



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

83090

O (11) Patenti- och registerstyrelsen
Patent- och registerstyrelsen 17.11.1984

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

C 08F 6/04 // C 08J 3/10

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	854511
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	15.11.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	15.11.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.05.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.02.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
16.11.84 GB 8428984 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Allied Colloids Limited, P.O. Box 38, Low Moor, Bradford, West Yorkshire,
United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Farrar, David, 13 Greenfield Lane, Idle, Bradford, West Yorkshire, United Kingdom, (GB)
2. Hawe, Malcolm, 3 Broombank, Birkby, Huddersfield, West Yorkshire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä liuoksen muodostamiseksi happamia ryhmiä sisältävästä vesiliukoisesta
polymeerista polaarisen liuottimen, veden ja emäksen seokseen
Förfarande för bildande av en lösning av en vatten löslig polymer, vilken innehåller sura
grupper, i en blandning av ett polart lösningsmedel, vatten och bas**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 841990, EP C 46573, GB C 2190363

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään, jossa muodostetaan liuos happamia ryhmiä sisältävästä vesiliukoisesta polymeeristä seokseen, joka sisältää polaarista liuotinta, vettä ja emästä, jonka määrä on riittävä neutraloimaan vähintään 10 mol% mutta korkeintaan 90 mol% happamista ryhmistä jolloin liuotin ja emäs ja emäksestä ja liuottimesta vähintään toisen määrä valitaan siten, että tapahtuu faasiin erottuminen liuoksessa vesifaasiin, joka sisältää suuremman molekyylipainon omaavan polymeerijakeen ja orgaaniseen faasiin, joka sisältää pienemmän molekyylipainon omaavan polymeerijakeen.

Uppfinningen avser ett förfarande, enligt vilket en lösning bildas av en vattenlöslig polymer, vilken innehåller sura grupper, i ett polart lösningsmedel, vatten och bas i en mängd som är tillräcklig att neutralisera åtminstone 10 mol% men högst 90 mol% av de sura grupperna varvid lösningsmedlet och basen och mängden av åtminstone någondera av basen och lösningsmedlet väljs för förorsakande av fassetparation hos lösningen i en vattefas, vilken innehåller en polymerfraktion med högre molekyylvikt, och en organisk fas, vilken innehåller en polymerfraktion med lägre molekyylvikt.

Menetelmä liuoksen muodostamiseksi happamia ryhmiä sisältävästä vesiliukoisesta polymeerista polaarisen liuottimen, veden ja emäksen seokseen

5 EP-patentissa 0 127 388 (patenttihakemus
84 303 332.5, joka on tullut julkaiseksi vasta esillä olevan patenttihakemuksen jälkeen) esitetään aikaisemmin tunnettuja tapoja eri molekyyllipainon omaavien aineosien erottamiseksi vesiliukoisista polymeereista. Mainitussa
10 patentissa kuvattua keksintöä tehtäessä tavoitteena oli kehittää menetelmä, jonka avulla vesiliukoinen hapan polymeeri voidaan jakaa suuremman ja pienemmän molekyyllipainon omaaviksi jakeiksi ja jolloin molekyyllipaino jokaisessa jakeessa voidaan valita vapaasti yksinkertaisesti valitsemalla sopivasti fraktiointiolosuhteet.

Mainitussa patenttijulkaisussa esitetään menetelmä, jossa happamia ryhmiä sisältävän vesiliukoisen polymeerin liuos veden ja C_{1-5} -alkoholin seoksessa erotetaan vesipitoiseksi faasiksi, joka sisältää suuren molekyyllipainon omaavan jakeen, ja orgaaniseksi faasiksi, joka sisältää pienen
20 molekyyllipainon omaavan jakeen, ja esitetään myös, että happoryhmät neutraloidaan kationin avulla, joka on natrium, kalium, litium tai ammonium, ja neutraloitujen happamien ryhmien osuus on 10 - 55 %, jos kationi on natrium
25 ja kaliumi, 10 - 70 %, jos kationi on ammonium, ja 30 - 90 %, jos kationi on litium. Edullisia polymeereja ovat polymeerit, jotka on muodostettu happamista monomeereista akryylihapo tai 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihap-
30 po. Edullinen tapa faasierotettavan liuoksen muodostamiseksi käsittää happaman monomeerin polymeroinnin vapaassa happomuodossa liuoksena vedessä ja alkoholissa ja sitten sopivan kationimäärän lisäämisen, vaikka mainitaankin, että myös muita menetelmiä voidaan käyttää.

