

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 022770

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2016.02.29

(21) Номер заявки  
201290785

(22) Дата подачи заявки  
2011.02.07

(51) Int. Cl. *B01F 17/00* (2006.01)  
*C01F 7/06* (2006.01)

---

(54) ЭМУЛЬСИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ "ВОДА-В-МАСЛЕ", СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

---

(31) 61/303,972

(32) 2010.02.12

(33) US

(43) 2013.01.30

(86) PCT/US2011/023866

(87) WO 2011/100183 2011.08.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)

(72) Изобретатель:  
Чэнь Хаунн-Линь (Тони), Сайвор  
Дуглас А., Дэвис Мэттью Дж.,  
Лэвеллин Моррис (US)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(56) GB-A-2315757  
US-A-4698178  
US-A1-2008257827  
US-A-5883181

---

(57) Содержание взвешенных твердых частиц в технологическом потоке в процессе получения глинозема снижают, приводя в контакт поток с кремнийсодержащими полимерами, предоставляемыми композициями "вода-в-масле".

---

B1

022770

022770

B1

### Область техники

Изобретение относится к эмульсионным композициям "вода-в-масле". Более конкретно, настоящее изобретение относится к эмульсионным композициям "вода-в-масле", включающим кремнийсодержащие полимеры, для применения в процессах получения глинозема.

### Уровень техники

Боксит является основным сырьем для почти всех производимых соединений алюминия. В ходе получения соединений алюминия боксит может быть подвергнут рафинирующей обработке с получением гидроксида алюминия способом Байера, способом спекания и их комбинациями. Бокситы типично подразделяются в соответствии их с основными минералогическим компонентами на гиббситные, бемитные и диаспоровые. Минералогический состав боксита может влиять на способ обработки.

При получении глинозема из боксита способом Байера бокситную руду варят при высоких температурах и давлениях с раствором каустика, т.е. гидроксида натрия (NaOH), чтобы получить пересыщенные растворы алюмината натрия (обычно называемые "пересыщенным зеленым щелоком"), содержащим нерастворимые примеси, которые остаются в суспензии. Когда боксит содержит в основном гиббсит, извлечения глинозема из боксита можно достичь в температурном диапазоне от 100 до 150°C. Однако, если боксит содержит в основном бемит или диаспор, извлечение глинозема становится более сложным, требующим температур выше 200°C. Кроме того, хорошо известно, что добавление извести при варке бемитного или диаспорового боксита может улучшить добычу глинозема. Способ спекания является альтернативным или вспомогательным для способа Байера, который обычно применяется для обработки бокситов с высоким содержанием оксида кремния. В способе спекания боксит (или согласно Байеру "красный шлам") обжигают при 1200°C с каустиком и/или известью до выщелачивания раствором NaOH, при котором образуется щелочной раствор алюмината натрия (называемый также обычно "пересыщенным зеленым щелоком") и нерастворимый "спеченный шлам".

Нерастворимые остатки, т.е. взвешенные твердые вещества, образованные в процессах получения глинозема, включают оксиды железа, алюмосиликаты натрия, алюмосиликаты кальция, титанат кальция, диоксид титана, силикаты кальция и другие материалы. Минералогический состав боксита и химические добавки, добавляемые при обработке, влияют на присутствующие твердые фазы. Процесс выделения взвешенных твердых частиц из пересыщенного зеленого щелока вблизи его точки кипения известен как "осветление".

На стадии осветления более крупные твердые частицы обычно удаляют циклонной "песколовкой". Чтобы удалить более мелкие частицы из щелока, обычно взвесь подают в центральный колодец отстойника шлама, где он обрабатывается флокулирующей композицией, которая может иметь в основе различные флокулянты, включая крахмал, муку, полимерную полиакрилатную соль, сополимер акрилатной соли с акриламидом и/или водорастворимые полимеры, содержащие боковые подвешенные группы гидроксамовых кислот или солей. По мере осаждения шлама осветленный зеленый щелок перетекает через перелив вверху отстойного резервуара и переходит на следующие технологические этапы.

В этот момент способ спекания часто требует другого этапа, где в зеленый щелок добавляется обескремнивающая добавка, такая как известь, чтобы удалить растворимые частицы оксида кремния из щелока. Взвесь обрабатывается флокулянтами и подается в отстойник обескремнивания, чтобы удалить нерастворимые продукты обескремнивания, которые включают алюмосиликаты натрия и алюмосиликаты кальция. Осветленные твердые частицы с процесса флокуляции, известные как шлам, удаляют снизу отстойника шлама и проводят через противоточный промывочный контур для извлечения алюмината натрия и каустика. В зависимости от уровня силикатов и титансодержащих оксидов в боксите красный шлам и/или алюминатный щелок могут содержать алюмосиликаты натрия, силикаты кальция, алюмосиликаты кальция, титанаты кальция и диоксид титана. Эти нерастворимые материалы, часто называемые продуктами обескремнивания (DSP), могут оставаться взвешенными в красном шламе и/или алюминатном щелоке.

На стадии осветления взвешенные твердые частицы предпочтительно отделяют при относительно высокой скорости, если процесс в целом должен быть эффективным. Эффективное удаление взвешенных частиц из технологических потоков в процессах получения глинозема осуществлялось различными способами, включая, без ограничений, применение полиакрилатов в качестве флокулянтов; использование комбинаций полиакрилатов и крахмала в схеме получения глинозема по Байеру; использование полиакриламида в отстойнике шлама; обработка различных стадий в схеме получения глинозема по Байеру различными флокулирующими композициями; удаление взвешенных частиц из технологических потоков получения глинозема по Байеру путем соединения и смешения технологического потока с процесса Байера с гидроксаматными полимерами и использование смесей эмульсий гидроксаматных полимеров с полиакрилатными эмульсиями для удаления взвешенных твердых частиц из технологических потоков Байеровского процесса получения глинозема. Для осветления воды были описаны кремнийсодержащие полимеры. Примеры включают, без ограничений, кремнийсодержащие аминотетрафосфонаты для флокулирования взвешенных твердых частиц в воде; сополимеры диаллилдиметиламмонийгалогенида и винилтриалкоксилана в качестве коагулянта, используемого в деэмульгировании маслосодержащих сточных вод, обезвреживания минеральных взвесей и осветления сточных вод; а также винилтриалкоксисиланы

как сшивающие агенты для модификации структуры неионных, катионных и анионных водорастворимых полимеров, и применения структурно-модифицированных полимеров в качестве флокулянтов.

Кремнийсодержащие полимеры используются также для контроля отложений алюмосиликатов.

US 2008/0257827 описывает применение водных растворов кремнийсодержащих полимеров для улучшения флокуляции красного шлама в способе Байера.

Теперь же было обнаружено, что флокуляция взвешенных твердых частиц, в частности силиката кальция, алюмосиликата кальция, титаната кальция и частиц диоксида титана, с процессов получения глинозема, в частности в технологических потоках процесса Байера или процесса спекания, может быть получена добавлением и интенсивным смешением флокулирующей эмульсионной композиции "вода-в-масле", содержащей кремнийсодержащий полимер, с технологическим потоком, самостоятельно или позднее, сразу после или в сочетании с обычным флокулянт. Обработка типично, но не всегда, проводится перед технологическим этапом осветления шлама и может значительно снизить необходимость фильтрации. Так как взвешенные твердые частицы могут содержать нежелательные примеси, снижение содержания взвешенных частиц, достигаемое при применении настоящего изобретения на практике, может также привести к улучшенной чистоте получаемого в результате продуктового глинозема. Было обнаружено, что можно получить эмульсии "вода-в-масле", содержащие полимеры с высоким содержанием силана. Эмульсии "вода-в-масле" имеют более низкую точку замерзания, чем известные растворы, и поэтому остаются жидкими и пригодными для применения при более низких температурах. Было обнаружено, кроме того, что эмульсии "вода-в-масле" силансодержащих полимеров можно легко смешать простым перемешиванием в любых соотношениях с эмульсиями анионных полимеров, таких как полиакрилаты и/или гидроксаматные полиакриламиды.

