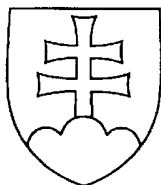


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **28. 2. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **01/02848**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **2. 3. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **2. 3. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FR02/00722**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/070571**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1230-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C08F 20/06,
C08F 2/38

(71) Prihlasovateľ: **COATEX S. A. S., Genay, FR;**

(72) Pôvodca: **Suau Jean-Marc, Lucenay, FR;**
Egraz Jean-Bernard, Ecully, FR;
Claverie Jérôme, Durham, NH, US;
Ladaviere Catherine, Sainte Foy les Lyon, FR;

(74) Zástupca: **ROTT, RŮŽIČKA & GUTTMANN, v. o. s., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob riadenej radikálnej polymerizácie kyseliny akrylovej a jej solí, získané polyméry s nízkou polydisperzitou a ich použitie**

(57) Anotácia:
Opisuje sa spôsob polymerizácie akrylovej kyseliny a jej solí, predovšetkým roztokovej polymerizácie, predovšetkým riadeným radikálovým spôsobom, použitie zodpovedajúcich sírných organických prenosových činidiel, takto získaných polymérov akrylovej kyseliny s veľmi nízkou polydisperzitou PD (alebo s veľmi nízkym indexom polymolekularity IP, čo je ekvivalentný termín), a ich použitie v priemysle.

SK 1230-2003 A3

Spôsob riadenej radikálovej polymerizácie kyseliny akrylovej a jej solí, získané polyméry s nízkou polydisperzitou a ich použitie

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka technickej oblasti polymerizácie akrylovej kyseliny a jej solí, zvlášť roztokovej polymerizácie a predovšetkým riadeného radikáloveho spôsobu, použitie príslušných prenosových činidiel na báze organických sírnych zlúčenín, takto získaných polymérov akrylových kyselín s veľmi nízkou polydisperzitou PD (alebo veľmi nízkym indexom polymolekularity, čo je ekvivalentný výraz), a ich uplatnenie v priemysle.

Ako hlavný technický problém sa javí zníženie polydisperzity polymérov akrylovej kyseliny a jej solí.

Podobný cieľ je dosiahnutie dostatočného konverzného stupňa na konci polymerizácie, rádovo najmenej 90 % a výhodne viac než 95 %.

Inou podobnou úlohou je potreba hľadať na účely priemyselného využitia pomerne jednoduché molekuly prenosových činidiel, ktoré by sa pomerne jednoducho aplikovali a ktorých cena by bola v priemysle prijateľná.

Dáva sa prednosť roztokovej polymerizácii, čo však znamená problémy v oblasti ochrany prostredia a tiež sa od hľadaného polyméru alebo kopolyméru požaduje, aby mal čo najnižší obsah reziduálneho prenosového činidla alebo činidiel.

Preto by mal byť roztokový systém polymerizácie systém vodný alebo vodno-alkoholický, pričom by príslušný alkohol obsahoval jeden až štyri uhľíky a mal by to byť primárny, sekundárny alebo terciárny alkohol, výhodne primárny alebo sekundárny.

Odborníkovi je jasné, že je ťažké dosiahnuť tieto ciele, predovšetkým súbežne.

Vyššie uvedené problémy sťažuje skutočnosť, že akrylová kyselina a jej soli sú monoméry, o ktorých je známe, že polymerizujú rýchlo (majú rýchlu kinetiku). Táto kinetika je veľmi citlivá voči mnohým parametrom ako sú predovšetkým zmeny pH, voľba rozpúšťadla alebo rozpúšťadiel alebo zmeny teploty. Všetky tieto parametre znamenajú, že je ťažké polymerizáciu akrylovej kyseliny riadiť.

Existuje mnoho spôsobov ako definovať riadenie polymerizácie (viď napríklad diskusiu: Quirk, R.P; Lee, B., *Polym. Int.*, 1992, 27, 359 alebo Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1991, 12, 77 a "Living Polymerization: Rationale for Uniform Technology", *J. Pol. Sci., A: Pol. Chem.*, 38, 1706-1752, 2000).

Riadenie znamená:

- a) Reakciu, v ktorej vzniká polymér za neprítomnosti gélu, aj keď sa stupeň pokročilosti reakcie blíži 100 % (viac než 90 %). Vplyvom vysokej reaktivity je polymerizácia akrylovej kyseliny obvykle sprevádzaná reakciami, ktoré zahŕňajú prenos na polymér, ktoré sa napríklad opisujú v "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Moad, G., Solomon, D.H., Pergamon, 1995. Súčasná prítomnosť prenosových reakcií a bimolekulových kopulačných reakcií pri radikálovej polymerizácii vedie k vzniku trojrozmerných mriežok akrylových polykyselín. Tieto trojrozmerné mriežky tvoria zložky gélu vznikajúce spontánne pri radikálovej polymerizácii, čo vedie k vzniku gélov pri radikálovej polymerizácii akrylovej kyseliny, nech je požadovaná molekulová hmotnosť akákoľvek. Hustota sieťovania sa jednoducho môže charakterizovať počtom vetví na 1 000 uhlíkov. Počet vetví je v priamom vzťahu k pomeru rýchlostí prenosových reakcií na polymér k rýchlosti propagácie (viď napríklad Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York, 1953). Tento pomer nie je ovplyvňovaný použitím tu opísaných spôsobov riadenia a preto je počet vetví v prípade obvyklej radikálovej polymerizácie a pri spôsobe polymerizácie opísanom nižšie identický. Aj tak použitie spôsobu riadenia umožňuje produkovať akrylovú polykyselinu s nízkou molekulovou hmotnosťou pri vysokých rýchlostiach konver-

zie. Preto je pri riadenom spôsobe počet polymérnych reťazcov schopných sa predlžovať omnoho väčší než pri obvyklej polymerizácii. Preto nie je pri riadenej polymerizácii počet vetví dostatočne veľký, aby došlo k spojeniu všetkých reťazcov dohromady: nedosiahne sa prah perkolácie a nevzniká žiadny gél. Neprítomnosť gélu je nutná podmienka umožňujúca konštatovať, či reakcia je riadená.

b) Reakcia, ktorej "skutočný" experimentálny index (IP_v) (alebo polydisperzita PD) je menšia než 1,5, alebo ktorej experimentálny index polymolekularity $IP_{exp}(=PD)$ je nižší než 2, keď stupeň pokročilosti pri tejto reakcii je blízko 1 (väčší než 90 %). Pri radikálovej polymerizácii, ako je odborníkom známe, je celková distribúcia molekulových hmotností funkciou, ktorá viaže molekulové frakcie reťazcov dané molekulovou hmotnosťou na molekulovú hmotnosť týchto reťazcov. Táto distribúcia je charakterizovaná aritmetickým priemerom nazvaným početná priemerná molekulová hmotnosť (M_n) a hmotnostná priemerná molekulová hmotnosť (M_w), ktorú charakterizuje druhý moment distribúcia. Pomer molekulových hmotností M_w k M_n sa definuje ako "skutočný" index polymolekularity IP_v a dáva predstavu o rozptyle distribúcie. Ak všetky reťazce v distribúcii majú presne rovnakú molekulovú hmotnosť, potom IP_v dosiahne nižšie hodnoty 1. Neriadená radikálová polymerizácia má IP_v s nutne vyššou hodnotou než 1,5 a preto akékoľvek IP_v pod 1,5 je nezvratným dôkazom, že polymerizácia je riadená. Naopak tomu však tak nie je. Odborník zisťuje hodnoty M_n a IP_v pomocou stéricky vylučovacej chromatografie. Takto získané experimentálne hodnoty (M_{nexp} a IP_{exp}) závisia na operačných podmienkach analytického postupu. Hodnoty M_{nexp} a IP_{exp} závisia predovšetkým na týchto parametroch:

- Voľba prístroja, chromatografických kolón, detektora alebo detektorov a pracovnej teploty.
- Voľba elučného činidla. Pri analýze akrylovej kyseliny je voľba eluenta rozhodujúca, pretože polymér je v závislosti na pH a pufroch obsiahnutých v elučnom činidle viac alebo menej ionizovaný.

- Voľba kalibračných štandardov prístroja a použitej kalibračnej metódy.
- Použitie alebo nepoužitie purifikačných spôsobov a/alebo chemického a/alebo fyzikálneho spôsobu modifikácie polyméru. Odborníkom je napríklad známe (Patent USA 5,242.594; EP 0 717 051), že vyzrážanie polyméru nasledované rozpustením v elučnom činidle pred analýzou stéricky vylučovacou chromatografiou je často v prípade kyseliny polyakrylovej a jej solí sprevádzané poklesom IP_{exp} .
- Voľba základnej krivky a limitov integrácie píku polyméru.

Záverom je treba dodať, že hodnoty IP_{exp} môžu hodnoty IP_v len naznačiť a v žiadnom prípade nemôžu poskytnúť presné hodnoty. Okrem toho tieto hodnoty závisia na presných experimentálnych podmienkach použitých pri ich stanovení. Preto odborníci berú na vedomie, že pri distribúciách 1, 2, ..., i, ..., n, keď hodnoty IP_v zodpovedajú podmienke $IP_{v1} < IP_{v2} < IP_{vi} < \dots < IP_{vn}$, potom výsledkom experimentálnej analýzy bude $IP_{exp1} < IP_{exp2} < \dots < IP_{expi} < \dots < IP_{expn}$ a naopak, za predpokladu, že sa tieto hodnoty merajú za podobných experimentálnych podmienok. Preto $IP_v < 1,5$ dostatočne dokazuje, že je reakcia riadená. Pretože neexistujú žiadne prostriedky na presné stanovenie IP_v , použijeme definíciu, že reakcia je riadená, ak IP_{exp} stanovená v podmienkach presne opísaných nižšie, je menšia než 2.

Na stanovenie IP_{exp} sme použili nasledujúci spôsob nazývaný spôsob IP:

Na miskú sa umiestnil 1 ml alkalického polymerizačného roztoku a potom sa odparil pri izbovej teplote vo vákuu pod 1 mm Hg. Solút sa extrahoval 1 ml elučného činidla používaného pri chromatografii SEC a roztok sa injektoval do prístroja na SEC. Elučné činidlo na SEC pozostávalo z 0,05 mól/l $NaHCO_3$, 0,1 mól/l $NaNO_3$, 0,02 mól/l trietylaminu, 0,03 % hmot. NaN_3 . Zostava SEC zahŕňala izokratické čerpadlo (Waters 515), ktorého výkon sa upravil na 0,5 ml/min., pec obsahujúcu predkolónu typu "Guard Column Ultrahydrogel WatersTM", lineárnu kolónu typu "Ultrahydrogel WatersTM", dlhú 30 cm a s vnútorným priemerom 7,8 mm a refraktometrický detektor typu RI WatersTM 410. Pec sa vyhriala na teplotu 60 °C a refraktometer na teplotu 50 °C. Software na detekciu chroma-

togramu a analýzu bol SECential software od firmy "L.M.O.P.S. CNRS, Chemin du Canal, Vernaison, 69277". Prístroj SEC bol kalibrovaný radom 5 štandardov polyakrylátu sodného od Polymer Standard Service označených PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K, PAA 3K.

Okrem toho sa často konštatuje, že riadenie znamená nasledujúce doplnkové kritériá:

- c) Reakcia počas ktorej početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne. Pri polymerizácii sa priemerný stupeň polymerizácie X_n jednoducho definuje ako aritmetický priemerný počet monomérov na polymérny reťazec. Potom je možné získať početnú priemernú molekulovú hmotnosť M_n ako priemerný stupeň polymerizácie násobený molekulovou hmotnosťou monoméru.

Všeobecne je známe, že existujú dva typy makromolekulovej reakcie, totiž polykondenzácia - ktorá neumožňuje syntézu polyakrylovej kyseliny - a polymerizácia. Polymerizácia pozostáva z určitého počtu rôznych procesov ako je iniciácia, propagácia a zakončenie (typicky dismutáciou, rekombináciou alebo prenosom). Pokiaľ končenie nie je produktom rekombinácie (alebo iných bimolekulových procesov pre aktívne štruktúry), bolo dokázané (viď napríklad Odian, G: Principles of Polymerization; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991; Gregg, R.A.; Mayo, F.R., J.Am.Chem.Soc., 1948, 70, 2373; Mayo, F.R., J.Am.Chem.Soc., 1943, 65, 2324; Brown, W.B.; Szwarc, M. Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 416; Shulz, G.V., Z.Physic.Chem., 1939, B43, 25), že priemerný stupeň polymerizácie v danom okamžiku a index polymolekularity zodpovedajú rovniciam

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

$$IP_v = 1 + p \quad (2)$$

kde p je pomer rýchlostí propagácie k súčtu rýchlostí všetkých krokov v mechanizme tvorby reťazcov. V prípade polykondenzácie sú vzorce (1) a (2) tiež plat-

né, ale p je jednoducho stupeň pokročilosti reakcie. Polymerizácia a polykondenzácia neumožňujú dosiahnuť rovnakú úroveň riadenia priemerného stupňa polymerizácie X_n podľa pokročilosti reakcie. V prípade polymerizácie je X_n oveľa menej konštantný počnúc od nízkych stupňov pokročilosti reakcie, zatiaľ čo v prípade polykondenzácie dochádza k dramatickému rastu X_n až od veľmi vysokých stupňov pokročilosti reakcie. Polymerizácia akrylovej kyseliny je odborníkmi považovaná ako súčasť triedy radikálových polymerizačných reakcií a preto sa predpokladá, že priemerný stupeň polymerizácie sa nemení so stupňom pokročilosti reakcie (konverzie). V praxi pri polymerizácii akrylovej kyseliny často vznikajú nerozpustné gély (ako je opísané vyššie), čo komplikuje určenie priemerného stupňa polymerizácie.

Keď nedochádza k terminačným alebo prenosovým krokom, je reakcia živá. Bolo preukázané, že v tomto prípade predstavuje priemerný stupeň polymerizácie podiel počtu spotrebovaných polymérov delený počtom spotrebovaných iniciátorov (viď napríklad Flory, P.J., J.Am.Soc., 1940, 62, 1561). Pokiaľ sú kinetické konštanty propagácie (k_p) a iniciácie (k_i) rovnaké, Flory ukázal rovnice spájajúce X_n a IP_v s pokročilosťou reakcie

$$IP_v = 1 + \frac{v}{(v+1)^2} \quad (3)$$

$$X_n = \frac{[MON]_0[M]}{[INIT]} \quad (4)$$

kde v je stupeň pokročilosti reakcie a $[MON]$ a $[INIT]$ sú počiatočné koncentrácie monoméru a iniciačného činidla a $[M]$ je koncentrácia monoméru v danom čase t . Chovanie IP_v je pozoruhodné: po rýchlom vzostupe IP_v na 1,2 pri nízkom stupni pokročilosti reakcie jeho hodnota asymptoticky klesá na 1 pri vysokom stupni pokročilosti. Gold dokázal, že keď sú konštanty iniciácie a propagácie rozdielne, je možné písať X_n a IP_v podľa stupňa pokročilosti reakcie v netriviálnej podobe (viď Gold. L.J., Chem. Phys., 1958, 28, 91). V tomto prípade je nutné nahradiť $INIT$, čo je počiatočná koncentrácia, frakciou iniciátora zreagovanou v uvažovanom čase t . IP_v sa kvalitatívne mení rovnako, ale jeho asymptotický pokles je pomalší a konečná hodnota je vyššia. Molekulová hmotnosť ras-

tie so stupňom pokročilosti reakcie, čo tu znamená konverziu, ale priebeh zmeny už nie je lineárny.

Teoretický model živej polymerizácie ukazuje, že keď nie je rýchlosť iniciácie tak veľká ako rýchlosť propagácie, rastie molekulová hmotnosť rovnomerne, ale nelineárne so stupňom pokročilosti. Pri polymerizácii akrylovej kyseliny, keď je hodnota k_p veľmi vysoká a v priebehu konverzie nie je stála (V.A.Kabanov, I.A.Topchiev, T.M.Karaputadze, J.Polymér Sci.: Symposium č. 42, 173-183, 1973 a Kuchta F.D., Van Herk A.L.V., German A.N., Macromolecules 2000, 33, 3641), sa často stáva, že iniciácia je pomalšia než propagácia. Preto je nutnou, ale nie postačujúcou podmienkou možnosti riadiť polymerizáciu, aby molekulová hmotnosť polyméru rástla rovnomerne so stupňom pokročilosti reakcie. Keď je polymerizácia veľmi prudká, čo je prípad radikálovej polymerizácie akrylovej kyseliny, potom býva veľmi ťažké odoberať vzorky priebehu reakcie. Potom nie je možné experimentálne overiť toto kritérium riadenia. Je možné dobre pochopiť, že keď sa dva pokusy uskutočňujú kvantitatívne s odlišnými množstvami monoméru, pričom sú všetky ostatné parametre inak zhodné, sú molekulové hmotnosti polymérov, ktoré sú výsledkom týchto experimentov, v zásade identické s výsledkami, ktoré by sa získali v jednom a tom istom experimente pri rôznych konverziách (napríklad s kontinuálnym pridávaním akrylovej kyseliny). Vyššie uvedené kritérium sa preto môže nahradiť rovnocenným kritériom: molekulová hmotnosť finálneho polyméru (získaného pri konverzii nad 90 %) rastie prísne rovnomerne, keď pomer koncentrácie prenosového činidla ku koncentrácii monoméru klesá.

d) Reakcia s limitovaným množstvom prenosového činidla. Presnejšie vyslovené, limity množstva prenosového činidla sú nastavené tak, aby molárny pomer prenosového činidla k monoméru bol medzi 0,001 % a 20 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 50 %, výhodnejšie medzi 0,01 % a 10 % a ešte lepšie medzi 0,01 % a 5 %. Pri obvyklých radikálových polymerizáciách akrylovej kyseliny sa môže vnieť prenosové činidlo s cieľom obmedziť molekulovú hmotnosť polyméru. Napríklad Cellard a ďalší určili (Makromol.Chem., 1935, 1982) konštantu prenosu n-dodekántiolu-1 v hodnote okolo 2 pri 45 °C. V tomto prípade je na získanie

molekulových hmotností M_n okolo 1600 g/mól nutné mať množstvo [akrylová kyselina] : [CTA] v molárnom pomere 8,4:1, pričom [CTA] znamená množstvo prenosového činidla v móloch na liter. V širšom pohľade je nutné, ak chceme získať polyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou M_n , pridať veľké množstvo prenosového činidla. V opačnom prípade bude IP_v väčší než 2. Preto bolo preukázané, že pri konverzii polymerizácie p a konštante prenosu C_{tr} (viď napríklad E.Ranucci, F.Bignotti: End-Functionalized Oligomers by Chain Transfer Technique v *Polymeric Materials Encyclopedia*, J.D.Salamone, 1996, verzia 1,1) platí

$$X_n = \frac{[\text{MON}]}{[\text{CTA}]} \times \frac{p}{1 - (1-p)^{C_{tr}}} \quad (5)$$

$$IP_v = \frac{2}{C_{tr}(2 - C_{tr})} \times \frac{(1 - (1-p)^{C_{tr}})(1 - (1-p)^{2-C_{tr}})}{p^2} \rightarrow \text{si. } C_{tr} \neq 2 \quad (6)$$

pričom [MON] a [CTA] sú počiatkové množstvá monoméru a prenosového činidla v móloch na liter. Pretože každý polymérny reťazec spotrebuje jedno prenosové činidlo, označuje konverziu na prenosové činidlo priamo výraz $[\text{MON}]/[\text{CTA}](p/X_n)$.

Obrázok 2 ukazuje grafickú prezentáciu rovníc 5 a 6. Je zrejmé, že keď konštanta prenosu je malá (<1), je molekulová hmotnosť polyméru veľká a preto sa spotrebuje málo prenosového činidla. V tomto prípade vyžaduje pokles molekulovej hmotnosti veľké množstvo prenosového činidla, takže štvrté kritérium riadenia nie je splnené. Okrem toho je nízky stupeň konverzie na prenosové činidlo. Keď je prenosová konštanta veľká (>1), je molekulová hmotnosť zreteľne menšia a rýchle sa spotrebuje všetko prenosové činidlo. Preto sa na konci polymerizácie vytvárajú neprenesené polymérne reťazce s veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou. Potom značne vzrastá IP_v a druhé kritérium riadenia nie je splnené.