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää liuoksen
35 muodostamiseksi happamia ryhmiä sisältävästä vesiliukois-

sesta polymeerista seokseen, joka sisältää polaarista liuotinta, vettä ja emästä, jonka määrä on riittävä osittain neutraloimaan happamat ryhmät, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että vähintään 10, mutta korkeintaan 90 mooliprosenttia mainituista happamista ryhmistä neutraloidaan, jolloin liuotin, emäs ja emäksestä ja liuottimesta vähintään toisen määrä valitaan siten, että saadaan aikaan liuoksen faasien erottuminen vesifaasiksi, joka sisältää suuremman molekyylipainon omaavan polymeerijakeen, ja orgaaniseksi faasiksi, joka sisältää pienemmän molekyylipainon omaavan polymeerijakeen, ja kukin faasi otetaan talteen, jolloin niillä kummallakin on pienempi polydispersiiteetti kuin lähtöpolymeerilla, jolloin

a) vesiliukoisen polymeerin liuos veden, polaarisen liuottimen ja emäksen seokseen muodostetaan polymeroimalla vesiliukoista monomeeria, joka sisältää happamia ryhmiä, vesipitoisessa liuoksessa emäksen läsnäollessa, ja tarvittaessa säädetään sitten emäksen ja/tai liuottimen määrä niin, että saadaan aikaan faasien erottuminen; tai

b) osa polaarista liuottimesta tai polaarinen liuotin kokonaisuudessaan lisätään polymeroinnin jälkeen faasien erottumisen aikaansaamiseksi, tai

c) polaarisen liuottimenä käytetään alifaattista C_{3-8} -ketonia ja polymeerin molekyylipaino on suurempi kuin 50 000; tai

d) polymeerina käytetään allyylisulfonyylihapon polymeeria.

Allyylisulfonyylihapon polymeeri voidaan fraktioida esimerkiksi EP-patentissa 0 127 388 esitetyllä tavalla käyttäen C_{1-5} -alkoholia polaarisen liuottimenä ja 10 - 55 mooliprosenttista neutralointia natriumin tai kaliumin avulla, 10 - 70 mooliprosenttista neutralointia ammoniumin avulla tai 30 - 90 mooliprosenttista neutralointia litiumin avulla.

Tarkka raja pienen ja suuren molekyylipainon omaavien jakeiden välillä voidaan valita muuttamalla menetel-

mäolosuhteita ja erikoisesti neutralointiastetta, ja siten menetelmä antaa käyttöön ensimmäistä kertaa yksinkertaisen menetelmän, jonka avulla hapan, vesiliukoinen polymeeri voidaan fraktioida etukäteen valitut molekyylipainot omaaviksi jakeiksi. Toisin kuin tunnetun tekniikan mukaisissa menetelmissä, joissa orgaaninen jae tavallisesti hylätään, keksinnön mukaisesti saadut polymeerin molemmat jakeet ovat kaupallisesti käyttökelpoisia ja otetaan siten talteen ja käytetään hyödyksi, jolloin orgaanisen faasin jae on käyttökelpoinen, kun halutaan pieniä molekyylipainoja ja vesifaasissa oleva jae on käyttökelpoinen, kun halutaan suurempia molekyylipainoja.

Lisäksi on yllättävästi havaittu, että kummassakin jakeessa olevalla polymeerillä on yleensä vähintään yksi vaikutus, joka on parantunut erittäin paljon lähtöpolymeerin vaikutukseen verrattuna. Usein yhden jakeen polymeerin yksi vaikutustyyppi on huomattavasti parantunut (esimerkiksi viskositeettia muuttavana aineena), kun taas toisen jakeen erityyppinen vaikutus on huomattavasti parantunut (esimerkiksi dispergoivana aineena).

Kummankin jakeen polymeerin polydispersisyys [PD; painokeskimääräinen molekyylipaino (MW) jaettuna lukakeskimääräisellä molekyylipainolla (MN)] on pienempi kuin lähtömateriaalin. Esimerkiksi alkuarvo on lähes aina suurempi kuin 1,6 ja usein se on suurempi kuin 2,0, mutta keksinnön mukaan saatujen jakeiden arvot ovat usein pienempiä kuin 1,5, usein 1,05 - 1,45 ja edullisimmin 1,1 - 1,4.

Kumpaakin polymeeriliuosta voidaan käyttää muodossa, jossa se saadaan faasien erotuksen avulla, esimerkiksi sekoittamalla yksinkertaisesti liuosta veteen tai muuhun käsiteltävään nesteeseen tai polymeeri voidaan ottaa talteen liuoksesta haihduttamalla, saostamalla tai muun tavanomaisen talteenottomenetelmän avulla. Kummassakin erotetussa liuoksessa oleva polymeeri on yleensä osittain

neutraloidussa tilassa ja se voidaan tehdä happamaksi tai neutraloida täysin tavanomaisella tavalla haluttaessa.