### Сущность изобретения

Одним раскрываемым здесь объектом является способ получения эмульсионной композиции "вода-в-масле", причем способ включает приготовление водного раствора, содержащего кремнийсодержащий полимер; и смешение этого водного раствора с ПАВом и маслом, чтобы получить эмульсионную композицию "вода-в-масле", включающую кремнийсодержащий полимер.

Другим раскрываемым здесь объектом является эмульсионная композиция "вода-в-масле", содержащая кремнийсодержащий полимер, причем композиция получена смешением водного раствора, содержащего кремнийсодержащий полимер, с ПАВом и маслом, чтобы получить эмульсионную композицию "вода-в-масле".

Еще одним раскрываемым здесь объектом является способ флокуляции, включающий смешение флокулирующего полимера, предоставляемого эмульсионной композицией "вода-в-масле", такая описана выше, с технологическим потоком процесса получения глинозема, причем флокулирующий полимер смешивается в эффективном количестве, чтобы вызвать флокуляцию по меньшей мере части взвешенных в потоках твердых частиц, причем взвешенные твердые частицы выбраны из группы, состоящей из красного шлама, алюмосиликатов натрия, силикатов кальция, алюмосиликатов кальция, оксидов титана и их смесей.

Еще одним раскрываемым здесь объектом является эмульсионная композиция "вода-в-масле", содержащая кремнийсодержащий полимер, в котором по меньшей мере 8% мономерных звеньев имеют  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ -группу.

Эти и другие аспекты подробнее описываются ниже.

### Подробное описание

Следующее описание и примеры подробно иллюстрируют несколько вариантов осуществления настоящего изобретения. Специалисты поймут, что существует множество вариантов и модификаций данного изобретения, которые охватываются его объемом. Соответственно, описание здесь вариантов осуществления не должно рассматриваться как ограничивающее объем настоящего изобретения.

Так, было обнаружено, что различные кремнийсодержащие полимеры подходят в качестве флокулянтов для взвешенных твердых частиц в технологических потоках процессов получения глинозема, таких как процесс Байера и процесс спекания.

Один вариант осуществления включает композицию "вода-в-масле", содержащую кремнийсодержащий полимер. Эмульсии "вода-в-масле", называемые также "инвертными эмульсиями", включают катионный, анионный или неионный кремнийсодержащий полимер в водной фазе, углеводородное масло (далее называемое "маслом") для масляной фазы и эмульгирующий агент (далее называемый "ПАВом"). Описываемые здесь эмульсии "вода-в-масле" имеют непрерывную масляную фазу и содержат кремнийсодержащий полимер, растворенный в дисперсной водной фазе эмульсии. Инвертные эмульсии "инвертируют" или активируют для применения путем высвобождения полимеров из частиц посредством сдвиговых усилий, разбавлением или посредством другого ПАВа (называемого "инвертирующим ПАВом") (см. патент US 3734873, который описывает инверсию).

Кремнийсодержащий полимер обычно сформирован так, чтобы усиливать флокуляцию взвешенных твердых частиц в процессе варки бокситной руды. Примеры кремнийсодержащих полимеров включают полимеры, к которым присоединены подвешенные силановые группы, например кремнийсодержащие подвешенные группы формулы (I)



где каждый из R независимо означает водород, C<sub>1-20</sub>алкил, C<sub>2-20</sub>алкенил, C<sub>6-12</sub>арил, C<sub>7-20</sub>аралкил, ион металла группы I, ион металла группы II или NR'<sub>4</sub><sup>+</sup>, где каждый из R' независимо означает водород, C<sub>1-20</sub>алкил, C<sub>2-20</sub>алкенил, C<sub>6-12</sub>арил и C<sub>7-20</sub>аралкил, и причем R и R' независимо являются незамещенными или замещены гидроксигруппой. Примеры групп R включают низшие алкильные группы, например C<sub>1-6</sub>алкильные группы и C<sub>1-3</sub>алкильные группы; фенил, бензил, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

В некоторых вариантах осуществления -Si(OR)<sub>3</sub>-группа, т.е. формула I, является триметоксисилановой группой (R=метил) или триэтоксисилановой группой (R=этил). Другие алкильные группы могут также с выгодой использоваться в формуле (I). Термин "алкил", как он используется здесь, является широким термином и применяется в его обычном смысле, в том числе, без ограничений, чтобы сослаться на линейный или разветвленный, нециклический или циклический, насыщенный алифатический углеводород, содержащий один, два, три, четыре, пять, шесть, семь, восемь, девять или десять атомов углерода, тогда как термин "низший алкил" имеет тот же смысл, что и алкил, но содержит один, два, три, четыре, пять или шесть атомов углерода. Репрезентативные насыщенные линейные алкильные группы включают метил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил и т.п. Примеры насыщенных разветвленных алкильных групп включают изопропил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, изопентил и подобное.

Репрезентативные насыщенные циклические алкильные группы включают циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, -CH<sub>2</sub>-циклопропил, -CH<sub>2</sub>-циклобутил, -CH<sub>2</sub>-циклопентил, -CH<sub>2</sub>-циклогексил и т.п. Циклические алкильные группы могут быть также названы "гомоциклическими кольцами" и включают ди- и полигомоциклические кольца, такие как декалин и адамантан.

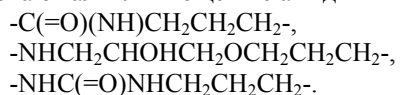
Ненасыщенные алкильные группы содержат по меньшей мере одну двойную или тройную связь между соседними атомами углерода (называемые соответственно "алкенилом" или "алкинилом"). Репрезентативные линейные и разветвленные алкенильные группы включают этиленил, пропиленил, 1-бутенил, 2-бутенил, изобутиленил, 1-пентенил, 2-пентенил, 3-метил-1-бутенил, 2-метил-2-бутенил, 2,3-диметил-2-бутенил и т.п. Репрезентативные линейные и разветвленные алкинильные группы включают ацетиленил, пропинил, 1-бутинил, 2-бутинил, 1-пентинил, 2-пентинил, 3-метил-1-бутинил и подобные. Репрезентативные ненасыщенные циклические алкильные группы включают циклопентенил и циклогексенил и т.п.

Хотя обычно годятся незамещенные алкильные, алкенильные и алкинильные группы, можно с выгодой использовать также замещенные алкильные, алкенильные и алкинильные группы.

В некоторых вариантах осуществления R может быть арильной группой или включать арильную группу. Термин "арил", как он используется здесь, является широким термином и применяется в его обычном смысле, в том числе, без ограничений, чтобы сослаться на ароматическое карбоциклическое соединение, такое как фенил или нафтил, а также аралкильное и алкиларильное соединения. Термин "аралкил", как он используется здесь, является широким термином и применяется в его обычном смысле, в том числе, без ограничений, чтобы сослаться на алкил, содержащий по меньшей мере один атом водорода в алкиле, замещенный арильным компонентом, таким как бензил, -CH<sub>2</sub>(1- или 2-нафтил), - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-фенил, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-фенил, -CH(фенил)<sub>2</sub> и т.п. Термин "алкиларил", как он используется здесь, является широким термином и применяется в его обычном смысле, в том числе, без ограничений, чтобы сослаться на арил, имеющий по меньшей мере один атом водорода в ариле, замещенный алкильным компонентом. Особенно предпочтительные арильные группы включают C<sub>6-12</sub>арильные и C<sub>7-20</sub>аралкильные группы.

