(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 955567 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 955567

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC^6)
C02F 5/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.11.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.11.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.05.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.11.1994 US 342951

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** 100 Independence Mall West, Philadelphia Pa. 19106-2399, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **King, Kathleen Joan,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Hann, William Mathis,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Weinstein, Barry,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Pintakerrostuman muodostumisen esto vesifaasissa

Förhindrande av skalbildning i vattenfas

Saostumien muodostumisen estäminen vesisysteemeissä - Förhindrande av avlagring i vattensystem

Tämä keksintö liittyy entistä parempaan menetelmään saostumien muodostumisen estämiseksi ja parempaan korrosionestoon vesisysteemeissä lisäämällä vähäisiä määriä pienimolekyylipainoisia vesiliukoisia polymeerejä. Tarkemmin sanoen keksintö liittyy sellaisten monomeerien valintaan, jotka yhdessä polymeroituna muodostavat polymeerikoostumuksia, joilla ilmenee odottamattomasti parantunutta saostumisen estoa ja korroosion estoa vesisysteemeissä kuten jäähdytysvesissä, jotka sisältävät fosfaatteja, rautaa, sinkkiä ja muita saostumia muodostavia suoloja.

Monissa teollisissa käyttökohteissa ja asuntoalueilla käytetään vettä, joka sisältää suhteellisen runsaasti epäorgaanisia suoloja. Nämä suolat muodostuvat reaktiossa, johon osallistuvat metallikationit kuten kalsium, magnesium tai barium, epäorgaanisten anionien kuten fosfaatin, karbonaatin ja sulfaatin kanssa. Nämä suolat liukenevat niukasti veteen, ja kun niiden pitoisuus vedessä lisääntyy, tai kun niitä sisältävän veden pH tai lämpötila kohoaa, nämä suolat helposti saostuvat liuoksesta, kiteytyvät ja muodostavat kovia kerrostumia, saostumia pinnoille. Saostumisen muodostuminen on ongelmallista lämmönsiirtolaitteissa, lämmityskattiloissa, öljynkäsittelyn vaiheissa sekä vaatteissa, jotka pestään tällaisilla kovilla vesillä.

Monissa jäähdytysvesisysteemeissä, muun muassa teollisissa jäähdytystorneissa ja hiiliteräksestä valmistetuissa lämmönsiirtimissä ilmenee liuenneesta hapesta johtuvia korroosioongelmia. Korroosion estämiseen käytetään erilaisia inhibiittoreita kuten ortofostaattia, polyfosfaattia tai sinkkiyhdisteitä, yksin tai yhdistelminä. Fosfaattien lisääminen edistää kuitenkin erittäin niukkaliukoisten fosfaattisuolojen kuten kalsiumfosfaatin muodostumista. Myös sinkkiyhdisteiden lisää-

minen aiheuttaa liukenemattomien suolojen kuten sinkkihydroksidin ja sinkkifosfaatin saostumista. Jäähdytysvesissä on tavallisesti muitakin epäorgaanisia hiukkasia, esimerkiksi liejua, mutaa ja savea. Hiukkaset kiinnittyvät helposti pinnoille ja estävät siten veden virtausta ja lämmönsiirtoa, ellei niitä saada tehokkaasti dispergoitua.

Prossesseja, joissa saostumia muodostavien aineiden saostumista estävästä lisäaineesta olisi hyötyä, ovat muun muassa jäähdytysvesi, lämmitysvesi, geotermisen lämmitysprosessin vesi, sokeri prosessointi ja suolanpoistomenetelmien vaiheet, joissa käytetään tislausta. Kaikissa näissä prosesseissa lämpöä siirretään veteen tai pois siitä, ja se voi pahentaa saostusmisongelmia monellakin tavalla.

Saostumia muodostavia suoloja sisältävien vesisysteemien stabiloinnissa käytetäään yhtä tai useampaa mekanismia. Saostumista voidaan estää sitä viivyttämällä rajoittamalla suolojen kokoa subkolloidisiin mittoihin mahdollisesti inhiibittorin adsorptiolla suolakiteeseen pian ydintymisen jälkeen, ja estämällä näin kiteen kasvua suuremmaksi. Toisessa stabilointimekanismissa käytetään hyväksi inhibiittorin kykyä vaikuttaa minkä tahansa muodostuneen saostuman kiderakenteeseen ja vääristää sitä, niin että saostuma hajoaa ja dispergoituu helpommin.

Vesisysteemien stabilointiin on käytetty useita eri menetelmiä. Vesisysteemien saostumisen estäjinä on käytetty polymeerejä, jotka on johdettu (met)akryylihapoista ja suoloista samoin kuin tällaisten polymeerien seoksia muiden yhdisteiden ja polymeerien kanssa.

US-3709815 on tuonut esiin polymeerejä, joiden molekyylipaino on yli 20000 ja jotka sisältävät 15-100 mooli% 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappoa/0-85 mooli% akryylihappoa tai akryyliamidia kalsiumsaostumien dispergoimiseksi huoneen lämpö-

tilassa, ja esittää polymeerejä käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa toimivissa lämmityssysteemeissä.

US-3806367 tuo esiin polymeerejä, joiden molekyylipaino on 1000-10000 ja jotka sisältävät 20-80% akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappoa saostumisen dispergoimiseksi 25°C:ssa vesisysteemeissä.

US-3928196 tuo esiin polymeerejä, joiden molekyylipaino on 1000-10000 ja jotka sisältävät 5-75 mooli% 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappoa/25-95 mooli% akryylihapopoa kalsiumsulfaatin ja kalsiumkarbonaatin saostumisen estämiseksi 65-66°C:ssa.

US-4640793 tuo esiin seoksen, jossa on 20-80% (met)akryylihappoa/20-80% 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappoa sisältäviä polymeerejä, joiden molekyylipaino on enimmillään 25000, yhdessä (met)akryylihappopolymeerien kanssa kalsiumsulfaatin, kalsiumkarbonaatin tai kalsiumfosfaatin saostumsien estämiseen 60-65°C:ssa vesisysteemeissä.

US-4711725 tuo esiin terpolymeerejä, joiden molekyylipaino on 3000-25000 ja jotka sisältävät 10-84 % (met)akryylihappoa/11-40% 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaani-sulfonihappoa ja 5-50% kolmatta monomeeriä estämään kalsiumfosfaatin saostumista 70°C:ssa vesisysteemeissä.

