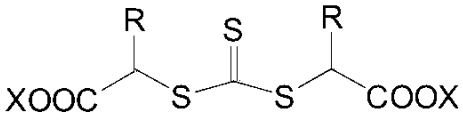
ÖZET

(MET)AKRİLİK ASİDİN ÇÖZELTİ İÇİNDE POLİMERİZASYONUNA YÖNELİK YÖNTEM

Mevcut buluş, bakır karbonat tipi en az bir bileşik veya türevlerinden biri ve

- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve

- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği



(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşik kullanılarak, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin sulu çözelti içinde hazırlanmasına yönelik yeni bir yöntemle ilgilidir.

İSTEMLER

1. Boyut Dışlama Kromatografisi (SEC) vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin sulu çözelti içinde hazırlanmasına yönelik bir yöntem olup

a) suyun sentez reaktörüne verilmesi ve ayrıca,

a1) bakır karbonat tipi bir bileşiğin veya türevlerinden birinin,

a2) isteğe bağlı olarak bir demir tuzunun, örneğin demir sülfat ve/veya isteğe bağlı olarak demir karbonatın ve

a3) isteğe bağlı olarak, polimerleşebilir doymamış bir fonksiyona ve bir karboksil grubuna sahip olan örneğin (met)akrilik asit ve/veya maleik asit gibi bir anyonik monomerin

sentez reaktörüne verilmesi,

b) reaktörün en az 60°C'lik bir sıcaklığa ısıtılması ve

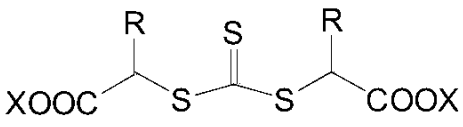
c)

c1) polimerize edilecek (met)akrilik monomer(ler),

c2) bir polimerizasyon başlatma sistemi ve

c3)

- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve
- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği



(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşik

şeklindeki bileşiklerin reaktöre verilmesi

adımlarını içermektedir.

2. İstem 1'e uygun yöntem olup burada, bakır karbonat tipi bileşik veya türevlerinden biri (a1) ile polimerize edilecek olan söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %3 arasındadır.

3. İstem 1 veya 2'ye uygun yöntem olup burada, demir tuzu ve/veya demir karbonat (a2) ile polimerize edilecek olan söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %3 arasındadır.

4. İstem 1 veya 2'ye uygun yöntem olup burada, yöntem sırasında sentez reaktörüne herhangi bir demir tuzu, örneğin demir sülfat verilmemektedir.

5. Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup burada, monomer (a3) ile polimerize edilecek (met)akrilik monomer(ler) (c1) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık), %10'dan azdır.

6. Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup burada, söz konusu formül (I) bileşiği ile söz konusu polimerize edilecek anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %1 arasındadır.

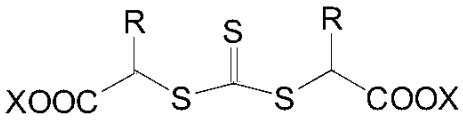
7. Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup burada, söz konusu yöntem, polimerizasyonu içeren c) adımın sonrasında reaksiyon yan ürünlerinin uzaklaştırılmasına yönelik herhangi bir adım içermemektedir.

8. Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup burada, söz konusu yöntem, polimerin kısmi veya tam nötralizasyonu şeklindeki ek bir adımı içermektedir.

9. Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup burada, sulu çözelti içindeki söz konusu (met)akrilik asit polimeri PI = Mw/Mn eşitliğine göre hesaplandığı şekliyle 2.7'den az bir PI indeksine sahiptir ve Mw ve Mn, SEC vas tasıyla ölçülmektedir.

10. Bakır karbonat tipi en az bir bileşiğin veya türevlerinden birinin ve

- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve
- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği

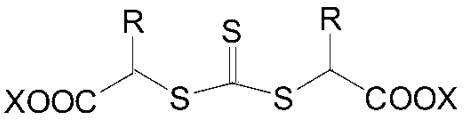


(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşiğin, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin çözelti içinde hazırlanmasına yönelik kullanımıdır.

11. İstem 10'a uygun bir kullanım olup

- bakır karbonat tipi en az bir bileşiğin veya türevlerinden birinin,
- bir demir tuzunun, örneğin demir sülfat ve/veya isteğe bağlı olarak demir karbonatın ve
-
  - X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve
  - R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği



(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşiğin,

SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin çözelti içinde hazırlanmasına yönelik kullanımı şeklindedir.

TARİFNAME

(MET)AKRİLİK ASİDİN ÇÖZELTİ İÇİNDE POLİMERİZASYONUNA YÖNELİK YÖNTEM

Mevcut buluş, (met)akrilik asidin radikal polimerizasyonu şeklindeki teknik alanla ilgilidir. Daha belirgin bir ifadeyle mevcut buluş, yeni bir radikal polimerizasyon yöntemi, bu şekilde elde edilen polimerler ve bunların endüstrideki uygulamalarıyla ilgilidir.

Buluşun Bağlamı

Farklı radikal polimerizasyon yöntemleri mevcut bulunmaktadır.

Öncelikle, sekonder alkoller ve örneğin izopropanol gibi organik çözücülerden yararlanılan yöntemlerden söz edilmesi mümkündür. Günümüzde bu yöntemler, uçucu organik bileşikleri (VOC) ürettikleri için tatminkar değildir.

Su içinde gerçekleşen ve uçucu organik bileşik üretmeyen, poliakrilik polimerlerin sentezine yönelik başka yöntemler mevcuttur.

Bu yöntemlerden biri, başlatıcı olarak etki gösteren hidrojen peroksidin ve ayrıca, katalizör ve zincir transfer maddesi olarak etki gösteren örneğin bakır sülfatın kullanılmasını gerektirmektedir. Yine de, 6,000 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir polimerin elde edilebilmesi için yüksek miktarlarda katalizöre yer verilmesi gerekli olmakta ve bu durum, söz konusu polimerin kullanımı konusunda sıklıkla zararlı olan yüksek miktarlarda kirletici yan ürünlerin üretilmesine yol açmaktadır.

