N,N-dialkyl metakrylamidy, alkylakryláty, alkyl metakryláty a alkylstyreny majícími 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině a alkylestery získanými reakcí alkanolů majících 1

až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami;

b) 20 až 60 molárních procent monomeru zvoleného ze skupiny tvořené akrylamidem a C_1 až C_3 alkylamidy, a

c) 20 až 80 molárních procent monomeru zvoleného ze skupiny monomerů obecného vzorce



kde R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, F je $NHR_3N^+(R_{4,5,6})M^-$ nebo $OR_3N^+(R_{4,5,6})$, R_3 je C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina, R_4 , R_5 a R_6 je vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, C_5 až C_6 cykloalkylová skupina, aromatická nebo alkylaromatická skupina, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran, s tou podmínkou, že součet molárních procent a), b) a c) je 100 molárních procent v roztoku obsahujícím 0,01 až 10 hmotnostních procent alespoň jednoho uhlohydrátu a asi 15 hmotnostních procent alespoň jedné soli ve vodě.

53. Způsob výroby papíru, při kterém se

(a) přidá k vodné papírové kaši, obsahující buničinu, vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, získaný polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě

zesít'ovadlo, a

(b) vzniklý produkt se lisuje a suší.

54. Způsob podle nároku 53, vyznačující se tím, že se k uvedené papírové kaši dále přidávají mikročástice.

55. Způsob podle nároku 54, vyznačující se tím, že uvedené mikročástice zahrnují křemičité materiály, sloučeniny hliníku, sloučeniny fosforu, sloučeniny zinku, sloučeniny titanu, sloučeniny zirkonu, sloučeniny cínu, sloučeniny boru a anorganické polymerní mikročástice.

56. Způsob podle nároku 55, vyznačující se tím, že uvedené křemičité materiály zahrnují bentonit, kaolín, ve vodě dispergovatelný oxid křemičitý, silikagely, křemičité soly, srážený oxid křemičitý, kyselinu křemičitou, silikáty a mikrogely na bázi oxidu křemičitého.

57. Způsob výroby papíru, při kterém se přidá k vodné papírové kaši, obsahující buničinu, vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, získaný polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesít'ovadlo.

58. Způsob výroby papíru z papírové kaše mající zlepšené retenční a odvodňovací vlastnosti, při kterém se přidá k vodné papírové kaši účinné množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky

nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesíťovadlo.

59. Způsob odbarvení odpadního papíru obsahujícího elektrostaticky tištěné barvy, lisem tištěné barvy nebo jejich kombinaci, při kterém se přidá k vodné suspenzi z odpadního papíru účinné odbarvující množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasyčených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesíťovadlo.

60. Způsob kontroly smoly na papírenském stroji při výrobě papíru, při kterém se na stroj nanese účinné, smolu odstraňující množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasyčených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesíťovadlo.

61. Způsob odstraňování suspendovaných materiálů z vodných proudů pro výrobu vyčiřené vody, při kterém se k uvedenému vodnému proudu přidá účinné množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasyčených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesíťovadlo.

62. Způsob podle nároku 61, vyznačující se tím, že

12.07.99

uvedené účinné množství je 10 ppm až 1000 ppm aktivního polymeru.

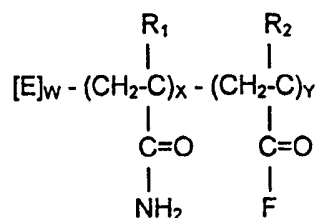
63. Způsob čiření vody, při kterém se

a) k vodnému proudu obsahujícímu suspendované materiály přidá účinné množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, iniciátor polymerizace, vodu a popřípadě zesítovadlo pro vytvoření flokulovaného materiálu, a

b) odstraní se z proudu uvedený flokulovaný materiál.

64. Způsob podle nároku 63, **vyznačující se tím**, že uvedené účinné množství je 10 ppm až 1000 ppm aktivního polymeru.

65. Vodná disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, obecného vzorce



kde E představuje N-alkylakrylamidy, N-alkyl metakrylamidy, N,N-dialkylakrylamidy, N,N-dialkyl metakrylamidy, alkylakryláty, alkylmetakryláty

12.07.99

a alkylstyreny mající 1 až 16 uhlíkových atomů v alkylové skupině, a alkylestery získané reakcí alkanolů majících 1 až 16 atomů uhlíku v alkylové skupině s etylenicky nenasycenými karboxylovými kyselinami, R_1 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, R_2 je H nebo C_1 až C_3 alkyl, F je $NHR_3N^+(R_{4,5,6})M^-$ nebo $OR_3N^+(R_{4,5,6})$, R_3 je C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylenová skupina, R_4 , R_5 a R_6 je vodík, C_1 až C_4 lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, C_5 až C_8 cykloalkylová skupina, aromatická nebo alkylaromatická skupina, a M^- je chlorid, bromid, fluorid, jodid nebo metyl nebo hydrosíran, s tou podmínkou, že součet molárních procent w, x a y je 100 procent, přičemž uvedený polymer je získán polymerizací nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli zahrnujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě zesíťovadlo.

66. Disperze podle nároku 65, **vyznačující se tím**, že uvedený vodný roztok soli dále obsahuje alespoň jeden tanin.

67. Způsob zintenzivnění odstraňování vody z vodných suspenzí kalů, při kterém se

(a) přidá k vodné suspenzi kalu účinné množství disperze, která obsahuje ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě zesíťovadlo, pro vytvoření komplexu polymer-kal, a

(b) odstraní se voda z uvedeného komplexu polymer-kal volným odvodněním, filtrací a/nebo odstředěním.

12.07.99

68. Způsob rozpouštění emulze oleje ve vodě nebo vody v oleji, při kterém se přidá k emulzi oleje ve vodě nebo vody v oleji účinné rozpouštějící množství vodné disperze obsahující ve vodě rozpustný, ve vodném roztoku soli dispergovatelný polymer dispergovaný ve vodném roztoku soli, přičemž uvedená disperze je získána polymerizací etylenicky nenasycených monomerů ve vodném roztoku soli obsahujícím alespoň jeden uhlohydrát, sůl, vodu, iniciátor polymerizace a popřípadě zesíťovadlo.