Menetelmäolosuhteita, joita voidaan muuttaa, jotta voitaisiin vaikuttaa jakaantumiskohtaan pienemmän ja suuremman molekyylipainon omaavan jakeen välillä, ovat liuottimen ja emäksen valinta sekä liuottimen ja emäksen määrä. Kun on todettu uusi havainto, että on mahdollista suorittaa käyttökelpoinen fraktiointi edellyttäen, että happamat ryhmät ovat osittain neutraloidut, vastakohtana tunnetun tekniikan mukaisille täydellisesti neutraloiduille happamille ryhmille, on mahdollista saada jokainen määrätty, haluttu jakautumiskohta tai fraktiointi valitsemalla sopivasti liuotin, emäs ja molempien määrät.

Liuotinta valittaessa polymeerin luonne ja erikoisesti sen molekyylipaino tulee ottaa huomioon. Esimerkiksi polaarinen liuotin valitaan C_{1-5} -alkoholien ja alifaattisten C_{3-8} - (yleensä C_3 - tai C_4 -) ketonien joukosta, edullisimmin se on isopropanoli tai aseton. Vaikka alkoholit ovat erittäin sopivia laajalle ryhmälle polymeereja, ne ovat erikoisen sopivia pienen molekyylipainon omaaville polymeereille, jolloin molekyylipaino on edullisesti pienempi kuin 100 000, edullisimmin pienempi kuin 30 000 ja erikoisesti pienempi kuin 10 000. Sitä vastoin ketonit soveltuvat pääasiassa suuremman molekyylipainon omaavien polymeerien fraktioimiseen, joiden keskimääräinen molekyylipaino on esimerkiksi suurempi kuin 50 000, yleensä suurempi kuin 100 000 ja edullisesti suurempi kuin 200 000 tai jopa 500 000.

Polymeeri voi olla jokin vesiliukoinen polymeeri, joka sisältää happamia ryhmiä, ja voi olla valmistettu jonkin sopivan polymerointimenetelmän avulla. Polymeeri saadaan tavallisesti polymeroimalla etyleenisesti tai muuten tyydyttymätöntä monomeeria, joka sisältää happamia ryhmiä, joko yksinään tai jonkun muun etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerimateriaalin kanssa. Vastaavista

monomeereista muodostettuja oligomeereja voidaan käyttää monomeerien asemasta. Happamat ryhmät ovat yleensä karboksyylihappo-, sulfonihappo- tai rikkihapporyhmiä. Monomeerit ovat usein akryylimonomeereja ja siten edullisia happamia monomeereja ovat yksi tai useampi akryylihappo, 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo (AMPS), 2-akryyliamido-2-fenyylipropaanisulfonihappo, metakryylihappo, itakonihapo, krotonihappo, vinyylisulfonihappo, vinyylirikkihappo, allyylisulfonihappo, maleiinihapo ja fumaarihapo ja edullisia monomeereja ovat akryylihapo ja AMPS. Jokaista komonomeeria, joka voidaan kopolymeroida käytettävänä määrinä happaman monomeerin tai monomeerien kanssa vesiliukoisen polymeerin muodostamiseksi, voidaan käyttää ja niitä ovat esim. monomeerit akryyliamidi, akrylonitriili ja akryyliesterit. Yleensä vähintään 50 painoprosenttia ja usein vähintään 80 painoprosenttia monomeereista, joista polymeeri muodostetaan, ovat happamia monomeereja. Polymeeri on yleensä lineaarinen polymeeri.

Edullisia polymeereja keksinnössä käytettäväksi ovat polyakryylihappohomopolymeerit ja muita erittäin arvokkaita polymeereja, joita voidaan käsitellä keksinnössä, ovat akryylihappokopolymeerit, erikoisesti kopolymerit 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapon tai sen suolojen kanssa, metakryylihappohomopolymeeri, itakonihapo/metakryylihappokopolymeerit, vinyylisulfonihappohomopolymeeri ja allyylisulfonihappohomopolymeeri sekä polyvinyylirikkihappo.

Fraktioitavan polymeerin keskimääräinen molekyylipaino voi vaihdella laajalti edellyttäen, ettei sen arvo ole niin suuri, että polymeeri on liukenematon tai että sen viskositeetti on niin suuri, että sitä ei voida jakaa kahteen faasiin, tai että se muodostaa fraktioitaessa faasin, jonka viskositeetti on niin suuri, ettei sitä voida erottaa helposti toisesta faasista. Yleensä molekyylipaino on välillä 500 - 1 000 000 ja arvokkaimmat edut havai-

taan, jos keskimääräinen molekyylipaino on pienempi kuin 100 000, yleensä pienempi kuin 30 000 ja erikoisesti 1 000 - 10 000, esimerkiksi noin 1 500 - 4 500.