Alternatif olarak, ilave zincir transfer maddesi olarak tiyolaktik asit veya başka bir merkaptan (RSH) kullanılmakta, ancak bu durumda da yine, 6,000 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir polimerin elde edilebilmesi için, yüksek miktarlarda tiyolaktik aside veya daha genel bir ifadeyle transfer maddesine yer verilmesi gerekli olmaktadır.

Yine diğer yöntemlerde, hidrojen peroksidin veya bir radikal üreticinin varlığında, zincir transfer ve oksidasyon/redüksiyon maddesi olarak sodyum hipofosfitten ($NaPO_2H_2$) yararlanılmıştır. Bu yöntemler, yüksek miktarlarda sodyum hipofosfite gereksinim duyulması, fosfora ait bir fraksiyonla polimere aşılanmış halde tekrar karşılaşılması ve başka bir fosfor fraksiyonuyla yöntem sularında fosfat tuzları formunda tekrar karşılaşılması şeklindeki temel dezavantaja sahiptir. Bu durum, bir yandan polimerin

kullanılması sırasında bir sakınca teşkil etmekte, diğer yandan bir çevre kirleticisini meydana getirmektedir.

Farklı radikal polimerizasyon yöntemleri arasında ayrıca, bir monomerin canlı polimerizasyonunun gerçekleştirilmesini mümkün hale getiren RAFT (Tersine Çevrilebilir Ekleme Fragmantasyon Zincir Transferi) tipi kontrollü radikal polimerizasyonundan da söz edilmesi mümkündür. Bu tür bir yöntem ilaveten, kendilerini belirli uygulamalar için özellikle etkili hale getiren düşük polidispersite indekslerine (PI) (polimolekülerite indeksi olarak da bilinmektedir) sahip polimerlerin elde edilmesini mümkün hale getirmektedir.

RAFT tipi bir kontrollü radikal polimerizasyonunun gerçekleştirilebilmesi ve dolayısıyla iyi bir PI indeksine sahip beklenen moleküler kütledeki bir polimerin elde edilebilmesi için, reaksiyon ortamına kullanılabilir bir zincir transfer maddesi miktarının dahil edilmesi, bir başka deyişle, polimerize edilecek her bir zincirin bir zincir transfer maddesiyle işlevselleştirilmesini sağlayacak bir zincir transfer maddesi miktarına yer verilmesi önem taşımaktadır. Buna ek olarak, bu zincir transfer maddesinin polimerizasyonun başlatıldığı, yani polimerizasyon reaktörünün ısıtıldığı ve radikallerin üretildiği zaman noktasından itibaren zaten mevcut bulunması önemlidir. Bu ise, RAFT tipi bir kontrollü radikal polimerizasyon yönteminde yüksek miktarlarda zincir transfer maddesinin kullanılmasının gerektiğine işaret etmektedir. Hedeflenen moleküler kütlelerin düşük, örneğin 10,000 g/mol değerinden daha az olması gerektiğinden, bütün bu hususlar daha da geçerli hale gelmektedir.

Bir RAFT polimerizasyonundan kaynaklanan bütün avantajlara rağmen, bu gibi zincir transfer maddesi miktarlarının kullanılması bir dizi dezavantaj taşımaktadır.

İlk olarak, zincir transfer maddelerinin pahalı ürünler olduğu ve bu durumun elde edilen polimerin maliyeti üzerinde önemsiz olmayan bir etkiye sahip bulunduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca WO 02/070571, WO 2005/095466 ve WO 2006/024706 sayılı belgelerde açıklandığı gibi sülfür içeren zincir transfer maddeleri kullanıldığı zaman, RAFT tipi bu tür bir kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi sonucunda ortaya çıkan polimerin, omurgası üzerinde zincir transfer maddesini veya bunun kalıntılarını taşıdığı saptanmıştır. Bunun özellikle NMR analizi yoluyla ispatlanması mümkündür (Llauro ve diğerleri, 2004). Dolayısıyla, yöntemden kaynaklanan ürünün örneğin sodyum hidroksit (NaOH) ile hidrolize edilmesi gerekmekte, bu ise yöntem için ek bir adım meydana getirmektedir. Dahası, bu bileşiklere ait bir fraksiyonun ayrışarak CS_2 ve H_2S tipi serbest sülfür yan ürünlerini ortaya çıkaracağı ve nihai sulu polimer çözeltisinde ve yöntem atık

sularında bunlarla tekrar karşılaşılacağı, bunun ise insanlar ve çevre üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabileceği saptanmıştır. Buna ek olarak, sulu çözeltide bu sülfür yan ürünlerinin mevcudiyeti, polimerin kullanılması sırasında insanlar için zararlı gazların çıkmasına yol açmaktadır. Bu özellikle, polimer, mineral maddelere yönelik dispersiyon yapıcı madde veya öğütme yardımcı maddesi olarak kullanıldığı, örneğin kalsiyum karbonatın ($CaCO_3$) öğütülmesi sırasında kullanıldığı zaman geçerli olmaktadır.

Buluşun Kısa Açıklaması

Mevcut buluşun bir amacı, karbon sülfür veya hidrojen sülfür tipi daha az sayıda yan ürünü barındıran bir sulu polimer çözeltisinin elde edilmesini ve böylece polimerin sentezi sırasında ve ayrıca polimer çözeltisinin kullanımı sırasında insanlar ve çevreye yönelik risklerin azaltılmasını mümkün hale getiren bir yöntemin önerilmesidir.

Mevcut buluşun başka bir amacı, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük, örneğin 6,000 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin hazırlanmasına yönelik bir prosesin temin edilmesidir.

Mevcut buluşun başka bir amacı, çözücüsüz bir poliakrilik polimerinin hazırlanmasına yönelik bir yöntemin, yani uçucu organik bileşik üretmeyen bir yöntemin önerilmesidir.