V súhrne prihlasovateľ považuje podľa vedeckých meradiel za riadenú reakciu, v ktorej sú súbežne splnené tieto dve podmienky:

- a) polymér vzniká za neprítomnosti gélu, a to i keď je stupeň pokročilosti reakcie blízko 100 % (väčší než 90 %),
- b) index skutočnej polymolekularity (IP_v)(= skutočný PD) je nižší než 1,5 (alebo keď je index experimentálnej polymolekularity IP_{exp} nižší než 2),

a v ktorej sú prednostne plnené dve dodatočné podmienky

- c) početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne pri raste pokročilosti reakcie,
- d) množstvo prenosového činidla je vnútri limitov, ktoré sú napríklad v tomto prípade 0,001 % až 20 % (molárnych) a 0,01 % až 50 % (hmotnostných), špecifickejšie medzi 0,01 % a 10 % a ešte lepšie medzi 0,01 % a 5 %.

Radikálová polymerizácia akrylovej kyseliny v prostredí voda-alkohol, pokiaľ sa uskutoční za bežných podmienok radikálovej polymerizácie známym odborníkom, sa vyznačuje výnimočne vysokou rýchlosťou polymerizácie; polymerizácie sú exotermné. Polymér získaný pri vysokom konverznom stupni je sieťovaný a má v prítomnosti vody vzhľad napučaného gélu pokiaľ sa molekulová hmotnosť neriadi. Je známe, že v prítomnosti prenosových činidiel je možné znížiť molekulovú hmotnosť výsledného polyméru ako je uvedené vyššie (EP 0 405 818), ale získaný produkt nie je v súlade so všetkými vyššie definovanými podmienkami riadenia, pretože

- a) IP_{exp} je väčší než 2 i keď sa polymér vyrobí s použitím prenosového činidla (EP 0 002 771). Potom je možné IP_{exp} znížiť rozdelením polyméru fyzikálnym alebo fyzikálno-chemickým separačným systémom (EP 0 046 573 EP 0 717 051).
- b) K riadeniu dochádza v prítomnosti veľkého množstva prenosového činidla. V niektorých prípadoch, ako je prípad uvedený vyššie, je prenosové činidlo zároveň rozpúšťadlom polymerizácie.

Prihlasovateľ si preto stanovil neľahký cieľ zdôvodnený neuspokojenými potrebami súčasného priemyslu, totiž splniť súčasne tieto kritériá:

- a) Veľmi nízky IP_v pre molekulovú hmotnosť M_n vyššiu než 1 000, to znamená $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických procesov a stanovený spôsobom nazývaným IP.
- b) Neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých stupňoch konverzie, menovite vyšších než 90 %.

Prihlasovateľ sa snažil prednostne splniť tieto štyri kritériá:

- a) veľmi nízky IP_v pre molekulovú hmotnosť M_n vyššiu než 1 000, to znamená $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických procesov a stanovený spôsobom nazývaným IP,
- b) neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých stupňoch konverzie, menovite vyšších než 90 %,
- c) veľmi vysoký stupeň konverzie (> 90 %) pri reakčnom čase v priemysle prijateľnom, to znamená za 4 hodiny pri 100 °C, výhodne do dvoch hodín pri 90 °C a atmosférickom tlaku.
- d) použitie obmedzeného množstva prenosového činidla alebo činidiel prijateľných v priemyselnej výrobe, to znamená v medziach, ktoré napríklad môžu byť v uvádzanom prípade 0,001 % až 20 % (molárnych) a 0,01 % až 50 % (hmotnostných), predovšetkým medzi 0,01 % a 10 % a ešte lepšie medzi 0,01 % a 5 %.

Okrem toho ako úplne najvýznamnejší zámer je snaha dosiahnuť zamýšľané molekulové hmotnosti s najvyššou dosiahnuteľnou presnosťou.

Ešte dôležitejšia je snaha zaistiť, aby sa zároveň dosiahlo piate kritérium, totiž že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne pri raste pokročilosti reakcie.

Výrazom "prísne" rovnomerne prihlasovateľ mieni skutočnosť, že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú kontinuálne bez horizontálnych úsekov a samozrejme bez poklesov, ktoré by znamenali opak rovnomerného rastu.

Tým sa okrem toho docieli celkové riadenie reakcie.

Doterajší stav techniky

Na zníženie IP_v polymérov na báze akrylovej kyseliny a jej solí je známy prvý spôsob spočívajúci v eliminácii frakcií s nízkou molekulovou hmotnosťou predovšetkým extrakciou (patent EP 0 046 537).

Spôsob zvolený prihlasovateľom spočíva v priamej redukcii IP_v počas polymerizácie, takže na výstupe z polymerizačného reaktora má produkt veľmi znížený IP_v .

Tu je treba pripomenúť, že sa IP_v musí definovať presne v plnom a presnom referenčnom systéme, čo bude uskutočnené v ďalšom, pretože bez toho nemá porovnanie s napríklad staršími patentovými prihláškami zmysel.

V postupoch podľa starších patentových spisov je možné rozlíšiť dve hlavné periódy.

Pred rokom 1996 existujú patenty týkajúce sa polymerizácie akrylovej kyseliny, ktorých finálny produkt však za žiadnych okolností nemôže vyhovieť kritériám, o ktoré sa tento vynález usiluje a ktoré boli uvedené vyššie.

Napríklad buď bol IP_v príliš vysoký, alebo bol príliš nízky stupeň konverzie.

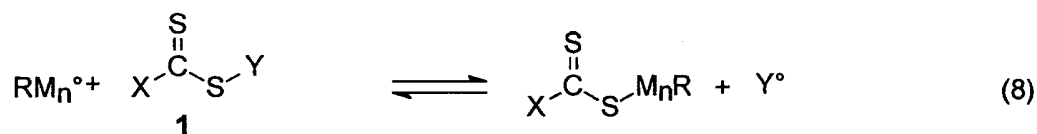
Je napríklad možné získať veľmi uspokojivý IP_v , ale za cenu konverzie len 15 % v podmienkach prijateľných v priemysle, alebo vynikajúci stupeň konverzie 95 %, ale za cenu veľmi špatného IP_v (viď tabuľka nižšie).

Tabuľka 1

Názov (referencie)	Výrobca	M_w (g/mól)	IP_{exp}
GX86	COATEX	3 320	2,26
AB100	COATEX	5 570	2,40
P50	COATEX	10 170	3,10
Colloid 211	RHODIA INC.	4 380	2,29
Nopcosperse 44	HENKEL	7 565	2,60
Dispex N40	CIBA	4 655	2,51
Orotan 963	ROHM & HAAS	3 550	2,35
Belsperse 164	CIBA	3 935	2,34
Acusol 445	ROHM & HAAS	6 030	2,26
Acumer 9300	ROHM & HAAS	5 780	2,38
Polystabil MO	STOCKHAUSEN	6 520	2,39

Po r. 1996 sa objavila technológia známa pod názvom "RAFT", ktorá bude rozobraná nižšie.

Radikálová polymerizácia typu RAFT (reversible addition fragmentation transfer) je spôsob polymerizácie, ktorý bol objavený veľmi nedávno. V tejto metóde sa do reakčného média zavádza špecifické prenosové činidlo (zlučenie 1 CTA) spolu s monomérom (M) a iniciátorom polymerizácie (I).



Pri veľmi nízkych konverzných stupňoch vytvára iniciátor voľné radikály, ktoré sa množia propagáciou (rovnica 7). Tieto radikály prípadne reagujú s pre-

nosovým činidlom 1 za vzniku nového radikálu Y° a preneseného reťazca zakončeného skupinou $X-C=S-S-$. Je potrebné spomenúť, že sa tieto prenesené reťazce líšia od pôvodného prenosového činidla len skupinou Y . Je teda možné ich považovať za makroprenosové činidlá. Po určitej dobe je podiel prenesených reťazcov dosť veľký, aby k prenosom dochádzalo skôr medzi voľnými radikálmi a spiacimi reťazcami (rovnicu 9), než medzi voľnými radikálmi a CTA. Pretože je prenosová reakcia (9) veľmi rýchla (čo je jednou z nutných podmienok riadenia polymerizácie), všetky reťazce radikálovej a prenesené sa vzájomne rýchlo vymieňajú a preto rastú rovnakou rýchlosťou. Preto majú na konci polymerizácie všetky reťazce rovnakú dĺžku (až do štatistického zväčšenia) a preto je konečný index polymolekularity nízky. Teoreticky, pretože prenos nemení koncentráciu voľných radikálov $[R^\circ]$, prítomnosť zlúčeniny neovplyvňuje rýchlosť propagácie. Okrem toho počet spiacich reťazcov (produkovaných radikálovou kopoláciou) zodpovedá presne počtu rozložených účinných iniciátorov. Preto má táto polymerizácia charakteristiky riadenej polymerizácie ak $[I] \ll [CTA]$.

Obrázok 3, ktorý je výsledkom našej staršej práce (I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, J. Claverie, *Macromol. Symp.*, 33-38, 2000) ilustruje chovanie polymerizácie, keď prenosová konštanta (definovaná ako pomer kinetických prenosových konštánt k propagácii) rastie. Čím je väčšia, tým viac sa IP_v blíži 1 a tým viac molekulová hmotnosť rastie lineárne s konverziou. Nutnou podmienkou pre riadenú polymerizáciu akrylovej kyseliny preto je, aby bola konštanta prenosu veľká. Je nutné podotknúť, že nie sú žiadne prostriedky ako správne zvoliť prenosové činidlo tak, aby táto podmienka bola splnená. Súčasný patenty (WO 98/01478, WO 99/05099, WO 99/31144) odporúčajú použitie určitých prenosových činidiel na plnenie tejto funkcie. V žiadnom z týchto patentov sa však neopisuje polymerizácia akrylovej kyseliny v alkoholickom alebo vodnom médiu alebo v médiu voda-alkohol.

Bolo ukázané, že niektoré zo zlúčenín odporúčaných týmito patentmi neboli pre polymerizáciu akrylovej kyseliny vhodné.

Napríklad patent WO 98/01478 opisuje použitie činidiel typu $R-C(=S)-SR'$. V tomto patente sa opisuje syntéza polyakrylovej kyseliny. Príklad 22: Re-

akcia v DMF s použitím PhC(=S)S-CHMePh . Pri teplote $60\text{ }^\circ\text{C}$ je po 4 hodinách konverzia len 17,5 %.

Nepoužíva sa priama analýza molekulových hmotností a polymér sa metyluje neopísaným spôsobom s cieľom získať polymetylakrylát, ktorý sa analyzuje chromatografiou SEC.

V príklade 31 sa blokový kopolymér ABu-AA (kde ABu je butylakrylát, AA je akrylová kyselina) pripravuje v dimetylformamide (DMF). Výťažok AA je 8,3 %.

Výsledky tohto patentu sa opisujú v článku "Living Free Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: the RAFT Process", *Macromolecules*, 1998, 31, 5559 od J.Chiefari, K.B.Chong, F.Ercole, J.Krstina, J.Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A.Mayadunne, G.F.Meijs, C.L.Moad, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang.

Je opísaná polymerizácia akrylovej kyseliny v DMF (čo nie je v priemysle prijateľné lebo obľúbené rozpúšťadlo z dobre známych dôvodov týkajúcich sa použitia, ochrany prostredia a problémov spojených s odstránením DMF po polymerizácii) pri $60\text{ }^\circ\text{C}$, dosahujúca po 4 hodinách konverziu 18 %.

Prihlasovateľ sa poučil z kapitoly, ktorú napísal E.Rizzardo, J.Chiefari, Roshan T.A.Mayadunne, G.Moad a San H.Thang v knihe s názvom "Controlled/Living Radical Polymerization", vydal K.Matyjaszewski, ACS Symposium Series 768, r. 2000, že je možné polymerizovať akrylovú kyselinu v prítomnosti prenosového činidla typu fenyl- $\text{C(=S)-S-C-(CH}_3)_2\text{=C}\equiv\text{N}$ v metanole pri stupni konverzie okolo 50 % po šestnásťhodinovej reakcii. Polyméry sa opäť analyzujú po metylácii.

Ako sa však ukazuje, zvlášť v priemyselnom meradle je nutné polymerizovať pri vysokom stupni konverzie (viac než 90 % alebo dokonca nad 95 %) pri priebežnom riadení ako sa uvádza vyššie. Okrem toho je v priemyselnom meradle potreba byť schopný uskutočňovať polymerizáciu za miernych teplotných podmienok (pod $100\text{ }^\circ\text{C}$) bez toho, aby polymerizácia trvala príliš dlho.

Žiadny z uvedených patentov ani patenty (WO 97/09400; WO 99/35177) pojednávajúce o syntéze blokových kopolymérov so zlúčeninami toho istého typu neumožňujú zvoliť vhodnú triedu zlúčenín typu prenosových činidiel, ktoré by spĺňali všetky podmienky, ktoré by mali plniť, aby mohli polymerizovať akrylovú kyselinu v riadenom režime v prostredí vody alebo voda-alkohol.

V tom istom patente je možné nájsť zlúčeniny, ktoré sú zreteľne na riadenie škodlivé a iné, ktoré by mohli vyhovovať. Náš vynález preto zahŕňa voľbu vhodnej triedy zlúčenín, ktoré umožňujú polymerizáciu akrylovej kyseliny. Naopak sme napríklad našli, že zlúčeniny typu PhC(=S)SR sú veľmi účinnými inhibítormi polymerizácie akrylovej kyseliny (Príklady 26, 27 a 28), i keď sa ich použitie odporúča v patentoch WO 98/01478, WO 99/05099 a WO 99/31144. Podobne sme zistili, že určité ditiokarbamáty (príklady 30 a 31) neumožňujú uskutočniť uspokojivé riadenie polymerizácie, i keď sa tieto ditiokarbamáty odporúčajú v patentoch WO 99/31144 a WO 99/35177.

Nakoniec poznamenávame, že patenty WO 99/35177 a FR 2764892 sú príklady syntéz blokových kopolymérov zo zlúčenín xantátu, ditiokarbamátu alebo ditioesteru. V žiadnom z týchto patentov nie je polymerizácia akrylovej kyseliny uvádzaná ako prvý alebo druhý blok, to znamená po reiniciácii makromolekulovou zlúčeninou. Pretože patenty WO 99/35177 a FR 2764892 opisujú blokové kopolyméry bez akejkoľvek jednotky kyseliny akrylovej, nemôžu pomôcť odborníkovi zvoliť vhodné prenosové činidlo na riadenú homopolymeráciu akrylovej kyseliny alebo na štatistickú kopolymerizáciu s komonomérom rozpustným vo vode, čo je predmet tohto vynálezu.

Patent WO 98/01478 nenárokuje použitie zlúčenín typu $\text{RO-C(=S)-SR}'$, ale všetky druhy zlúčeniny $\text{R-C((=S)-SR}'$ a možno i $\text{C(=O)-O-C(=S)-SR}'$.

Patent WO 99/31144 neopisuje polymerizáciu akrylovej kyseliny, aj keď bola opísaná v predchádzajúcom dokumente.

Patent FR 2764892 opisuje syntézu nových blokových kopolymérov získaných spojením bežného iniciátora ako zdroja (generátora) radikálov, vinylových monomérov (medzi nimi sa uvádzajú kyselina akrylová a metakrylová) a

polymérneho prekursora všeobecného vzorca A-C(S)B-P, získaných radikálovou polymerizáciou obvyklých monomérov, avšak v prítomnosti katalyzátorov RAFT. Medzi týmito katalyzátormi sa citujú, odporúčajú a prezentujú xantáty.

Monoméry používané ako prekursor sú styrén, metylakrylát, vinylacetát a etylhexylakrylát. Druhý blok sa realizuje so styrénom alebo metylakrylátom.

Neuvádzajú sa žiadne informácie o výťažkoch a získané polyméry sa pri chromatografii SEC zrážajú.

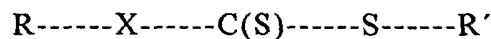
Tento vynález sa týka homopolymérov akrylovej kyseliny a kopolymérov uvedenej kyseliny s najmenej jedným z monomérov rozpustných vo vode vybraných zo skupiny, ktorú tvorí kyselina metakrylová, itakonová, maleínová alebo fumárová, 2-akrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 2-metakrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 3-metakrylamido-2-hydroxy-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, alylsulfónová kyselina, metalylsulfónová kyselina, alyloxybenzénsulfónová kyselina, metalyloxybenzénsulfónová kyselina, 2-hydroxy-3-(2-propenyl-oxy)propánsulfónová kyselina, 2-metyl-2-propén-1-sulfónová kyselina, etylénsulfónová kyselina, propénsulfónová kyselina, 2-metylsulfónová kyselina, styrénsulfónová kyselina a ich soli, vinylsulfónová kyselina, metalylsulfonát sodný, sulfopropylakrylát alebo -metakrylát, sulfometylakrylamid, sulfometylmetakrylamid, alebo zo skupiny akrylamid, metakrylamid, n-metylolakrylamid, n-akryloylmorfolín, etylénglykolmetakrylát, etylénglykolakrylát, propylénglykometakrylát, propylénglykolakrylát, propénfosfónová kyselina, etylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát alebo propylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát, alebo zo skupiny vinylpyrolidón, metakrylamidopropyltrimetylamóniumchlorid alebo -sulfát, trimetylamóniumetylchloridmetakrylát alebo -sulfátmetakrylát rovnako ako ich akrylátové a akrylamidové homológy, poprípade kvarternizované, a/alebo dimetyldialylchlorid amónny, ako i ich zmesi.

Preto existuje napriek pokroku, ktorý urobila technológia RAFT, značná a uznávaná potreba spôsobu a vhodného prenosového činidla na homopolymeráciu

akrylovej kyseliny alebo kopolymerizáciu akrylovej kyseliny s najmenej jedným vo vode rozpustným monomérom ako je uvedené vyššie, ktoré by spĺňalo uvedené kritériá.

Podstata vynálezu

Vynález sa preto z najobecnejšieho hľadiska týka spôsobu homopolymerizácie akrylovej kyseliny a jej solí alebo kopolymerizácie akrylovej kyseliny s aspoň jedným vo vode rozpustným monomérom v roztoku, ako je uvedené vyššie, s cieľom získať nesieťované polyméry, ktorý spočíva v tom, že ako prenosové činidlo používa produkty vybrané medzi zlúčeninami definovanými všeobecným vzorcom:



v ktorom:

X = O alebo S,

R predstavuje skupinu stabilizujúcu funkciu R-----X kovalentnou väzbou typu C-----X,

R' predstavuje takú skupinu, aby väzba R'-----S znamenala väzbu typu C-----S.

Spôsob podľa vynálezu sa výhodne charakterizuje tým, že roztokový systém polymerizácie je vodný alebo vodno-alkoholický systém, pričom použité alkoholy môžu byť primárne, sekundárne alebo terciárne, výhodne primárne alebo sekundárne.

Je treba podotknúť, že vodno-alkoholickým systémom prihlasovateľ mieni systém obsahujúci vodu a vyššie uvedené alkoholy, pričom je obsah vody len asi 5.000 ppm v porovnaní s rozpúšťadlom.

V úplne výhodnom uskutočnení je

R skupina zvolená medzi arylovými alebo alkylovými alebo fenylovými skupinami, pričom tieto skupiny môžu byť substituované radikálmi typu heterocyklus, alkyltio, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl, karboxy, acyloxy, karbamoyl, kyano, dialkyl- alebo diarylfosfonáto, dialkyl- alebo diarylfosfináto alebo karboxyl alebo karbonyl, étermi alebo alkoholmi alebo ich zmesami a

R' je skupina obsahujúca najmenej jeden sekundárny alebo terciárny uhlíkový atóm viazaný na atóm síry.