Хотя обычно предпочтительны незамещенные алкильные или арильные группы, в некоторых вариантах осуществления с выгодой могут применяться замещенные алкильные или арильные группы. Термин "замещенный", как он используется здесь, является широким термином и используется в его обычном смысле, в том числе, без ограничений, чтобы сослаться на любую из вышеназванных групп (например, алкил, арил), в которых по меньшей мере один атом водорода заменен заместителем. В случае кето-заместителя ("C(=O)-") заменяются два атома водорода. При наличии замещения "заместители" в контексте предпочтительной реализации включают галоген, гидроксид, циано, нитро, сульфамид, карбоксамид, карбоксил, простой эфир, карбонил, аминоксид, алкиламино, диалкиламино, алкокси, алкилтио, галоалкил и т.п. Альтернативно, один или более атомов углерода группы R может быть замещен гетероатомом, например азотом, кислородом или серой.

В одном варианте осуществления -Si(OR)<sub>3</sub>-группа присоединена как подвешенная группа к основной цепи кремнийсодержащего полимера. Подвешенная -Si(OR)<sub>3</sub>-группа может быть напрямую соединена с атомом (например, атомом углерода) основной цепи кремнийсодержащего полимера или соединена с основной цепью полимера через подходящую связующую группу. Примеры связующих групп включают полностью насыщенные линейные C<sub>1-6</sub>алкильные цепи, а также алкильные цепи с группировками простого эфира (например, связующие группы алкокси или полиалкокси). Другие связующие группы включают алкильные цепи с амидными группировками и гидроксизаместителями, например



В одном варианте осуществления группа -Si(OR)<sub>3</sub> находится на или прикреплена к основной полимерной цепи и/или любой подходящей части полимера (например, как концевая группа, на привитой ча-

сти или боковой цепи и т.п.). В некоторых вариантах осуществления кремнийсодержащего полимера может быть желательным в дополнение к  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ -группе включить другие подвешенные группы. Примеры других подвешенных групп включают карбоксилатные группы, такие как  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$  или  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ , амидные группы, как  $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}'\text{R}''$ , где  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  независимо друг от друга могут означать  $\text{H}$ , алкил или алкенил, гидроксаматные группы, такие как  $-\text{C}(=\text{O})\text{NHO}^-$ , и аминогруппы, такие как  $-\text{NH}_2$ .

Как должно быть понятно специалисту в данной области, можно также использовать другие подвешенные группы.

В некоторых вариантах осуществления основная цепь кремнийсодержащего полимера включает повторяющиеся звенья замещенного этилена, например  $-\text{[CH}_2\text{C(R}^x\text{)H]}-$ , где  $\text{R}^x$  содержит группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , с или без связующей группы, какая описывается здесь в другом месте, или другой подвешенный заместитель. Может использоваться единственный тип связующей группы или комбинации связующих групп. В некоторых вариантах осуществления дополнительные атомы водорода в этиленовом повторяющемся звене могут быть замещены подвешенной силановой группой или какой-либо другой подвешенной группой.

Подходящее количество групп  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  в кремнийсодержащем полимере может меняться в зависимости от типа полимера и применения. Например, в одном варианте осуществления в группе  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  содержится по меньшей мере 8% мономерных звеньев кремнийсодержащего полимера.

В других вариантах осуществления кремнийсодержащий полимер может содержать по меньшей мере 10, 12, 15 или 20% мономерных звеньев, имеющих  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ -группу. Высокое содержание групп  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  в флокулирующей композиции может улучшить флокулирующий эффект флокулирующей композиции.

Эмульсионную композицию "вода-в-масле" получают, образуя водный раствор, который включает кремнийсодержащий полимер, и смешивая этот водный раствор с ПАВом и маслом, получая таким образом эмульсионную композицию "вода-в-масле", которая содержит кремнийсодержащий полимер. Эмульсии "вода-в-масле" имеют непрерывную масляную фазу с кремнийсодержащим полимером, растворенным в дисперсной водной фазе.

Водный раствор, включающий кремнийсодержащий полимер, может быть приготовлен различными способами. В одном варианте осуществления основная полимерная цепь синтезирована полимеризацией в растворе, и кремнийсодержащие группы вводятся в раствор через ряд последовательных реакций. Альтернативно, кремнийсодержащий полимер может быть получен в растворе, причем используется кремнийсодержащий мономер, чтобы получить связанные на полимере кремнийсодержащие группы.

Например, в некоторых вариантах осуществления кремнийсодержащие полимеры могут быть получены полимеризацией мономера, содержащего группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  формулы (I), или сополимеризацией такого мономера с одним или более сомономерами. Подходящие мономеры включают, без ограничений, винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, аллилтриэтоксисилан, бутенилтриэтоксисилан,  $\gamma$ -N-акриламидопропилтриэтоксисилан, п-триэтоксисилилстирол, 2-(метилтриметоксисилил)акриловую кислоту, 2-(метилтриметоксисилил)-1,4-бутадиен, N-триэтоксисилилпропилмалеимид и другие продукты реакции малеинового ангидрида и других ненасыщенных ангидридов с аминсоединениями, содержащими группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ . Мономеры или соответствующие им повторяющиеся звенья могут быть гидролизованы в водном растворе основания, до или после полимеризации. Подходящие сомономеры включают, без ограничений, винилацетат, акрилонитрил, стирол, акриловую кислоту и ее сложные эфиры, акриламид и замещенные акриламиды, такие как акриламидометилпропансульфоновая кислота. Соплимеры могут также быть привитыми сополимерами, такими как полиакриловая кислота, привитая поливинилтриэтоксисиланом, или сополимер винилацетата с кротоновой кислотой, привитый поливинилтриэтоксисиланом. Эти полимеры могут быть получены в различных растворителях, таких как ацетон, тетрагидрофуран, толуол, ксилол и подобное. В некоторых случаях полимер растворим в реакционном растворителе и может быть легко извлечен путем отгонки растворителя, или, если полимер не растворяется в реакционном растворителе, продукт может быть легко извлечен фильтрацией; однако может применяться любой подходящий способ извлечения. Подходящие инициаторы включают 2,2'-азобис-(2,4-диметилвалеронитрил) и 2,2-азобисизобутиронитрил, бензоилпероксид, гидроперекись кумола и т.д.