5 Polymeeri voi olla valmistettu jonkun tavanomaisen polymerointimenetelmän avulla ja sitten eristetty esimerkiksi kiinteänä aineena siitä nestefaasista, jossa se on muodostettu, minkä jälkeen se voidaan liuottaa uudestaan vesipitoiseen orgaaniseen liuottimeen, jotka sisältää keksinnössä käytettävää emästä. Yleensä kuitenkin keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan polymeeriliuokselle, joka on saatu asianmukaisten monomeerien liuotinpolymeroinnin avulla. Edullinen liuotinpolymerointiväliaine on vesiliuos, joka sisältää sopivia initiaattoreita tai muita polymerointia edistäviä aineita, esimerkiksi vesiliukoisia peroksiedeja tai persulfaatteja tai redoxkatalyyttejä valopolymerointia varten, ja joka myös sisältää yleensä orgaanista liuotinta, esimerkiksi molekyylipainoa säättävänä aineena. Muita tunnettuja molekyylipainoa säättäviä aineita (jotka esimerkiksi muodostavat terminaalisia -COOH-, OH- tai C₁₋₃-alkyyli-ryhmiä) voidaan lisätä haluttaessa liuokseen.

15 Liuospolymerointi voidaan suorittaa liuottimen, emäksen ja veden määrien läsnäollessa, jotka vaaditaan fraktioinnin suorittamiseen edellyttäen, että polymerointi suoritetaan riittävää sekoitusta käyttäen erottumisen estämiseksi polymeroinnin aikana, minkä jälkeen polymerointiseoksen annetaan seistä erottumisen sallimiseksi. Polymerointi suoritetaan kuitenkin yleensä sellaista liuottimen, emäksen ja veden määrien läsnäollessa, jolloin erottumista ei tapahdu, ja näitä määriä säädetään sitten polymeroinnin jälkeen erottumisen aikaansaamiseksi.

30 Eräässä menetelmässä polymeeriliuos valmistetaan polymeroimalla veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa ja tämä orgaaninen liuotin voi toimia orgaanisena nesteinä keksinnössä käytettäväksi. Yleensä tämän liuottimen täy-

tyisi sekoittua täysin vesipitoisen polymeeriliuoksen kanssa (esim. alkoholi tai asetoni). Erittäin yleinen liuotin liuotinpolymeroinnissa on isopropanoli, ja isopropanolin ja veden seokset ovat usein erittäin sopivia keksinnössä. Jos polymerointi suoritetaan valittua liuotinta käyttäen, voidaan fraktiointi suorittaa sitten säätämällä sopivasti kationin määrää liuoksessa. Monilla monomeereilla polymerointi suoritetaan yleensä monomeerien vapaassa happomuodossa, jolloin emäksen säätö suoritetaan lisäämällä sopiva määrä emästä tai muuta kationilähdettä. Jos polymerointi suoritetaan monomeerin täysin neutraloidulle muodolle (esimerkiksi polymeroitaessa natriumvinyyllisulfaattia), kationin säätö voidaan suorittaa lisäämällä riittävästi vapaata happoa neutraloitujen ryhmien tekemiseksi osittain happamiksi, jolloin muodostuu polymeeri, jonka neutraloitujen ryhmien määrä on haluttu. Vapaan hapon täytyy olla riittävän vahvan polymeerin neutraloitujen happamien ryhmien tekemiseksi happamiksi. Usein happo on mineraalihappo, kuten suolahappo tai rikkihappo. Vapaa happo voi olla happaman polymeerin vapaan hapon muoto tai se voi olla veteen liukenematon hapan polymeeri, edullisesti anioninen (yleensä sulfonihapon tai muun voimakkaan hapon) ioninvaihtohartsin.

Toisessa menetelmässä polymerointi suoritetaan emäksen läsnäollessa, jonka määrä on riittävä neutraloimaan 10 - 90 % happamista ryhmistä ja faasien erotus suoritetaan lisäämällä hieman tai kaikki tarvittavasta määrästä polaarista liuotinta. Jos kationin määrä polymerointiseoksessa ei ole optimaalinen faasien erotusta varten, voidaan emästä (tai happoa) lisätä edelleen polaarisen liuottimen kanssa halutun neutralointiasteen saamiseksi.

Huolimatta siitä, valmistetaanko liuos sekoittamalla keskenään esimuodostettu polymeeri, vesi, orgaaninen liuotin ja emäs vai lisäämällä emäs polymerointireaktiotuotteeseen vesipitoisessa orgaanisessa nesteessä vai jol-

lain muulla tavalla, keksinnön mukainen menetelmä vaatii, että faasien erotus täytyy suorittaa vesipitoisen ja orgaanisen faasin välillä määrättyjen liuottimien ja kationien vaadittavien määrien läsnäollessa.

