



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215062

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/40

(22) Přihlášeno 07 11 78
(21) (PV 3957-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 08 11 77
(MA-2924) Maďarská lidová republika
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu

CSANDA FERENC ing., CZERNY GYÖZÖ ing., NAGY GÁBOR dr.,
SZÉKELY TAMÁS dr., BUDAPEŠT (MLR)

(73) Majitel patentu

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA TERMÉSZETTUDOMÁNYI a
FÖLDMÉRŐ ÉS TALAJVIZSGÁLÓ VÁLLALAT, BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob stabilizace vodného gelotvorného systému

1

Vynález se týká nového způsobu stabilizace vodných roztoků použitých při přípravě hydrofilních polymerních gelů.

Je známo, že vodné systémy obsahující ve vodě rozpustné akrylové monomery tvořící gel, methylen-bis-akrylamid a/nebo mono- nebo bivalentní aldehydy jako síťovadlo a s výhodou obsahující též jeden nebo více ve vodě rozpustných polymerů pro řízení viskozity roztoku a/nebo modifikaci struktury gelu mohou být převedeny za účinku redox katalytického systému na polymerní gely vhodné pro zhotovení drobných materiálů a/nebo pro odlévání pevných výrobků.

Tyto systémy tvoří pevný gel a tím roste pevnost a neprostupnost pro vodu použitých složek (maďarský patent č. 158 538, US patenty č. 2 801 983, 2 801 984, 2 856 380). Podle uvedené literatury může být použit redox katalytický systém obsahující alkalický kov nebo persíran amonný jako oxidační složku spolu se sloučeninou mědi (I), železa (II) nebo cínu (II) maďarský patent č. 158 538 a US patent č. 2 856 380), diethylentriamin, tetraethylen-pentamin, triethanolamin, dimethylaminoacetonitril, sirnat an alkalického kovu (US patent č. 2 801 983 a 2 801 984), dimethylaminopropionitril, siřičitan alkalického kovu (maďarský patent č. 158 538 a US patenty č. 2 801 983 a 2 801 984), nebo azo-bis-isobutyronitril (maďarský patent č. 158 538) jako redukční složku. Za účinku známých katalytických systémů se tvoří okamžitě stálý a pevný gel (za 1 minutu nebo méně, jak je popsáno v příkladech citovaného maďarského patentu) z vodných roztoků se shora uvedenými složkami.

Je také známo, že mnoho podzemních kanálových systémů vyrobených z prefabrikovaných trubek nemá žádanou nepropustnost částečně pro nevhodnou kvalitu potrubí a částečně pro nedostatky v nepropustnosti u trubkových spojů nebo pro škody vzniklé v kanálu působením stárnutí, dopravy atd. Pro vady ve stavební technologii jsou někdy dokonce kanály stavěné na staveništi nevhodné. Kanály s vnitřně přístupnými průchody, stavěné v dřívějších letech z cihel nebo kamenů uložených do vápenné malty, mají také některé nedostatky.

Zejména za převládajících nepříznivých podmínek se vápenná malta relativně rychle porušuje, za stěnou kanálu se tvoří dutiny způsobující prosakování vody, čímž se kanál zatopí nebo přeruší.

Nepropustnost kanálů často způsobuje vážné hygienické problémy a končí mimořádnými výdaji, přerušením potrubí, vadami v dláždění, vytékáním pády, vadami v budovách, přetížením v kanalizačních čisticích a čerpacích stanicích atd. Kromě toho unikání odpadu z takových kanálů znečišťuje vodu v půdě a spodní vodu, což způsobuje vážné problémy znečišťování okolí.

Vadné a poškozené inženýrské stavby, nádrže, bazény, tunely apod. vyrobené z prefabrikovaných výrobků nebo stavěné na staveništi způsobují podobné problémy.

Vysoký polymerační stupeň známých kompozic tvořících hydrofilní polymerní gely je nevýhodný, jestliže se použije ke zvýšení pevnosti a nepropustnosti drobných materiálů (jako je půda, cement atd.) nebo pevných výrobků (jako jsou inženýrské stavby, síť kanálů skalnaté podklady jezdů apod.). V těchto případech se musí kvůli vysokému stupni polymerace reakční roztok připravit na místě a musí se bezprostředně spojit s ošetřovanými výrobky a tvorba gelu v používaném zařízení se musí provádět opatrně, protože jinak se zařízení ucpe a stane se nepoužitelným. Vezme-li se v úvahu, že v obvyklých procesech nemůže být ucpávání zařízení vyloučeno s požadovanou jistotou, je nutné zpomalit tvorbu gelu, tj. stabilizovat reakční roztok.