Huolimatta siitä, että on olemassa paljon julkaisuja, joissa käsitellään saostumien muodostumisen estämistä, dispergointia ja/tai stabilointia vesisysteemeissä käyttämällä polymeerejä, jotka on johdettu (met)akryylihaposta, akryyliamidoalkyylisulfonihapoista ja muista etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereistä korkeintaan 70 celsiusasteen lämpötiloissa, yhdenkään perinteisen materiaalin tai yhdistelmän ei ole havaittu olevan täysin tehokas pieninä käyttöpitoisuuksina stabiloitaessa vesisysteemejä, jotka sisältävät kaikkia eri tyyppisiä saostu-

mia muodostavia suoloja, joita yleensä on korkeissa lämpötiloissa, esimerkiksi yli noin 80°C:ssa, toimivien jäähdytystornien vesissä, erityisesti raudan ja fosfaattisuolojen läsnäollessa. Tähän mennessä kukaan ei ole keksinyt, että jos tiettyjä tunnettuja materiaaleja, joita näissä sovelluskohteissa käytetään, polymeroidaan yhdessä tietyissä valituissa painosuhteissa muodostamaan pienimolekyylipainoinen vesiliukoinen polymeerikoostumus, voidaan saavuttaa kaikkien aineosien parhaat mahdolliset stabilointiominaisuudet korkeissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on päästä tunnetun tekniikan ongelmista tuomalla entistä paremman menetelmän vesisysteemien stabilointiin korkeiden lämpötilojen olosuhteissa.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä stabiloida vesisysteemi estämällä epäorgaanisten suolojen saostuminen lisäämällä vesisysteemiin tehoava määrä vesiliukoista polymeeriä, joka sisältää monomeeriyksiköt a) 40-60 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa valittuna ryhmästä 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 2-metakryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 3-metakryyliamido-2-hydroksi-1-propaanisulfonihappo ja niiden suolat, ja b) 40-60 paino% tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeriä, joka valitaan ryhmästä akryylihappo ja metakryylihappo ja niiden suolat polymeerin painokeskimääräisen molekyylipainon ollessa noin 3000 - noin 10000 ja vesisysteemin käsittäessä epäorgaanisia ioneja, jotka valitaan ryhmästä rauta-, einkki-, kalsium-, fosfaatti- ja molybdaattiionit ja vesisysteemin lämpötilan ollessa yli noin 80°C.

Esillä olevan keksinnön kohteena on myös menetelmä stabiloida vesisysteemi estämällä epäorgaanisten suolojen saostumista lisäämällä vesisysteemiin tehoava määrä vesiliukoista polymeeriä, joka sisältää monomeeriyksiköt a) 30-60 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa valittuna ryhmästä 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 2-metakryyliamido-2-metyyli-1-

propaanisulfonihappo, 3-metakryyliamido-2-hydroksi-1-propaanisulfonihappo ja niiden suolat, ja b) 35-65 paino% tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeriä, joka valitaan ryhmästä akryylihappo ja metakryylihappo ja niiden suolat, ja c) 0,1 - 10 paino% tyydyttymätöntä ionisoitumatonta monomeeriä, joka valitaan ryhmästä tert-butyyliakryyliamidi, tert-oktyyliakryyliamidi, dimetyyliakryyliamidi, akryyliamidi, akryloyylimorfoliini, styreeni, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, hydroksietyylimetakrylaatti ja hydroksipropyyliakrylaatti polymeerin painokeskimääräisen molekyylipainon ollessa noin 3000 - noin 12000 ja vesisysteemin käsittäessä epäorgaanisia ioneja, joka valitaan ryhmästä rauta-, sinkkki-, kalsium-, fosfaatti- ja molybdaatti-ionit ja vesisysteemin lämpötilan ollessa yli noin 80°C.

Olemme keksineet, että on mahdollista laatia valikoidun pienimolekyylipainoisia polymeerikoostumuksia, jotka on muodostettu valituissa painosuhteissa, niin että kaikkien näiden tunnettujen monomeerien hyödylliset saostumien muodostumista ehkäisevät ominaisuudet saadaan hyödynnettyä, ja tuloksena on odottamattomasti parempi stabilointikyky vesisysteemeissä korkeissa lämpötiloissa verrattuna vastaaviin perinteisiin homopolymeereihin, kopolymeereihin ja niiden seoksiin.

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisia polymeerikoostumuksia ovat sellaiset, jotka sisältävät yksiköitä vähintään kahden tyyppisistä monomeereistä: 1) karboksyylihappotyyppisistä ja niiden suoloista, 2) sulfonihappotyyppisistä ja niiden suoloista ja valinnaisesti 3) yksikön, joka on johdettu tietyistä tyydyttymättömistä ionisoitumattoman tyyppisistä monomeereistä.

Tässä yhteydessä termit "(met)akrylaatti" ja "(met)akryyliamidi" tarkoittavat joko vastaavaa akrylaattia tai metakrylaattia tai akryyliamidia tai metakryylimidia. Samoin tässä yhteydessä termi "substituoitu" erilaisiin (met)akryyliamideihin liitettynä tarkoittaa, että näissä yhdis-

teissä typpeen liittyvä yksi tai molemmat vetyatomit on korvattu, esimerkiksi (C_1-C_8)alkyyli- tai hydroksi(C_1-C_8)alkyyliryhmillä. Silloin kun termiä "substituoitu" käytetään eri alkyyli(met)akrylaatiestereiden yhteydessä se tarkoittaa, että alkyyliryhmän yksi tai useampi vety on korvattu, esimerkiksi hydroksyyliryhmillä.

Tässä yhteydessä kaikki mainitut prosenttimäärät tarkoittavat painoprosenttia, ellei muuta ole mainittu. Monomeerisestä 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihaposta käytetään tästä eteenpäin lyhennettä "AMPS", joka on Lubrizol Corporation -yhtiön (Wickliffe, Ohi, USA) tavaramerkki.

Ilmaisu "estää saostumista" tarkoittaa saostumia muodostavien suolojen liuottamista tai saostuneiden saostumia muodostavien suolojen määrän vähentämistä. Ilmaisu "saostumia muodostava suola" kattaa esimerkiksi kalsiumkarbonaatin, kalsiumsulfaatin, kalsiumfosfaatin, bariumsulfaatin ja magnesiumsuolat. "Stabiloinnilla" tarkoitamme yhdistelmää saostumia muodostavien suolojen saostumisen estäminen ja kaiken muodostuvan sakan hiukkaskoon pitäminen tarpeeksi pienenä (alle noin 0,45 mikronia), niin että saoshiukkaset eivät normaalisti keräänny metallipinnoille kuten lämmönsiirtimissä tai muun tyyppisille pinnoille kuten tornin täytteeseen.