5 Emäkset ovat edullisesti yksiarvoisten kationien, kuten natriumin, kaliumin, litiumin ja ammoniumin emäksisiä yhdisteitä, edullisesti edellä esitettyinä määrinä, koska yleensä havaitaan, että useimpien liuottimien kanssa näiden alueiden ulkopuolella olevat määrät antavat vähem-
10 män tyydyttävän fraktioitumisen. Alemmat alkyyliamiinit (esimerkiksi etyyliamiini) voivat olla sopivia eräille polymeereille samoin kuin moniarvoisten kationien emäksiset yhdisteet (edellyttäen, ettei kationien määrä ja tyyppi aiheuta polymeerin saostumista). Sopivia moniarvoisia kationeja ovat Ca, Zn, Cu, Mg ja Al. Emäksiset yhdisteet
15 voivat olla esimerkiksi oksideja, hydroksideja, karbonaatteja, bikarbonaatteja, alkoksideja, fosfaatteja, vetyfosfaatteja, fosfonaatteja, polyfosfaatteja tai orgaanisten karboksyylihappojen suoloja, jolloin orgaaninen happo on
20 heikompi kuin polymeerihappo, esimerkiksi natriumasetaatti, -adipaatti tai -sitraatti, kun polymeerihappo on rikkihappo tai sulfonihappo.

 Happamien ryhmien neutralointiaste säättää fraktiointia. Kussakin määrättyssä menetelmässä saadut tulokset
25 riippuvat muun muassa pitoisuuksista, polymeerityypistä ja liuottimesta, mutta neutraloinnissa on minimiaste, jonka alapuolella ei tapahtu merkittävää fraktioitumista, ja järjestelmä voi sen sijaan pysyä homogeenisena liuoksena. Jos emäksen kationi on natrium, kalium tai litium, neutralointiaste on tavallisesti vähintään 10 %, usein vähintään
30 15 % ja edullisesti vähintään 25 %, kun taas jos kationi on litium, on neutralointiaste tavallisesti vähintään 30 %, edullisesti vähintään 40 % ja yleensä vähintään 50 %. Jos neutralointiaste on liian suuri, pienemmän molekyyli-
35 painon omaavan jakeen koko on epähyväksyttävän pieni. Jos

emäksen kationi on natrium tai kalium, on neutralointias-
te tavallisesti alle 55 %, edullisesti alle 50 % ja kaik-
kein edullisimmin alle 40 %. Jos emäksen kationi on am-
monium, neutralointiaste on tavallisesti alle 70 %, edul-
5 lisesti alle 60 % ja edullisimmin alle 50 %. Jos emäksen
kationi on litium, neutralointiaste on tavallisesti alle
90 % ja edullisesti alle 70 %.

Kussakin määrättyssä menetelmässä esimerkiksi suu-
remman molekyyllipainon omaavan jakeen kokoa voidaan suu-
10 rentaa (minkä seurauksena sen keskimääräinen molekyyllipai-
no pienenee ja alemman molekyyllipainon omaavan jakeen koko
vähenee) lisäämällä emäksen määrää, ja päinvastaisesti
pienen molekyyllipainon omaavan jakeen kokoa voidaan suu-
rentaa vähentämällä emäksen määrää.

15 Menetelmäolosuhteet valitaan tavallisesti siten,
että kumpikin jae sisältää noin 10 - 90 %, edullisesti
noin 20 - 80 % ja edullisimmin 30 - 70 prosenttia lähtöpo-
lymeerin painosta.

Happaman polymeerin osittainen neutralointi suori-
20 tetaan tavallisesti lisäämällä hydroksidia tai muuta emäs-
tä, joka luovuttaa valittua kationia haluttuna määränä
liuotettuun polymeeriin. Voidaan käyttää kahden tai useam-
man kationin seoksia, jolloin osuudet valitaan siten, että
niillä on sama vaikutus kuin yksittäisten kationien sopi-
25 villa määrillä.

Kullakin määrättyllä polymeerilla jakautumisaste
riippuu neutralointiasteen lisäksi myös polymeerin pitoi-
suudesta ja alkoholin tai muun liuottimen valinnasta ja
määrästä. Alkoholi on edullisesti isopropanoli, mutta pro-
30 panolia ja muita alkoholeja, erikoisesti C₂₋₅-alkoholeja,
voidaan käyttää. Veden suhde alkoholiin tai muuhun liuot-
timeen painon mukaan on edullisesti 1:0,2 - 1:5, edulli-
simmin 1:0,5 - 1:2, ja parhaat tulokset saadaan yleensä,
erikoisesti kun liuotin on isopropanoli ja kationi on nat-
35 rium, kun suhde on noin 1:1. Suhteet täytyy valita siten,

että kun otetaan huomioon neutraloinnin aste ja luonne, kummankin faasin polymeerin pitoisuus on vähintään 5, yleensä vähintään 10 ja edullisesti vähintään 15 painoprosenttia.

5 Polymeerin määrä (mitattuna happamana polymeerinä) on tavallisesti vähintään 5 painoprosenttia polymeerin, liuottimen ja veden painosta (mukaan luettuna emäksen mukana lisätty vesi) ja edullisesti se on vähintään 10 painoprosenttia. Pitoisuus ei saa olla niin suuri, että järjestelmä on niin viskoosi, että sekoitus ja faasien erotus vaikeutuvat merkittävästi, ja siten se on yleensä alle 30
10 painoprosenttia. Edullisesti pitoisuus on 15 - 25 painoprosenttia.