Yine mevcut buluşun diğer bir amacı, iyi bir PI indeksine sahip bir polimerin üretilmesine ve aynı zamanda yöntemle ilişkili maliyetlerin kontrol altında tutulmasına yönelik bir yöntemin önerilmesidir.

Mevcut buluşun başka bir amacı, omurgası üzerinde fosfor atomu içermeyen ve polimerizasyon reaksiyon maddelerinden kaynaklanan minimum miktarda sülfür atomuna yer veren ve her şeye rağmen düşük moleküler ağırlığa sahip bulunan bir polimerin üretilmesine yönelik bir yöntemin önerilmesidir.

Yine mevcut buluşun diğer bir amacı, yöntem sularında, sülfür ve fosfor içeren reaksiyon maddelerinin kullanımıyla ilişkili kirleticilerin miktarının azaltılmasıdır.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

(Met)akrilik Asit Polimerinin Hazırlanışına Yönelik Yöntem

Mevcut buluş, Boyut Dışlama Kromatografisi (SEC) vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin

sulu çözelti içinde hazırlanmasına yönelik olan ve aşağıdaki adımları içeren bir yöntemle ilgilidir:

a) Suyun sentez reaktörüne verilmesi ve ayrıca,

a1) bakır karbonat tipi bir bileşiğin veya türevlerinden birinin,

a2) isteğe bağlı olarak bir demir tuzunun, örneğin demir sülfat ve/veya isteğe bağlı olarak demir karbonatın ve

a3) isteğe bağlı olarak, polimerleşebilir doymamış bir fonksiyona ve bir karboksil grubuna sahip olan örneğin (met)akrilik asit ve/veya maleik asit gibi bir anyonik monomerin

sentez reaktörüne verilmesi,

b) reaktörün en az 60°C'lik bir sıcaklığa ısıtılması ve

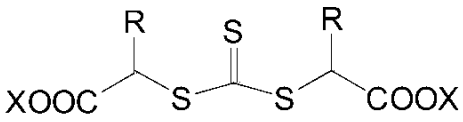
c)

c1) polimerize edilecek (met)akrilik monomer(ler),

c2) bir polimerizasyon başlatma sistemi ve

c3)

- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve
- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği



(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşik

şeklindeki bileşiklerin reaktöre verilmesi.

Gerçekten de mevcut buluşa uygun yöntem, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük, örneğin 6,000 g/mol değerinden düşük, örneğin 5,000 g/mol veya 4,000 g/mol mertebesindeki bir moleküler kütleye sahip polimerlerin elde edilmesini mümkün hale getirmektedir.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, polimerler SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 500 g/mol değerinden yüksek, örneğin 1,000 g/mol değerinden yüksek bir moleküler kütleye sahiptir.

Mevcut buluşa uygun polimerlerin moleküler kütlesi (Mw) (veya mevcut buluş bağlamında buna eşdeğer biçimde moleküler ağırlığı), Boyut Dışlama Kromatografisi (SEC) vasıtasıyla belirlenebilmektedir. Daha sonra, farklı moleküler kütleleri tedarikçi tarafından belgelenen, toz formundaki sodyum akrilat polimeri ticari standartlarından yararlanılmaktadır.

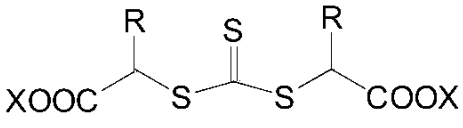
Mevcut buluş, bir (met)akrilik asit polimerinin sulu çözelti içinde hazırlanışı sırasında iki bileşiğin, daha belirgin bir ifadeyle aşağıdaki bileşiklerin bir arada kullanılmasını temel almaktadır:

- Bakır karbonat ($CuCO_3$) tipi bir bileşik veya türevlerinden biri ve

-

  - X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve

  - R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği



(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşik.

Gerçekten de bu iki bileşiğin eş zamanlı olarak kullanılması, (met)akrilik asit polimerlerinin bir yandan WO 02/070571, WO 2005/095466 ve WO 2006/024706 sayılı belgelerde açıklanan RAFT tipi kontrollü radikal polimerizasyonuna kıyasla sınırlı miktarda sülfür zincir transfer maddesine başvurularak, bir yandan da kullanılan suda çözünür metal tuzu (özellikle bakır sülfat) miktarı sınırlandırılarak hazırlanmasını mümkün hale getirmektedir.

"Bakır karbonat tipi bileşik veya türevlerinden biri" terimi, $CuCO_3$ bileşiği veya diğer bütün türevleri, örneğin $CuCO_3.Cu(OH)_2$ anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır. Örneğin malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) ve azurit/kesilitten ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) de bahsedilmektedir. Bir başka deyişle, bakır karbonat tipi bir bileşik, en az bir bakır atomunu içeren ve su içinde asidik şartlar altında bir kez çözünen ve ayrışan bir bileşiktir. Dolayısıyla bu tür bir

bileşiğin, doğası gereği reaksiyonun ardından başlangıçtaki formuna geri dönen bir katalizör olarak kabul edilmesi mümkün değildir.

Mevcut buluş özellikle WO 2014/049252 sayılı patent başvurusunda açıklanan yönteme göre, bu tür bir bileşiği kullanması ve bunun da yöntem sularındaki tuzların miktarının daha da sınırlandırılmasını mümkün hale getirmesi bakımından farklılık arz etmektedir.

Mevcut buluşun aşağıda açıklanan yönlerinin tamamının, tek başına veya kombinasyon halinde değerlendirilmesi mümkündür.

Mevcut buluşa uygun polimer, monomerik birimlerin polimerizasyonu yoluyla elde edilmektedir. Mevcut buluş bağlamında, bu monomerik birimler esas itibarıyla (met)akrilik asit monomerleridir. Bakır karbonat tipi bileşik veya türevlerinden birinin sentez reaktörüne önceden yüklenmesi ve ardından sentez reaktörünün en az 60°C'lik bir sıcaklığa ısıtılması sonrasında, bu monomerler sentez reaktörüne ilave edilmektedir.