Ilmaisulla "vesisysteemi" tarkoitetaan esimerkiksi jähdytysvettä, lämmitysvettä, suolanpoistovettä, sokerihaihduttimia, geotermisten prosessien vesiä, monivaiheisia flash-tislaussysteemejä sekä massa- ja paperivalmistuksen vesiä.

Tyydyttymättömiä sulfonihapn ja niiden suolojen yksiköitä voi olla polymeerikoostumuksessa 30-60 paino%, edullisesti 35-50 paino%, edullisimmin 40-50 paino%. Keksinnön kannalta sopivia tyydyttymättömiä sulfonihappomonomeerejä ovat esimerkiksi 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 2-metakryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, styreenisulfonihappo,

vinyylisulfonihappo, 3-metakryyliamido-2-hydroksi-1-propaanisulfonihappo, 3-sulfopropyyliakrylaatti, 3-sulfopropyylimetakrylaatti ja niiden suolat. Suositeltavia tyydyttymättömiä sulfonihappoyksiköitä ovat 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihaposta saatavat. Suositeltavia suoloja ovat esimerkiksi natrium-, kalium- ja ammoniumsuolat.

Tyydyttymättömien karboksyylihappomonomeerien tai niiden suolojen yksiköiden määrä voi polymeerikoostumuksessa olla 35-65 paino%, edullisesti 45-60 paino%, edullisimmin 50-60 paino%. Tähän keksintöön sopivia tyydyttymättömiä karboksyylihappomonomeerejä ovat esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, maleiinihappoanhydridi ja niiden suolat. Suositeltavimpia tyydyttymättömien karboksyylihappojen monomeeriyksiköitä ovat akryylihaposta tai metakryylihaposta saatavat, suositeltavimpana akryylihaposta saatavat. Suositeltavia suoloja ovat esimerkiksi natrium-, kalium- tai ammoniumsuolat.

(Met)akryylihapon tai vastaavien suolamuotojen yksiköiden uskotaan edistävän polymeerin kiinnittymistä kasvavaan kiteeseen tai saostumia muodostavien suolojen hiukkaspinnoille ja estävän näin saostumista, mutta yksin käytettynä ne ovat tehottomia, ilman siis sulfonihappoyksiköitä polymeerikoostumuksessa. Kun käytetään sulfonihapon tai vastaavien suolamuotojen yksiköitä yli noin 30 paino% seurauksena on odottamattomasti (met)akryylihappokomponentin parantuneet kalsiumtoleranssiin ja fosfaattistabilointiin liittyvät ominaisuudet sekä parempi stabiilisuus raudan läsnäollessa.

Kun polymeerikoostumuksessa käytetään tyydyttämättömiä ionisoitumattomia monomeeriyksiköitä niiden määrä voi olla 0,1 - 10 paino%, edullisesti 0,5 - 10 paino% ja edullisimmin 5-10 paino%. Keksinnössä käytettäväksi sopivia valinnaisia tyydyttämättömiä ionisoitumattomia monomeerejä ovat esimerkiksi substituoimattomat tai substituoidut (met)akryyliamidit kuten (C_1-C_8)alkyyli- tai hydroksi(C_1-C_8)alkyylimetakryyliamidit ja (C_1-

C_8)alkyyli- tai hydroksi(C_1-C_8)akryyliamidit, substituoimattomat tai substituoidut (met)akrylaattiesterit kuten (C_1-C_8)alkyyli- tai hydroksi(C_1-C_8)metakrylaatit ja (C_1-C_8)alkyyli- tai hydroksi(C_1-C_8)akrylaatit samoin kuin aromaattiset hiilivetymonomeerit kuten styreeni ja vinyylitolueeni. Edullisesti valinnaiset tyydyttymättömät ionisoitumattomat monomeeriyksiköt ovat sellaisia, jotka saadaan yhdestä tai useammasta seuraavista: tert-butyyliakryyliamidista, tert-oktyyliakryyliamidista, dimetyyliakryylimidista, akryyliamidista, akryloyylimorfoliinista, styreenistä, etyyliakrylaatista, butyyliakrylaatista, hydroksietyylimetakrylaatista tai hydroksipropyyliakrylaatista.

Uskomme, että noin lisäämällä noin 5 % ionisoitumatonta monomeeriä polymeerikoostukseen voidaan pienimmillä sulfonihappoyksikkötasoilla saavuttaa tyydyttävä saostumisen estyminen, esimerkiksi 35 % AMPS ionisoitumattomien monomeerien kanssa versus 40 % AMPS ilman ionisoitumatonta monomeeriä. Uskomme myös, että käytettäessä esillä olevan keksinnön mukaisia polymeerikoostumuksia, jotka sisältävät noin 5 % ionisoitumattomia monomeeriyksiköitä voidaan käyttää pienempiä polymeeriannostasoja, joilla päästään tyydyttävään saostumisen estoon suurilla rauta- tai fosfaattitaustatasoilla.

Kalsium- ja rautasuolojen läsnäolo fosfaattipitoisissa vesisysteemeissä aiheuttaa saostumisongelmia. Kalsiumionitasot voivat vaihdella alueella 100-1000 ppm, tyypillisesti 200-600 ppm. Rautatasot (rauta(2) tai rauta(3)) voivat vaihdella nollasta 3 ppm:iin, tyypillisesti 0,1 - 1 ppm. Fosfaatti-ionitasot voivat vaihdella alueella 2-30 ppm, tyypillisesti 5-15 ppm.

Vaikka fosfaattisaostumisongelmia jäähdytysvesissä voidaan hoitaa käyttämällä suuria lisäainemääriä, on toivottavaa päästä pieniin lisäainetasoihin kontaminoitumisen minimoimiseksi ja toiminnan taloudellisen kannattavuuden ylläpitämiseksi. Esillä olevan keksinnön mukaisia vesiliukoisia polymeerejä voidaan käyttää tasoalueella noin 0,1 - noin 100 ppm vesisysteemin

painosta, edullisesti tyydyttäviin saostumisen estoon pääsemiseksi polymeerejä käytetään noin 5 - noin 20 ppm .