V ešte výhodnejšom prípade

ak X = O,

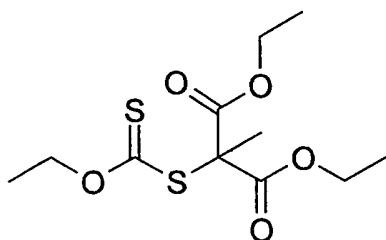
R je arylová alebo fenylová skupina alebo fenyl nesúci jednu alebo viac esterových, éterových, kyselinových, alkoholických, amínových, sulfátových, sulfonátových, fosfátových, fosfonátových alebo ketónových skupín,

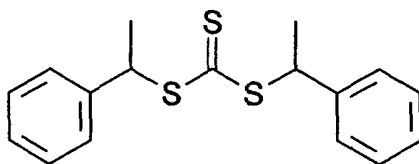
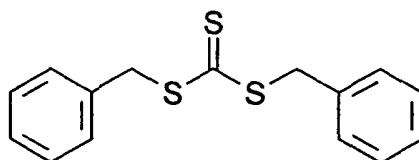
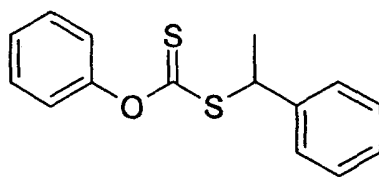
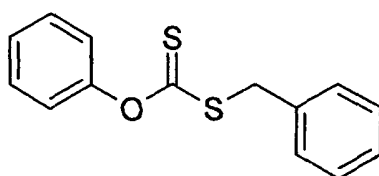
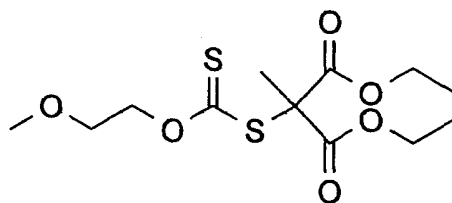
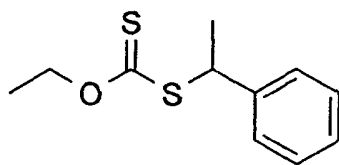
R' je skupina viazaná na atóm síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, pričom je najmenej jeden z jeho substituentov fenylová alebo karbonylová skupina,

ak X = S,

R = R' so skupinou R' identickou s už uvedenou skupinou.

Ďalej v prípade zvlášť výhodnom sa prenosové činidlá zvolia medzi





Podľa zvlášť výhodného uskutočnenia sa tento spôsob tiež vyznačuje tým, že parametre reakcie a voľba prenosového činidla sú tak upravené, aby bolo možné SÚČASNE dosiahnuť tieto kritériá:

- a) veľmi nízky IP_v pre molekulovú hmotnosť M_n väčšiu než 1 000, to znamená že $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnej alebo fyzikálno-chemickej separácie stanovený podľa spôsobu zvaného IP,

b) polymerizácia za neprítomnosti gélu, a to i keď je stupeň konverzie veľmi vysoký, konkrétne vyšší než 90 %.

Prihlasovateľ si prednostne stanovil úlohu súčasne dosiahnuť tieto štyri kritériá:

- a) veľmi nízky IP_v pre molekulovú hmotnosť M_n väčšiu než 1 000, to znamená že $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnej alebo fyzikálno-chemickej separácie a stanovený podľa spôsobu zvaného IP,
- b) polymerizácia za neprítomnosti gélu, a to i keď je stupeň konverzie veľmi vysoký, konkrétne vyšší než 90 %,
- c) veľmi vysoká rýchlosť konverzie (> 90 %) v čase v priemysle prijateľnom, to znamená za 4 hodiny pri 100 °C, výhodne do dvoch hodín pri 90 °C a atmosférickom tlaku.
- d) použitie obmedzeného množstva prenosového činidla alebo činidiel prijateľného v priemyselnej výrobe, to znamená v medziach, ktoré napríklad môžu byť v uvádzanom prípade 0,001 % až 20 % (molárnych) a 0,01 % až 50 % (hmotnostných), predovšetkým medzi 0,01 % a 10 % a ešte lepšie medzi 0,01 % a 5 %.

Ešte prednostnejšia je snaha zaistiť, aby sa zároveň dosiahlo piate kritérium, totiž že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne pri raste stupňa pokročilosti reakcie.

Výrazom "prísne" rovnomerne prihlasovateľ mieni skutočnosť, že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú kontinuálne bez horizontálnych úsekov a samozrejme bez poklesov, ktoré by znamenali opak rovnomerného rastu.

Vynález sa tiež týka prenosových činidiel použitých vo vyššie uvedenom spôsobe i polymérov získaných vyššie uvedeným spôsobom, a aplikáciou týchto polymérov v priemysle a v priemyselných výrobkoch vyznačujúcich sa tým, že boli získané použitím uvedených polymérov.

Ešte špecifickejšie sa vynález týka aplikácie týchto polymérov v priemyselných odboroch, ako je menovite papiernictvo a predovšetkým natieranie papiera a jeho plnenie v hmote, ťažba ropy, náterové hmoty, úprava vody, tenzidy, keramika, cementy a hydraulické spojivá, civilné inžinierstvo, atramenty a laky, objemovanie textilných materiálov, alebo konečná úprava kože, a predovšetkým sa týka aplikácie týchto polymérov ako dispergačných činidiel a/alebo činidiel uľahčujúcich mletie minerálnych materiálov ako je prírodný uhličitan vápenatý, zrážaný uhličitan vápenatý, kaolín, oxid titaničitý a hlinky.

Preto sa vynález týka vodnej suspenzie minerálnych plnív obsahujúcich tieto polyméry a predovšetkým tých, ktoré obsahujú 0,05 % až 5 % hmot. sušiny uvedeného polyméru vzhľadom k celkovej suchej hmotnosti minerálnych plnív.

Tieto vodné suspenzie minerálnych plnív sa tiež vyznačujú tým, že sa minerálne plnivo zvolí medzi prírodným uhličitanom vápenatým ako je menovite kalcit, krieda alebo mramor, syntetický uhličitan vápenatý známy tiež ako zrážaný uhličitan vápenatý, dolomity, hydroxid horečnatý, kaolín, mastenec, sadra, oxid titaničitý, hydroxid hlinitý alebo akékoľvek iné minerálne plnivo normálne používané v odboroch, ako je papiernictvo a zvlášť natieranie papiera a plnenie papiera v hmote, ťažba ropy, náterové hmoty, úprava vody, tenzidy, keramika, cementy a hydraulické spojivá, civilné inžinierstvo, atramenty a laky, objemovanie textilných materiálov alebo konečná úprava kože.

Papiere vyrobené a/alebo natierané podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

Náterové formulácie podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

Vrtné kaly podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

V praxi sa môžu dispergačné operácie, tiež označované za operácie na dispergáciu plnív, ktoré je treba dispergovať, uskutočňovať dvoma rôznymi spôsobmi.

Jeden z týchto spôsobov spočíva v príprave suspenzie minerálnych plnív za miešania tak, že sa všetko alebo časť dispergačného činidla podľa vynálezu vnesie do vodnej fázy, a potom sa vnesie minerálny materiál, a získa sa vodná suspenzia minerálnych plnív používaných vo vyššie zmienených aplikačných oblastiach.

Iný spôsob spočíva v príprave suspenzie minerálnych plnív vnesením za miešania celého množstva dispergačného činidla, ktoré sa má testovať, do filtračného koláča minerálneho plniva, takže sa získa vodná suspenzia minerálnych plnív používaných vo vyššie zmienených aplikačných oblastiach. Táto dispergačná operácia môže nasledovať po operácii mletie opisovanej nižšie alebo sa môže uskutočniť úplne nezávisle.

V praxi teda mletie minerálnej látky určenej k rafinácii spočíva v mletí minerálnej látky pomocou mlecích teliesok na veľmi jemné častice vo vodnom médiu, ktoré obsahuje pomocný prostriedok na mletie.

K vodnej suspenzii minerálnej látky určenej na mletie sa pridajú mlecie telieska s granulometriou výhodne medzi 0,20 a 4 mm. Mlecie telieska sú obvykle vo forme častíc rôznych materiálov ako sú oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý alebo ich zmesi, rovnako ako vysoko tvrdé syntetické živice, ocele a ďalšie. Patent FR 2303681 opisuje jeden príklad kompozície takýchto mlecích teliesok vo forme mlecích prvkov vytvorených z 30 % až 70 % hmot. oxidu zirkoničitého, 0,1 % až 5 % oxidu hlinitého a 5 až 20 % oxidu kremičitého.

Mlecie telieska sa výhodne do suspenzie pridávajú v takom množstve, aby hmotnostný pomer medzi týmito mlecími telieskami a minerálnou látkou, ktorú je potrebné mlieť, bol najmenej 2/1, pričom výhodnejší je pomer medzi 3/1 a 5/1.

Zmes suspenzie a mlecích teliesok sa ďalej podrobí procedúre mechanického mletia, ako napríklad v bežnom drviči s mikroprvkami.

Čas potrebný na dosiahnutie potrebnej jemnosti minerálnej látky mletím kolíše podľa povahy a množstva upravovaných minerálnych látok a podľa použitého spôsobu mletia a teploty média pri operácii mletia.

Takto získaná vodná suspenzia sa môže použiť v papiernictve na plnenie v hmote alebo pri natieraní.

Pri výrobe archu papiera, to znamená pri použití ako plniva v hmote, sa tieto suspenzie môžu použiť s náterovým odpadom.

Tiež je možné ich použiť v náterových hmotách a vo vrtnom výplachu.

Vynález sa preto predovšetkým týka vyššie opísaného spôsobu, ktorého výhodné, ale nielen výhradné uskutočnenie je opísané v ďalšom.

"Prenosové činidlá" v tejto prihláške i v nárokoch budú znamenať prenosové činidlá typu používaného v technológii RAFT, to znamená také, ktoré sú schopné zastaviť rast polymérnych reťazcov, ale nie nevratne.

Prenosové činidlo alebo činidlá používané v spôsobe podľa vynálezu sú produkty vybrané medzi štruktúrami všeobecného vzorca:



v ktorom :

X = O alebo S

R predstavuje skupinu stabilizujúcu funkciu R---X kovalentnou väzbou typu C---X,

R' predstavuje skupinu takú, že väzba R'---S znamená väzbu typu C---S.

Vo veľmi výhodnom prípade

R je skupina vybraná medzi arylovými alebo alkylovými alebo fenylovými skupinami, pričom tieto skupiny môžu byť substituované radikálmi vybranými zo skupiny heterocyklus, alkylio, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl, karboxy, acy-

loxy, karbamoyl, kyano, dialkyl- alebo diarylfosfonáto, dialkyl- alebo diarylfosfináto alebo karboxyly alebo karbonyly, étery alebo alkoholy alebo ich zmesi a

R' je skupina obsahujúca najmenej jeden sekundárny alebo terciárny uhlíkový atóm viazaný na atóm síry.

V ešte výhodnejšom prípade

ak X = O,

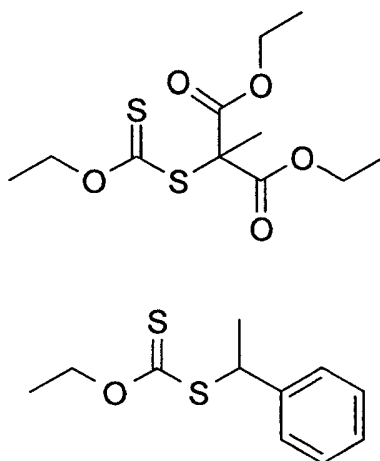
R je arylová alebo fenylová skupina alebo fenyl nesúci jednu alebo viac esterových, éterových, kyselinových, alkoholických, amínových, sulfátových, sulfonátových, fosfátových, fosfonátových alebo ketónových skupín,

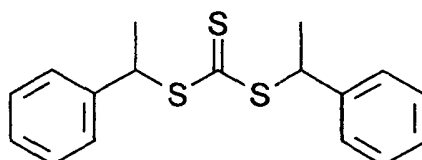
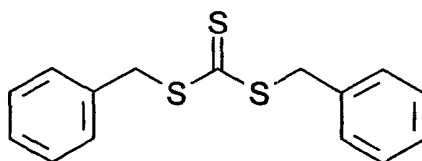
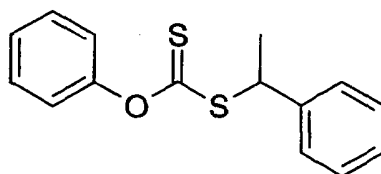
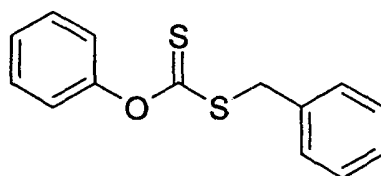
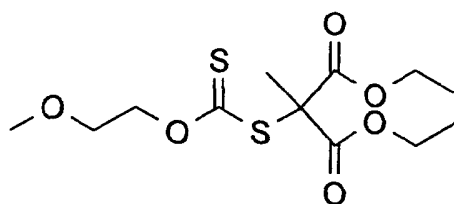
R' je skupina viazaná na atóm síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, pričom je najmenej jeden z jeho substituentov fenylová alebo karbonylová skupina,

ak X = S

R = R' sa skupinou R' identickou s už uvedenou skupinou.

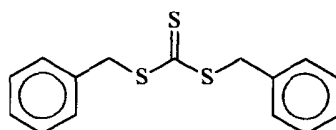
Ďalej v prípade zvlášť výhodnom sa prenosové činidlá zvolia medzi

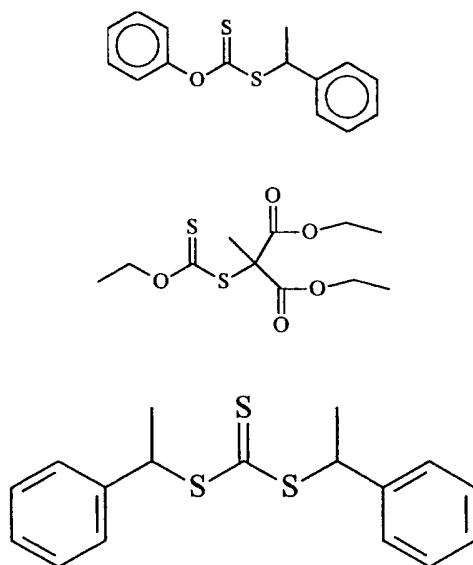




Podľa veľmi výhodného uskutočnenia sa prenosové činidlá zvolia tak, aby v priebehu reakcie viedli k "prísne rovnomernému" rastu početnej priemernej molekulovej hmotnosti.

Podľa ešte iného výhodného uskutočnenia patria prenosové činidlá zvolené v tomto prípade medzi nasledujúce štruktúry:





Toto riešenie umožňuje dosiahnuť na základe východiskových reagentov presne zamýšľanej molekulovej hmotnosti, pričom priemysel vysoko oceňuje schopnosť získať požadovanú molekulovú hmotnosť. Ak napríklad pri stupni konverzie 90 % je početná priemerná molekulová hmotnosť 3 500 g/mól, je známe, že ak chceme získať početnú priemernú molekulovú hmotnosť len 1 800, bude vhodné zastaviť polymerizáciu na 45 %.

Vynález usiluje o molekulové hmotnosti M_n asi 1 000 až 1 milión (1M) daltonov, výhodne 2 000 až 1 000 000, výhodne 2 000 až 500 000, výhodne 2 000 až 300 000, výhodne 2 000 až 50 000, výhodne 2 000 až 30 000 a zvlášť výhodne 2 000 až 15 000 daltonov.

Podľa ešte iného výhodného uskutočnenia sa množstvové limity prenosového činidla nastavujú tak, aby bol molárny pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,001 % a 20 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 50 %.

Je výhodné, keď je molárny pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 10 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 10 %.

Výhodne je molárny pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,1 % a 5 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 5 %.

V úplne výhodnom uskutočnení je molárny pomer prenosového činidla k monoméru 2 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,5 % a 5 %.

Vynález sa preto týka prenosových činidiel použitých vo vyššie uvedenom spôsobe i polymérov získaných vyššie uvedeným spôsobom spoločne s aplikáciami týchto polymérov v priemysle a v priemyselných výrobkoch, vyznačujúcich sa tým, že boli získané použitím uvedených polymérov.

Ešte špecifickejšie sa vynález týka aplikácie týchto polymérov v priemyselných odboroch ako je menovite papiernictvo a predovšetkým natieranie papiera a jeho plnenia v hmote, ťažba ropy, náterové hmoty, úprava vody, tenzidy, keramika, cementy a hydraulické spojivá, civilné inžinierstvo, atramenty a laky, objemovanie textilných materiálov, alebo konečná úprava kože, a predovšetkým sa týka aplikácie týchto polymérov ako dispergačných činidiel a/alebo činidiel uľahčujúcich mletie minerálnych materiálov ako je prírodný uhličitan vápenatý, zrážaný uhličitan vápenatý, kaolín, oxid titaničitý alebo hlinky.

Vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú tieto polyméry a predovšetkým tým, že obsahujú 0,05 % až 5 % hmot. sušiny uvedeného polyméru vzhľadom k celkovej suchej hmotnosti minerálnych plnív.

Tieto vodné suspenzie minerálnych plnív sa tiež vyznačujú tým, že sa minerálne plnivo zvolí medzi prírodným uhličitanom vápenatým ako je menovite kalcit, krieda alebo mramor, syntetický uhličitan vápenatý známy tiež ako zrážaný uhličitan vápenatý, dolomity, hydroxid horečnatý, kaolín, mastenec, sadra, oxid titaničitý, hydroxid hlinitý alebo akékoľvek iné minerálne plnivo normálne používané v odboroch, ako je papiernictvo a zvlášť natieranie papiera a plnenie papiera v hmote, ťažba ropy, náterové hmoty, úprava vody, tenzidy, keramika,

cementy a hydraulické spojivá, civilné inžinierstvo, atramenty a laky, objemovanie textilných materiálov alebo konečná úprava kože.

Papiere vyrobené a/alebo natierané podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

Náterové formulácie podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

Vrtné kaly podľa vynálezu sa vyznačujú tým, že obsahujú uvedené vodné suspenzie minerálnych plnív podľa vynálezu.

Ďalšie charakteristiky a výhody vynálezu budú zrozumiteľnejšie na základe nasledujúcich príkladov, ktoré nemajú obmedzujúcu funkciu.

Stupeň konverzie akrylovej kyseliny na polyakrylovú kyselinu sa meria dvoma odlišnými, ale súhlasnými spôsobmi. V prvom, označovanom ako gravimetrický, sa vypočítava hmotnosť sušiny na hmotnosť roztoku. Na tento účel sa do kalibrovaného téglíka pridá isté množstvo roztoku. Obsah sa odparuje pri teplote miestnosti pod vákuom 133,3 Pa (1 mm Hg (ortuť)) a potom 5 hodín v peci pri teplote 140 °C a za podtlaku 1 740 Pa (17,4 mbarov). Obsah sušiny (DM) sa získa z pomeru hmotnosti pevnej fázy zostávajúcej v téglíku po zahrievaní k hmotnosti pôvodne vneseného roztoku. Stupeň konverzie akrylovej kyseliny je daný pomerom nasledujúcich hodnôt:

$$\text{Stupeň konverzie} = \frac{DM_{\text{experimentálny}} - DM(t=0)}{DM(t=\text{nekonečno}) - DM(t=0)}$$

Hodnoty $DM(t=0)$ a $DM(t=\text{nekonečno})$ sa získajú výpočtom obsahu sušiny, keď ešte kyselina akrylová nie je polymerizovaná ($DM(t=0)$) a obsahu sušiny, keď akrylová kyselina úplne spolymerizovala ($DM(t=\text{nekonečno})$).

V druhom spôsobe sa množstvo reziduálnej akrylovej kyseliny zisťuje vysokotlakovou kvapalinovou chromatografiou. V tomto spôsobe sa zložky tvoriace zmes oddelia v stacionárnej fáze a detekujú UV detektorom. Po kalibrácii detektora je možné zistiť z plochy piku zodpovedajúceho akrylovej kyseline

množstvo reziduálnej akrylovej kyseliny. Tento spôsob je využívaný a opisuje sa v mnohých prácach, na ktoré odkazujeme, napríklad v príručke "Experimentálna organická chémia", autori M.Chavanne, A.Julien, G.J. Beaudoin, E. Flaman, II. vydanie, publikované v Modulo, kapitola 18, ss. 271-325.