Mevcut buluşun bir yönüne göre, polimerleşebilir doymamış bir fonksiyona ve bir karboksil grubuna sahip olan örneğin (met)akrilik asit ve/veya maleik asit gibi anyonik monomerlerin sentez reaktörüne, söz konusu sentez reaktörü ısıtılmadan önce ilave edilmesi de mümkündür.

Bu isteğe bağlı ilave şekli, daha sonra izah edileceği gibi özel monomerlerin hazırlanmasını mümkün hale getirmektedir.

Yöntemin a) adımına göre, sentez reaktörüne bir demir tuzunun eklenmesi mümkündür.

"Demir tuzu" terimi örneğin $FeSO_4$ bileşiği ve diğer bütün hidratlı türevleri, örneğin $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır.

Yöntemin a) adımına göre, sentez reaktörüne demir karbonatın ($FeCO_3$) veya diğer bütün türevlerin eklenmesi mümkündür.

Yöntemin a) adımına göre, sentez reaktörüne polimerleşebilir doymamış bir fonksiyona ve bir karboksil grubuna sahip bir anyonik monomerin eklenmesi mümkündür.

Bir uygulamaya göre, söz konusu anyonik monomer (a3) akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit, itakonik asit, krotonik asit ve bu monomerlerin bir karışımından oluşan gruptan seçilmektedir.

Başka bir uygulamaya göre, iki veya daha fazla farklı monomere (a3) ait bir karışım reaktöre eklenmektedir. Örneğin bu, akrilik asit monomerlerine ve metakrilik asit monomerlerine ait bir karışım ya da maleik asit, akrilik asit ve metakrilik asit monomerlerine ait bir karışım şeklinde olabilmektedir.

Yine diğer bir uygulamaya göre, söz konusu anyonik monomer (a3) akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit ve bu monomerlerin bir karışımından oluşan gruptan seçilmektedir.

Bu tür monomerler (a3) sentez reaktörüne adım a)'da eklendiği zaman, "özel bir monomerin", yani örneğin bakır akrilat, bakır metakrilat ve/veya bakır maleat n belirli bir miktar hazırlanmaktad r. Bakırın sulu çözeltideki iyonikliği dikkate alınarak örneğin akrilat veya diakrilat, metakrilat veya dimetakrilat, maleat veya dimaleat formundaki özel monomerlere ait bir karışım düşünülebilmektedir. Bu bileşiğe ait Cu^{2+} iyonlarının tamamının çözünmüş formda bulunabilmesi için, asidik monomer (akrilik asit, metakrilik asit ve/veya maleik asit) bakır atomlarını içeren söz konusu bileşiğe göre fazlalık miktarda bulunabilmektedir.

Başka bir uygulamaya göre, bu tür monomerler (a3) sentez reaktörüne adım a)'da eklendiği ve örneğin demir sülfat ve/veya demir karbonat gibi bir demir tuzu da eklendiği zaman, "özel bir monomerin", yani örneğin bakır/demir akrilat, bakır/demir metakrilat ve/veya bakır/demir maleatın belirli bir miktarı hazırlanmaktadır. Bakır ve demirin sulu çözeltideki iyonikliği dikkate alınarak, bu örneğin akrilat veya diakrilat, metakrilat veya dimetakrilat, maleat veya dimaleat formundaki özel monomerlere ait bir karışım şeklinde olabilmektedir. Bu bileşiğe ait Cu^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının tamamının çözünmüş formda bulunabilmesi için, asidik monomer (akrilik asit, metakrilik asit ve/veya maleik asit) bakır atomlarını içeren bileşiğe göre fazlalık miktarda bulunabilmektedir.

Mevcut buluş uyarınca, yukarıda açıklanan yönteme göre polimerizasyon yoluyla elde edilen çözelti içindeki (met)akrilik asit polimeri, 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahiptir. Bir uygulamaya göre, (met)akrilik asit polimeri ayrıca 3'ten düşük, örneğin 2 ile 3 arasındaki bir polidispersite indeksine (PI) sahiptir.

Polimerler genel olarak, iki indeks/büyüklük/değerle nitelendirilmektedir:

- Polimolekülerite indeksi (PI) (eşdeğer olarak polidispersite indeksi (PD) adıyla da bilinmektedir) ve

- g/mol cinsinden ifade edilen moleküler kütle (Mw) (eşdeğer olarak molar kütle veya moleküler ağırlık adıyla da bilinmektedir).

Polimolekülerite indeksi, (met)akrilik asit polimerindeki farklı makro moleküllerin molar kütle dağılımına karşılık gelmektedir. Bütün makro moleküllerin tek ve aynı uzunluğa (ve dolayısıyla tek ve aynı moleküler kütleye) sahip olması durumunda, bu indeks yaklaşık 1'dir. Öte yandan makro moleküllerin farklı uzunluklara (ve dolayısıyla farklı moleküler kütlelere sahip olması durumunda), PI indeksi 1'den büyüktür. Polimerin PI indeksi 1'e ne kadar yakın olursa, o polimer çeşitli uygulamalarda o kadar etkili olmaktadır.

Öte yandan 1'e yakın bir PI indeksine sahip bir (met)akrilik asit polimerinin elde edilmesinin çok pahalı olduğu ortaya çıkabilmektedir. Mevcut buluşa uygun yöntem, iyi bir PI indeksine sahip bir (met)akrilik asit polimerinin elde edilmesini ve aynı zamanda yöntemle ilişkili maliyetlerin kontrol altına alınmasını mümkün hale getirmektedir.

Bir uygulamaya göre, mevcut buluşa uygun yöntemle elde edilen sulu çözelti içindeki (met)akrilik asit polimerinin PI indeksi, 3'ten azdır.

Bir uygulamaya göre, mevcut buluşa uygun yöntemle elde edilen sulu çözelti içindeki (met)akrilik asit polimerinin PI indeksi, PI = Mw/Mn eşitliğine göre hesaplandığı şekliyle 2.7'den azdır (Mw ve Mn SEC vasıtasıyla ölçülmektedir).