Esillä olevan keksinnön mukaisilla polymeerikoostumuksilla voidaan estää epäorgaanisten suolojen saostumista pH-alueella 6,5 - noin 10, edullisesti pH-alueella 7 - noin 9. Jäähdytysvesisysteemeihin lisätään korroosiota estäviä sinkkikationeihin tai molybdaattianioneihin perustuvia suoloja yleisesti. Käytettäessä polymeerejä, joiden koostumus on esillä olevan keksinnön mukainen voidaan odottamattomasti estää tehokkaasti epäorgaanisten suolojen saostumista vesisysteemeissä korkeissa lämpötiloissa, yli noin 80°C:ssa, edullisesti yli 80 - noin 100°C:ssa. Stabiloiduissa fosfaattipitoisissa jäähdytysvesisysteemeissä, joissa käyttölämpötilat ovat yli noin 60°C, on vaikea pitää pintoja karstattomina, ja sinkkisuolapitoisia korroosionestoaineita sisältävissä systeemeissä ilmenee samanlaisia ongelmia noin yli 70°C:ssa (ks. "Choosing the Correct Cooling-Water Program", J R Macdonald, Chemical Engineering, January 1987). Olemme keksineet, että esillä olevan keksinnön mukaisilla polymeerikoostumuksilla saadaan odottamattomasti stabiloitua fosfaattipitoisia vesisysteemejä lämpötilan ollessa yli 80°C.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäväksi sopivien valikoituja yksiköitä valituissa painosuhteissa sisältävien polymeerikoostumusten massakeskimääräinen molekyylipaino (M_w) vaihtelee alueella noin 3000 - noin 12000, edullisesti 3000-10000, edullisimmin 4000-7000. Painokeskimääräiset molekyylipainot on saatu geelipermeaatiokromatografia- (GPC) analyysillä tunnettuja poly(met)akryylihappostandardeja käyttäen. Polymeerikoostumusten osalta, jotka eivät sisällä ionisoitumattomia monomeeriyksiköitä, ts. pelkkiä sulfoni- ja karboksyylihappoyksiköitä, uskomme, että käyttämällä suurempia sulfoniyksikkötason koostumuksia saadaan laajennettua molekyylipainotoleranssin ylärajaa saostumisen estämisen pysyessä tyydyttävänä. Uskomme myös, että lisäämällä noin 5-10 % ionisoitumatonta monomeeriä

AA/AMPS-polymeerikoostumuksiin saadaan laajennettua molekyylipainotoleranssin ylärajaa saostumisen estämisen pysyessä tyydyttävänä.

Seuraavissa esimerkeissä on kuvattu yksityiskohtaisesti joitain keksinnön toteutusmuotoja. Kaikki suhteet, osat ja prosentit on ilmoitettu painoon perustuen ellei muuta ole mainittu, ja kaikki käytetyt reagenssit ovat hyvää kauppalaatua ellei muuta ole mainittu.

Esimerkki 1

(Polymeerikoostumusten syntetointi)

Esillä olevassa keksinnössä käytettäväksi sopivat polymeerit voidaan valmistaa alan ammattimiehen tuntemin polymerointimenetelmin. Ne voidaan valmistaa vesiperustaisella polymeroinnilla, liuotinpolymeroinnilla tai massapolymeroinnilla. Suositeltavin on vesiperustainen polymerointi. Polymerointi voidaan toteuttaa eräluonteisella, samanaikaiseen tai peräkkäiseen syöttöön perustuvalla, puoli-jatkuvatoimisella tai jatkuvatoimisella prosessilla. Edullisesti polymerointi voidaan suorittaa samanaikaiseen syöttöön perustuvalla tai jatkuvalla prosessilla.

Samanaikaiseen syöttöön perustuvaa prosessia käytettäessä initiaattori ja monomeerit tuodaan tavallisesti reaktioseokseen kahtena erillisenä virtana, joissa syöte on lineaarista, ts. vakionopeuksilla. Virrat voidaan porrastaa, niin että yksi tai useampi virroista syötetään täysin ennen muita. Reaktoriin voidaan myös lisätä osa monomeereistä ennen syötön aloittamista. Monomeerit voidaan syöttää reaktioseokseen omina virtoinaan tai yhdistettynä yhteen tai useampaan virtaan.

Esillä olevan keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksessa käytettäväksi sopivia initiaattoreita ovat kaikki tavalliset vesiliukoiset vapaaradikaali-initiaattorit ja redox-initiaatto-

rit. Sopivia vapaaradikaali-initiaattoreita ovat esimerkiksi peroksidit, persulfaatit, peresterit ja atso-initiaattorit. Sopivia redox-initiaattoreita ovat esimerkiksi peroksidit kuten vetyperoksidi, ja persulfaatit kuten natriumpersulfaatti. Voidaan käyttää myös sekainitiaattorisysteemejä, esimerkiksi yhdistelmänä vapaaradikaali-initiaattoria ja redox-initiaattoria. Initiaattoritaso on tavallisesti 0,1 - noin 20 paino% suhteessa polymeroitavien monomeerien kokonaismäärään. Edullisesti initiaattoria saisi olla läsnä noin 1 - noin 15 %, edullisimmin noin 2- noin 10 % suhteessa polymeroitavan monomeerin kokonaispainoon.

Initiaattorin lisäksi voidana käyttää myös yhtä tai useampaa promoottoria. Sopivia promoottoreita ovat esimerkiksi metalli-ionien vesiliukoiset suolat. Sopivia metalli-ioneja ovat esimerkiksi rauta, kupari, koboltti, mangaani, vanadiumn ja nikkeli. Suositeltavia promoottoreita ovat raudan ja kuparin vesiliukoiset suolat. Kun promoottoreita käytetään, niiden määrä voi olla noin 1 - noin 100 ppm suhteessa polymeroitavien monomeerien kokonaispainoon. Edullisesti promoottoria saisi olla noin 3 - noin 20 ppm suhteessa polymeerin monomeerien kokonaispainoon.

Tavallisesti on toivottavaa säätää polymeroitavan monomeeriseoksen pH, erityisesti käytettäessä lämpöinitiaattoreita kuten persulfaattiusuoloja. Polymeroitavan monomeeriseoksen pH voidaan säätää puskurisysteemillä tai lisäämällä sopivaa happoa tai emästä. Systeemin pH pidetään edullisesti alueella noin 3 - noin 8, edullisemmin noin 4 - noin 6,5. Silloinkin kun käytetään redoxparia on optimi-pH-alue, jolla polymerointi toteutetaan, redoxparin valittujen komponenttien mukaan. Systeemin pH voidaan säätää redoxpariin sopivaksi lisäämällä tehoava määrä sopivaa happoa tai emästä.