15 Faasien erotus voidaan suorittaa siinä lämpötilassa, jossa menetelmä suoritetaan. Tämä voi olla 15 - 80 °C, mutta edullisesti se on 30 - 70 °C.

 Menetelmä voidaan suorittaa yhdistämällä liuoksen oleelliset aineosat jollakin sopivalla tavalla, esimerkiksi lisäämällä vesipitoista emästä vesipitoiseen orgaaniseen reaktiotuotteeseen, joka on saatu polymeroimalla
20 monomeeri tai monomeerit vesipitoisessa orgaanisessa liuoksessa. Menetelmä voidaan suorittaa jatkuvana tai erissä. Neutraloinnin asteesta ja emäksen tyypistä sekä voimakkuudesta, polymeerin pitoisuudesta, liuottimen määrästä
25 ja lämpötilasta riippuen faasien erottuminen voi tapahtua nopeasti tai hitaasti. Se voi tapahtua esimerkiksi oleellisesti silmänräpäyksessä tai voi olla välttämätöntä antaa järjestelmän seistä jonkin aikaa, esimerkiksi 5 minuutista
30 2 tuntiin, tyypillisesti 30 minuutista 1 tuntiin. Erotus voidaan suorittaa erissä tai jatkuvana syöttämällä seosta tavanomaisen erotuspylvään tai erotusreaktorin lävitse.

 Saadut kaksi faasia pidetään erillisinä, ne voidaan neutraloida täysin samalla tai toisella emäksellä ja orgaaninen liuotin voidaan poistaa orgaanisesta faasista
35 tislamalla.

Kumpikin polymeerijae otetaan talteen tulevaa kaupallista käyttöä varten. Polymeereja voidaan käyttää esimerkiksi hiekkahionnan apuaineena marmoria hiottaessa, pigmenttejä dispergoivana aineena, maalin lisäaineina, viskositeettia lisäävänä aineina tai kattilakiven muodostumisen estoaineina.

Seuraavassa esitetään eräitä keksintöä kuvaavia esimerkkejä.

Esimerkki 1

Valmistettiin polyakryylihapon 23-prosenttinen liuos seokseen, joka sisälsi yhtä suuret paino-osuudet isopropanolia ja vettä, polymeromalla akryylihappoa tavanomaisella tavalla käyttäen ammoniumpersulfaattia initiaattorina. Tuotteesta otettuja näytteitä uutettiin ja muita näytteitä neutraloitiin lisäämällä vaihtelevia määriä natriumhydroksidia, jota lisättiin 46-painoprosenttisena vesiliuoksena. Jokaisen näytteen annettiin seistä natriumhydroksidin lisäämisen jälkeen riittävä aika vesipitoisen faasin erottumiseksi orgaanisesta faasista (joka todennäköisesti sisälsi hieman vettä) ja nämä faasit erotettiin sitten toisistaan tavanomaisella tavalla. Sitten kukin faasi neutraloitiin täydellisesti natriumhydroksidilla ja jäännösalkoholi poistettiin tislaamalla.

Polymeerin saanto jokaisessa faasissa pantiin muistiin. Tuotteiden aktiivinen kiinteäainepitoisuus säädettiin 40 prosenttiin ja niitä verrattiin marmorin hionnan apuaineina, kuten on esitetty GB-patentin 1 414 964 esimerkissä 11. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

	Neutralointi- prosentti	Saantoprosentti		Vesipitoinen kerros Jauhatusindeksi
		Orgaaninen	Vesipitoinen	
5	10	87,2	12,8	-
	15	79,3	20,7	-
	25	23,1	76,9	1,94
	50	4,0	96,0	2,33
	75	0,7	99,3	1,22
10	100	0,5	99,5	0,37

Esitetyssä testissä jauhatusindeksi, jonka arvo on noin 0,5, on yleensä tyydyttävä, koska se osoittaa kaupallisesti hyväksyttäviä ominaisuuksia marmoridisersion geelliytymisen estämiseksi.

Taulukosta ilmenee, että täydellisen neutraloinnin jälkeen lähes kaikki polymeeri on vesipitoisessa faasissa, mutta että huomattavia määriä polymeeria siirtyy orgaaniseen faasiin pienillä neutralointiasteilla. On myös erittäin ilmeistä, että jauhatusindeksi paranee voimakkaasti jopa vaikka vesipitoisen faasin asemasta orgaanisessa faasissa olevan polymeerin määrä on verrattain pieni. Esimerkiksi jos neutralointiaste on 50-prosenttinen, orgaanisessa faasissa olevan polymeerin määrä on pieni, mutta jauhatusindeksi on noin viisinkertainen verrattuna siihen, mitä pidetään kaupallisesti hyväksyttävänä. Suurilla neutralointiasteilla vain erittäin pieni määrä polymeeria siirtyy orgaaniseen faasiin.