В некоторых вариантах осуществления описываемые здесь кремнийсодержащие полимеры могут быть получены реакцией соединения, содержащего группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , а также реакционноспособную группу, которая может реагировать либо с подвешенной группой, либо с атомом основной цепи имеющегося полимера. Полиамины можно привести в реакцию с множеством соединений, содержащих одну или более групп  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , чтобы получить полимеры, подходящие для применения в предпочтительных воплощениях. Реакционноспособная группа может быть алкилгалогенидной группой, такой как хлорпропил, бромэтил, хлорметил, бромундецил, или другой подходящей группой. Соединение, содержащее одну или более групп  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , может включать функциональную эпоксигруппу, такую как глицидоксипропил, 1,2-эпоксамил, 1,2-эпоксидецил или 3,4-эпоксидциклогексилэтил. Реакционноспособная группа может быть также комбинацией гидроксильной группы и галогенида, такой как 3-хлор-2-гидроксипропил. Реакционноспособный элемент может также содержать изоцианатную группу, как изоцианатопропил или изоцианатометил, которая реагирует с аминогруппой с получением группировок мочевины

или с гидроксильной группой с образованием группировок уретана. Кроме того, можно использовать силаны, содержащие ангидридные группы, такие как триэтоксисилилпропил-янтарный ангидрид. Реакции могут проводиться как в неразбавленной среде, так и в подходящем растворителе. Кроме того, можно добавлять другие функциональные группы, такие как алкильные группы, приводя в реакцию другие аминогруппы или азота атомы полимера с алкилгалогенидами, эпоксидами или изоцианатами. Полиамиды могут быть получены различными способами. Например, их можно получить полимеризацией с раскрытием цикла азиридина или близких соединений. Их также можно получить реакциями конденсации аминов, таких как аммиак, метиламин, диметиламин, этилендиамин или подобные, с такими реакционноспособными соединениями, как 1,2-дихлорэтан, эпихлоргидрин, эписбромгидрин или близкие соединения.

Полимеры, содержащие ангидридные группы, можно привести в реакцию с различными кремнийсодержащими соединениями (например, содержащими одну или более групп  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ ), чтобы осуществить описанные здесь воплощения кремнийсодержащего полимера. Подходящие исходные полимеры включают гомополимер малеинового ангидрида и сополимеры малеинового ангидрида с такими мономерами, как стирол, этилен, метилвиниловый эфир и т.п. Исходный полимер может быть также привитым сополимером, таким как поли(1,4-бутадиен), привитый малеиновым ангидридом, или полиэтилен, привитый малеиновым ангидридом, или подобным. Другие подходящие ангидридные мономеры включают итаконовый и цитраконовый ангидриды. Подходящие реакционноспособные силановые соединения включают, без ограничений,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан, бис-( $\gamma$ -триэтоксисилилпропил)амин, N-фенил- $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан, п-аминофенилтриэтоксисилан, 3-(м-аминофеноксипропил)триметоксисилан,  $\gamma$ -аминобутилтриэтоксисилан и т.п. В полимер можно добавлять другие функциональные группы, приводя его в реакцию с аминами, спиртами и другими соединениями.

В одном предпочтительном варианте осуществления кремнийсодержащий полимер содержит повторяющиеся звенья, причем повторяющиеся звенья содержат первое повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ , и второе повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ , где  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  означают  $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ , а  $\text{R}^2$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ , и где R есть ион металла группы I или группы II, предпочтительно Na или K, а R' означает алкилен, содержащий от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, более предпочтительно пропилен. В одном варианте осуществления содержание первого повторяющегося звена составляет по меньшей мере примерно 5%, предпочтительно по меньшей мере примерно 8% от полного числа повторяющихся звеньев в полимере. Кроме того, полимер может включать повторяющиеся звенья виниловых мономеров, таких как стирол, алкилвиниловый эфир и N-винилпирролидон.

В другом предпочтительном варианте осуществления кремнийсодержащий полимер содержит повторяющиеся звенья, причем повторяющиеся звенья содержат первое повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ , второе повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ , и третье повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{C}(\text{R}^5)\text{H}-\text{C}(\text{R}^6)\text{H}-$ , где  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  и  $\text{R}^5$  означают  $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ , а  $\text{R}^2$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ , где  $\text{R}^6$  есть  $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}''\text{R}'''$ , и где R означает ион металла группы I или группы II, предпочтительно Na или K, и R' означает алкилен, содержащий от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, более предпочтительно пропилен, и где R'' означает водород или алкильную или алкенильную группу, а R''' есть алкильная или алкенильная группа, предпочтительно содержащая от 1 до 18 атомов углерода. Полимер может содержать, кроме того, повторяющиеся звенья виниловых мономеров, таких как стирол, алкилвиниловый эфир и N-винилпирролидон. В одном варианте осуществления содержание первого повторяющегося звена составляет по меньшей мере примерно 5%, предпочтительно по меньшей мере примерно 8%, а содержание третьего повторяющегося звена составляет по меньшей мере примерно 10% от полного числа повторяющихся звеньев в полимере.

Полимеры, содержащие гидроксильные группы, могут реагировать с эпоксидной группой, такой как глицидоксипропилтриметоксисилан. Примеры полимеров, которые содержат гидроксильные группы, включают полисахариды, такие как крахмал и гидроксиэтилцеллюлоза.

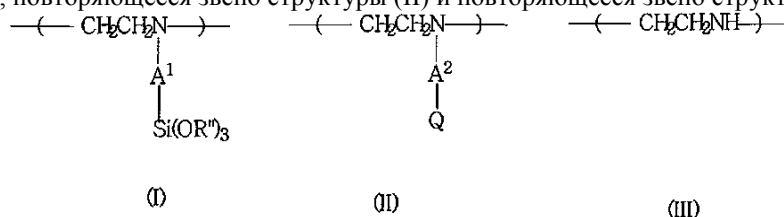
В одном варианте осуществления кремнийсодержащий полимер содержит повторяющиеся звенья, причем повторяющиеся звенья содержат первое повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-$ , и второе повторяющееся звено, имеющее структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ , где  $\text{R}^1$  есть  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$  или  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$  или их комбинации, и где  $\text{R}^2$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}^-)_3$ . В одном варианте осуществления количество второго повторяющегося звена составляет по меньшей мере примерно 8%, например, по меньшей мере примерно 10% от полного числа повторяющихся звеньев в полимере.

В другом варианте осуществления кремнийсодержащий полимер содержит повторяющиеся звенья, причем повторяющиеся звенья включают по выбору от 0 до 50% первого повторяющегося звена, имеющего структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-$ , по выбору от 0 до 90% второго повторяющегося звена, имеющего структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ , по выбору от 0 до 60% третьего повторяющегося звена, имеющего структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-$ , от 8 до 100% четвертого повторяющегося звена, имеющего структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ , и по выбору от 0 до 30% пятого повторяющегося звена, имеющего структуру  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^5)\text{H}-$ , где  $\text{R}^1$  есть  $\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\text{R}^2$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ ,  $\text{R}^3$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{NHO}^-$ ,  $\text{R}^4$  есть

$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}^-)_3$ , и  $\text{R}^5$  означает  $-\text{NH}_2$ . В одном варианте осуществления кремний-содержащий полимер содержит, в расчете на число, до примерно 50% первых повторяющихся звеньев, до примерно 90% вторых повторяющихся звеньев, до 60% третьих повторяющихся звеньев, от 8 до 50% четвертых повторяющихся звеньев и до 30% пятых повторяющихся звеньев.

В другом варианте осуществления кремнийсодержащий полимер содержит повторяющиеся звенья, причем повторяющиеся звенья включают первое повторяющееся звено, имеющее структуру  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)\text{H}]$ -, второе повторяющееся звено со структурой  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{H}]$ -, третье повторяющееся звено, имеющее структуру  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^3)\text{H}]$ -, четвертое повторяющееся звено, имеющее структуру  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^4)\text{H}]$ -, и пятое повторяющееся звено, имеющее структуру  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^5)\text{H}]$ -, где  $\text{R}^1$  означает  $\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\text{R}^2$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ ,  $\text{R}^3$  означает  $-\text{C}(=\text{O})\text{NHO}^-$ ,  $\text{R}^4$  означает  $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}^-)_3$ , и  $\text{R}^5$  означает  $-\text{NH}_2$ . В одном варианте осуществления первое повторяющееся звено и второе повторяющееся звено вместе составляют от примерно 65 до примерно 70% от числа повторяющихся звеньев, третье повторяющееся звено составляет от примерно 20 до примерно 30% по числу повторяющихся звеньев, и четвертое и пятое повторяющиеся звенья вместе составляют остальные повторяющиеся звенья.