Mevcut buluşun bir amacını oluşturan yöntemin b) adımına göre, polimerize edilecek monomerler verilmeden önce sentez reaktörü 60°C'lik bir minimum sıcaklığa ısıtılmaktadır.

Mevcut buluşun bir yönüne göre, reaktör en az 80°C'lik, örneğin 95°C'lik bir sıcaklığa ısıtılmaktadır.

Polimerizasyon adımı olan c) adımı boyunca, en az 60°C'lik, örneğin 85°C veya 90°C'lik bir sıcaklık muhafaza edilmektedir.

Polimerizasyon adımı olan c) adımı, c1) uyarınca en az bir (met)akrilik monomerin eklenmesini içermektedir.

"Polimerize edilecek (met)akrilik monomer(ler)" ifadesi, buluşa uygun yöntemle sadece akrilik asitten oluşan bir polimerin (akrilik asit homopolimeri) veya sadece metakrilik asitten oluşan bir polimerin (metakrilik asit homopolimeri) veya alternatif olarak akrilik asit ve metakrilik aside ait bir karışımdan oluşan bir polimerin (akrilik asit/metakrilik asit kopolimeri) üretilmesinin hedeflendiği anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır. Bu son durumda, mevcut buluşun bir yönü uyarınca, akrilik asit ile metakrilik asit arasındaki molar oran 1:100 ile 100:1 arasında, örneğin 1:1 ile 100:1 arasında veya 1:1 ile 50:1

arasında değişebilmektedir. Ayrıca, polimerize edilecek (met)akrilik monomer asit formunda veya isteğe bağlı olarak, örneğin NaOH ile kısmen nötralize edilmiş formda mevcut bulunabilmektedir.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, monomer (a3) ile polimerize edilecek (met)akrilik monomer(ler) (c1) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık), %10'dan azdır.

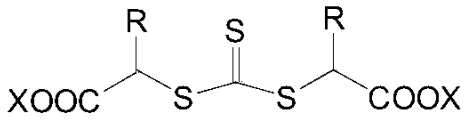
Polimerizasyon adımı olan c) adımı ayrıca, bir polimerizasyon başlatma sisteminin (c2) kullanılmasını gerektirmektedir.

"Polimerizasyon başlatma sistemi" terimi, monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilen bir sistem anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır. Bu sistem klasik olarak, serbest radikaller üretme becerisine sahip bir kimyasal bileşik şeklindedir.

Mevcut buluşun bir yönüne göre, polimerizasyon başlatma sistemi hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum persülfatlar, potasyum persülfatlar, amonyum persülfatlar, hidroperoksitler ve bu bileşiklerin en az ikisinin bir karışımından oluşan gruptan seçilmektedir.

Mevcut buluşun başka bir yönüne göre, c2) adımında kullanılan polimerizasyon başlatma sistemi, hidrojen peroksittir (H_2O_2). Bu başlatma sisteminin kullanılması, sülfat tuzlarının varlığının sınırlandırılmasını mümkün hale getirdiğinden tercih edilmektedir.

Mevcut buluşa uygun yöntemin c) adımında ayrıca, aşağıdaki formül (I)'e sahip en az bir bileşik kullanılmaktadır:



(I)

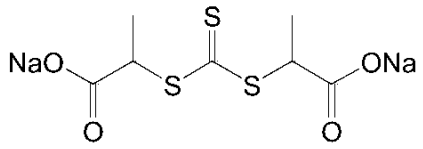
Bu formülde:

- X Na, K veya H'yi temsil etmektedir ve

- R 1 ila 5 karbon atomuna sahip bir alkil zincirini temsil etmektedir.

"1 ila 5 karbon atomuna sahip alkil zinciri" ifadesi, bir metil, etil, propil, izopropil, butil, tert-butil, izobutil veya pentil zinciri anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır.

Mevcut buluşun bir yönüne göre, söz konusu en az bir formül (I) bileşiği dipropil tritiyokarbonat (DPTTC, CAS No. 6332-91-8) veya tuzları, örneğin aşağıdaki formül (II) ile temsil edilen disodyum tuzu (sodyum dipropiyonat tritiyokarbonat, CAS No. 86470-33-2, Mw = 298.31 g/mol) şeklindedir:



(II)

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, söz konusu formül (I) bileşiği ile söz konusu polimerize edilecek anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %1 arasında, örneğin %0.01 ile %0.8 arasında veya %0.02 ile %0.5 arasındadır.

"Söz konusu polimerize edilecek anyonik monomer(ler)" ifadesi, sentez reaktöründe mevcut olan polimerize edilecek anyonik monomerlerin tümü anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır. Temel olarak c1) adımındaki (met)akrilik monomer(ler)le ilgilidir. a3) adımına ilişkin anyonik monomerlerle de ilgilidir.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, söz konusu zincir transfer maddesi ile söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık), %0.1 ile %2.5 arasında, örneğin %0.15 ile %2.1 arasında veya %0.15 ile %1.5 arasındadır.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, söz konusu formül (I) bileşiği, formül (II) bileşiğidir, yani X'in Na'yı temsil ettiği ve R'nin CH_3'ü temsil ettiği formül (I) bileşiğidir ve söz konusu formül (I) bileşiği ile söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık), %0.1 ile %1.75 arasında, örneğin %0.15 ile %1.5% arasında veya %0.15 ile %0.5 arasındadır.

Bileşenler sentez reaktörüne "sürekli olarak", yani sabit veya değişken bir hızda ancak ekleme eylemi durdurulmaksızın verilebilmektedir.

Ayrıca, bileşenler sentez reaktörüne "eş zamanlı olarak" verilebilmekte, yani farklı bileşenler aynı anda verilebilmektedir.

Mevcut buluşa uygun yöntemin bir uygulamasına göre, bileşenler sentez reaktörüne "orantılı olarak" verilmekte, yani sentez reaktörüne verilen karışımın her bir bileşeninin karışımdaki diğer bileşenlere göre oranı, reaksiyon süresi içinde sabit kalmaktadır.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, yöntemin a) adımı, bir sentez reaktörüne aşağıdakilerin verilmesinden oluşmaktadır:

- Su,

- bakır karbonat ($CuCO_3$) veya türevlerinden biri ve

- (met)akrilik asit ve/veya maleik asit.