V nižšie opisovaných príkladoch sú experimentálne podmienky chromatografie SEC tieto: 1 ml polymerizačného roztoku sa vnesie do téglíka a odparuje sa pri teplote miestnosti pod vákuom vytvoreným lopatkovým čerpadlom. Potom sa solút extrahuje 1 ml elučného činidla SEC a vstrekne sa do prístroja SEC. Eluent chromatografie SEC je roztok NaHCO_3 0,05 mól/l, NaNO_3 0,1 mól/l, trietylamín 0,02 mól/l a NaN_3 0,03 % hmot. Zostava SEC zahŕňa izokratické čerpadlo (Waters 515) s výkonom upraveným na 0,5 ml/min, pec obsahujúcu predkolónu typu "Guard Column Ultrahydrogel WatersTM", lineárnu kolónu s vnútorným priemerom 7,8 mm a dĺžky 30 cm typu "Ultrahydrogel WatersTM" a refraktometrický detektor typu RI WatersTM 410. Teplota v peci sa zvýši na 60 °C a teplota v refraktometri na 50 °C. Software na detekciu a zhotovenie chromatogramu je software SECential, ktorý dodáva "L.M.O.P.S. CNRS, Chemin du Canal, Vernaison, 69277". SEC sa kalibruje radom 5 štandardov polyakrylátu sodného, ktoré dodáva Polymer Standard Service pod označením PAA 18 K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K, PAA 3K.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 predstavuje zmeny M_n so stupňom pokročilosti reakcie pri živej polymerizácii podľa Golda (J.Chem.Phys., 1958, 28, 91), v ktorej rýchlosť iniciácie je rovnaká ako rýchlosť propagácie (trojuholníky), a pri polymerizácii, pri ktorej je rýchlosť iniciácie desaťtisíckrát pomalšia než rýchlosť propagácie (kosoštvorce). Hodnoty použité v tomto grafe sú: $[\text{MON}] = 5$ mól/l, $[\text{iniciátor}] = 0,01$ mól/l, $k_p = 100$ l/mól/s, $k_i = 0,01$ l/mól/s (kosoštvorce) alebo $k_i = 100$ l/mól/s (trojuholníky). Keď $k_p = k_i = 100$ l/mól/s, potom stupeň pokročilosti je po 30 minútach 100 % a IP_v je 1,0025, zatiaľ čo v prípade, kedy $k_p = 100$

l/mól/s a $K_i = 0,01/\text{mól/s}$ je IP_v 1,219 a stupeň pokročilosti reakcie je taktiež 100 %.

Obr. 2 znázorňuje hmotnosť M_n (štvorce) a IP_v (krúžky) pri 90% konverzii na monomér ako funkcie prenosovej konštanty pre polymér v prítomnosti prenosového činidla v prípade, keď $[\text{MON}] = 5 \text{ mól/l}$, $[\text{CTA}] = 0,1 \text{ mól/l}$.

Obr. 3 znázorňuje simulovanú kinetiku polymerizácie RAFT.

Obr. 3a: Koncentrácia prenosového činidla (ľavá os, čierne symboly) a index polymolekularity IP_v (pravá os, biele symboly) pre prenosové konštanty 3 (štvorce), 30 (kosoštvorce) a 300 (trojuholníky).

Obr. 3b: Početná priemerná molekulová hmotnosť ako funkcia konverzie, keď C_{tr} je 3 (štvorce), 30 (kosoštvorce) a 300 (trojuholníky). Podmienky simulácie: $[\text{M}]:[\text{CTA}]:[\text{INIT}] = 1\ 000:1:0,005$, $k_p = 850 \text{ l/mól/s}$, $k_t = 10^8 \text{ l/mól/s}$, $k_i = 10^{-5}/\text{s}$, $[\text{M}]_t = 8 \text{ mól/l}$.

Obr. 4 znázorňuje zmenu početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n s konverziou na polyakrylovú kyselinu.

Obr. 5 znázorňuje zmenu početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n s konverziou na polyakrylovú kyselinu.

Obr. 6 znázorňuje zmenu početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n s konverziou na polyakrylovú kyselinu.

Obr. 7 znázorňuje zmenu chromatogramov SEC s konverziou na polyakrylovú kyselinu. Čísllice na každom chromatograme zodpovedajú tabuľke 4.

Obr. 8 znázorňuje zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n s konverziou na polyakrylovú kyselinu.

Obr. 9 znázorňuje zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n s konverziou na polyakrylovú kyselinu.

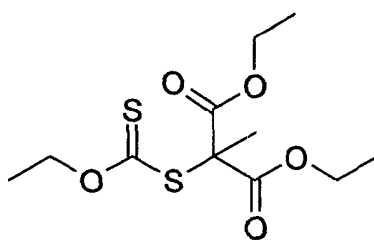
Príklady uskutočnenia vynálezu

PRÍKLAD 1

Tento príklad sa týka prípravy rôznych zlúčenín použiteľných vo funkcii prenosových činidiel

Skúška č. 1

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny A

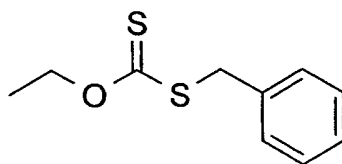


Zlúčenina A

8,8 g *O*-etylditiokarbonátu draselného sa rozpustí v 55 ml vody. Potom sa do vodného roztoku pridá 0,50 g Aliquatu 336 a 13,9 g dietylu-2-bróm-2-metylmalonátu. Zmes sa intenzívne mieša magnetickou tyčinkou pri 15 °C, až sa vodná fáza stane bezfarebnou. Potom sa k zmesi ešte raz pridá 2,3 g *O*-etylditiokarbonátu draselného a mieša sa 20 minút. Produkt sa z vodnej fázy oddeľí extrakciou dvoma dávkami 60 ml dichlóréteru. Potom sa organická fáza premyje trikrát v 10 ml vody. V ďalšom sa organická fáza suší hodinu síranom horečnatým. Roztok sa sfiltruje v kolóne s oxidom kremičitým o priemere 5 cm a výške 3 cm. Získaná organická fáza sa potom odparí na rotačnej odparovačke. Výsledkom je 14,6 g tmavožltého oleja (výťažok A: 90 %).

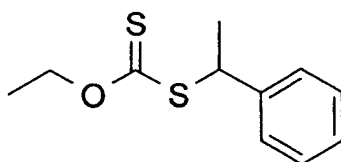
Skúška č. 2

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny B

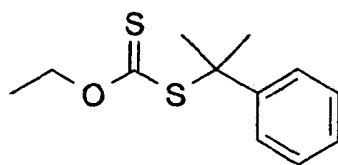
**Zlúčenina B**

0,80 g *O*-dietylditiokarbonátu draselného sa rozpustí v 10 ml etanolu pri 50 °C. Potom sa pri tejto teplote počas 5 minút pridáva k roztoku po kvapkách 0,85 g benzylbromidu. Zmes sa 5 hodín mieša pri 50 °C magnetickou tyčinkou. Potom sa zmes zriedi vodou (30 ml) a extrahuje tromi dávkami 25 ml dietyl-éteru. Potom sa organická fáza vysuší síranom horečnatým, sfiltruje a nakoniec odparí na rotačnej odparovačke. Získa sa 0,90 g zlúčeniny B vo forme žltého oleja (výťažok zlúčeniny B je 88 %).

Zlúčenina C sa opisuje v patente WO 99/31144 (J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang, PCT Int.Appl.WO 99/31144).

**Zlúčenina C****Skúška č. 3**

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny D

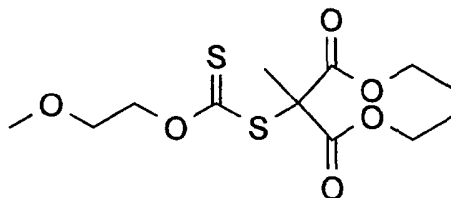


Zlúčenina D

0,80 g *O*-dietylditiokarbonátu draselného sa rozpustí v 5 ml etanolu pri 50 °C. Potom sa pri 50 °C počas 10 minút pridáva k roztoku po kvapkách 1,00 g (1-bróm-1-metyletyl)benzénu. Zmes sa 5 hodín mieša pri 50 °C magnetickou tyčinkou. Potom sa zmes zriedi vodou (30 ml) a extrahuje tromi dávkami 25 ml dietyléteru. Potom sa organická fáza vysuší síranom horečnatým, sfiltruje a nakoniec odparí na rotačnej odparovačke. Získa sa 0,41 g zlúčeniny D vo forme žltého oleja (výťažok zlúčeniny D je 34 %).

Skúška č. 4

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny E

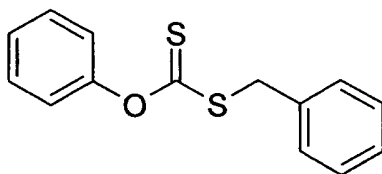


Zlúčenina E

6,60 g KOH v práškovej forme sa rozpustí v 15,2 g 2-metoxyetanolu. Po ochladení roztoku na 10 °C sa počas 5 minút po kvapkách pridá 7,61 g sírouhlíku. Zmes sa pri izbovej teplote ponechá stáť cez noc bez miešania a potom sa suspenduje v éteri. Zrazenina sa sfiltruje, premyje éterom a vysuší. Získa sa 18,3 g *O*-(2-metoxyetyl)ditiokarbonátu draselného (výťažok 96 %). 0,95 g tohto produktu sa rozpustí v 5 ml vody a neutralizuje sa pomocou roztoku HCl (1:100). V ďalšom sa pridá 50 mg Aliquatu 336 a 1,27 g dietyl-2-bróm-2-metylmalonátu. Potom sa zmes intenzívne mieša pri izbovej teplote pokiaľ sa vodná fáza nestane bezfarebnou. Potom sa 0,48 g *O*-(2-metoxyetyl)ditiokarbonátu

draselného rozpusteného v 2,5 ml vody neutralizuje a ešte raz sa pridá, pričom sa zmes 1 hodinu mieša. Nakoniec sa produkt extrahuje éterom (1x60 ml, 1x30 ml). Organická fáza sa extrahuje a premyje vodou (3x10 ml). Po vysušení síranom horečnatým sa roztok sfiltruje v kolóne s oxidom kremičitým o priemere 5 cm a výške 1,5 cm s éterom ako elučným činidlom. Po odparení získame 1,49 g žltého oleja (výťažok E: 92 %).

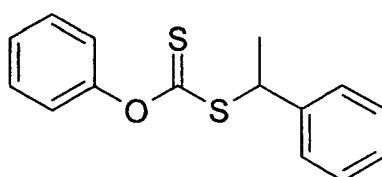
Zlúčenina F sa syntetizovala podľa opisu v patente WO 99/31144 (J. Chiefari, R.T.A.Mayadunne, E.Rizzardo, S.H.Thang, PCT Appl. WO 99/31144).



Zlúčenina F

Skúška č. 5

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny G



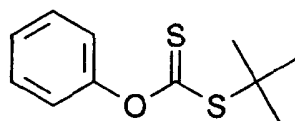
Zlúčenina G

Zmes 0,40 g NaOH a 0,86 g 1-fenyletántiolu v 10 ml vody sa mieša 15 minút pri izbovej teplote pomocou magnetickej tyčinky. Potom sa pridá 0,86 g fenylchlórtionoformiátu. Pozoruje sa vznik žltého oleja a po 2 hodinách sa pridá 30 ml dietyléteru a 25 ml vody. Organická fáza sa oddelí od vodnej fázy. Vodná fáza sa potom trikrát extrahuje 10 ml dietyléteru a organické fázy sa spoja. V ďalšom sa premyjú dvakrát 10 ml vody. Potom sa organická fáza suší 1 hodinu

síranom horečnatým. Roztok sa sfiltruje a odparí na rotačnej odparovačke a získa sa 1,34 g žltého oleja (výťažok G: 85 %).

Skúška č. 6:

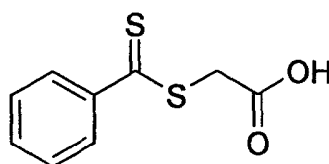
Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny H



Zlúčenina H

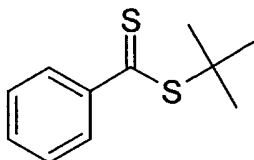
0,56 g 2-metyl-2-propántiolátu sodného a 0,20 g NaOH sa rozpustí v 10 ml vody. Po 15 minútach státia pri izbovej teplote sa pridá 0,86 g fenylchlórthioformiátu. Zmes sa 2 hodiny mieša pri teplote miestnosti. Potom sa zmes zriedi vodou (25 ml) a extrahuje sa éterom (3x20 ml). Organická fáza sa extrahuje a premyje vodou (2x10 ml). Po vysušení síranom horečnatým sa roztok sfiltruje a odparí v rotačnej odparovačke. Produkt sa prečistí v kolóne s oxidom kremičitým s petroléterom a potom so zmesou petroléteri a etylacetátu (98:2) ako elučnými činidlami. Získa sa 0,33 g zlúčeniny H vo forme žltého oleja (výťažok H: 29 %).

Zlúčenina I je dodávaná firmou Sigma-Alrich (L'Isle d'Abeau Chesnes-BP 701, 38297 Saint Quentin Fallavier, Francie) pod referenčným číslom 15 788-0.



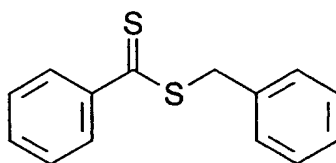
Zlúčenina I

Zlúčeninu J opísali G.Drosten, P.Mischke, J.Voss, Chem Ber., 120, s. 1757-1762, (1987).



Zlúčenina J

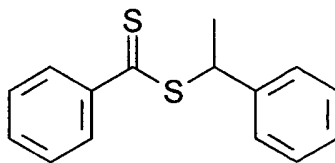
Syntézu zlúčeniny K opisuje v literatúre N.H.Leon, R.S.Asquith, Tetrahedron, 26, s. 1719-1725, (+970).



Zlúčenina K

Skúška č. 7

Táto skúška sa týka zlúčeniny L

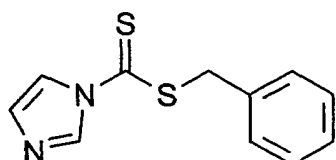


Zlúčenina L

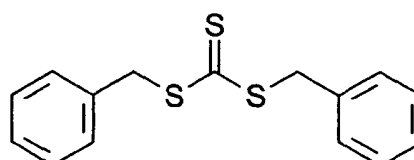
1,06 g *S*-(tiobenzoyl)tioglykolovej kyseliny (zlúčenina I) a 0,40 g NaOH sa rozpustí v 40 ml vody pri izbovej teplote. Potom sa pridá 0,76 g 1-fenyletántiolu. Po dvojhodinovom miešaní pri teplote miestnosti sa produkt extrahuje éterom (1x60 ml, 1x30 ml). Extrahovaná organická fáza sa premyje vo vodnom roztoku NaOH (0,1 N, 3x30 ml) a vode (3x30 ml). Po sušení síranom

horečnatým, filtrácii a odparení sa získa 1,07 g tmavočervenej kvapaliny (výsledok L: 83 %).

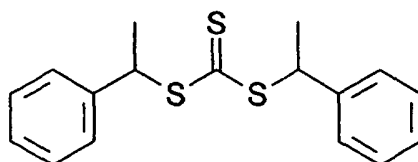
M, N a P sa syntetizovali podľa opisu v patente WO99/31144 (J.Chiefari, R.T.A.Mayadunne, E.Rizzardo, S.H.Thang, WO99/31144).



Zlúčenina M



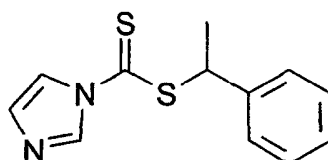
Zlúčenina N



Zlúčenina P

Skúška č. 8:

Táto skúška sa týka prípravy zlúčeniny O



Zlúčenina O

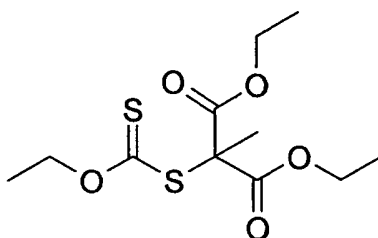
0,69 g 1-fenyletántiolu sa pri teplote miestnosti pridáva k roztoku 0,89 g tiokarbonyldimidazolu v 10 ml dichlórmetánu po dobu 20 minút. Roztok sa pri tejto teplote mieša 16 hodín. Potom sa pod vákuom odstráni rozpúšťadlo. Zmes sa sfiltruje v kolóne s oxidom kremičitým so zmesou petroléteru a etylacetátu (7:3) ako elučným činidlom. Získa sa 0,63 g zlúčeniny O vo forme žltého oleja (výťažok O: 54 %) a 0,38 g P taktiež vo forme žltého oleja.

PRÍKLAD 2

Tento príklad sa týka spôsobu polymerizácie za použitia prenosového činidla z príkladu 1.

Skúška č. 9

Táto skúška ilustruje štyri kritériá spôsobu podľa vynálezu polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny A v etanole.



A

V sklenenej nádobke 100 ml sa 408 mg zlúčeniny A rozpustí v 5,0 g vopred predestilovanej akrylovej kyseliny. K tomuto roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820.327). Tento roztok sa jednu hodinu odplyňuje prebublávaním argónom. K roztoku sa pridá 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Hmotnostný podiel akrylovej kyseliny v roztoku je 25 %. Potom sa celok zahrieva bez prístupu svetla ponorením v olejovom kúpeli, ktorého teplota sa udržiava na 90 °C. Potom sa po dvoch hodinách polymerizácia zastaví pridaním približne 50 mg radikálového inhibítora polymerizácie (2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu: BHT) a ponechaním reakčného média vychladnúť na teplotu miestnosti. Za neprítomnosti gélu vzniká polymér. Stupeň konverzie meraný dvoma spôsobmi je väčší než 99 %. Hneď nato sa k médiu pridá dávka hydroxidu sodného s molaritou 10 mól/l až pH prekročí 10. Potom sa zmes dve hodiny mieša pri teplote miestnosti. Početná priemerná molekulová hmotnosť je 2930 g/mól a experimentálny index polymolekularity je 1,8.

Táto polymerizácia vyhovuje štyrom kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 10

Táto skúška ilustruje piate kritérium spôsobu polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny A podľa vynálezu.

Operačné podmienky sú podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. Pokus sa opakuje dvakrát (A,B) (tab. 2). Tento príklad ukazuje, že sa molekulová hmotnosť mení úmerne s konverziou (Obrázok 4) a ilustruje kritérium e) spôsobu podľa vynálezu.

Tabuľka 2

Pokus	Konverzia %	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
B	26	1220	1,9
B	87	1850	2,0
A	91	2330	1,8
B	93	2870	1,8
A	96	2450	1,8
A	98	2840	1,7
A	99	2810	1,8
A	100	2930	1,8
B	100	2885	1,8

Tabuľka 2: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity počas polymerizácie uskutočnenej podľa skúšky č. 10.

Skúška č. 11

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny za prítomnosti zlúčeniny A, pričom sa hmotnostné množstvo zväčšilo tridsaťkrát.

V sklenenom reaktore s obsahom 1 liter sa rozpustí 12,2 g zlúčeniny A v 150 g akrylovej kyseliny (molárny pomer akrylovej kyseliny (AA) a zlúčeniny A (CTA) je 50:1). K roztoku sa pridá 450 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 1,17 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Nasleduje miešanie sklenenou kotvou pri 210 ot./min. Po 1 hodine polymerizácie pod spätným chladičom sa polymerizácia zastaví pridaním BHT. Reakčné médium sa ochladí na teplotu miestnosti. Hneď nato sa k médiu pridá hydroxid sodný ekvimolárne ku kyseline akrylovej vopred rozpustený v minimálnom množstve vody. Potom sa zmes dve hodiny mieša a alkohol sa oddestiluje, takže sa získa vodný roztok polyakrylátu.

V nasledujúcej tabuľke sa ukazuje porovnanie gravimetricky stanovených konverzií, početných priemerných molekulových hmotností a experimentálnych indexov polymolekularity získaných po jednej hodine spôsobom uvedeným v skúške č. 9 (experiment A) a spôsobom uvedeným v skúške č. 11 (experiment B a C).

Tabuľka 3

Experiment (po 1 hod.)	Konverzia (%)	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
A	98	2840	1,7
B	95	2780	1,8
C	92	2510	1,8

Tabuľka 3: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity pri polymerizácii uskutočnenej podľa skúšky č. 9 (A) a skúšky č. 11 (B a C).