Podle maďarského patentu č. 158 538 se ke zpomalení tvorby gelu navrhuje použít železitě sole, s výhodou ferrikyanid draselný. Údaje uvedené v příkladu 4 citovaného patentu ukazují, že tvorba gelu probíhá za relativně krátkou dobu rovněž v přítomnosti tohoto retardačního prostředku, který zabezpečuje pouze, že se pevný gel netvoří bezprostředně po smísení složek. Vodné gelotvorné systémy, které drží své kapalně stavy libovolnou dobu při skladování, ale mohou rychle tvořit gel, když jsou přivedeny do styku s ošetřovanými výrobky, nemohou být připraveny za použití ferrikyanidu draselného.

Cílem vynálezu je odstranit shora uvedené nevýhody připravením vodných roztoků, použitelných v přípravě hydrofilních polymerních gelů, které udrží svůj kapalně stav při skladování libovolnou dobu.

Dále je cílem vynálezu nalézt způsob, který umožní tvorbu stálého a pevného gelu ze stabilizovaných vodných roztoků, jsou-li přivedeny do styku s opravovanými výrobky, po dobu a způsobem, které jsou řízeny přesně podle stávajících požadavků.

Bylo nalezeno, že přidá-li se oxidačně redukční katalytický systém obsahující známý persíran alkalického kovu nebo persíran amonný jako oxidační složku spolu s aminovou sloučeninou jako redukční složkou do vodného roztoku známých složek, obsahujícího ve vodě rozpustný akrylový monomer jako gelotvornou složku, methylen-bis-akrylamid a/nebo mono- nebo bivalentní aldehyd jako síťovadlo a s výhodou obsahujícího ve vodě rozpustný polymer pro úpravu viskozity roztoku a/nebo modifikaci struktury gelu, může být kapalně stav výsledného systému tvořícího gel udržován jakoukoliv libovolnou dobu, jestliže se nasytí molekulárním kyslíkem.

Aminové sloučeniny použitelné jako redukční složky podle vynálezu jsou s výhodou tyto: trialkylaminy, trialkylendiaminy, dialkylentriaminy, tetraalkylenpentaminy, trialkanolaminy, dialkylaminoacetonitrily, dialkylaminopropionitrily, N,N-dialkylalkanoaminy, tetraalkylbutandiaminy, tetraalkylguanidiny, N-alkylmorpholiny, N,N-dialkylpiperaziny, N,N-dialkylcyklohexylaminy, N,N-dialkylbenzylaminy, N,N-dialkylfenethylaminy, dialkylaminopyridiny, a bis(2-dialkylaminoethyl)ethery. "Alkyl" a "alkanol" ve shora uvedených sloučeninách může obsahovat 1 až 3 atomy uhlíku.

Jako redukční složky se s výhodou používají tyto aminosloučeniny: triethylamin, triethylendiamin, N,N-dimethylethanolamin, N-methylmorfolin, N,N-dimethylbenzylamin, N,N-dimethylfenethylamin, a dimethylaminopyridin. Z těchto naposled uvedených sloučenin je nejvíce výhodný triethylendiamin.

Sycení gelotvorného systému kyslíkem může být zabezpečeno plynulým uváděním kyslíku do nebo plyné směsi obsahující kyslík (s výhodou vzduch) do kapaliny. Podle našich zkušeností udržují tyto systémy svůj kapalný stav dokud jsou syceny kyslíkem a potom rychle gelovatí a tvoří stálý a pevný gel, když se sycení zastaví.

Vynález se tedy týká způsobu stabilizace vodného gelotvorného systému obsahujícího jeden nebo více ve vodě rozpustných akrylových monomerů jako gelační činidlo, methylen-bis-akrylamid a/nebo jeden nebo několik mono- nebo bivalentních aldehydů jako síťovadlo, oxidačně redukční katalytický systém obsahující persíran alkalického kovu a/nebo persíran amonný jako oxidační složku spolu s jednou nebo několika aminosloučeninami jako redukční složkou, dále s výhodou jeden nebo více ve vodě rozpustných polymerů k úpravě viskozity roztoku a/nebo modifikaci struktury gelu. Systém se podle vynálezu stabilizuje sycením molekulárním kyslíkem.

Vodný gelotvorný systém obsahuje oxidačně-redukční katalytický systém (sestavující z persíranu alkalického kovu a/nebo persíranu amonného jako oxidační složky a aminosloučeniny jako redukční složky) obvykle v množství 0,5 až 5 %. Poměr oxidačních a redukčních složek může být shodný se známými obvyklými poměry.