Следующий вариант осуществления дает полимер, содержащий повторяющееся звено структуры (I), факультативно, повторяющееся звено структуры (II) и повторяющееся звено структуры (III)



где Q есть H или означает (факультативно) замещенный углеводородный радикал, содержащий от примерно 1 до примерно 20 атомов углерода;

$\text{A}^1$  и  $\text{A}^2$  каждый независимо означает прямую связь или органическую связующую группу, содержащую от примерно 1 до примерно 20 атомов углерода; и

$\text{R}^n = \text{H}$ , факультативно замещенный  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ алкил, факультативно замещенный  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ арил, факультативно замещенный  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкил, факультативно замещенный  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенил, ион металла группы I, ион металла группы II или  $\text{NR}^1_4$ , где каждый  $\text{R}^1$  независимо выбран из H, факультативно замещенного  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ алкила, факультативно замещенного  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ арила, факультативно замещенного  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкила и факультативно замещенного  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенила.

Термин "полимер P1" может использоваться здесь для обозначения полимеров, содержащих повторяющееся звено структуры (I), факультативно, повторяющееся звено структуры (II) и повторяющееся звено структуры (III). В одном варианте осуществления полимер P1 содержит повторяющиеся звенья структуры (I), в которой R<sup>n</sup> является ионом металла группы I (например, Na), ионом металла группы II (например, K) и/или  $\text{NR}^1_4$  (например, аммонием). Количества повторяющихся звеньев в полимере P1 могут варьироваться в широком диапазоне. Например, в одном варианте осуществления полимер P1 содержит по меньшей мере примерно 8 мольных процентов, предпочтительно по меньшей мере примерно 15 мольных процентов повторяющихся звеньев структуры (I) в расчете на полное число молей повторяющихся звеньев в полимере P1.

Как указано выше, повторяющиеся звенья структуры (I) и (II) в полимере P1 включают  $\text{A}^1$  и  $\text{A}^2$ , которые независимо друг от друга означают прямую связь или органическую связующую группу, содержащую от примерно 1 до примерно 20 атомов углерода. Примеры подходящих органических связующих групп включают группы, в которых  $\text{A}^1$  и  $\text{A}^2$  каждый независимо представим в виде  $-\text{A}^3-\text{A}^4-\text{A}^5-$ , где

$\text{A}^3$  = прямая связь,  $\text{C}=\text{O}$ , факультативно замещенный  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ алкилен или факультативно замещенный  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ арил;

$\text{A}^4$  = прямая связь, O,  $\text{NR}^m$ , амид, уретан или мочевины, где  $\text{R}^m$  означает H или  $\text{C}_{1-3}$ алкил; и

$\text{A}^5$  = прямая связь, O, факультативно замещенный  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ алкил, факультативно замещенный  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенил или факультативно замещенный  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкил.

Примеры органических связующих групп  $\text{A}^1$  и  $\text{A}^2$  включают  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M})-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})-$  и  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , где M означает H, катион металла, такого как Na, катион аммония, такого как тетраалкиламмоний или  $\text{NH}_4$ , или органическую группу, такую как факультативно замещенный  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ алкил, факультативно замещенный  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ арил, факультативно замещенный  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкил или факультативно замещенный  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенил. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из органических связующих групп  $\text{A}^1$  и  $\text{A}^2$  представляет собой  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

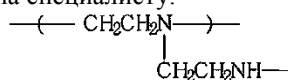
Специалисты в данной области должны понимать, что гидрофобность в форме группы Q может быть по выбору введена в полимер P1 разными способами. В одном варианте осуществления Q является факультативно замещенным  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ алкилом, факультативно замещенным  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ арилом, факультативно замещенным  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкилом или факультативно замещенным  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенилом. Q предпочтительно

выбран из пропила, бутила, пентила, гексила, 2-этилгексила, октила, децила, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>алкилфенила (например, крезил, нонилфенил), цетила, октенила и октадецила. В некоторых вариантах осуществления Q выбран из бутила, 2-этилгексила, фенила, крезила, нонилфенила, цетила, октенила и октадецила. В одном варианте осуществления A<sup>2</sup> означает -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-, и Q есть C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>алкил.

Другой вариант осуществления дает композицию, содержащую полимерный продукт реакции, по меньшей мере, полиэтиленimina, первого активного к азоту соединения и (факультативно) второго активного к азоту соединения, причем полимерный продукт реакции имеет средневесовой молекулярный вес по меньшей мере примерно 500, предпочтительно по меньшей мере примерно 20000, причем

первое активное к азоту соединение содержит группу -Si(OR'')<sub>3</sub> и активную к азоту группу, где R''=H, факультативно замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>алкил, факультативно замещенный C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арил, факультативно замещенный C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>аралкил, факультативно замещенный C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>алкенил, ион металла группы I, ион металла группы II или NR<sup>1</sup><sub>4</sub>, где каждый R<sup>1</sup> независимо выбран из H, факультативно замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>алкила, факультативно замещенного C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила, факультативно замещенного C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>аралкила и факультативно замещенного C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>алкенила;

второе активное к азоту соединение содержит активную к азоту группу и не содержит группы Si(OR'')<sub>3</sub>, и содержит факультативно замещенный углеводородный радикал, содержащий от примерно 2 до примерно 40 атомов углерода. Для обозначения такого полимерного продукта реакции здесь можно использовать выражение "PRP1". Для получения PRP1 может использоваться как линейный, так и разветвленный полиэтиленimin, причем структура разветвленного полиэтиленimina включает показанную ниже группировку, которая обычно понятна специалисту.



Для получения PRP1 можно использовать различные содержащие Si и активные к азоту соединения. Подходящие содержащие Si и активные к азоту соединения содержат активную к азоту группу, например, содержащую подходящим образом конфигурированный галогенид, сульфат, эпоксид, изоцианаты, ангидрид, карбоновую кислоту, и/или хлорангидридные функциональные группы. Примеры подходящих активных к азоту групп включают алкилгалогенид (например, хлорпропил, бромэтил, хлорметил и бромундецил), эпокси (например, глицидоксипропил, 1,2-эпоксиамил, 1,2-эпоксидецил или 3,4-эпоксициклогексилэтил), изоцианат (например, изоцианатопропил или изоцианатометил, которые реагируют с образованием группировок мочевины), ангидрид (например, малоновый ангидрид, янтарный ангидрид) и комбинации таких групп, например комбинация гидроксильной группы и галогенида, такая как 3-хлор-2-гидроксипропил.

Триэтоксисилпропил-янтарный ангидрид, глицидоксипропилтриметоксисилан и хлорпропилтриметоксисилан являются примерами активных к азоту соединений, которые содержат группу -Si(OR'')<sub>3</sub> и активную к азоту группу. Специалистам в данной области известно множество таких соединений, смотри, например, патент US 6814873, который введен настоящим ссылкой, в частности, с целью описания таких соединений и способов введения их в полимеры.