Bu adım, sentez reaktöründe bir bakır (met)akrilat ve/veya bir bakır maleatın hazırlanmasına yol açmaktadır.

"Bakır (met)akrilat" terimi, bir bakır akrilat ve/veya bir bakır metakrilat anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır.

Bir uygulamaya göre, (met)akrilik asit ve/veya maleik asit bakır karbonat bileşiği veya türevlerinden birine göre molar fazlalığa sahip bulunmakta ve böylece, bakır atomlarının tamamının sentez reaktöründe iyonize formda mevcut olması sağlanmaktadır.

Buluşun başka bir yönüne göre, a) adımında elde edilen bakır (met)akrilat ve/veya bakır maleat ile c) adımı ve isteğe bağlı olarak a3) adımı uyarınca polimerize edilecek olan söz konusu (met)akrilik monomer(ler) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık) %0.5 ile %5 arasında, örneğin %1 ile %4 arasında veya %1.5 ile %3 arasındadır.

Mevcut buluşun başka bir uygulamasına göre, yöntemin a) adımı, bir sentez reaktörüne aşağıdakilerin verilmesinden oluşmaktadır:

- Su,

- bakır karbonat ($CuCO_3$) veya türevlerinden biri,

- demir sülfat ($FeSO_4$) (veya hidratlı türevlerinden biri) ve/veya demir karbonat ($FeCO_3$) ve

- (met)akrilik asit ve/veya maleik asit.

Bu adım, sentez reaktöründe bir bakır/demir (met)akrilat ve/veya bir bakır/demir maleatın hazırlanmasına yol açmaktadır.

"Bakır/demir (met)akrilat" terimi, bir bakır/demir akrilat ve/veya bir bakır/demir metakrilat anlamına gelir şekilde anlaşılmaktadır.

Bir uygulamaya göre, (met)akrilik asit ve/veya maleik asit bakır karbonat bileşiği veya türevlerinden birine, demir sülfata ve demir karbonata göre molar fazlalığa sahip bulunmakta ve böylece, bakır ve demir atomlarının tamamının sentez reaktöründe iyonize formda mevcut olması sağlanmaktadır.

Buluşun başka bir yönüne göre, örneğin demir sülfat veya bunun hidratlı türevlerinden biri şeklinde olan demir tuzu ile polimerize edilecek olan söz konusu (met)akrilik monomer(ler) arasındaki kütle yüzdesi (ağırlık/ağırlık) %0.01 ile %3 arasında, örneğin %0.03 ile %1 arasında veya %0.05 ile %0.5 arasındadır.

Mevcut buluşun bir uygulamasına göre, bakır karbonat tipi bileşik veya türevlerinden biri (a1) ile polimerize edilecek olan söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %3 arasında, örneğin %0.005 ile %1 arasında veya %0.01 ile %0.8 arasındadır.

Mevcut buluşun başka bir uygulamasına göre, demir tuzu ve/veya demir karbonat (a2) ile polimerize edilecek olan söz konusu anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol), %0.001 ile %3 arasında, örneğin %0.005 ile %1 arasında veya %0.01 ile %0.5 arasındadır.

Mevcut buluşun özellikle daha fazla tercih edilen bir uygulamasına göre, yöntem sırasında sentez reaktörüne herhangi bir demir tuzu, örneğin demir sülfat verilmemektedir.

Mevcut buluşun başka bir yönüne göre, yöntem, polimerizasyonu içeren c) adımı sonrasında reaksiyon yan ürünlerinin uzaklaştırılmasına yönelik herhangi bir adımı içermemektedir.

Mevcut buluşun başka bir yönüne göre, yöntem, polimerin kısmi veya tam nötralizasyonu şeklindeki ek bir adımı içermektedir.

Polimerin aktif asit sitelerinin bir nötralizasyon maddesi tarafından nötralizasyonuna yönelik molar yüzde örneğin %10 ile %90 arasında, örneğin %15 ile %85 arasında değişebilmektedir.

Elde edilen polimerin nötralizasyonu ayrıca basit (yalnızca bir nötralizasyon maddesi) veya çoklu (birkaç nötralizasyon maddesi) olabilmektedir.

Nötralize edici madde, nötralizasyon sonrasında polimer çözeltisinde mevcut karşıiyon örneğin kalsiyum iyonu, sodyum iyonu, potasyum iyonu, lityum iyonu, magnezyum iyonu, baryum iyonu, çinko iyonu, alüminyum iyonu ve bir aminden oluşan gruptan seçilecek biçimde tercih edilmektedir.

Örneğin, aşağıdaki nötralizasyon modlarının tek başına veya kombinasyon halinde öngörülmesi mümkündür:

- Polimerin aktif asit sitelerinin kalsiyum iyonu barındıran bir nötralizasyon maddesi tarafından nötralizasyonuna ilişkin %15 ile %40 arasındaki, örneğin %20 ile %35 arasındaki bir nötralizasyon molar yüzdesi,

- polimerin aktif asit sitelerinin sodyum iyonu barındıran bir veya daha fazla monofonksiyonel nötralizasyon maddesi tarafından nötralizasyonuna ilişkin %7 ile %70 arasındaki, örneğin %20 ile %60 arasındaki bir nötralizasyon molar yüzdesi ve

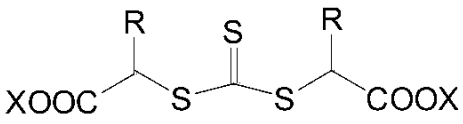
- polimerin aktif asit sitelerinin magnezyum, baryum, çinko veya alüminyum iyonu veya bir amin veya bunların karışımlarını barındıran bir nötralizasyon maddesi tarafından ve özellikle magnezyum iyonu barındıran bir nötralizasyon maddesi tarafından nötralizasyonuna ilişkin %0 ile %30 arasındaki, örneğin %5 ile %25 arasındaki bir nötralizasyon molar yüzdesi.