Viitteenä mainitaan EP-patentti 0 127 388 muiden esimerkkien suhteen, joissa on esitetty litium-, kalium- tai ammoniumhydroksidin käyttö natriumhydroksidin asemasta ja kopolymerin käsittely 2-akryyliamido-2-metyylipropanisulfonihapolla.

Esimerkki 2

Muita polymeereja valmistettiin esimerkissä 1 esitetyn yleisen menetelmän avulla mutta käyttäen eri mono-

meereja. Jos monomeeri muodostui pelkästään metakryyliha-
 posta, 25-prosenttinen neutralointi natriumhydroksidilla
 fraktioi tuotteen pienemmän molekyylipainon omaavaan iso-
 propanolifaasiin, joka oli käyttökelpoinen dispergoivana
 5 aineena kaoliinille, ja suuremman molekyylipainon omaa-
 vaan vesipitoiseen faasiin.

Esimerkki 3

Akryylihappomonomeerin liuos, joka sisälsi riittä-
 västi natriumhydroksidia neutraloimaan 25 % akryylihappo-
 10 ryhmistä, polymeroitiin isopropanolissa lämmön avulla
 aloitettua polymerointia käyttäen. Tuote jaettiin orgaani-
 seen ja vesipitoiseen faasiin, jotka sisälsivät 8,9 ja
 vastaavasti 91,1 painoprosenttia polymeeria. Kun menetelmä
 toistettiin käyttäen 20-%:sta ja 15-%:sta neutralointia,
 15 jakautuivat orgaaninen ja vesipitoinen faasi taulukossa 2
 esitettyihin polymeeripitoisuuksiin.

Taulukko 2

	Neutralointi-%	Polymeeri-%	MW	MN	PD
	20	32 - org.	1284	1012	1,27
20		68 - vesip.	3616	2515	1,44
	15	44,6 - org.	2268	1620	1,40
		56,4 - vesip.	4447	3245	1,37

Esimerkki 4

25 Esimerkin 3 mukainen menetelmä toistettiin paitsi,
 että lisätty liuotin oli aseton ja neutralointiaste oli
 20 %. Vesipitoinen ja orgaaninen faasi sisälsivät 49,1 ja
 vastaavasti 50,9 painoprosenttia polymeeria ja molemmissa
 faaseissa polymeerin rajaviskositeetti oli 0,919 dl/g (ve-
 30 sipitoinen faasi) ja 0,652 dl/g (orgaaninen faasi). Vesi-
 pitoinen faasi pyrki muodostamaan geelin.

Jos menetelmä toistettiin käyttäen metanolia ja
 25-%:sta neutralointia, sisälsivät vesipitoinen ja orgaa-
 ninen faasi 57,8 ja vastaavasti 42,2 painoprosenttia poly-
 35 meeria ja polymeerin rajaviskositeetti vesifaasissa oli
 0,423 dl/g ja orgaanisessa faasissa 0,32 dl/g.

Esimerkki 5

Seos, joka sisälsi 85 osaa akryylihappoa ja 15 osaa natriumallyylisulfonaattia, polymeroitiin lisäämällä jatkuvasti isopropanolia ja vettä käyttäen ammoniumpersulfattia initiaattorina, jolloin saatiin lopullinen reaktiomassa, joka sisälsi 29 % polymeeria, 36 % isopropanolia ja 35 % vettä.

Tämä jaettiin kahteen osaan. Ensimmäinen osa neutraloitiin täydellisesti 46-prosenttisella NaOH-liuoksella, sen annettiin erottua kahdeksi kerrokseksi ja alemmasta vesipitoisesta kerroksesta poistettiin isopropanoli tislamalla, titrattiin lujuuden suhteen ja molekyylipaino määrättiin GPC-menetelmän avulla. Tällöin saatiin vertailupolymeeri.

Toiseen osaan lisättiin riittävästi 46-prosenttista NaOH-liuosta neutraloimaan 15 % polymeerissa olevista karboksyyliiryhmistä, reaktiomassan annettiin faasierottua vesi- ja isopropanolikerroksiksi, molemmista kerroksista poistettiin isopropanoli, neutraloitiin täydellisesti ja molekyylipaino analysoitiin. Kummankin jakeen analyysi on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

	Mw	Mn	Polydispersisyys
Vertailupolymeeri	3612	2146	1,683
15-%:sti neutraloitu vesifaasi	4210	2600	1,619
15-%:sti neutraloitu isopropanolifaasi	2580	1631	1,582