Silloin kun polymerointi toteutetaan liuospolymerointina muuta liuotinta kuin vettä käyttäen, reaktio tulisi toteuttaa niin,

että polymeroitavia monomeerejä on enimmillään noin 70 paino%, edullisesti noin 40 - noin 60 paino% reaktioseoksen kokonaispainosta. Samoin silloin kun polymerointi toteutetaan vesipolymerointina, reaktio tulisi toteuttaa niin, että polymeroitavia monomeerejä on enimmillään noin 70 paino%, edullisesti noin 40 - noin 60 paino% reaktioseoksen kokonaispainosta. Yleensä on edullista toteuttaa polymerointi vesipolymerointina. Jos liuottimia tai vettä käytetään, ne voidaan viedä suoraan reaktioastiaan kantapanoksena, tai ne voidaan syöttää reaktoriin joko erillisenä syötevirtana tai jonkin muun reaktoriin syötettävän komponentin liuottimena.

Polymerointireaktion lämpötila riippuu valitusta initaattorista, liuottimesta ja halutusta molekyylipainosta. Tavallisesti polymerointilämpötila on enimmillään systeemin kiehumispiste, vaikka polymerointi voidaankin toteuttaa paineessa, jos käytetään korkeampia lämpötiloja. Edullisesti polymerointilämpötila saisi olla noin 50 - noin 95°C, edullisimmin noin 60 - noin 80°C.

Polymeerien molekyylipainon säätelyyn voidaan käyttää ketjunsäätelijöitä tai ketjunsiirtoaineita. Voidaan käyttää mitä tahansa tavallista ketjunsäätelijää tai ketjunsiirtoainetta. Sopivia ketjunsäätelijöitä ovat esimerkiksi merkaptaanit, hypofosfiitit, isoaskorbiinihappo, alkoholit, aldehydit, hydrosulfiitit ja bisulfiitit. Jos käytetään ketjunsäätelijää tai ketjunsiirtoainetta, suositeltavia merkaptaaneja ovat 2-merkaptoetanoli ja 3-merkaptopropionihappo, suositeltava bisulfiitti on natriummetabisulfiitti.

Esimerkki 2

Seuraavassa esitellään koemenetelmää, jossa käytettiin keksinnön mukaisia polymeerikoostumuksia estämään kalsiumfosfaatin saostumista vesisysteemissä. Esillä olevan keksinnön mukaisen koostumuksen sekä vertailupolymeerin lisäämisen aikaansaamat

saostumisen estymisprosentit laskettiin seuraavan kaavan avulla:

(T/I) x 100 = prosentuaalinen (%) estyminen

jossa
T on miljoonasosaa painosta (ppm) liuokseen jääneitä fosfaatti-ioneja kokeen päätyttyä analysoituna askorbiinihappospektrofotometristä menetelmää (APHA Standard Methods, 13th Edition, 1972, p 532) ja

I on kokonaisfosfaatin ppm-määrä koenäytteessä.

Käytettiin seuraavaa yleistä menetelmää:

Fosfaattipitoisuusanalyysi: DR/3000 Spectrophotometer, Hatch-menetelmä, DRE/3000 menetelmäkoodi P4, fosforipitoinen reagenssi (ortofosfaatti), pienen pitoisuuden alue (0-2000 mg/l).

Yksittäiset kalsiumioneja (1200 ppm Ca^{2+}), rauta(2)-ioneja (50 ppm Fe^{2+}) tai sinkki-ioneja (250 ppm Zn^{2+}) sisältävät varastovesiliuokset valmistettiin vastaavista kloridisuoloista, paitsi rauta(2)ioniliuos, joka valmistettiin rauta(2)sulfaattidihydraatista. Valmistettiin myös fosforihappoa käyttäen varastoliuos, joka sisälsi fosfaatti-ioneja (25 ppm PO_4^{3-}).

Lisäksi valmistettiin varastoliuokset (pH säädettynä arvoon 8,0), jotka sisälsivät 0,1 paino% aktiivisia polymeerejä, happomuodossa ilmoitettuna.

Neljän unssin (118,4 ml) astiaan lisättiin tässä järjestyksessä:

a) 40 ml kalsiumionivarastoliuosta,
b) 15-18 ml puhdistettua deionisoitua vettä (täydentämään lopullinen liuos 100 ml:aan),

c) 1,0 ml tai 2,0 ml polymeerivarastoliuosta antamaan pitoisuudet 10 ppm (taulukot 1-5) tai 20 ppm (taulukko 5) aktiivista polymeeriä,
d) 1,0 ml sinkkivarastoliuosta,
e) 40 ml fosfaattivarastoliuosta, ja
f) 1,0 ml rautavarastoliuosta.

Yksi näyte, nimityksenä "100% estyminen" valmistettiin sekoittamalla 40 ml fosfaattivarastoliuosta ja 60 ml puhdistettua deionisoitua vettä. Toinen näyte, "ei polymeeriä", valmistettiin sekoittamalla edellä mainittuja liuoksia a), b), d), e) ja f) ilman polymeerivarastoliuosta.

Lopulliset koekomponenttipitoisuudet taulukoissa 1 ja 2:

Kalsium 480 ppm Ca^{2+} (vastaa 1200 ppm $CaCO_3$)	
Fosfaatti	10 ppm PO_4^{3-}
Polymeeri	10 ppm
Sinkki	2,5 ppm Zn^{2+}
Rauta	0,5 ppm Fe^{2+}

Kaikkien saatujen seosten pH säädettiin arvoon 8,5. Astiat suljettiin sitten ja pantiin vesihauteeseen 85°C:een 17 tunniksi. Tämän jakson jälkeen astiat otettiin hauteesta, liuokset suodatettiin 0,45 mikronin suodatinpaperilla ja suodatettujen näytteiden annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan. Suodatettu liuos laimennettiin sitten ja siitä analysoitiin fosfaatti ppm askorbiinihappomenetelmällä.