Для получения PRP1 можно использовать различные активные к азоту соединения, которые содержат активную к азоту группу, но не содержат группы Si(OR'')<sub>3</sub>. Подходящие активные к азоту соединения включают соединения, содержащие одну или более из упомянутых выше активных к азоту групп. Неограничивающие примеры активных к азоту соединений, которые содержат активную к азоту группу и которые не содержат группы Si(OR'')<sub>3</sub>, включают C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>алкилгалогениды (например, хлориды, бромиды и иодиды алкилов (таких как метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил и октил), алкенилгалогениды, такие как аллилхлорид, аралкилгалогениды, как бензилхлорид, алкилсульфаты, как диметилсульфат, соединения, содержащие по меньшей мере одну эпоксидную группу (например, глицидиловые спирты, фенолы и амины), и соединения, содержащие ангидридную группу, например алкенилмалоновые ангидриды и/или алкенил-янтарные ангидриды.

Примеры предпочтительных вторых активных к азоту соединений включают диметилсульфат, хлороктан, хлоргексан, бензилхлорид, эпихлоргидрин, простой глицидил-4-нонилфениловый эфир, простые бутилглицидиловый эфир, 2-этилгексилглицидиловый эфир, фенилглицидиловый эфир, C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>алкилглицидиловый эфир, крезилглицидиловый эфир, октенил-янтарный ангидрид и октадецил-янтарный ангидрид. В некоторых вариантах осуществления второе активное к азоту соединение (содержащее активную к азоту группу и не содержащее группы Si(OR'')<sub>3</sub>) содержит по меньшей мере две активных к азоту функциональные группы, которые могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

Описываемые здесь полимеры и композиции могут быть получены разными путями. Например, PRP1 и полимер P1 могут быть получены реакцией в подходящих условиях, в любом порядке, полиэтиленimina, первого активного к азоту соединения и, факультативно, второго активного к азоту соединения, как материалы, описанные выше. Следует понимать, что каждый из полиэтиленimina, первого активного к азоту соединения и второго активного к азоту соединения могут содержать смесь этих конкретных соединений. Специалисты могут определить подходящие условия реакции и получить широкий спектр полимеров и композиций (например, PRP1 и полимер P1), проводя типовые эксперименты с ис-



пользованием описываемых здесь инструкций.

Типовые эксперименты с использованием описываемых здесь инструкций могут проводиться, чтобы выбрать кремнийсодержащий полимер, который эффективен для конкретного приложения, например, выбирая главную полимерную цепь, молекулярный вес, кремнийсодержащую группу и ее количество, чтобы получить полимер, который эффективно флокулирует взвешенные твердые частицы. Например, типовые эксперименты с использованием даваемых здесь инструкций могут проводиться, чтобы придать полимеру такую структуру, чтобы кремнийсодержащие группы усиливали способность кремнийсодержащего полимера флокулировать взвешенные твердые частицы.

Обычные типовые эксперименты с использованием даваемых здесь инструкций могут проводиться для выбора кремнийсодержащего полимера, имеющего подходящий молекулярный вес. Например, молекулярный вес кремнийсодержащего полимера может варьироваться в широком диапазоне, например от примерно 1000 до примерно 15 млн. В некоторых вариантах осуществления молекулярный вес кремнийсодержащего полимера составляет примерно 10000 или больше, или примерно 100000 или больше, например, лежит в диапазоне от примерно 10000 до примерно 10 млн, например, от примерно 100000 до примерно 5 млн. Описанные здесь молекулярные веса являются средневесовыми весами, определенными, если не указано иное, гель-хроматографией при высоком давлении (детектирование светорассеянием).

Кремнийсодержащий полимер может быть выбран из кремнийсодержащего полиэтиленimina, винилтриэтоксисиланового сополимера, сополимера акриловой кислоты и триэтоксисилилпропилакриламида, сополимера акриловой кислоты и триэтоксивинилсилана, кремнийсодержащего полисахарида (например, кремнийсодержащий крахмал или кремнийсодержащая целлюлоза, такая как гидроксипропилцеллюлоза), кремнийсодержащего сополимера стирол/малеиновый ангидрид, кремнийсодержащего модифицированного сополимера стирол/малеиновый ангидрид, кремнийсодержащего сополимера малеиновый ангидрид/алкилвиниловый эфир (например, кремнийсодержащий сополимер малеиновый ангидрид/метилвиниловый эфир), или их смесей и солей и их смесей.

Чтобы получить эмульсионную композицию "вода-в-масле", водный раствор, включающий кремнийсодержащий полимер, смешивают с ПАВом и маслом. Термин "смешение", как он используется здесь, относится в общем смысле к любому способу соединения одного вещества, такого как композиция или раствор, с другим веществом путем взбалтывания или перемешивания веществ друг с другом с или без физического возмущения, например механическое помешивание, встряхивание, гомогенизация и т.п. Подходящие ПАВы (т.е. эмульгаторы или эмульгирующие агенты), полезные для получения флокулирующих эмульсионных композиций "вода-в-масле", обычно имеются в продаже и включают эмульгаторы и эмульгирующие агенты, собранные в Североамериканском издании ежегодника McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. Особенно подходящими ПАВами для эмульгирования водного раствора, содержащего кремнийсодержащий полимер, являются ПАВы, которые стабильны к щелочному гидролизу, такие, например, как этоксилированные амины и этоксилированные спирты.

Частные примеры ПАВов включают, без ограничений, Lumulse POE (2) (продукт реакции олеилamina/этиленоксида от Lambent Technologies, Gurnee, IL) и Hypermer A60 (полимерный ПАВ, доступный от Croda, Edison, NJ).

Масло может быть углеводородным маслом, подходящим для образования эмульсии, включая, без ограничений, изопарафиновые, нормальные или циклические углеводороды, такие как бензол, ксилол, толуол, мазут, керосин, непахнущие уайт-спириты и их смеси. Один частный пример включает масло Exxon D-80 (производства Exxon Mobil Chemical Companies, Houston, TX).

Водный раствор, включающий кремнийсодержащий полимер, смешивают с ПАВом и маслом в количествах и отношениях, достаточных для образования эмульсии "вода-в-масле". Хотя весовое отношение водной фазы к углеводородной фазе может варьироваться в широком пределе, типично подходят весовые отношения в диапазоне от примерно 4:1 до примерно 1:1.

Специалисты должны понимать, что описываемая здесь эмульсионная композиция "вода-в-масле" может содержать дополнительные компоненты. Примеры дополнительных компонентов включают воду, соли, стабилизаторы, регуляторы pH, а также такие ингредиенты, как DSP и красный шлам с процесса Байера.

Описываемые здесь эмульсионные композиции "вода-в-масле" полезны в качестве флокулянтов. Например, один вариант осуществления дает способ флокулирования, который включает смешение описанной здесь эмульсионной композиции "вода-в-масле" с технологическим потоком в процессе обработки глинозема. Композиция "вода-в-масле" смешивается в эффективном количестве, чтобы вызвать флокуляцию по меньшей мере части твердых частиц, взвешенных в технологическом потоке. Взвешенные частицы могут включать, например, красный шлам, алюмосиликаты натрия, силикаты кальция, алюмосиликаты кальция, оксиды титана и их смеси. По меньшей мере часть флокулированных взвешенных частиц может быть удалена из технологического потока.

Один вариант осуществления дает способ снижения уровня взвешенных частиц в технологическом потоке, в соответствии с которым описанная эмульсионная композиция "вода-в-масле" подается самостоятельно, позднее, сразу за или в сочетании с обычным флокулянтom, чтобы вызвать эффективную

флокуляцию взвешенных твердых частиц, чтобы их можно было легко удалять из технологического потока. Степень снижения содержания взвешенных частиц можно измерить и сравнить с контролями, которые обычно содержат образцы с процессов получения глинозема современного уровня.