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä liuoksen muodostamiseksi happamia ryhmiä sisältävästä vesiliukoisesta polymeerista seokseen, joka sisältää polaarista liuotinta, vettä ja emästä, jonka määrä on riittävä osittain neutraloimaan happamat ryhmät, t u n n e t t u siitä, että vähintään 10, mutta korkeintaan 90 mooliprosenttia mainituista happamista ryhmistä neutraloidaan, jolloin liuotin, emäs ja emäksestä ja liuottimesta vähintään toisen määrä valitaan siten, että saadaan aikaan liuoksen faasien erottuminen vesifaasiksi, joka sisältää suuremman molekyyllipainon omaavan polymeerijakeen, ja orgaaniseksi faasiksi, joka sisältää pienemmän molekyyllipainon omaavan polymeerijakeen, ja kukin faasi otetaan talteen, jolloin niillä kummallakin on pienempi polydispersiteetti kuin lähtöpolymeerillä, jolloin

a) vesiliukoisen polymeerin liuos veden, polaarisen liuottimen ja emäksen seokseen muodostetaan polymeroimalla vesiliukoista monomeeria, joka sisältää happamia ryhmiä, vesipitoisessa liuoksessa emäksen läsnäollessa, ja tarvittaessa säädetään sitten emäksen ja/tai liuottimen määrä niin, että saadaan aikaan faasien erottuminen; tai

b) osa polaarista liuottimesta tai polaarinen liuotin kokonaisuudessaan lisätään polymeroinnin jälkeen faasien erottumisen aikaansaamiseksi, tai

c) polaarisenä liuottimena käytetään alifaattista C_{3-8} -ketonia ja polymeerin molekyyllipaino on suurempi kuin 50 000; tai

d) polymeerina käytetään allyylisulfonylihapon polymeeria.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan oleellisesti tarvittavan emäsmäärän läsnäollessa faasien erottumisen aikaansaamiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan

emäsmäärän läsnäollessa, joka on suurempi kuin mitä vaaditaan faasien erottumiseen ja sitten lisätään mineraalihappoa, jonka määrä on riittävä faasien erottumista varten.

5 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polaarinen liuotin on C₁₋₅-alkoholi, edullisesti isopropanoli, emäs sisältää kationin, joka on natrium, kalium, litium tai ammonium, ja emäksen määrä on sellainen, että neutraloitujen ryhmien mooliosuus on 10 - 55 %, kun kationi on natrium tai kalium, 10 - 70 %, kun kationi on ammonium, ja 30 - 90 %, 10 kun kationi on litium.

5 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerin molekyylipaino on pienempi kuin 100 000, edullisesti pienempi kuin 30 000.

15 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polaarinen liuotin on asetoni ja polymeerin molekyylipaino on suurempi kuin 100 000.

Patentkrav

1. Förfarande för bildande av en lösning av en vattenlöslig polymer, vilken innehåller sura grupper, i en
5 blandning av ett polart lösningsmedel, vatten och bas, vars mängd är tillräcklig för att delvis neutralisera de sura grupperna, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone 10 men högst 90 molprocent av nämnda sura grupper neutraliseras, varvid lösningsmedlet, basen och mängden av
10 åtminstone någondera av basen och lösningsmedlet väljs så, att fassetparation åstadkoms hos lösningen i en vattenfas, vilken innehåller en polymerfraktion med högre molekylvikt, och en organisk fas, vilken innehåller en polymerfraktion med lägre molekylvikt, och vardera fas tillvaratas, varvid de båda har en mindre polydispersitet än
15 utgångspolymeren, varvid

a) lösningen av den vattenlösliga polymeren i blandningen av vatten, det polara lösningsmedlet och basen bildas genom polymerisering av en vattenlöslig monomer,
20 vilken innehåller sura grupper, i en vattenhaltig lösning i närvaro av en bas, och därefter regleras mängden av basen och eller lösningsmedlet vid behov så, att fassetparation åstadkoms; eller

b) en del av det polara lösningsmedlet eller det polara lösningsmedlet i sin helhet tillsätts efter polymeriseringen för åstadkommande av fassetparation; eller
25

c) som det polara lösningsmedlet används en alifatisk C_{3-8} -keton och molekylvikten hos polymeren är större än 50 000; eller

30 d) som polymer används allylsulfonylsyrans polymer.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeriseringen utförs i närvaro av en basmängd väsentligen behövlig för åstadkommande
35 av fassetparation.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att polymeriseringen utförs i närva-
ro av en basmängd, som är större än vad behövs för åstad-
kommande av fassseparation och därefter tillsätts en mine-
5 ralsyra, vars mängd är tillräcklig för fassseparation.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det polara lösnings-
medlet är en C₁₋₅-alkohol, företrädesvis isopropanol, basen
innehåller en katjon, som är natrium, kalium, litium eller
10 ammonium, och mängden av basen är sådan, att molandelen av
de neutraliserade grupperna är 10 - 55 %, när katjonen är
natrium eller kalium, 10 - 70 %, när katjonen är ammonium,
och 30 - 90 %, när katjonen är litium.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
15 t e c k n a t därav, att polymerens molekylvikt är mindre
än 100 000, företrädesvis mindre än 30 000.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det polara lösningmedlet är ace-
ton och polymerens molekylvikt är större än 100 000.