Taulukon 3 tulokset saavutettiin muutoin samanlaisissa olosuhteissa kuin taulukon 1 ja 2 osalta, mutta lämpötila säädettiin 70°C:een ja rautavarastoliuosmäärä säädettiin sellaiseksi, että saatiin 1,0 ppm rautaa. Taulukon 4 tulokset saavutettiin muutoin samanlaisissa olosuhteissa kuin taulukon 1 ja 2 osalta, mutta rautavarastoliuosmäärä säädettiin sellaiseksi, että saatiin 0,1, 2 ja 3 ppm rautaa, fosfaattivarastoliuoksen määrä

säädettiin sellaiseksi, että saatiin 5 ppm fosfaattia, ja kalsiumvarastoliuosmäärä puolestaan sellaiseksi, että saatiin 240 ppm kalsiumia. Taulukon 5 tulokset saavutettiin muutoin samanlaisissa olosuhteissa kuin taulukon 1 ja 2 osalta, mutta polymeerivarastoliuosmäärä säädettiin sellaiseksi, että saatiin 20 ppm polymeeriä, rautavarastoliuosmäärä säädettiin sellaiseksi, että saatiin 0,1, 2 ja 3 ppm rautaa, fosfaattivarastoliuoksen määrä säädettiin sellaiseksi, että saatiin 16 ppm fosfaattia, ja kalsiumvarastoliuosmäärä puolestaan sellaiseksi, että saatiin 240 ppm kalsiumia.

Tämän keksinnön puitteissa yli noin 45-prosenttinen estyminen katsotaan tyydyttäväksi korkeiden lämpötilojen vesisysteemien stabiloinnissa, ylin noin 50 prosentin estyminen on edullisempi ja yli noin 60 prosenttinen estyminen edullisinta tyydyttävän stabilointikyvyn kannalta.

Seuraavissa taulukoissa esitetyt koetulokset ovat monissa tapauksissa peräisin useista testeistä (tietyn polymeerinäytteen kohdalla), ja keskiarvot on esitetty merkitsemällä keskiarvoon suoritettujen testien lukumäärä. Jotkut tiedot (esimerkit 9, 31 ja 47) ovat peräisin yleisestä kehityssuunnasta (kokeellinen variaatio), joita käytettiin esillä olevan keksinnön polymeerikoostumusten molekyylirajoja haettaessa, näissä tapauksissa oli saatavilla useita muita tietoja valittujen rajojen määrittämiseksi.

Taulukoissa käytetyt lyhenteet on lueteltu alla koostumuksen kuvauksineen.

AA	Akryylihappo
AMPS	2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo
MAA	Metakryylihappo
tBAM	tert-butyyliakryyliamidi
tOAM	tert-oktyyliakryyliamidi
DMAM	dimetyyliakryyliamidi

HPA hydropksipropyyliakrylaatti
EA etyyliakrylaatti
AMo akryolyylimorfoliini
SSS natriumstyreenisulfonaatti
AM akryyliamidi
HEMA hydroksietyylimetakrylaatti
BA butyyliakrylaatti
St styreeni
AHPSE allyylihydroksyylipropyylisulfonaattieetteri

Esimerkit 3-26

Taulukossa 1 on esitetty AA/AMPS-kopolymeerien tulokset lisääntyvien AMPS-monpomeerimäärien funktiona. Esimerkit 3-8, 12, 25A ja 26 (lihavoitu) on esitetty vertailua varten. Esimerkit 9-11 ja 13-25 kuvaavat, että esillä olevan keksinnön mukaiset valittuja yksiköitä ja pitoisuuksia ja valitulle molekyylipainoalueelle sijoittuvat koostumukset parantavat fosfaattistabilointia muihin (AA/AMPS)-pitoisiin kopolymeereihin verrattuna, jotka:

a) sisältävät alle noin 40 % AMPS (esimerkit 3-6),
b) sisältävät yli noin 60 % AMPS (esimerkki 26),
c) ovat molekyylipainoltaan yli 10000 tai alle noin 3000 (esimerkit 7, 8, 12 ja 26) tai
d) sisältävät AMPS:sta huomattavasti poikkeavia sulfonihappoyksiköitä kuten AHPSE (esimerkki 25A).

TAULUKKO 1

Fosfaattisaostumisen estyminen:

AMPS-pitoisuuden vaikutus polymeerin molekyylipainoon

	Polymeerikoostumus			
Esimerkki	AA%	AMPS%	Mw	Estymis-%
3	100	0	4450	2
4	77	23	4470	3 a
5	64	36*	4600	7 a
6	65	35	4350	23 a
7	60	40	14400	33 a
8	60	40	11600	27 a
9	60	40	7980	25
10	60	40	7410	51 a
11	60	40	4690	55 a
12	51	49	2360	12
13	50	50	3620	43
14	50	50	3750	54
15	50	50	4080	44 b
16	50	50	4150	45 a
17	50	50	4170	61 b
18	50	50	4190	59 c
19	50	50	4450	47 b
20	50	50	4560	60 b
21	50	50	5750	46
22	50	50	5810	52
23	50	50	6800	81 d
24	50	50	6910	46
25	50	50	9340	65
25A	~50	~	7050	9 a
	50***			
26	0	100	14200	1

a=keskiarvo 2 kokeesta b=3 kokeesta, c=4 kokeesta d=5 kokeesta

* = (30 AMPS/6SSS)

** = kaupallinen polymeeri (ei tarkka koostumus)

*** = AHPSE

Esimerkit 27-53

Taulukossa 2 on esitetty tiedot ionisoitumattomia monomeeriyksiköitä sisältävistä AA/AMPS-polymeereistä lisääntyvien AMPS-monomeerimäärien funktiona. Esimerkit 27-44 (lihavoitu) on esitetty vertailua varten. Esimerkit 45-53 kuvaavat, että esillä olevan keksinnön mukaiset valittuja yksiköitä ja pitoisuuksia ja valitulle molekyylipainoalueelle sijoittuvat koostumukset parantavat fosfaattistabilointia muihin (AA/AMPS/ionisoitumaton monomeeri)-pitoisiin kopolymeereihin verrattuna, jotka:

a) sisältävät alle noin 30 % AMPS (esimerkit 27-44), tai
b) ovat molekyylipainoltaan yli noin 12000 (esimerkit 27, 36 ja 38).

Esimerkit 45 ja 46 osoittavat, että lisäämällä noin 5 % ionisoitumatonta monomeeriä saadaan laajennettua AMPS-pitoisuutta alarajalla 35 prosenttiin tyydyttävään saostumisen estämiseen (verrattuna 35 % AMPS-polymeeriä ilman ionisoitumatonta monomeeriä esimerkissä 6, taulukko 1). Esimerkki 48 osoittaa, että lisäämällä noin 8,5 % ionisoitumatonta monomeeriä 40-prosenttiseen AMPS-polymeeriin saadaan laajennettua molekyylitoleranssin ylärajaa yli noin 10000 tyydyttävään saostumisen estämiseen (verrattuna 40 % AMPS-polymeeriä M_w 11600-14400 esimerkeissä 7 ja 8 taulukossa 1).