Количество композиции или композиций "вода-в-масле", эффективное для флокуляции конкретного типа твердых веществ в технологическом потоке при применении самостоятельно или в комбинации с обычным флокулянт, можно определить, проводя типовые эксперименты с использованием даваемых здесь инструкций. В одном примере эмульсионную композицию "вода-в-масле" добавляют в технологический поток в количестве в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 500 частей на миллион.

Количество полимерного флокулянта, обеспечиваемого описанной здесь эмульсией "вода-в-масле", часто лежит в диапазоне от примерно 0,01 ф (4,5 г) до примерно 40 ф (18,1 кг) флокулянта на тонну (1 т США = 907,2 кг) твердой фазы (в расчете на сухое вещество), например, в различных диапазонах от примерно 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 или 0,9 фунтов до примерно 15, 20, 25, 30 или 35 фунтов. Специалисты должны понимать, что изложенное выше дает описание интервалов между каждым из указанных значений, и, таким образом, должны понимать, например, что композиция "вода-в-масле" может применяться так, чтобы обеспечить количество флокулирующего полимера в диапазоне от примерно 1 до примерно 10 ф флокулянта на тонну твердой фазы (на сухое вещество).

В контексте работы промышленной установки растворы полимерного флокулянта, полученного добавлением эмульсии "вода-в-масле" в водную среду, или сами эмульсионные композиции "вода-в-масле" могут добавляться в подачу отстойника. Альтернативно, растворы полимерного флокулянта, полученные добавлением эмульсии "вода-в-масле" в водную среду, или сами эмульсионные композиции "вода-в-масле" могут добавляться в перелив из первичного отстойника или в выпуск из варочного котла. Эмульсионные композиции "вода-в-масле" могут также применяться для отстаивания шламов в схеме промывки шлама. Эмульсионные композиции "вода-в-масле" и полученные из них водные растворы, самостоятельно или в комбинации с другими технологическими химикатами, могут также с выгодой добавляться в другие места при работе промышленной установки.

Конкретные примеры эмульсионных композиций "вода-в-масле", соответствующих настоящему описанию, приведены в примерах ниже. Эти примеры не должны рассматриваться как ограничивающие рамки описываемых здесь эмульсионных композиций "вода-в-масле". В частности, специалист должен понимать, что природа и количество инвертирующего ПАВа может отклоняться от указанных для достижения желаемых свойств, таких как скорость инверсии при добавлении эмульсии "вода-в-масле" в водную среду, и такие отклонения могут зависеть от конкретной водной композиции. Предполагается, что инвертирующий ПАВ можно добавлять в водную среду до или вместе с эмульсией "вода-в-масле", чтобы влиять на инверсию, как альтернатива его включению в эмульсию "вода-в-масле".

#### Примеры

Пример 1. Получение раствора кремнийсодержащего полимера ( $\text{Na}^+$ -форма кремнийсодержащего полимера)

В реактор загружали раствор 14,85 г малеинового ангидрида и 15,15 г стирола в толуоле. Реакционную среду механически перемешивали в течение всего процесса. Раствор дезоксигенировали в течение 45 мин, барботируя азот при нагреве до 70°C. В обескислороженный раствор добавляли 0,45 г перекиси лаурила в 7,5 г толуола, чтобы инициировать полимеризацию, которая является экзотермической реакцией, вызывающей повышение температуры. Реакцию поддерживали при 73-77°C в течение 1,5 ч благодаря охлаждению или, при необходимости, нагреванию. Через 1,5 ч в реакционную среду добавляли 63,44 г толуола, затем раствор 0,22 г перекиси лаурила в 3,75 г толуола.

Реакционную среду нагревали до 100-105°C, выдерживали 1 ч и затем охлаждали до 50°C. Добавляли раствор 10,16 г (3-аминопропил)триэтоксисилана и 0,77 г дипропиламина в 48,09 г толуола и реакционную среду нагревали до 100-103°C и выдерживали при этой температуре 0,5 ч. После охлаждения до 40°C в реакционную среду по каплям добавляли 386,12 г 4%-ного (вес./вес.) водного раствора гидроксида натрия. После этого добавления температуру поддерживали при 40°C еще час, чтобы получить прозрачный верхний слой толуола и молочно-белый нижний водный слой. Нижний водный слой отделяли и упаривали в вакууме при 60°C, чтобы удалить часть воды и весь толуол, получая окончательно 282 г водного раствора кремнийсодержащего полимера.

Пример 2. Получение раствора кремнийсодержащего полимера ( $\text{K}^+$ -форма кремнийсодержащего полимера)

Приготовление калиевой ( $\text{K}^+$ ) формы кремнийсодержащего полимера проводили, как в примере 1, за исключением того, что вместо добавления 4%-ного раствора NaOH добавляли 309,5 г 7%-ного (вес./вес.) водного раствора гидроксида калия (KOH).

Пример 3. Получение эмульсии кремнийсодержащего полимера ( $\text{Na}^+$ -форма кремнийсодержащего полимера)

Чтобы получить эмульсию кремнийсодержащего полимера, 70 г раствора кремнийсодержащего полимера из примера 1 добавляли при перемешивании в раствор 1,93 г Lumulse POE (2) (продукт реакции олеиламина/этиленоксида от Lambent Technologies, Gurnee, IL) в 22,75 г масла Exxon D-80 (от Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX). Затем в смесь вводили ручной гомогенизатор и включали высо-

коскоростной режим (10000 об/мин) на 30 с, чтобы получить текучую матово-белую эмульсию "вода-в-масле". Гомогенизатор был гомогенизатором роторно-статорного типа торговой марки "BioHomogenizer" производства BioSpec Products, Bartlesville, Oklahoma.

После гомогенизации по каплям добавляли 1,44 г инвертирующего ПАВа Sulfonic N-95 (от Huntsman Performance Products, The Woodlands, Texas), продолжая механически перемешивать эмульсию при 350 об/мин до завершения приготовления.

Пример 4. Получение эмульсии кремнийсодержащего полимера (Na<sup>+</sup>-форма кремнийсодержащего полимера)

Чтобы получить эмульсию кремнийсодержащего полимера, 40 г раствора кремнийсодержащего полимера из примера 1 добавляли при перемешивании в раствор 0,86 г Hypermer A60 (полимерный ПАВ от Croda, Edison, NJ) в 12,99 г масла Exxsol D-80 (от Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX).

Затем в смесь вводили ручной гомогенизатор и включали на высокоскоростной режим (10000 об/мин) на 30 с, чтобы получить текучую матово-белую эмульсию "вода-в-масле". Гомогенизатор был гомогенизатором роторно-статорного типа торговой марки "BioHomogenizer" производства BioSpec Products, Bartlesville, Oklahoma.

Пример 5. Получение эмульсии кремнийсодержащего полимера (K<sup>+</sup>-форма кремнийсодержащего полимера)

Чтобы получить эмульсию кремнийсодержащего полимера, 70 г раствора кремнийсодержащего полимера из примера 2 добавляли при перемешивании в раствор 1,93 г Lumulse POE (2) (продукт реакции олеиламина/этиленоксида от Lambent Technologies, Gurnee, IL) в 22,75 г масла Exxsol D-80 (от Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX).

Затем в смесь вводили ручной гомогенизатор и включали на высокоскоростной режим (10000 об/мин) на 30 с, чтобы получить текучую матово-белую эмульсию "вода-в-масле". Гомогенизатор был гомогенизатором роторно-статорного типа торговой марки "BioHomogenizer" производства BioSpec Products, Bartlesville, Oklahoma.