Polymerizáciu neovplyvňuje znásobenie hmotnostného množstva činidiel.

Skúška č. 12:

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny A v izopropanole.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 408 mg zlúčeniny A. Do roztoku sa pridá 15 g izopropanolu (obsah 95 % vo vode) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť polyméru je 1 680 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,9.

Táto polymerizácia vyhovuje kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 13

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny A v metanole.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 408 mg zlúčeniny A. Do roztoku sa pridá 15 g metanolu (obsah 95 % vo vode) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie pri 70 °C je konverzia väčšia než 95 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 1 880 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,9.

Táto polymerizácia vyhovuje kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 14

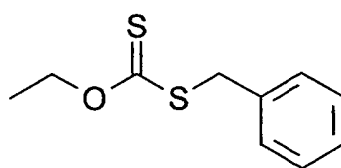
Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny A vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. Inhibítor radikálovej polymerizácie je v tomto prípade Cupferron a percentuálne množstvo (hmot.) akrylovej kyseliny v roztoku je 44 %. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 408 mg zlúčeniny A. Do roztoku sa pridá 5,8 g vody a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po 10 minútach polymerizácie pri 90 °C je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3 530 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,9.

Táto polymerizácia vyhovuje kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 15

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny B v etanole.

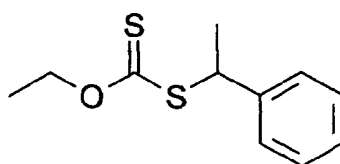
**B**

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 220 mg zlúčeniny B. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 5 010 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 3,4.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom a) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č.16

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny C v etanole.



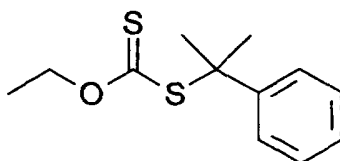
C

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 314 mg zlúčeniny C. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia okolo 95 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 2 740 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,7.

Táto polymerizácia vyhovuje štyrom kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č.17

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny D v etanole.



D

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 4,34 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 290 mg zlúčeniny D. Do roztoku sa pridá 13 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 34 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia menšia než 30 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 1 840 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,9.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom b) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 18

Tento príklad ilustruje piate kritérium spôsobu polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny D podľa vynálezu.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. Tento príklad ukazuje, že sa molekulová hmotnosť mení lineárne s konverziou (obrázok 5).

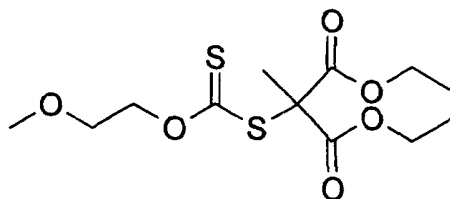
Tabuľka 3.b

Konverzia %	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
11	975	2,0
22	1280	2,1
29	1840	1,9

Tabuľka 3.b: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity počas polymerizácie uskutočnenej podľa skúšky č. 17.

Skúška č. 19:

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny E vo vode.

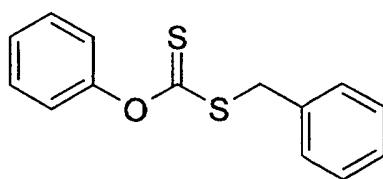
**E**

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. Inhibítorom radikálovej polymerizácie je v tomto prípade Cupferron a hmotnostný podiel kyseliny akrylovej v roztoku je 40 %. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 450 mg zlúčeniny E. Do roztoku sa pridá 7,0 g vody a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po desiatich minútach polymerizácie je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je po dvoch hodinách 3 440 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,8.

Táto polymerizácia vyhovuje štyrom kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 20

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny F v etanole.



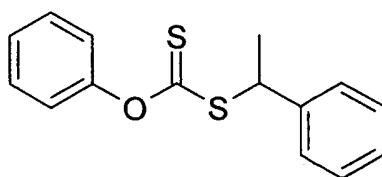
F

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 362 mg zlúčeniny F. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia väčšia než 90 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 2 400 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,8.

Táto polymerizácia vyhovuje štyrom kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 21

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny G v etanole.



G

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 381 mg zlúčeniny G. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po jednej a pol hodine polymerizácie je konverzia okolo 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 4 700 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,4.

Táto polymerizácia vyhovuje štyrom kritériám a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 22

Tento príklad ilustruje piate kritérium spôsobu polymerizácie kyseliny akrylovej v prítomnosti zlúčeniny G podľa vynálezu.

Operačné podmienky sú podobné ako podmienky opísané v skúške č. 21. Pokus sa opakuje trikrát (A,B,C) (tabuľka 4). Tento príklad ukazuje, že molekulová hmotnosť rastie rovnomerne s konverziou (obrázky 6 a 7) a preto ilustruje piate kritérium spôsobu podľa vynálezu.

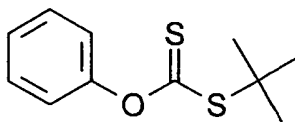
Tabuľka 4

Pokus	Referencie SEC	Konverzia %	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
B	1	24	1750	1,4
C	2	39	2400	1,4
A	-	65	3500	1,4
C	3	66	3800	1,3
B	-	72	3500	1,3
C	4	79	4100	1,3
A	-	88	4100	1,4
B	5	100	4700	1,4

Tabuľka 4: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity pri polymerizácii uskutočnenej podľa skúšky č. 21.

Skúška č. 23:

Tento príklad ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny H v etanole.

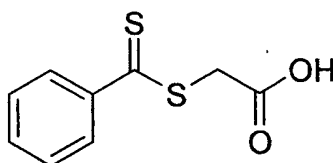
**H**

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 4,17 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 258 mg zlúčeniny H. Do roztoku sa pridá 12,3 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 32 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po jednej a pol hodine polymerizácie je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3 640 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 2,35.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom a) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška 24

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny I v etanole.

**I**

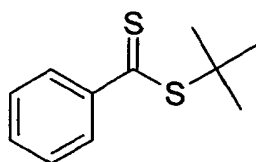
Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 294 mg zlúčeniny I. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch

hodinách polymerizácie je konverzia menšia než 10 %. Početná priemerná molekulová hmotnosť je 2 700 g/mól a experimentálny index polymolekularity je 2,1.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom a) ani b) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 25

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny J v etanole.



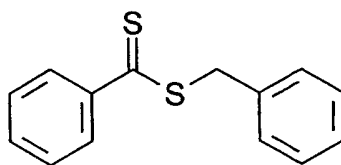
J

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,00 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 292 mg zlúčeniny J. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia menšia než 20 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 930 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,3.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom b) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 26

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny K v etanole.



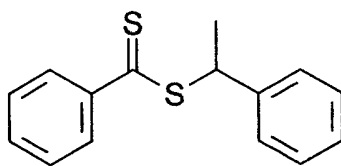
K

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 339 mg zlúčeniny K. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia menšia než 15 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 980 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,4.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom b) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 27

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny L v etanole.



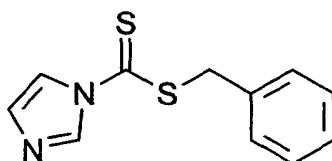
L

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 359 mg zlúčeniny L. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia menšia než 30 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 980 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,4.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom b) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 28

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny M v etanole.



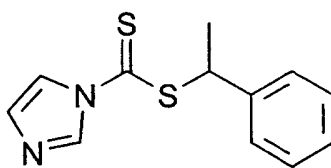
M

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 325 mg zlúčeniny M. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie pod spätným chladičom je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3 900 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 3,3. Predpokladá sa, že táto zlúčenina počas polymerizácie degraduje.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom a) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 29

Táto skúška ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny O v etanole.



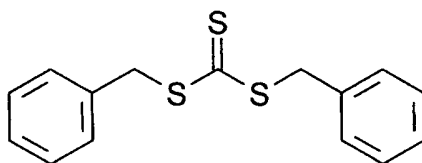
O

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 345 mg zlúčeniny O. Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie pod spätným chladičom je konverzia 93 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3800 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 3,0. Predpokladá sa, že táto zlúčenina počas polymerizácie degraduje.

Táto polymerizácia nie je v súlade s kritériom a) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 30

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny N v etanole.



N

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V nádobke (1) sa v 3,3 g akrylovej kyseliny rozpustí 262 mg zlúčeniny N (molárny pomer AA:CTA=50:1). Do roztoku sa pridá 9,8 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 25 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je

konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 1 800 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,4.

V nádobke (2) sa v 5,0 g akrylovej kyseliny rozpustí 202 mg zlúčeniny N (pri molárnom pomere AA:CTA = 100:1). Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820 327) a po odplynení 19 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia väčšia než 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 2 250 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,5.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 31

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny N v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V nádobke sa rozpustí 6,04 g zlúčeniny N vo 150 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:CTA = 100:1). Do roztoku sa pridá 450 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823 293) a po odplynení 0,582 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 98 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3200 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,56.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 32

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny N v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V nádobke sa rozpustí 4,03 g zlúčeniny N vo 150 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:CTA = 150:1). Do roztoku sa pridá 450 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,389 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 96 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 4000 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,65.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 33

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny N v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V nádobke sa rozpustí 3,02 g zlúčeniny N vo 150 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:CTA = 200:1). Do roztoku sa pridá 450 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,582 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 95 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 4800 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,65.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 34

Tento vynález ilustruje piate kritérium spôsobu polymerizácie kyseliny akrylovej v prítomnosti zlúčeniny N podľa vynálezu.

Operačné podmienky sú podobné ako podmienky opísané v skúške č. 30 (nádobka 1). Tento príklad ukazuje, že sa molekulová hmotnosť mení úmerne s konverziou (obrázok 8) a ilustruje kritérium e) spôsobu podľa vynálezu.

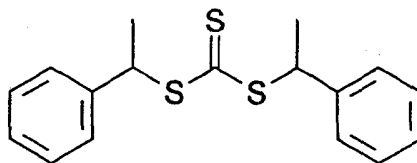
Tabuľka 5

Doba (min)	Konverzia %	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
10	7	840	1,3
20	40	1140	1,4
30	66	1445	1,4
60	91	1640	1,4
90	100	1780	1,4
120	100	1785	1,4

Tabuľka 5: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity pri polymerizácii uskutočnenej podľa testu č. 30.

Skúška č. 35

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny P v etanole.



P

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. V 5,0 g akrylovej kyseliny sa rozpustí 221 mg zlúčeniny P (pri molárnom pomere AA:P = 100:1). Do roztoku sa pridá 15 g absolútneho etanolu (RektapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 820.327) a po odplynení 19 mg 4,4'-

azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 96 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 2.900 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,5.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 36

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny P v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. 4,424 g zlúčeniny P sa rozpustí vo 150 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:P = 150:1). Do roztoku sa pridá 450 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,389 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 96 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 4 200 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,8.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 37

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny P v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. 3,31 g zlúčeniny P sa rozpustí vo 150 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:P = 200:1). Do roztoku sa pridá 450 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,292 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konver-

zia 93 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 5090 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,7.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 38

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny P v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. 9,08 g zlúčeniny P sa rozpustí vo 205,4 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:P = 100:1). Do roztoku sa pridá 616 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,798 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia 97 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 3.200 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,7.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č.39

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny v prítomnosti zlúčeniny P v 95% etanole vo vode.

Uskutočnenie skúšky je podobné ako podmienky opísané v skúške č. 9. 3,0 g zlúčeniny P sa rozpustí vo 37,8 g akrylovej kyseliny (pri molárnom pomere AA:P = 50:1). Do roztoku sa pridá 112,5 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293) a po odplynení 0,3 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konver-

zia 99 % a početná priemerná molekulová hmotnosť je 2030 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,63.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 40

Tento vynález ilustruje piate kritérium spôsobu polymerizácie kyseliny akrylovej v prítomnosti zlúčeniny P podľa vynálezu.

Operačné podmienky sú podobné ako podmienky opísané v skúške č. 32. Tento príklad ukazuje, že sa molekulová hmotnosť mení úmerne s konverziou (obrázok 9) a ilustruje kritérium e) spôsobu podľa vynálezu.

Tabuľka 6

Doba (min)	Konverzia %	\overline{M}_n g/mól	IP _{exp}
20	16	700	1,5
30	45	1300	1,4
60	90	2500	1,4
90	96	2850	1,4
120	96	2900	1,5

Tabuľka 6: Zmeny početnej priemernej molekulovej hmotnosti \overline{M}_n a experimentálneho indexu polymolekularity pri polymerizácii uskutočnenej podľa testu č. 30.

Skúška č. 41

Tento príklad ilustruje technickú oblasť mimo vynález a týka sa polymerizácie akrylovej kyseliny za neprítomnosti akéhokoľvek prenosového činidla.

5,0 g akrylovej kyseliny sa pridá k 15 g absolútneho etanolu (RectapurTM od firmy "Prolabo" s referenčným číslom 20 820.327). Po odplynení sa pridá 39 mg 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny. Po dvoch hodinách polymerizácie je konverzia väčšia než 99 %. Polymér, ktorý je extrémne viskózný, tvorí gél, ktorý sa čiastočne rozpúšťa vo vode. Početná priemerná molekulová hmotnosť je po dvoch hodinách 33.100 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 4,3 (prítomnosť nerozpustných zložiek).

Táto polymerizácia nespĺňa kritérium a) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 42

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa kopolymerizácie akrylovej kyseliny s akrylamidom v prítomnosti zlúčeniny N.

Na tento účel sa v sklenenej nádobke rozpustí 33,8 g akrylovej kyseliny, 3,75 g akrylamidu, 1,51 g zlúčeniny N a 0,15 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny v 112,5 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293). Po troch hodinách polymerizácie pod refluxom je konverzia 94 % pre akrylovú kyselinu a 100 % pre akrylamid.

Početná priemerná molekulová hmotnosť je 3000 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,61.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 43

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa kopolymerizácie akrylovej kyseliny s metakrylovou kyselinou v prítomnosti zlúčeniny N.

Na tento účel sa v sklenenej nádobke rozpustí 33,8 g akrylovej kyseliny, 4,54 g metakrylovej kyseliny, 1,51 g zlúčeniny N a 0,15 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny v 112,5 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Pro-labo s referenčným číslom 20 823.293). Po troch hodinách polymerizácie pod refluxom je konverzia 100 % pre akrylovú kyselinu i pre metakrylovú kyselinu.

Početná priemerná molekulová hmotnosť je 3300 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,86.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 44

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa kopolymerizácie akrylovej kyseliny s trimetylamóniumetylmetakrylátom (MADQUADAT) v prítomnosti zlúčeniny N.

Na tento účel sa v sklenenej nádobke rozpustí 33,8 g akrylovej kyseliny, 11,25 g MADQUADATu, 1,51 g zlúčeniny N a 0,15 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny v 112,5 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Pro-labo s referenčným číslom 20 823.293). Po troch hodinách polymerizácie pod refluxom je konverzia 95 % pre akrylovú kyselinu a 100 % pre MADQUADAT.

Početná priemerná molekulová hmotnosť je 3 200 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,7.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

Skúška č. 45

Táto skúška ilustruje vynález a týka sa kopolymerizácie akrylovej kyseliny s akrylamidometylpropánsulfónovou kyselinou (AMPS) v prítomnosti zlúčeniny N.

Na tento účel sa v sklenenej nádobke rozpustí 33,8 g akrylovej kyseliny, 10,2 g AMPS, 1,51 g zlúčeniny N a 0,15 g 4,4'-azobis-4-kyanovalérovej kyseliny v 112,5 g etanolu (Vol RP NormapurTM od firmy Prolabo s referenčným číslom 20 823.293). Po troch hodinách polymerizácie pod refluxom je konverzia 99 % pre akrylovú kyselinu a 95 % pre AMPS.

Početná priemerná molekulová hmotnosť je 3550 g/mól pri experimentálnom indexe polymolekularity 1,66.

Táto polymerizácia spĺňa štyri kritériá a), b), c) a d) spôsobu podľa vynálezu.

PRÍKLAD 3

Tento vynález ilustruje použitie polymérov získaných podľa vynálezu ako činidlo uľahčujúce mletie minerálneho materiálu a predovšetkým uhličitanu vápenatého.

Tento príklad taktiež ilustruje prípravu vodnej suspenzie uhličitanu vápenatého podľa vynálezu.

Je treba podotknúť, že tieto suspenzie uhličitanu vápenatého podľa vynálezu sú prečistené, majú vysoký obsah minerálneho materiálu a konečný užívateľ s nimi môže lepšie zaobchádzať, takže sa dajú lepšie použiť ako pri natieraní papiera, tak pri plnení papiera v hmote.

Skúška č. 46

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér zo skúšky č. 9.

Skúška č. 47

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér zo skúšky č. 30.

Skúška č. 48

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér zo skúšky č. 38.

Skúška č. 49

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér zo skúšky č. 36.

Skúška č. 50

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér zo skúšky č. 37.

Skúška č. 51

Táto skúška, ktorá ilustruje vynález, používa polymér totožný s polymérom zo skúšky č. 38 pokiaľ ide o početnú priemernú molekulovú hmotnosť a index polymolekularity, ale líšia sa tým, že sa neutralizácia uskutočňuje z 50 % horečnatým iónom a z 50 % sodným iónom na rozdiel od stopercentnej neutralizácie sodným iónom v prípade polyméru zo skúšky č. 38.

Vo všetkých skúškach sa vodná suspenzia pripravila z uhličitanu vápenatého z ložiska Orgon (Francie) so stredným priemerom okolo 50 mikrometrov.

Vodná suspenzia má obsah sušiny 76 % hmot. z celkovej hmotnosti.

Pomocné činidlo na mletie sa do suspenzie uvádza v množstvách uvedených v nasledujúcej tabuľke, vyjadrujúcej % hmot. sušiny v pomere k hmotnosti suchého uhličitanu vápenatého určeného na mletie.

Suspenzia cirkuluje v drviči typu Dyno-Mill s pevným valcom a rotujúcim obežným kolesom, v ktorom mlecie telieska predstavujú korundové guľôčky o priemere v rozmedzí 0,6 až 1,0 milimetra.

Celkový objem, ktorý zaberajú mlecie telieska, je $1,150 \text{ cm}^3$, pričom ich hmotnosť je 2 900 g.

Mlecia komora má objem 1.400 cm^3 .

Obvodová rýchlosť drviča je 10 m/s.

Suspenzia uhličitanu vápenatého sa recykluje s výkonom 18 litrov za hodinu.

Výstup z drviča Dyno-Mill™ má odlučovač, ktorý oddeľuje suspenziu vzniknutú mletím a mlecie telieska.

Pri každom teste mletia sa udržiava teplota približne $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na konci každého mletia (T_0) sa odoberie vzorka suspenzie plniva do nádoby. Pomocou granulometra Sedigraph™ 5100 od firmy Micromeritics sa meria granulometria suspenzie (% častíc menších než 1 mikrometer).

Viskozita podľa Brookfielda™ sa meria viskozimetrom Brookfield™ typu RVT pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a rýchlosti 10 otáčok za minútu a 100 otáčok za minútu pomocou vhodných vretien.

Po čakacej dobe 8 hodín ponechania suspenzie v nádobe sa jej viskozita meria vložením vhodného vretien viskozimetra Brookfield™ typu RTV do nádoby v pokojovom stave pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a rýchlosti rotácie 10 otáčok za minútu a 100 otáčok za minútu (viskozita BEST = pred miešaním).

To isté meranie viskozity sa uskutoční ešte raz s tou istou nádobou za miešania a získajú sa výsledky viskozity AFST (po miešaní).

Všetky tieto experimentálne výsledky sú uvedené nižšie v tabuľke 7 a okrem toho sa uvádzajú percentuálne spotreby činidla na uľahčenie mletia použitého pri získaní uvedenej granulometrie v percentách hmot.

Z tabuľky 7 vyplýva, že je možné použiť polyméry podľa vynálezu ako činidlo na uľahčenie mletia minerálnych materiálov vo vodnej suspenzii a zvlášť uhličitan vápenatý, pretože je možné získať suspenziu uhličitanu vápenatého obsahujúcu polymér podľa vynálezu.