TAULUKKO 2

Fosfaattisaostumisen estyminen:

Ionisoitumattomien momomeerien pitoisuuksien vaikutus

Esimerkki	Polymeerikoostumus AA%	AMPS%	Mw	Estymis-%
27	63/23	15 DMAM	27600	5
28	63/23	15 AM	4240	3 a
29	63/23	15 HEMA	5420	5
30	63/23	15 tBAM	5080	43 d
31	52/23	25 EA	4540	46
32	60/25	15 EA	11700	21 a
33	60/27	5 tBAM	5030	10 b
34	68/27	5 tOAM	5110	32 a
35	64,5/27	8,5 tBAM	4540	39 e
36	64,5/27	8,5 DMAM	28000	7
37	64,5/27	8,5 DMAM	4190	14
38	64,5/27	8,5 tBAM	24800	4
39	64,5*/27	8,5 tBAM	11100	20
40	64,5/27	8,5 tBAM	6970	4
41	64,5/27	8,5 HPA	5500	24 a
42	64,5/27	8,5 EA	4710	37 a
43	64,5/27	8,5 AMo	3950	13
44	64,5/27/5	6,8 DMAM	4620	9
45	60/35	5 tBAM	4280	54 a
46	60/35	5 tBAM	4310	57 a
47	60/35	5 tBAM	4620	26 a
48	51,5/40	8,5 tBAM	11200	49 b
49	45/50	5 BA	4140	51
50	45/50	5 tBAM	4510	80 c
51	45/50	5 DMAM	4560	58
52	45/50	5 St	5570	57
53	454350	5 AM	6020	47

a=keskiarvo 2 kokeesta b=3 kokeesta, c=4 kokeesta d=5 kokeesta e=14 kokeesta

* = (49,5 AA/15 MAA)

Esimerkit 54-56

Taulukon 3 tulokset osoittavat, että esillä olevan keksinnön mukaiset koostumukset ovat odottamattoman tehokkaita saostumisen estäjiä korkeissa toimintalämpötiloissa verrattuna tunnetun tekniikan mukaisiin koostumuksiin. Esimerkissä 54 käytetään samaa esimerkin 11 polymeeriä osoittamaan, että estyminen oli erinomaista tunnetun tekniikan mukaisissa lämpötilaolosuhteissa 70°C:ssa ja tyydyttävää keksinnön mukaisissa korkeiden lämpötilojen olosuhteissa. Esimerkeissä 55 ja 56 käytetään samoja vertailuesimerkkien 35 ja 4 polymeerejä ja tuodaan esiin tunnetun tekniikan mukaisten polymeerikoostumuksen vaikeuksia esillä olevan keksinnön mukaisissa korkeiden lämpötilojen olosuhteissa. Vaikka esimerkin 55 polymeeri käyttäytyi tyydyttävästi 70°C:ssa, se ei ollut tyydyttävä 85°C:ssa, ja esimerkin 56 polymeeri oli epätyydyttävä kummassakin lämpötilassa.

Lopulliset komponenttipitoisuudet esimerkeissä 54-56 on esitetty taulukossa 3 (rautatasoa lukuunottamatta samat kuin taulukoissa 1 ja 2):

Kalsium 480 ppm Ca^{2+} (vastaa 1200 ppm $CaCO_3$)
Fosfaatti 10 ppm PO_4^{3-}
Polymeeri 10 ppm
Sinkki 2,5 ppm Zn^{2+}
Rauta 0,5 ppm Fe^{2+}

TAULUKKO 3

Fosfaattisaostumisen estyminen:

Lämpötilan vaikutus rautatasoon pitoisuudella 1,0 ppm, muut olosuhteet kuten esimerkissä 2

	Polymeerikoostumus			Estymis-%	
Esimerkki	AA%/AMPS%	Muu	Mw	70°C	85°C
54	60/40	0	4690	77	50
55	64,5/27	8,5tBAM	4540	48	17
56	77/23	0	4470	6	3

Esimerkit 57-61

Taulukon 4 tulokset osoittavat, että esillä olevan keksinnön mukainen polymeerikoostumus pystyy estämään fosfaattisaostumista korkeiden lämpötilojen olosuhteissa suurella taustarautatasoalueella systeemissä läsnä olevien fosfaatti- ja kalsiumpitoisuuksien mukaan. 50 AA/50AMPS-polymeeri ei estä saostumista yhtä hyvin korkeilla fosfaattitasoilla (10 ppm) ja kalsiumtasoilla (480 ppm) kun rautataso nostetaan 2 ppm:iin (esimerkki 58), mutta tämän koostumuksen stabilointikyky on huomattavan hyvä rautatasoilla yli 3 ppm pienemmillä fosfaattitasoilla (5 ppm) tai kalsiumtasoilla (240 ppm). Esimerkit 59-61.

TAULUKKO 4

Fosfaattisaostumisen estyminen:

Rauta-, fosfaatti- ja kalsiumtasojen vaikutus,

muut olosuhteet kuten esimerkissä 2

Lämpötila 85°C

Polymeerikoostumus 50 AA/50 AMPS

M_w = 4560

Esimerkki	Rautataso (ppm)	Fosfaatti-taso (ppm)	Kalsium-taso (ppm)	Estymis-%
20	0,5	10	480	60 b
57	0,1	10	480	61
58	2	10	480	27
59	2	5	480	87
60	2	5	240	99
61	3	5	240	99

b=keskiarvo 3 testistä

Esimerkit 62-77

Taulukon 5 tulokset osoittavat vielä, että esillä olevan keksinnön mukaiset polymeerikoostumukset pystyvät tyydyttävästi estämään fosfaattisaostumista korkeiden lämpötilojen olosuhteissa suurella rauta- ja fosfaattitaustatasoalueella sys-

tee-missä läsnä olevan kalsiumionitason ja käytettävän polymeerin annostason mukaan.

Esimerkit 63, 66, 69, 71 ja 74 osoittavat, että kun fosfaattitasot nostetaan arvoon 16 ppm rautatasojen vaihdellessa nollasta 3 ppm:iin, polymeeriannostasolla 10 ppm oli havaittavissa heikko estyminen. Esimerkit 68, 70 ja 75 osoittavat, että kun taustarautapitoisuuksia lisättiin 2-3 ppm suuremmilla kalsiumtasoilla (480 ppm) ettei 10 ppm polymeeriannos ei tuottanut tyydyttävää estymistä. Mutta kun polymeeriannostaso nostettiin 20 ppm:iin, 50 AA/50 AMPS-polymeeri osoitti erinomaista estymistä suurimmallakin testatulla rautatasolla (esimerkki 73). Esimerkit 62, 64, 65, 67 ja 72 kuvaavat vielä 50 AA/50 AMPS-polymeerin tehoa erilaisilla rauta-, fosfaatti-, kalsium- ja polymeeriannostasoilla.