<u>Bir (Met)akrilik Asit Polimerinin Çözelti İçinde Hazırlanmasına Yönelik Bileşiklerin Kombinasyonu</u>

Mevcut buluş ayrıca, bakır karbonat tipi en az bir bileşiğin veya türevlerinden birinin ve

- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve

- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği

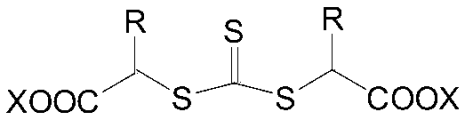


(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşiğin, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin çözelti içinde hazırlanmasına yönelik kullanımıyla da ilgilidir.

Mevcut buluş ayrıca,

- bakır karbonat tipi en az bir bileşiğin veya türevlerinden birinin,
- bir demir tuzunun, örneğin demir sülfat ve/veya isteğe bağlı olarak demir karbonatın ve
-



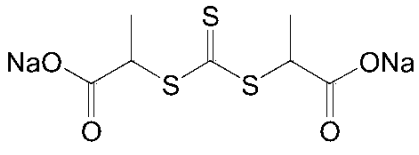
- X'in Na, K veya H'yi temsil ettiği ve
- R'nin 1 ila 5 karbon atomunu içeren bir alkil zincirini temsil ettiği

(I)

şeklindeki formül (I)'e sahip bir bileşiğin,

SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip bir (met)akrilik asit polimerinin çözelti içinde hazırlanmasına yönelik kullanımıyla da ilgilidir.

Mevcut buluşun bir yönüne göre, söz konusu en az bir formül (I) bileşiği dipropil tritiyokarbonat (DPTTC, CAS No. 6332-91-8) veya tuzları, örneğin



(II)

şeklindeki formül (II) ile temsil edilen disodyum tuzu (sodyum dipropiyonat tritiyokarbonat, CAS No. 86470-33-2) şeklindedir ve SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye sahip söz konusu (met)akrilik asit polimerinin çözelti içinde hazırlanması amacıyla kullanılmaktadır.

ÖRNEKLER

Aşağıdaki örneklerin her birinde, buluşa uygun polimerlerin moleküler kütlesi (örneğin ortalama moleküler kütlesi (Mw) veya sayıca moleküler kütlesi (Mn)) Boyut Dışlama Kromatografisi (SEC) veya Jel Geçirim Kromatografisi (GPC) vasıtasıyla belirlenmektedir.

Bu teknikte, bir detektörle donatılmış olan WATERS™ marka bir sıvı kromatografi cihazı kullanılmaktadır. Bu detektör, WATERS™ marka bir kırılım (refraktometrik) konsantrasyon detektörüdür.

Bu sıvı kromatografi cihazı, üzerinde çalışılmakta olan polimerlere ait farklı moleküler ağırlıkları birbirinden ayırt etmek üzere bu alanda deneyimli bir kişi tarafından uygun bir biçimde seçilen bir boyut dışlama kolonuyla donatılmaktadır.

Sıvı ayrıştırma fazı, 1 N sodyum hidroksitle pH 9.00 değerine ayarlanan ve 0.05 M $NaHCO_3$, 0.1 M $NaNO_3$, 0.02 M trietanolamin ve %0.03 NaN_3 içeren bir sulu fazdır.

Ayrıntılı bir ifadeyle belirtmek gerekirse, birinci bir adımda polimerizasyon çözeltisi, akış işaretçisi veya dahili standart olarak işlev gösteren dimetilformamidin %0.04 oranında ilave edildiği SEC sıvı ayrıştırma fazına karşılık gelen SEC çözdürme çözücüsü içinde kuru ağırlıkça %0.9'luk orana göre seyreltilmektedir. Daha sonra, 0.2 µm'lik bir filtrede filtrasyon gerçekleştirilmektedir. Ardından 100 µL'si kromatografi cihazına enjekte edilmektedir (ayrıştırıcı: 1 N sodyum hidroksitle pH 9.00 değerine ayarlanan ve 0.05 M $NaHCO_3$, 0.1 M $NaNO_3$, 0.02 M trietanolamin ve %0.03 NaN_3 içeren bir sulu faz).

Sıvı kromatografi cihazı, debisi 0.8 ml/dak olarak ayarlanan bir izokratik pompayı (WATERS™ 515) barındırmaktadır. Kromatografi cihazı ayrıca bir fırına yer vermekte olup bu fırın da aşağıdaki kolon sistemini seri olarak içermektedir: 6 cm uzunluğa ve 40 mm iç çapa sahip GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ tipi bir ön kolon ve 30 cm uzunluğa ve 7.8 mm iç çapa sahip ULTRAHYDROGEL WATERS™ tipi bir doğrusal kolon. Algılama sistemi ise RI WATERS™ 410 tipi bir kırılım detektöründen oluşmaktadır. Fırın 60°C'lik bir sıcaklığa getirilmekte ve refraktometre 45°C'lik bir sıcaklığa getirilmektedir.

Kromatografi cihazı, aşağıda belirtilen tedarikçileri tarafından belgelenmiş olan farklı moleküler kütlelere ilişkin sodyum poliakrilat toz standartlarıyla kalibre edilmektedir: POLYMER STANDARD SERVICE veya AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION.

Polimerin polidispersite indeksi (PI), kütlece ortalama moleküler kütlenin (Mw) sayıca ortalama moleküler kütleye (Mn) oranıdır ve bunların değerleri yukarıda Boyut Dışlama Kromatografisinde açıklandığı şekilde belirlenmektedir. Dolayısıyla, PI indeksi PI = Mw/Mn eşitliğine göre hesaplanmakta olup Mw ve Mn SEC vasıtasıyla ölçülmektedir.

Artık monomerlerin miktarı, bu alanda deneyimli kişilerce bilinen standart teknikler, örneğin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) vasıtasıyla ölçülmektedir.