Tabuľka 7

Skúška č.	Činidlo uľahčujúce mletie			Granulometria (% častíc <1µm)	Viskozita Brookfield™ suspenzie (pri 20 °C v mPa.s)		
	Polymér, skúška č.	M _n	Spotreba činidla ako % suš./suš.		T _o 10-100 ot./min	8 dní BEST 10-100 ot./min	8 dní AFST 10-100 ot./min
46	9	2930	1,06	80	1968-691	26000-3760	6708-1776
47	30	2250	0,92	80	2585-870	29423-3858	6835-1795
48	38	3200	0,87	80	8414-2207	38863-10270	34078-9625
49	36	4200	0,96	80	7557-1921	47846-7093	29813-5231
50	37	5090	1,04	80	13070-3127	54117-6639	41260-6324
51	51	3200	1,23	80	3755-998	6024-1467	3209-862

BEST: meranie viskozity pred miešaním suspenzie

AFST: meranie viskozity po miešaní suspenzie

PRÍKLAD 4

Tento príklad sa týka demonštrácie použitia polymérov podľa vynálezu ako dispergačné činidlo pre kaolín. Tento príklad tiež ilustruje získanie vodnej suspenzie kaolínu podľa vynálezu.

Na tento účel sa vytvárajú deflokulačné krivky skúšaného kaolínu, čo je kaolín SPS od Imerys, vnášaním rastúceho množstva testovaného činidla do vodnej suspenzie s 66 % hmot. (za sucha) kaolínu.

Skúška č. 52

Tento test ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 30.

Skúška č. 53

Tento test ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 9.

V tabuľkách 8 a 9 nižšie sa uvádzajú všetky experimentálne výsledky merania BrookfieldovejTM viskozity pri 10 ot./min a 100 ot./min podľa množstva použitého polyméru, merané pomocou viskozimetra BrookfieldTM typu RVT pri teplote 20 °C a rýchlostiach otáčok 10 ot./min a 100 ot./min a s vhodným vretenom.

Tabuľka 8

Množstvo dispergačného čínidla	Viskozita podľa Brookfielda (mPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
(%)		
0,15	2860	600
0,17	940	320
0,19	750	260
0,22	690	240
0,24	700	240
0,26	700	240
0,28	800	250
0,30	830	255
0,32	900	270
0,34	1020	290
0,36	1230	320

Tabuľka 9

Množstvo dispergačného čínidla	Viskozita podľa Brookfielda (mPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
(%)		
0,13	7400	1200
0,16	2100	690
0,19	1020	340
0,21	850	240
0,22	980	305
0,24	1000	305
0,27	1110	320
0,30	1210	345
0,33	1770	430

Z tabuliek 8 a 9 vyplýva, že je možné použiť polyméry podľa vynálezu ako dispergačné alebo deflokulačné činidlo pre minerálne materiály vo vodnej suspenzii, predovšetkým kaolín.

PRÍKLAD 5

Tento príklad sa týka demonštrácie použitia polymérov podľa vynálezu ako dispergačné činidlo pre zrážaný uhličitan vápenatý (PCC). Tento príklad tiež ilustruje získanie vodnej suspenzie PCC podľa vynálezu.

Na tento účel sa vytvárajú deflokulačné krivky skúšaného PCC (Socal P3 od firmy Solvay), vnášaním rastúceho množstva testovaného činidla do vodnej suspenzie pri 68 % hmot. (za sucha) PCC.

Skúška č. 54

Tento príklad ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 30.

Skúška č. 55

Tento príklad ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 9.

V tabuľkách 10 a 11 nižšie sa uvádzajú všetky experimentálne výsledky merania BrookfieldovejTM viskozity pri 10 ot./min a 100 ot./min podľa množstva použitého polyméru, merané pomocou viskozimetra BrookfieldTM typu RVT pri teplote 20 °C a rýchlostiach otáčok 10 ot./min a 100 ot./min a s vhodným vretenom.

Tabuľka 10

Množstvo dispergačného činidla (%)	Viskozita podľa Brookfielda (mPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
0,25	31500	7050
0,35	9640	1400
0,40	6000	950
0,45	5200	840
0,50	5040	810
0,55	3880	680
0,60	3700	640
0,65	3500	610
0,70	3200	580
0,75	3200	575
0,80	3100	550
0,85	3100	550
0,90	3100	575
0,95	3100	590
1,0	3200	600

Tabuľka 11

Množstvo dispergačného činidla (%)	Viskozita podľa Brookfielda (MPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
0,25	20800	3200
0,30	13400	2340
0,35	5200	870
0,40	3700	660
0,45	3350	600
0,50	2880	540
0,55	2690	530
0,60	2600	530
0,65	2500	520
0,7	2600	550
0,75	2700	570
0,80	2800	590
0,85	2910	610
0,9	3040	620

Výsledky uvedené v tabuľkách 10 a 11 ukazujú, že je možné používať polyméry podľa vynálezu ako dispergačné a deflokulačné činidlo pre minerálne materiály vo vodnej suspenzii a predovšetkým pre zrážaný uhličitan vápenatý.

PRÍKLAD 6

Tento príklad sa týka demonštrácie použitia polymérov podľa vynálezu ako dispergačné činidlo pre oxid titaničitý. Tento príklad tiež ilustruje získanie vodnej suspenzie oxidu titaničitého podľa vynálezu.

Na tento účel sa vytvárajú deflokulačné krivky skúšaného oxidu titaničitého (RHD2 od firmy Elementis), vnášaním rastúceho množstva testovaného činidla do vodnej suspenzie s 75 % hmot.(za sucha) oxidu titaničitého.

Skúška č. 56

Tento príklad ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 30.

Skúška č. 57

Tento príklad ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 9.

V tabuľkách 12 a 13 nižšie sa uvádzajú všetky experimentálne výsledky merania BrookfieldovejTM viskozity pri 10 ot./min a 100 ot./min podľa množstva použitého polyméru, merané pomocou viskozimetra BrookfieldTM typu RVT pri teplote 20 °C a rýchlostiach otáčok 10 ot./min a 100 ot./min a s vhodným vretenom.

Tabuľka 12

Množstvo polyméru za sucha	Brookfieldova viskozita (mPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
% hmot.		
0,25	4400	630
0,3	1100	280
0,4	900	220
0,5	1300	280
0,6	1700	340
0,8	2400	430
1	3700	620

Tabuľka 13

množstvo polyméru za sucha	Brookfieldova viskozita (mPa.s)	
	10 ot./min	100 ot./min
% hmot.		
0,25	1300	300
0,3	500	170
0,4	800	200
0,5	1400	300
0,6	1900	360
0,8	2800	500
1	4700	840

Z výsledkov uvedených v tabuľkách 12 a 13 vyplýva, že je možné používať polyméry podľa vynálezu ako dispergačné alebo deflokulačné činidlo pre minerálne materiály vo vodnej suspenzii a zvlášť pre oxid titaničitý.

PRÍKLAD 7

Tento príklad sa týka ukážky použitia polymérov podľa vynálezu ako dispergačné činidlo vnesením prírodného uhličitanu vápenatého do vodnej suspenzie mletého bez dispergačného činidla (pomocný prostriedok mletia) pri gra-

nulometrii, pri ktorej 73 % častíc malo priemer menší než 1 mikrometer stanovený meraním pomocou prístroja Sédigraph 5100 od firmy Micromeritics, čo bol výsledok mechanického sekundárneho zahustenia odstredením, ktoré nasledovalo po mletí za mokra pri nízkej koncentrácii sušiny a bez dispergačného činidla.

Prírodný uhličitan vápenatý je mramor.

V každej skúške sa pripravila vodná suspenzia mramoru vnesením do koláča vzniknutého odstredením 0,525 % hmot. sušiny skúšaného dispergačného činidla z hmotnosti sušiny uvedeného koláča meraného v suspenzii a 0,225 % hmot. kyseliny fosforečnej tak, aby výsledná vodná suspenzia obsahovala koncentráciu 72 % sušiny uhličitanu vápenatého.

Po 20 minútach miešania sa získaná vzorka suspenzie uhličitanu vápenatého preniesie do nádoby a meria sa viskozita podľa BrookfieldaTM (viskozita $T = 0$) viskozimetrom BrookfieldTM typu RVT pri teplote 25 °C pri rýchlosti 10 otáčok za minútu a 100 otáčok za minútu pomocou vhodných vretien.

Po čakacej dobe 8 dní ponechania suspenzie v nádobe sa jej viskozita meria vložением vhodného vretien viskozimetra BrookfieldTM typu RVT do nádoby v pokojovom stave pri teplote 25 °C a rýchlosti rotácie 10 otáčok za minútu a 100 otáčok za minútu (viskozita BEST = BrookfieldovaTM viskozita pred miešaním).

Potom sa za intenzívneho miešania uskutoční to isté meranie viskozity BrookfieldTM ešte raz s tou istou nádobou pri teplote 25 °C a rýchlosti otáčok 10 a 100 otáčok za minútu (viskozita AFST = viskozita BrookfieldTM po miešaní) použitím vhodného vretien viskozimetra BrookfieldTM typu RVT.

Rôzne testované polyméry sú:

Skúška č. 58

Polymér zo skúšky č. 37 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Skúška č. 59

Polymér zo skúšky č. 36 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Skúška č. 60

Polymér zo skúšky č. 38 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Skúška č. 61

Polymér zo skúšky č. 31 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Skúška č. 62

Polymér zo skúšky č. 32 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Skúška č. 63

Polymér zo skúšky č. 33 pre túto skúšku, ktorý ilustruje vynález.

Všetky tieto experimentálne výsledky sú uvedené nižšie v tabuľke 14.

Tabuľka 14

Skúška č.	Polymér skúška č.	M _n	Viskozita Brookfield (mPa.s)										
			Viskozita T = 0		BEST				AFST				
			10 ot.min	100 ot.min	10 ot.min	100 ot.min	10 ot.min	100 ot.min	10 ot.min	100 ot.min			
58	37	5090	600	262	1210	471	560	253					
59	36	4200	810	326	1170	416	700	263					
60	38	3200	1180	367	1760	486	1910	429					
61	31	3200	1410	420	950	527	1370	387					
62	32	4000	940	336	1420	477	480	244					
63	33	4800	580	294	540	475	470	247					

BEST: meranie viskozity pred miešaním suspenzie

AFST: meranie viskozity po miešaní suspenzie

Z tabuľky 14 vyplýva, že polyméry podľa vynálezu sa môžu použiť ako dispergačné činidlá pre prírodný uhličitan vápenatý.

PRÍKLAD 8

Tento príklad sa týka použitia polymérov podľa vynálezu v matových vodných disperzných náteroch na vnútorné použitie. Na tento účel sa hodnotí dispergačná účinnosť polymérov podľa vynálezu obsiahnutých vo vodných suspenziách minerálnych materiálov podľa vynálezu použitých vo formuláciách matových náterových hmôt na vnútorné použitie.

Ako u skúšky č. 64 a 65 sa teda za miešania pridá 0,16 % hmot. sušiny skúšaného dispergačného činidla z celkovej hmotnosti tejto matovej disperznej náterovej formulácie do nádoby, ktorá už obsahuje 176,3 g vody a 1 g 28% roztoku čpavku.

Po niekoľkých sekundách miešania po vnesení testovaného polyméru do čpavkovej vody sa postupne pridávajú ďalšie zložky uvedenej matovej náterovej hmoty na báze vodnej disperzie, a to:

2,3 g biocidu predávaného firmou TROY pod názvom MERGAL™ K6N

2,3 g odpeňovača predávaného firmou TEGO pod názvom TEGO 1488

90 g oxidu titaničitého na báze rutilu predávaného firmou MILLENIUM pod názvom TIONA RL68

272 g prírodného uhličitanu vápenatého predávaného firmou OMYA pod názvom DURCAL™ 5

223 g prírodného uhličitanu vápenatého predávaného firmou OMYA pod názvom HYDROCARB™

130 g styrén-akrylového spojiva v disperzii predávaného firmou CLARIANT pod názvom MOWILITH LDM 1871

22 g zahusťovadla predávaného firmou COATEX pod názvom COAPUR™ 5535
qsp 1 000 g vodou.

Rôzne skúšky:

Skúška č. 64:

Táto skúška ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 30.

Skúška č. 65:

Táto skúška ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 9.

V každej z týchto skúšok sa po niekoľkých minútach miešania vodnej kompozície takto pripravenej merajú viskozity podľa Brookfielda™ rôznych kompozícií pri 25 °C pri 10 otáčkach za minútu a 100 otáčkach za minútu pomocou viskozimetra Brookfield™ typu RVT vybaveného vhodným vretenom.

Časový priebeh reologickej stability formulácií pod vplyvom teploty sa stanoví meraním Brookfieldových™ viskozít týchto formulácií pri 10 otáčkach za minútu a 100 otáčkach za minútu pri 25 °C pri skladovaní bez miešania po dobu 24 hodín, jedného týždňa a jedného mesiaca pri teplote miestnosti.

Taktiež sa určuje pomocou viskozity ICI pri vysokom gradiente šmykovej rýchlosti (10.000 s^{-1}) meranom pomocou viskozimetra kužeľ-doska.

Tiež sa meria viskozita podľa Stormera (KU) vyjadrená v Krebsových jednotkách stanovených pomocou Stormerovho viskozimetra.

Všetky tieto výsledky sú uvedené nižšie v tabuľke 15.

Tabuľka 15

Skúška č.		64	65
T=24 hod.	ICI (P)	2,2	2,2
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	10 ot./min	20400	19100
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	100 ot.min	4300	4200
Stormerova viskozita (K.U.)		116	115
T=1 týždeň	ICI (P)	2,2	2,2
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	10 ot./min	18200	17300
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	100 ot.min	4100	3900
Stormerova viskozita (K.U.)		117	114
T=1 týždeň 50°C	ICI (P)	2,2	2,1
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	10 ot./min	20400	20100
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	100 ot.min	4300	4000
Stormerova viskozita (K.U.)		121	123
T=1 mesiac	ICI (P)	2,2	2,2
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	10 ot./min	19100	18400
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	100 ot.min	4200	3800
Stormerova viskozita (K.U.)		118	115
T=1 mesiac 50°C	ICI (P)	2,2	2,1
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	10 ot./min	20800	20600
Brookfieldova viskozita (mPa.s)	100 ot.min	4200	4100
Stormerova viskozita (K.U.)		123	126

Z tabuľky 15 je zrejmé, že polyméry podľa vynálezu môžu byť použité v odbore náterových hmôt.

PRÍKLAD 9

Tento príklad sa týka polymérov podľa vynálezu v keramickom priemysle.

Na tento účel sa skúša dispergačná účinnosť polymérov podľa vynálezu obsiahnutých vo vodných suspenziách ílu podľa vynálezu používaných v keramickej výrobe.

Do plastovej kadičky objemu 1 l s miešadlom o priemere 60 mm sa v rámci skúšok 66 až 68 vnesie 300 g štandardného ílu na prípravu keramickej suspenzie. Pomocou 122,5 g vody sa tento íl spracuje na pastu obsahujúcu 71 % sušiny.

Potom sa pridá 0,20 % hmot. v prepočte na sušinu skúšaného dispergačného činidla vzťahnuté na hmotnosť ílu (v prepočte na sušinu) a po 10 minútach miešania rýchlosťou 750 otáčok za minútu sa zmeria viskozita keramickej suspenzie pomocou prietokovej rýchlosti keramickej suspenzie pipetou s obsahom 100 ml.

Pre referenčné skúšky platí, že suspenzia je príliš viskózna a meranie viskozity je nemožné.

Po odmeraní tejto viskozity sa do kadičky opäť vnesie 0,031 % hmot. (v prepočte na sušinu) skúšaného polyméru z hmotnosti ílu prepočítané na sušinu a po asi 10 minútach miešania tou istou rýchlosťou sa odmeria viskozita keramickej suspenzie a tak sa pokračuje nasledujúcimi prídavkami testovaného polyméru.

Tieto prídavky zodpovedajú súhrnným dávkam 0,25 %, 0,275 %, 0,312 % a 0,347.

Rôzne skúšky prebiehajú takto:

Skúška č. 66:

Toto je referenčný test a používa bežný polyakrylát sodný získaný obvyklým spôsobom polymerizácie.

Skúška č. 67:

Táto skúška ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 39.

Skúška č. 68:

Táto skúška ilustruje vynález a používa polymér podľa vynálezu zo skúšky č. 31.

Všetky experimentálne výsledky sú uvedené nižšie v tabuľke 16.

Tabuľka 16

Skúška č.	Doba prietoku pipetou		
	Štandard 66	Vynález 67	Vynález 68
0,2	-	36	96
0,231	144,06	25	37,8
0,25	67,9	20,94	30,5
0,275	37,98	18,7	26,2
0,312	28,51	17,5	23,5
0,347	24,72	17,2	23,9

Z výsledkov v tabuľke 16 vyplýva, že použitie polymérov v keramickom odbore je možné a že keramické suspenzie alebo suspenzie podľa vynálezu sú lepšie než keramické suspenzie podľa starších patentových spisov.

PRÍKLAD 10

Tento vynález sa týka použitia vodnej suspenzie minerálneho plniva podľa vynálezu v papierenskej výrobe.

Predovšetkým sa týka stanovenia rôznych hodnôt viskozít Brookfield™ náterovej zmesi s obsahom kaolínu 100 *Skúška č. 69*:

Náterová zmes ilustrujúca vynález sa vyrobí vnesením do kadičky s obsahom 500 ml 0,15 % hmot. (v prepočte na sušinu) polyméru zo skúšky č.39 podľa vynálezu z hmotnosti kaolínu v prepočte na sušinu, a takého množstva vody, aby sa získala finálna suspenzia obsahujúca 65 % sušiny.

Potom sa 2 minúty mieša a za miešania sa pridá 500 g práškového kaolínu (kaolín SPS od firmy Imerys) a pH sa pomocou 12,5% hydroxidu sodného upraví na asi $8,6 \pm 0,2$.

Po pridaní kaolínu sa mieša 15 minút a vnesie sa 12 % hmot. (v prepočte na sušinu z hmotnosti kaolínu v prepočte na sušinu) styrén-butadiénového latexu dodávaného firmou DOW pod názvom DL 950.

Po 10 minútach miešania sa obsah sušiny v tejto suspenzii upraví na 65 %.

Potom sa stanoví viskozity podľa Brookfielda™ ako pri 10, tak pri 100 otáčkach za minútu pri teplote 25 °C pomocou viskozimetra Brookfield™ typu DV-1 vybaveného vhodným vretenom, ktoré majú tieto hodnoty:

Viskozita Brookfield™ pri 10 ot./min = 900 mPa.s

Viskozita Brookfield™ pri 100 ot./min = 300 mPa.s.

Z týchto výsledkov vyplýva, že reologické vlastnosti náterovej zmesi podľa vynálezu umožňujú použiť vodné suspenzie podľa vynálezu v papierenskom priemysle a zvlášť na natieranie papiera.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob roztokovej homopolymerizácie akrylovej kyseliny a jej solí alebo kopolymerizácie akrylovej kyseliny s jedným alebo viac vo vode rozpustnými monomérmi na získanie nesieťovaných polymérov, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako prenosové činidlo alebo činidlá použijú produkty zvolené z produktov definovaných všeobecným vzorcom



v ktorom

X = O alebo S,

R predstavuje skupinu umožňujúcu stabilizáciu funkcie R---X kovalentnou väzbou typu C---X,

R' predstavuje takú skupinu, že väzba R'---S je väzba typu C---S,

pričom reakčné parametre a voľba prenosových činidiel sú usporodované tak, aby bolo možné súčasne splniť nasledujúce dve kritériá:

- a) veľmi nízke IP_v pre molekulové hmotnosti M_n väčšie než 1 000, čo znamená $IP_{exp} < 2$ bez fyzikálnej alebo fyzikálno-chemickej separácie, stanovený metódou nazývanou IP,
- b) neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých stupňoch konverzie, menovite väčších než 90 %.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že rozpúšťadlový systém polymerizácie je systém vodný alebo vodno-alkoholický, pričom daný alkohol má 1 až 4 uhľíky vrátane a môže byť primárny, sekundárny alebo terciárny, výhodne primárny alebo sekundárny.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **vyznačujúci sa tým**, že vo všeobecnom vzorci produktov použitých ako prenosové činidlo alebo činidlá

R je skupina zvolená medzi arylovými alebo alkylovými alebo fenylovými skupinami, pričom tieto skupiny môžu byť substituované radikálmi typu heterocyklus, alkyltio, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl, karboxy, acyloxy, karbamoyl, kyano, dialkyl- alebo diarylfosfonáto, dialkyl- alebo diarylfosfináto, alebo karboxyly alebo karbonyly alebo étery alebo alkoholy alebo ich zmesi a

R' je skupina obsahujúca najmenej jeden sekundárny alebo terciárny uhlíkový atóm viazaný na atóm síry.

4. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým**, že vo všeobecnom vzorci produktov používaných ako prenosové činidlo alebo činidlá

ak $X = O$,

R je arylová alebo fenylová skupina alebo fenyl nesúca jednu alebo viac esterových, éterových, kyselinových, alkoholických, aminových, sulfátových, sulfonátových, fosfátových, fosfonátových alebo ketónových skupín,

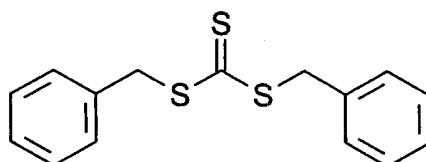
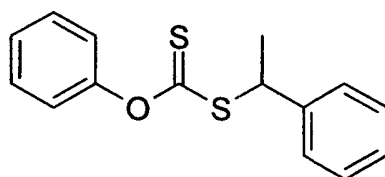
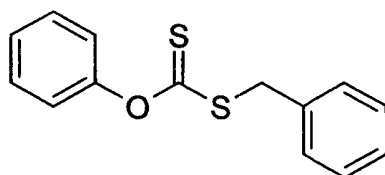
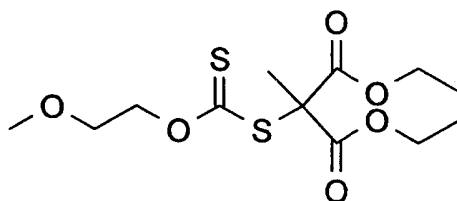
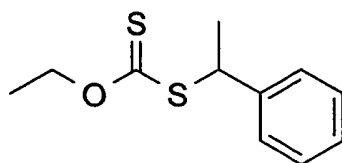
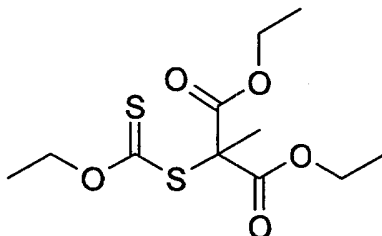
R' je skupina viazaná na atóm síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, pričom je najmenej jeden z jeho substituentov fenylová alebo karbonylová skupina,

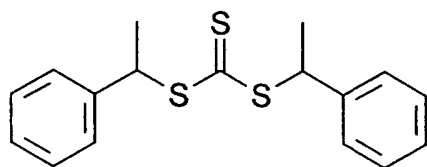
ak $X = S$

$R = R'$

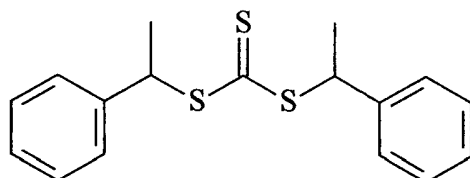
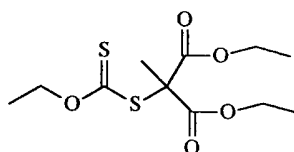
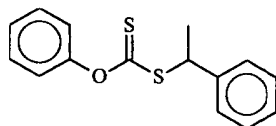
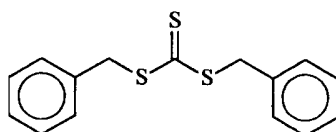
pričom R' je skupina spojená s atómom síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, ktorého najmenej jeden substituent je fenylová alebo karbonylová skupina.

5. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že produkty použité ako prenosové činidlá sa zvolia medzi štruktúrami





6. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, **vyznačujúci sa tým**, že produkty použité ako prenosové činidlá sa zvolia medzi štruktúrami



7. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 6, **vyznačujúci sa tým**, že parametre reakcie a výber prenosových činidiel sa uspôsobia tak, aby bolo možné **SÚBEŽNE** dosiahnuť tieto štyri kritériá:

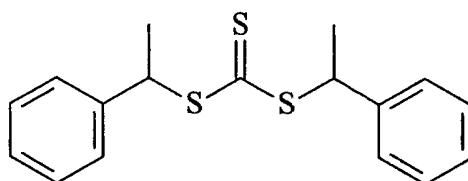
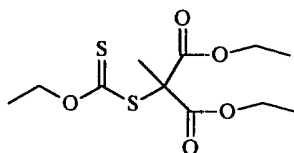
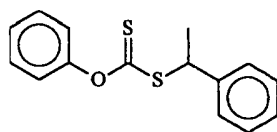
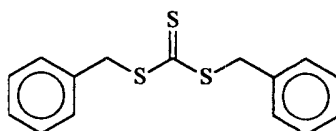
- veľmi nízky IP_v pre molekulovú hmotnosť M_n vyššiu než 1 000, to znamená $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických separačných procesov a stanovený spôsobom nazývaným IP,
- neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých rýchlostiach konverzie, menovite vyšších než 90 %,

c) veľmi vysoká rýchlosť konverzie (> 90 %) v dobe pre priemysel prijateľnej, to znamená za 4 hodiny pri 100 °C, výhodne za dve hodiny pri 90 °C a atmosférickom tlaku.

d) použitie obmedzeného množstva prenosového činidla alebo činidiel medzi 0,001 % až 20 % (molárnych) a 0,01 % až 50 % (hmotnostných), predovšetkým medzi 0,01 % a 10 % a ešte lepšie medzi 0,01 % a 5 %.

8. Spôsob podľa nároku 7, **vyznačujúci sa tým**, že sa zároveň splní i piate kritérium, totiž že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne s rastúcim stupňom pokročilosti reakcie.

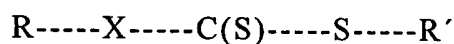
9. Spôsob podľa nároku 8, **vyznačujúci sa tým**, že sa výrobky použité ako prenosové činidlá zvolia zo skupiny



10. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že sa získajú molekulové hmotnosti M_n asi 1 000 až 1 milión (1M) daltonov, výhodne 2 000 až 1M, výhodne 2 000 až 500 000, výhodne 2 000 až 300 000, výhodne 2 000 až 50 000, výhodne 2 000 až 30 000 a zvlášť výhodne 2 000 až 15 000 daltonov.
11. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 10, **vyznačujúci sa tým**, že množstevné limity prenosového činidla sú nastavené tak, aby bol molárny pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,001 % a 20 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru medzi 0,01 % a 50 %.
12. Spôsob podľa nároku 11, **vyznačujúci sa tým**, že molárny pomer prenosového činidla k monoméru je medzi 0,01 % a 10 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru je medzi 0,01 % a 10 %.
13. Spôsob podľa nároku 12, **vyznačujúci sa tým**, že molárny pomer prenosového činidla k monoméru je medzi 0,1 % a 5 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru je medzi 0,01 % a 5 %.
14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 9 až 11, **vyznačujúci sa tým**, že molárny pomer prenosového činidla k monoméru je 2 % a hmotnostný pomer prenosového činidla k monoméru je medzi 0,01 a 5 %, výhodne medzi 0,5 % a 5 %.
15. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 14, **vyznačujúci sa tým**, že sa vo vode rozpustný kopolymérovateľný monomér alebo monoméry zvolia zo skupiny, ktorú tvorí metakrylová kyselina, itakonová, maleínová alebo fumá-

rová kyselina, 2-akrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 2-metakrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 3-metakrylamido-2-hydroxy-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, alylsulfónová kyselina, metalylsulfónová kyselina, alyloxybenzénsulfónová kyselina, metalyloxybenzénsulfónová kyselina, 2-hydroxy-3-(2-propenyloxy)propánsulfónová kyselina, 2-metyl-2-propén-1-sulfónová kyselina, etylénsulfónová kyselina, propénsulfónová kyselina, 2-metylsulfónová kyselina, styrénsulfónová kyselina a ich soli, vinylsulfónová kyselina, metalylsulfonát sodný, sulfopropylakrylát alebo -metakrylát, sulfometylakrylamid, sulfometylmetakrylamid, alebo zo skupiny akrylamid, metakrylamid, n-metylolakrylamid, n-akryloylmorfolín, etylénglykolmetakrylát, etylénglykolakrylát, propylénglykolmetakrylát, propylénglykolakrylát, propénfosfónová kyselina, etylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát, alebo propylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát, alebo zo skupiny vinylpyrolidón, metakrylamidopropyltrimetylamóniumchlorid alebo -sulfát, trimetylamóniumetylchlorid alebo -sulfátmetakrylát rovnako ako ich akrylátové a kvartérne (alebo nie) akrylamidové homológy, a/alebo dimetyldialylchlorid amónny a ich zmesi.

16. Použitie prenosových činidiel na roztokovú polymerizáciu akrylovej kyseliny s cieľom získať $IP_{exp} < 2$, pričom sa použijú pri spôsobe podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15 a sú definované všeobecným vzorcom



v ktorom

X = O alebo S,

R predstavuje skupinu na stabilizáciu funkcie R---X kovalentnou väzbou typu C---X,

R' predstavuje takú skupinu, že väzba R'---S je väzba typu C---S,

pričom reakčné parametre a voľba prenosových činidiel sú prispôsobené tak, aby bolo možné SÚČASNE splniť nasledujúce dve kritériá:

- a) veľmi nízke IP_v pre molekulové hmotnosti M_n väčšie než 1 000, čo znamená $IP_{exp} < 2$ bez fyzikálnej a fyzikálno-chemickej separácie, a stanovené spôsobom označovaným ako IP,
- b) neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých stupňoch konverzie, menovite väčších než 90 %.

17. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 16, kde v ich všeobecnom vzorci

R je skupina zvolená medzi arylovými alebo alkylovými alebo fenylovými skupinami, pričom tieto skupiny môžu byť substituované radikálmi typu heterocyklus, alkyltio, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl, karboxy, acyloxy, karbamoyl, kyano, dialkyl- alebo diarylfosfonáto, dialkyl- alebo diarylfosfináto, alebo karboxyly alebo karbonyly alebo étery alebo alkoholy alebo ich zmesi a

R' je skupina obsahujúca najmenej jeden sekundárny alebo terciárny uhlíkový atóm viazaný na atóm síry.

18. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 17, kde v ich všeobecnom vzorci

ak $X = O$,

R je arylová alebo fenylová skupina alebo fenyl nesúci jednu alebo viac esterových, éterových, kyselinových, alkoholických, aminových, sulfátových, sulfonátových, fosfátových, fosfonátových alebo ketónových sku-

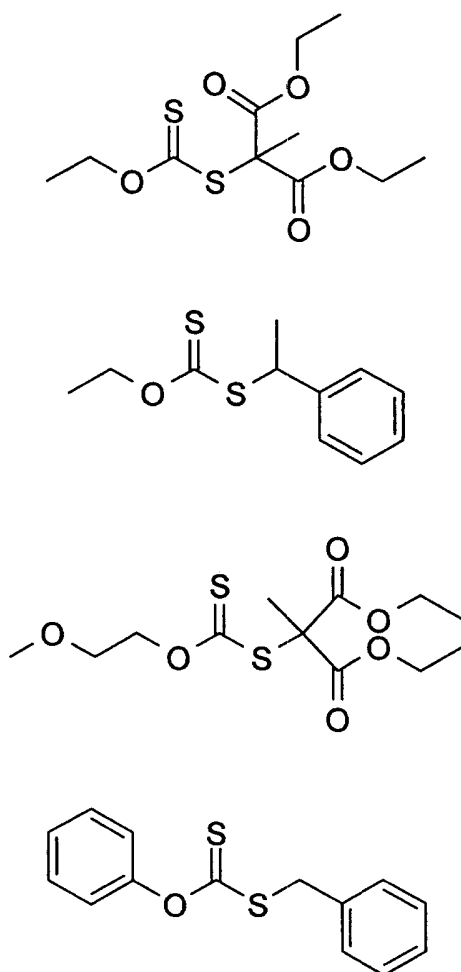
pín, R' je skupina viazaná na atóm síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, pričom je najmenej jeden z jeho substituentov fenylová alebo karbonylová skupina,

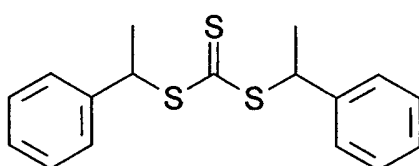
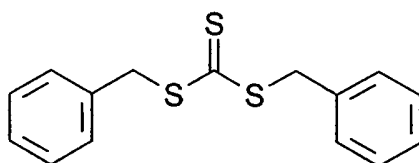
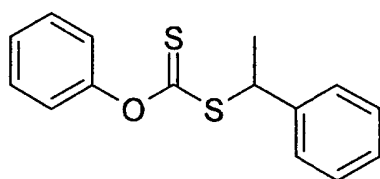
ak X = S

R = R'

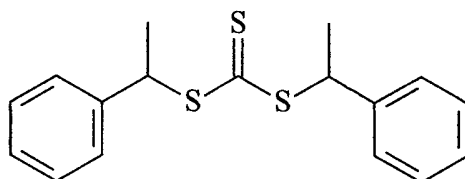
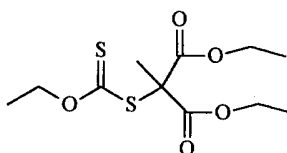
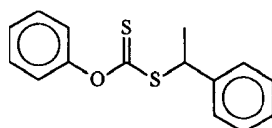
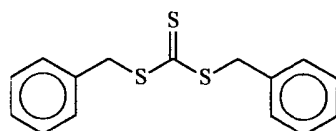
pričom skupina R' je spojená s atómom síry sekundárnym alebo terciárnym uhlíkom, ktorého najmenej jeden substituent je fenylová alebo karbonylová skupina.

19. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 18, kde sa prenosové činidlá zvolia medzi štruktúrami

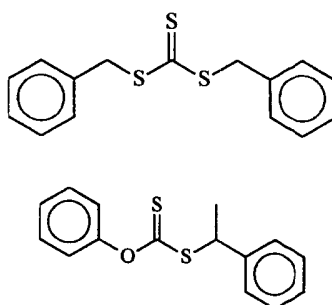


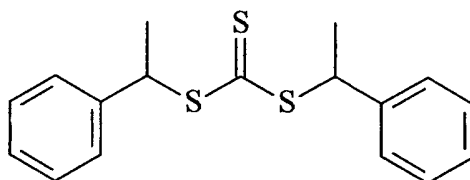
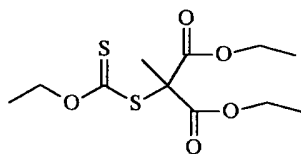


20. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 19, kde sa uvedené prenosové činidlá zvolia medzi štruktúrami



21. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 20, kde parametre reakcie a výber prenosových činidiel sú prispôsobené tak, aby bolo možné SÚČASNE dosiahnuť tieto štyri kritériá:
- veľmi nízky IP_v pre molekulové hmotnosti M_n vyššie než 1 000, to znamená $IP_{exp} < 2$ bez použitia fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických separačných procesov, stanovený metódou nazývanou IP,
 - neprítomnosť gélu pri polymerizácii i pri veľmi vysokých rýchlostiach konverzie, menovite vyšších než 90 %,
 - veľmi vysoká rýchlosť konverzie ($> 90 \%$) v dobe pre priemysel prijateľnej, to znamená za 4 hodiny pri 100 °C, výhodne do dvoch hodín pri 90 °C a atmosférickom tlaku.
 - použitie obmedzeného množstva prenosového činidla alebo činidiel medzi 0,001 % až 20 % (molárnych) a 0,01 % až 50 % (hmotnostných), predovšetkým medzi 0,01 % a 10 % a výhodne medzi 0,01 % a 5 %.
22. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 21, kde sa zároveň splní i piate kritérium, totiž že početné priemerné molekulové hmotnosti rastú prísne rovnomerne s rastom stupňa pokročilosti reakcie.
23. Použitie prenosových činidiel podľa nároku 22, kde sa produkty použité ako prenosové činidlá zvolia zo skupiny



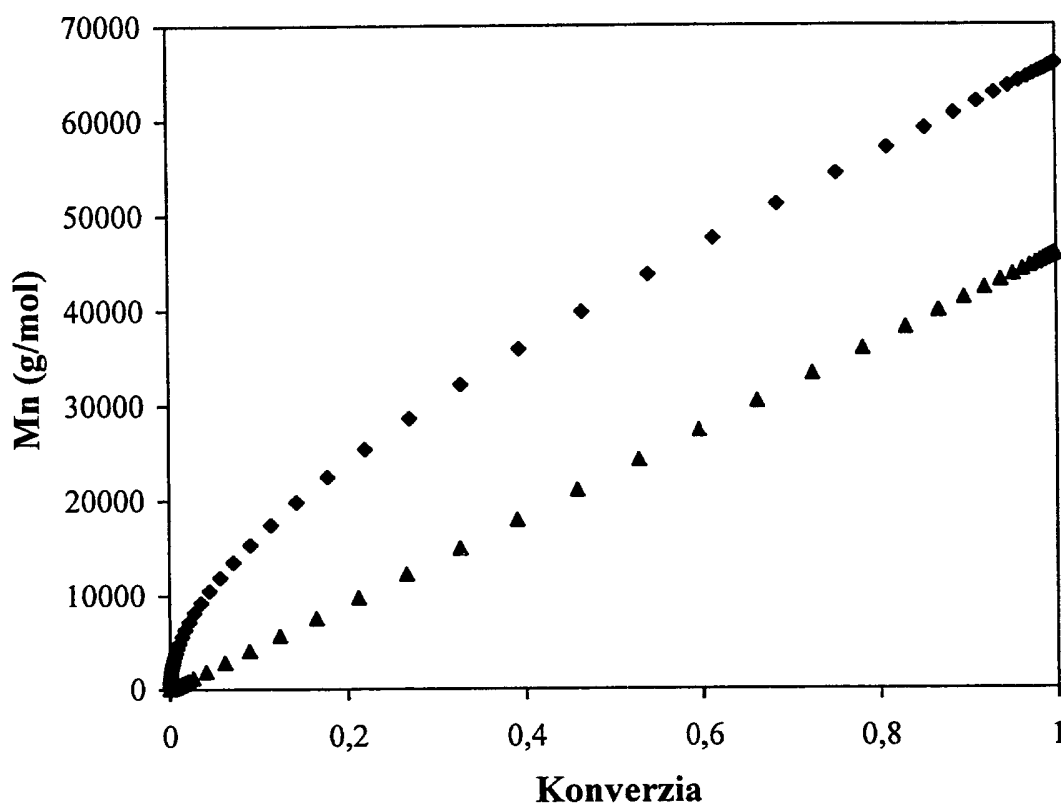


24. Použitie prenosových činidiel podľa ktoréhokoľvek z nárokov 20 až 23, kde sa vo vode rozpustný kopolymérovateľný monomér alebo monoméry zvolí zo skupiny, ktorú tvorí metakrylová kyselina, itakonová, maleínová alebo fumárová kyselina, 2-akrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 2-metakrylamido-2-metyl-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, 3-metakrylamido-2-hydroxy-1-propánsulfónová kyselina v kyslej alebo čiastočne neutralizovanej forme, alylsulfónová kyselina, metalylsulfónová kyselina, alyloxybenzénsulfónová kyselina, metalyloxybenzénsulfónová kyselina, 2-hydroxy-3-(2-propenyloxy)propánsulfónová kyselina, 2-metyl-2-propén-1-sulfónová kyselina, etylénsulfónová kyselina, propénsulfónová kyselina, 2-metylsulfónová kyselina, styrénsulfónová kyselina a ich soli, vinylsulfónová kyselina, metalylsulfonát sodný, sulfopropylakrylát alebo -metakrylát, sulfometylakrylamid, sulfometylmetakrylamid, alebo zo skupiny akrylamid, metakrylamid, n-metylolakrylamid, n-akryloylmorfolín, etylénglykolmetakrylát, etylénglykolakrylát, propylénglykolmetakrylát, propylénglykolakrylát, propénfosfónová kyselina, etylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát, alebo propylénglykolakrylátfosfát alebo -metakrylátfosfát alebo zo skupiny vinylpyrolidón, metakrylamidopropyltrimetylamóniumchlorid alebo -sulfát, trimetylamóniumetylchloridmetakrylát alebo -sulfátmetakrylát rovnako ako ich akrylátové a kvartérne (alebo nie) akrylamidové homológy, a/alebo dimetyldialylchlorid amónny a ich zmesi.