Esimerkit 76 ja 77 osoittavat, että esillä olevan keksinnön mukainen polymeerikoostumus, joka sisältää 5 % ionisoitumattoman monomeerin yksiköitä (45 AA/50 AMPS/5 tBAM), estää erinomaisesti saostumista 10 ppm polymeeriannostasolla suurillakin rauta- tai fosfaattitaustatasoilla. Sen sijaan 50 AA/50 AMPS-polymeerikoostumuksen annostasoa piti lisätä 20 ppm:iin (esimerkit 72 ja 73), ennen kuin saatiin riittävä stabiilisuus suurten rauta- tai fosfaattitasojen olosuhteissa (vertaa esimerkkeihin 68, 74 ja 75).

TAULUKKO 5

Fosfaattisaostumisen estyminen

Polymeeri-, rauta-, fosfaatti- ja kalsiumtasojen vaikutus

Muut olosuhteet kuten esimerkissä 2

Esim.	Polymeeri-koostumus	Polym. annos (ppm)	Rauta-taso (ppm)	PO_4^{3-} taso (ppm)	Kalsium-taso (ppm)	Estymis-%
62	ks. esim.2	10	0	10	480	84
63	"	10	0	16	480	8
23	"	10	0,5	10	480	81 d
64	"	10	1	10	480	50
65	"	10	1	10	240	96
66	"	10	1	16	480	2
67	"	10	1	16	240	50
68	"	10	2	10	480	38
69	"	10	2	16	480	2
70	"	10	3	10	480	16
71	"	10	3	16	480	2
72	"	20	3	10	480	96
73	"	20	3	16	480	88
17	ks. esim.17	10	0,5	10	480	61 b
74	"	10	0,5	16	480	10
75	"	10	2	10	480	11
50	ks. esim.50	10	0,5	10	480	80 c
76	"	10	0,5	16	480	48
77	"	10	2	10	480	78

b=keskiarvo 3 kokeesta, c=4 kokeesta, d=5 kokeesta

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesisysteemin stabiloimiseksi, jolla estetään epäorgaanisten suolojen saostuminen, t u n n e t t u siitä, että vesisysteemiin lisätään tehoava määrä vesiliukoista monomeeriä, joka sisältää monomeeriyksiköt:

a) 40-60 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa, joka on 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 2-metakryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 3-metakryyliamido-2-hydroksi-1-propaanisulfonihappo tai niiden suola, ja

b) 40-60 paino% tyydyttymätöntä karboksyylimonomeeriä, joka on akryylihappo tai metakryylihappo tai niiden suola, polymeerin painokeskimääräisen molekyylipainon ollessa noin 3000 - noin 10000 ja vesisysteemin käsittäessä epäorgaanista ionia, joka on rauta-, sinkki-, kalsium-, fosfaatti- tai molybdaatti-ioni ja vesisysteemin lämpötilan ollessa yli noin 80°C.

2. Menetelmä vesisysteemin stabiloimiseksi, jolla estetään epäorgaanisten suolojen saostuminen, t u n n e t t u siitä, että vesisysteemiin lisätään tehoava määrä vesiliukoista polymeeriä, joka sisältää monomeeriyksiköt:

a) 30-60 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa, joka on 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 2-metakryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappo, 3-metakryyliamido-2-hydroksi-1-propaanisulfonihappo tai niiden suola,

b) 35-65 paino% tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeriä, joka on akryylihappo tai metakryylihappo tai niiden suola, ja

c) 0,1 - 10 paino% tyydyttymätöntä ionisoitumatonta monomeeriä, joka on tert-butyyliakryyliamidi, tert-oktyyliakryyliamidi, dimetyyliakryyliamidi, akryyliamidi, akryloyylimorfoliini, styreeni, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, hydroksietyylimetakrylaatti tai hydroksipropyyliakrylaatti polymeerin paino-

keskimääräisen molekyylipainon ollessa noin 3000 - noin 12000 ja vesisysteemin käsittäessä epäorgaanista ionia, joka on rauta-, sinkki-, kalsium-, fosfaatti- tai molybdaatti-ioni, ja vesisysteemin lämpötilan ollessa yli noin 80°C.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen polymeeri käsittää monomeeriyksiköt 40-50 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa ja 50-60 paino% tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeriä.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen polymeeri käsittää monomeeriyksiköt 35-50 paino% tyydyttymätöntä sulfonihappoa, 45-60 paino% tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeriä ja 5-10 paino% ionisoitumatonta monomeeriä.

5. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesisysteemi on jäähdytysvesisysteemi tai geoterminen vesisysteemi, ja epäorgaaninen ioni on kalsium-, rauta- tai fosfaatti-ioni.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalsium-, rauta ja fosfaatti-ioneja on läsnä 100-1000 miljoonasosaa, nollasta kolmeen miljoonasosaa ja 2-30 miljoonasosaa, edullisesti 200-600 miljoonasosaa, 0,1 - 1 miljoonasosaa ja 5-15 miljoonasosaa osien ollessa miljoonasosaa vesisysteemin painosta.

7. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoista polymeeriä on 0,1 - 100 miljoonasosaa, edullisesti 5-20 miljoonasosaa vesisysteemin painosta.

8. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen polymeeriä käsittää 50 painoprosenttia 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisul-

fonihappomonomeerin tai sen suolojen yksiköitä, ja 50 paino% akryylihappomonomeerin tai sen suolojen yksiöitä.

9. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen polymeeri käsittää 35-50 paino% 2-akryyliamido-2-metyyli-1-propaanisulfonihappomonomeerin tai sen suolojen yksiköitä, 45-60 paino% akryylihappomonomeerin tai sen suolojen yksiköitä ja 5-10 paino% tyydyttymätöntä ionisoitumatonta monomeeriä, joka on tert-butyyliamidi, dimetyyliakryyliamidi, akryyliamidi, styreeni tai butyyliakrylaatti polymeerin keskimääräisen painomääräisen molekyylipainon ollessa 4000-7000.

10. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesisysteemi sisältää lisäksi sinkki- ja/tai molybdaatti-ioneja.