Örnek 1:

Bu örneğin amacı, buluşa uygun (met)akrilik asit polimerlerinin aşağıdakiler kullanılarak hazırlanışının gösterilmesidir:

- Bir dipropiyonat tritiyokarbonat (DPTTC) tuzu,
- $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat ve
- isteğe bağlı olarak $FeCO_3$ formundaki demir karbonat.

Test 1 – Buluş Dışı:

Buluş dışındaki bu testte, $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat eklenmemektedir. Dipropiyonat tritiyokarbonat (DPTTC) tuzu da kullanılmamaktadır. Mevcut buluşla temin edilen bileşikler yerine, $FeSO_4.7H_2O$ formundaki bir demir tuzu kullanılmaktadır.

245 gr su, 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol), 0.15 gr $FeCO_3$ formundaki demir karbonat (1.3×10^{-3} mol) ve 10 gr akrilik asit (0.139 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 269.8 gr akrilik asit (3.75 mol) ve
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2.

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 2 – Buluş Dışı:

Buluş dışındaki bu testte, $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat eklenmemektedir. Dipropiyonat tritiyokarbonat (DPTTC) tuzu da kullanılmamaktadır.

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol) ve 2.5 gr akrilik asit (0.0347 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 277.3 gr akrilik asit (3.85 mol) ve
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2.

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 3 – Buluş Dışı:

Buluş dışındaki bu testte, dipropiyonat tritiyokarbonat (DPTTC) tuzu eklenmemektedir.

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol), 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol) ve 10 gr akrilik asit (0.139 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 274.8 gr akrilik asit (3.82 mol) ve
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2.

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 4 – Buluş Dışı:

Buluş dışındaki bu testte, $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat eklenmemektedir.

245 gr su, 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol) ve 2.5 gr akrilik asit (0.0347 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 277.3 gr akrilik asit (3.85 mol),
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2 ve
- 33.5 gr su içinde çözdürülmüş olan 4.4 gr %20.9 DPTTC (yani 0.9 gr %100 DPTTC veya 3×10^{-3} mol).

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 5 – Buluş:

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol), 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol) ve 15 gr akrilik asit (0.208 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 264.8 gr akrilik asit (3.68 mol),

- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2 ve

- 34.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 5.4 gr %20.9 DPTTC (yani 1.1 gr %100 DPTTC veya 4×10^{-3} mol).

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 6 – Buluş:

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol), 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol) ve 2.5 gr akrilik asit (0.0347 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşılıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 277.3 gr akrilik asit (3.85 mol),

- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2 ve

- 33.5 gr su içinde çözdürülmüş olan 4.35 gr %20.9 DPTTC (yani 0.9 gr %100 DPTTC veya 3×10^{-3} mol).

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Test 7 – Buluş:

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol) ve 0.28 gr $FeSO_4.7H_2O$ formundaki demir sülfat (1.0×10^{-3} mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır. Bu testte, reaktörün kap kısmına (met)akrilik veya maleik asit tipi anyonik monomer eklenmemektedir.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 279.8 gr akrilik asit (3.89 mol),
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2 ve
- 33.5 gr su içinde çözdürülmüş olan 4.35 gr %20.9 DPTTC (yani 0.9 gr %100 DPTTC veya 3×10^{-3} mol).

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

<u>Test 8 – Buluş:</u>

245 gr su, 0.29 gr $CuCO_3.Cu(OH)_2$ formundaki bakır karbonat (1.2×10^{-3} mol) ve 5.3 gr akrilik asit (0.0736 mol), mekanik bir karıştırıcı ve yağ banyosu tipi ısıtma özelliğiyle donatılmış bir cam sentez reaktörüne konulmaktadır.

90°C'lik bir sıcaklığa ulaşıncaya kadar ısıtma yapılmaktadır.

Aşağıdakiler 2 saatlik bir süre boyunca eş zamanlı ve sürekli olarak eklenmektedir:

- 274.5 gr akrilik asit (3.81 mol),
- 9.4 gr su içinde çözdürülmüş olan 35.3 gr %35 H_2O_2 ve
- 33.5 gr su içinde çözdürülmüş olan 4.4 gr %20.9 DPTTC (yani 0.9 gr %100 DPTTC veya 3×10^{-3} mol).

1 saat 30 dakika süreyle 90°C'de pişirme yapılmaktadır.

pH = 8 değeri elde edilinceye kadar %50 sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralizasyon yapılmaktadır.

Bütün sonuçlar Tablo 1'de bir araya getirilmiştir.

Test No.	Molar %, DPTTC/ monomerler	Molar %, $CuCO_3$/ monomerler	Molar %, $FeSO_4$/ monomerler	Mw (g/mol)	PI
1 – OINV	na	na	0.026	**36,000**	**6.4**
2 – OINV	na	0.03	na	**12,060**	**3.2**
3 – OINV	na	0.03	0.026	**6,860**	**2.7**
4 – OINV	0.08	na	0.026	**38,765**	**5.1**
5 – INV	0.10	0.03	0.026	4,060	2.3
6 – INV	0.08	0.03	0.026	4,055	2.3
7 – INV	0.08	0.03	0.026	4,540	2.3
8 – INV	0.08	0.03	na	5,885	2.6

Tablo 1

na: uygulanabilir değil

INV: Buluş

OINV: Buluş dışı

Molar %, DPTTC/monomerler: Söz konusu formül (I) bileşiği ile söz konusu polimerize edilecek anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol)

Molar %, $CuCO_3$/monomerler: Bakır karbonat tipi bileşik veya türevlerinden biri (a1) ile söz konusu polimerize edilecek anyonik monomer(ler) arasındaki molar yüzde (mol/mol); buradaki durumda bakır karbonat tipi bileşik $CuCO_3.Cu(OH)_2$ şeklindedir.

Test 5 ila 8'deki çalışma koşulları, SEC vasıtasıyla ölçüldüğü şekliyle 6,500 g/mol değerinden düşük bir moleküler kütleye ve 2.7 değerinden düşük bir PI indeksine sahip bir (met)akrilik asit polimerinin sulu çözelti içinde elde edilmesini mümkün hale getirmektedir.