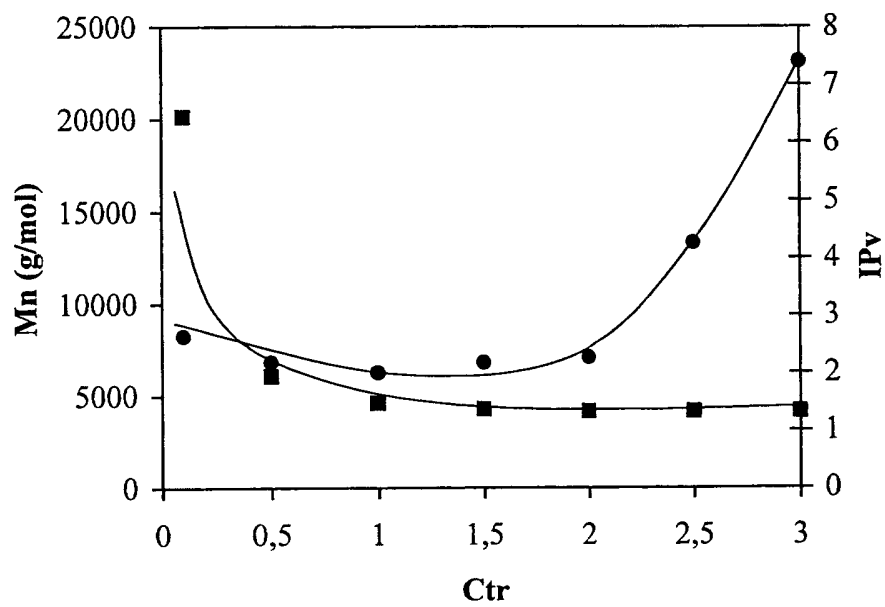
25. Polymér akrylovej kyseliny a ich solí, získaný spôsobom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15 alebo s použitím prenosového činidla podľa ktoréhokoľvek z nárokov 16 až 24.
26. Aplikácie polymérov podľa nároku 25 v priemyselných odboroch ako je papiernictvo a predovšetkým pri natieraní papiera a jeho plnení v hmote, ťažba ropy, náterové hmoty, úprava vody, tenzidy, keramika, cementy a hydraulické spojivá, civilné inžinierstvo, atramenty a laky, objemovanie textilných materiálov, alebo konečná úprava kože, a zvlášť aplikácie týchto polymérov ako dispergačných činidiel a/alebo činidiel uľahčujúcich mletie minerálnych materiálov ako je prírodný uhličitan vápenatý, zrážaný uhličitan vápenatý, kaolín, oxid titaničitý a hlinky.
27. Vodná suspenzia minerálnych plnív, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje polymér podľa nároku 25 a predovšetkým že obsahuje 0,05 % až 5 % hmotn., vzťahnuté na sušinu, uvedeného polyméru z celkovej hmotnosti minerálnych plnív za sucha.
28. Vodná suspenzia minerálnych plnív podľa nároku 27, **vyznačujúca sa tým**, že minerálne plnivá sú zvolené zo skupiny, ktorú tvoria prírodný uhličitan vápenatý ako kalcit, krieda alebo mramor, syntetický uhličitan vápenatý tiež známy ako zrážaný uhličitan vápenatý, dolomity, hydroxid horčnatý, kaolín, mastenec, sadra, oxid titaničitý alebo hydroxid hlinitý.
29. Vyrobený a/alebo natieraný papier, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje vodnú suspenziu minerálnych plnív podľa nároku 27 alebo 28.

30. Formulácia náterovej hmoty, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje vodnú suspenziu minerálnych plnív podľa nároku 27 alebo 28.

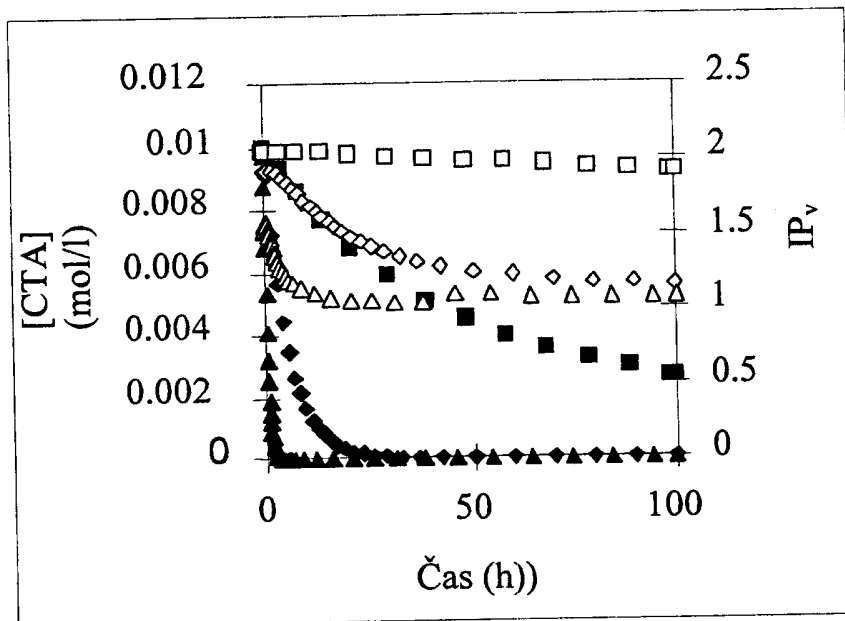
31. Vrtný kal, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje vodnú suspenziu minerálnych plnív podľa nároku 27 alebo 28.



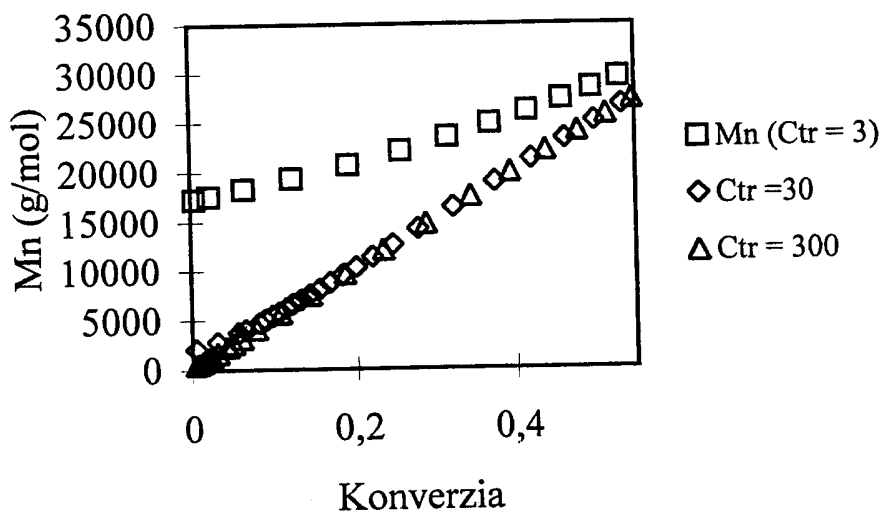
Obr. 1



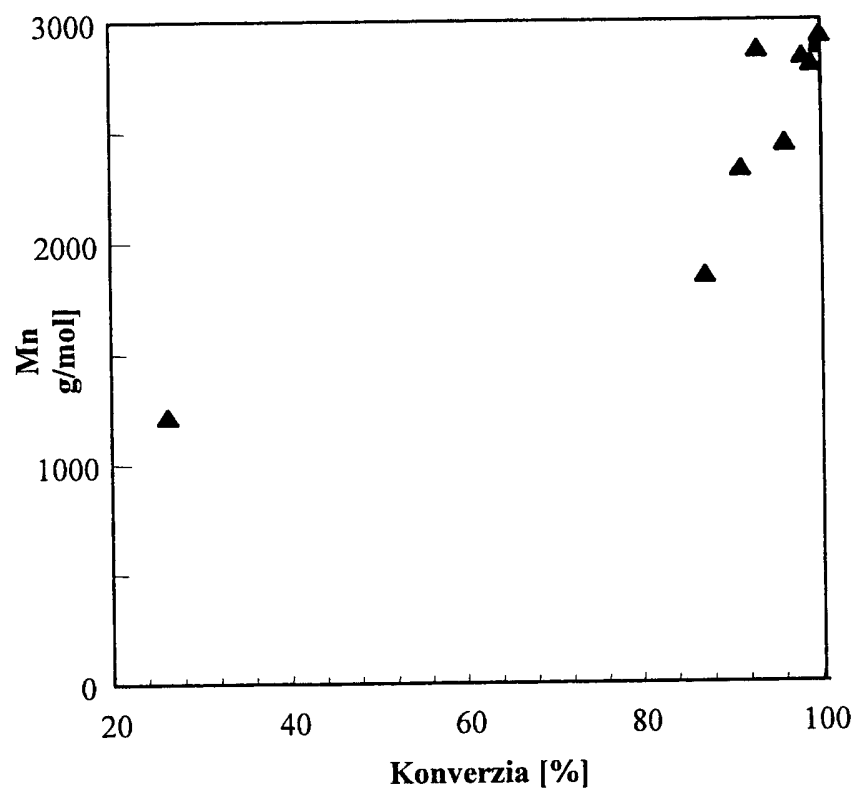
Obr. 2



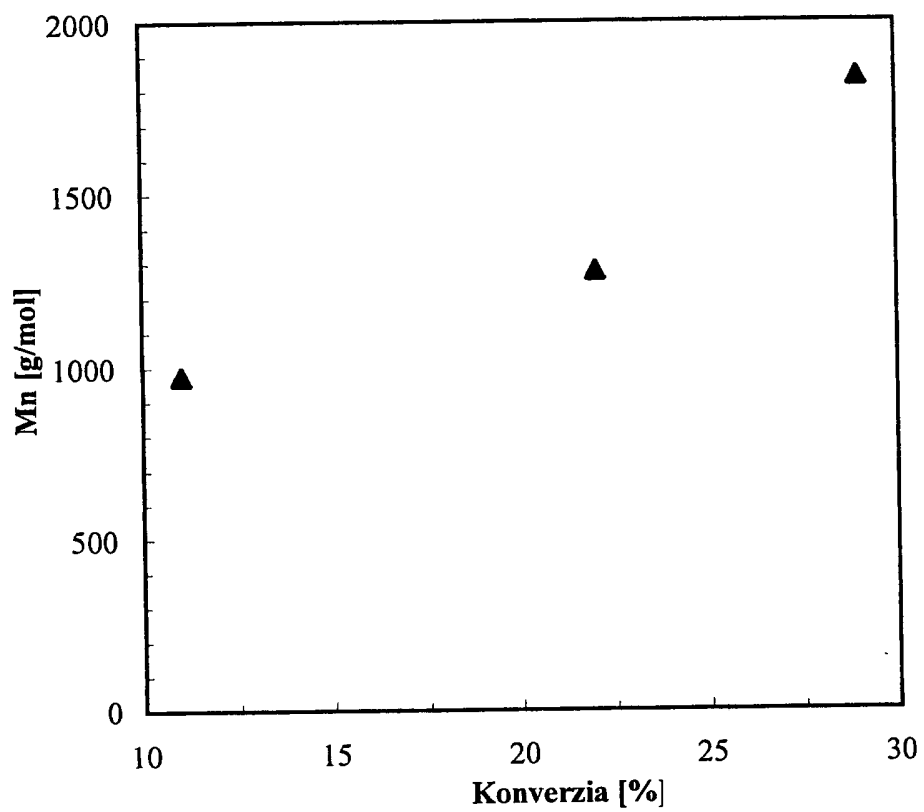
Obr. 3a

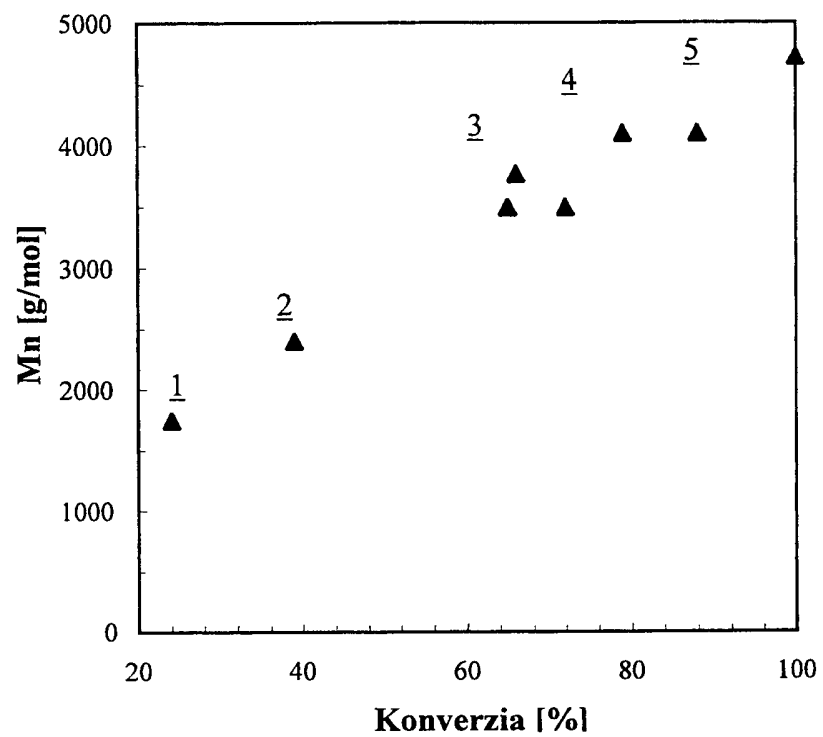


Obr. 3b

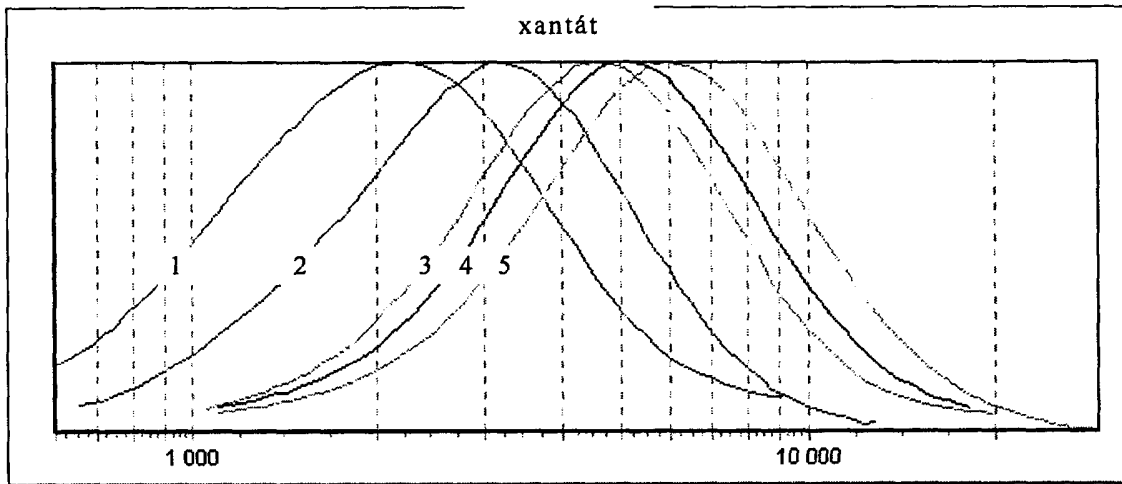


Obr. 4

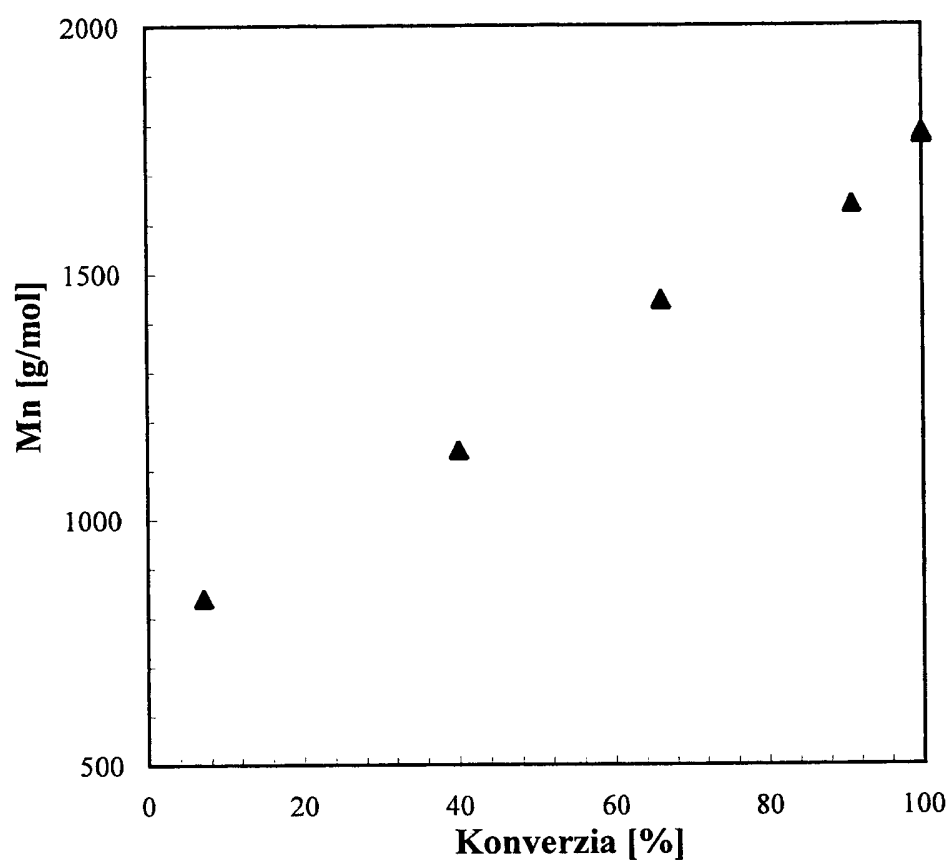
**Obr. 5**

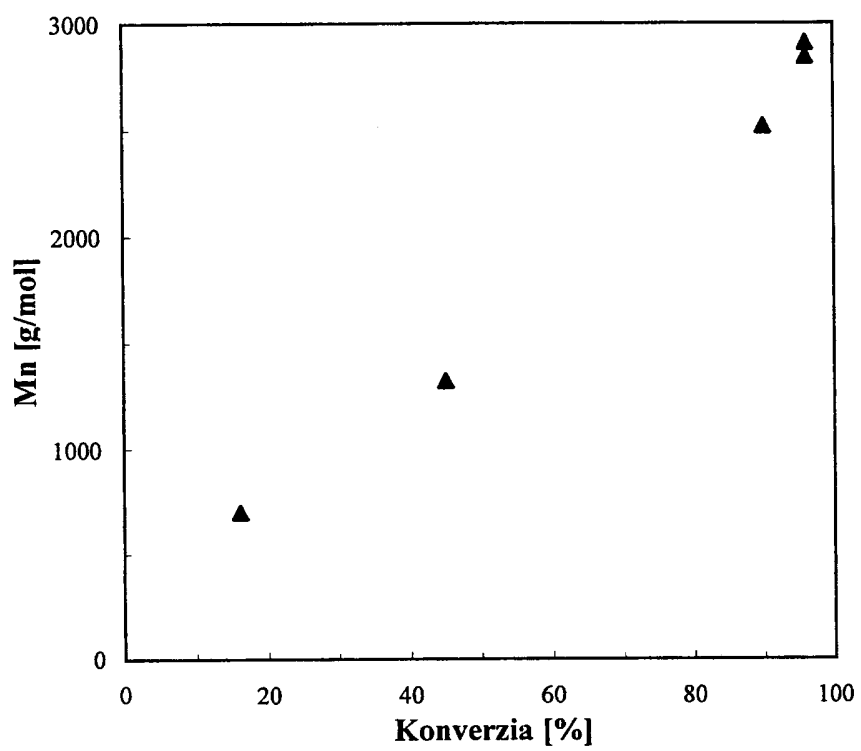


Obr. 6



Obr. 7

**Obr. 8**

**Obr. 9**