После гомогенизации по каплям добавляли 1,44 г инвертирующего ПАВа Sulfonic N-95 (от Huntsman Performance Products, The Woodlands, Texas), продолжая механически перемешивать эмульсию при 350 об/мин до завершения приготовления.

Пример 6. Получение раствора кремнийсодержащего полимера на основе PEI

В реактор загружали раствор 44 г Epomin P-1050 (имеющийся в продаже водный раствор (50 вес.%) полиэтиленimina PEI от Nippon Shokubai) и 522,8 г воды. При перемешивании медленно добавляли 64,94 г 50 вес.% водного раствора гидроксида натрия с такой скоростью, чтобы температура не превышала 40°C. Затем при перемешивании медленно добавляли 42,24 г 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана с такой скоростью, чтобы температура не превышала 40°C. По окончании добавления раствор дополнительно перемешивали 6 ч при комнатной температуре.

Пример 7. Получение эмульсии раствора кремнийсодержащего полимера на основе PEI

Чтобы получить эмульсию кремнийсодержащего полимера, 30 г раствора кремнийсодержащего полимера из примера 6 при перемешивании добавляли в раствор 0,83 г Lumulse POE (2) (продукт реакции олеиламина/этиленоксида от Lambent Technologies, Gurnee, IL) в 9,75 г масла Exxsol D-80 (от Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX). Затем в смесь помещали ручной гомогенизатор и включали на высокоскоростной режим (10000 об/мин) на 30 с, чтобы получить текучую матово-белую эмульсию "вода-в-масле". Гомогенизатор был гомогенизатором роторно-статорного типа торговой марки "BioHomogenizer" производства BioSpec Products, Bartlesville, Oklahoma.

После гомогенизации по каплям добавляли 0,62 г инвертирующего ПАВа Sulfonic N-95 (от Huntsman Performance Products, The Woodlands, Texas), продолжая механически перемешивать эмульсию до завершения приготовления.

Термин "содержащий", как он используется здесь, является синонимом с терминами "включающий", "имеющий" или "характеризуемый" и является включающим или не включающим границы и не исключает дополнительных, не перечисленных явно элементов или технологических этапов.

Все числа, выражающие количества компонентов, условия реакции и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицируемые во всех случаях выражением "примерно." Соответственно, если не указано противное, численные параметры, приведенные в описании и приложенной формуле, являются приблизительными и могут меняться в зависимости от искомым свойств, которые желают получить посредством настоящего изобретения. Как минимум, а не как попытка ограничить пределы применения доктрины эквивалентов к объему притязаний, каждый численный параметр следует толковать, принимая во внимание число значащих цифр и обычные методы округления.

Описание выше раскрывает некоторые способы и материалы согласно настоящему изобретению. Это изобретение может быть модифицировано в отношении способов и материалов, а также изменений в способах получения и оборудования. Такие модификации станут очевидными специалистам в данной области из рассмотрения данного описания или при осуществлении на практике описанного здесь изобретения. Таким образом, подразумевается, что настоящее изобретение не ограничено раскрытыми здесь частными вариантами осуществления, но что оно охватывает все модификации и альтернативы, нахо-

дящиеся в пределах истинного объема и сущности изобретения, как они воплощены в приложенной формуле.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения эмульсионной композиции "вода-в-масле", причем способ включает образование водного раствора, содержащего кремнийсодержащий полимер, содержащий группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , где R независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила,  $\text{C}_{7-20}$ аралкила, иона металла группы I, иона металла группы II и  $\text{NR}'_4^+$ , где R' независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила и  $\text{C}_{7-20}$ аралкила; причем R и R' независимо являются незамещенными или замещены гидроксигруппой;

причем кремнийсодержащий полимер выбран из группы, состоящей из кремнийсодержащего полиэтиленimina, сополимера акриловой кислоты и триэтоксисилилпропилакриламида, кремнийсодержащего полисахарида, кремнийсодержащего сополимера стирол/малеиновый ангидрид, кремнийсодержащего сополимера малеиновый ангидрид/алкилвиниловый эфир и их смесей; и

смешение водного раствора с ПАВом и маслом, чтобы получить эмульсионную композицию "вода-в-масле", содержащую кремнийсодержащий полимер.

2. Способ по п.1, где R независимо выбран из группы, состоящей из  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

3. Способ по п.1 или 2, где кремнийсодержащий полимер имеет средневесовой молекулярный вес 1000 или выше.

4. Эмульсионная композиция "вода-в-масле", содержащая кремнийсодержащий полимер, содержащий группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , в которой R независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила,  $\text{C}_{7-20}$ аралкила, иона металла группы I, иона металла группы II и  $\text{NR}'_4^+$ , где R' независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила и  $\text{C}_{7-20}$ аралкила; и причем R и R' независимо являются незамещенными или замещены гидроксигруппой,

где кремнийсодержащий полимер выбран из группы, состоящей из кремнийсодержащего полиэтиленimina, сополимера акриловой кислоты и триэтоксисилилпропилакриламида, кремнийсодержащего полисахарида, кремнийсодержащего сополимера стирол/малеиновый ангидрид, кремнийсодержащего сополимера малеиновый ангидрид/алкилвиниловый эфир и их смесей,

причем композиция получена смешением водного раствора, содержащего кремнийсодержащий полимер, с ПАВом и маслом, чтобы получить эмульсионную композицию "вода-в-масле".

5. Композиция по п.4, где R независимо выбран из группы, состоящей из  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

6. Композиция по п.4 или 5, где кремнийсодержащий полимер имеет средневесовой молекулярный вес 1000 или выше.

7. Способ флокуляции, включающий смешение полимерного флокулянта, предоставляемого эмульсионной композицией "вода-в-масле" по любому из пп.4-6, с технологическим потоком в процессе получения глинозема, причем флокулирующий полимер смешивается в количестве, эффективном, чтобы вызвать флокуляцию по меньшей мере части взвешенных в нем твердых частиц, причем взвешенные частицы выбраны из группы, состоящей из красного шлама, алюмосиликатов натрия, силикатов кальция, алюмосиликатов кальция, оксидов титана и их смесей.

8. Способ по п.7, в котором флокулирующий полимер смешивается с технологическим потоком в количестве от 0,1 до 500 частей на миллион.

9. Способ по п.7 или 8, в котором технологический поток содержит взвешенный красный шлам.

10. Способ по любому из пп.7-9, в котором способ получения глинозема является способом Байера.

11. Способ по любому из пп.7-9, в котором способ получения глинозема является способом спекания.

12. Эмульсионная композиция "вода-в-масле", содержащая кремнийсодержащий полимер, у которого по меньшей мере 8% мономерных звеньев содержат группу  $-\text{Si}(\text{OR})_3$ , где R независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила,  $\text{C}_{7-20}$ аралкила, иона металла группы I, иона металла группы II и  $\text{NR}'_4^+$ , где R' независимо выбран из группы, состоящей из водорода,  $\text{C}_{1-20}$ алкила,  $\text{C}_{2-20}$ алкенила,  $\text{C}_{6-12}$ арила и  $\text{C}_{7-20}$ аралкила; и причем R и R' являются незамещенными или замещены гидроксигруппой,

причем кремнийсодержащий полимер выбран из группы, состоящей из кремнийсодержащего полиэтиленimina, сополимера акриловой кислоты и триэтоксисилилпропилакриламида, кремнийсодержащего полисахарида, кремнийсодержащего сополимера стирол/малеиновый ангидрид, кремнийсодержащего сополимера малеиновый ангидрид/алкилвиниловый эфир и их смесей.

13. Композиция по п.12, где R независимо выбран из группы, состоящей из  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