Jako ve vodě rozpustných gelotvorných akrylových monomerů může být použito sloučenin, které jsou obecně používány pro přípravu takových gelů. Z těchto sloučenin byly zjištěny jako výhodné zejména tyto: akrylamid, methakrylamid, a jejich N-methylol a N-oxoderiváty, kyselina akrylová, kyselina methakrylová, a jejich ve vodě rozpustné soli, dále směsi uvedených akrylových monomerů.

Jako síťovadla mohou být použity methylen-bis-akrylamid a/nebo jeden nebo více mono- nebo bivalentních aldehydů, jako je formaldehyd, acetaldehyd, aldehyd glutarový. Vodný gelotvorný systém obsahuje akrylový monomer a síťovadlo obvykle v množství 5 až 50 % hmotnostních, s výhodou v množství 10 až 30 % hmotnostních.

Je-li to žádoucí, může se k vodnému gelotvornému systému také přidat jeden nebo více ve vodě rozpustných polymerů, aby se upravila viskozita roztoku a/nebo modifikovala struktura výsledného gelu. Tyto ve vodě rozpustné polymery jsou známé látky obecně používané pro podobné účely. Z těchto ve vodě rozpustných polymerů se s výhodou používá polyakrylamid, hydrolyzované polyakrylamidy, kyseliny polyakrylové nebo soli polyakrylových kyselin, které reakcemi přenosu řetězce jsou zabudovány do makromolekul tvořených z gelotvorných monomerů. Tímto způsobem může být účinně řízena struktura gelu, jakož i mechanické a bobtnací vlastnosti výsledného gelu. Podle žádané viskozity a vlastností gelu může vodný gelotvorný systém obsahovat 0 až 5 % jednoho nebo více ve vodě rozpustných polymerů.

Stabilizovaný vodný gelotvorný systém připravený podle vynálezu drží svůj kapalný stav, dokud se provádí nasycování roztoku kyslíkem. Aby se vyvarovalo lokálnímu tvoření gelu, musí se kyslík v roztoku rozdělovat stejnoměrně. Jestliže se plyný kyslík nebo plyná směs obsahující kyslík (jako je vzduch) uvádí plynule do roztoku, může být stejnoměrné rozdělení snadno zabezpečeno vhodným tvarem a umístěním přívodní trubky pro plyn a řízením velikosti a množství plyných bublin. Je-li toho třeba, může být systém míchán.

Vodnými gelotvornými roztoky stabilizovanými způsobem podle vynálezu je možno zlepšit pevnost a nepropustnost drobných materiálů a/nebo pevných předmětů. Stabilizovaný vodný gelotvorný roztok se uvádí do nebo na upravované předměty (jako je půda, inženýrské stavby) například kanály nebo nádrže na kapaliny, pevné plochy pro vytvoření vodotěsných vrstev,

vrstvy hornin atd. nebo do jejich okolí, a ve vhodnou dobu se sycení kyslíkem přeruší. Roztok v krátkém čase po přerušení sycení kyslíkem gelovatí a tvoří stálý, pevný gel s velmi dobrou nepropustností.

Vynález je dále blíže objasněn na příkladu provedení, který však vynález nikterak neomezuje.

P ř í k l a d

Gelotvorný roztok se připraví ze 7 g vody, 3 g akrylamidu 0,03 g methylen-bis-akrylamidu, 0,1 g triethylendiamidu a 0,1 g persíranu amonného.

Když se tento roztok po navážení složek a jejich smísení za rychlého míchání naplní do sklenice a ponechá stát, tvoří se za 16 minut pevný gel. Jestliže se stejný roztok vlije do promývací lahve na plyny a nechá se probublávat vzduchem, roztok zůstane v kapalném stavu libovolnou dobu. Když se uvádění vzduchu za 1 hodinu zastaví, roztok gelovatí za 16 až 18 minut. Zastaví-li se uvádění vzduchu za 8 hodin, gelování proběhne za kolem 100 minut následkem rozkladu persíranu amonného.

Jestliže se však do směsi k upravení koncentrace persíranu amonného na iniciační hodnotu přidá další persíran amonný buď plynule, nebo když bylo zavádění vzduchu zastaveno, probíhá tvorba gelu opět za 16 až 18 minut. Probublává-li vzduch roztokem 24 hodin nebo déle, netvoří se po zastavení přívodu vzduchu žádný gel následkem úplného rozkladu persíranu amonného. Jestliže se však koncentrace persíranu amonného plynule udržuje na iniciační hodnotě, nebo se přidá po zastavení přívodu vzduchu, tvoří se gel zase za 16 až 18 minut. Ve všech případech se získá pevný, stálý gel.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob stabilizace vodného gelotvorného systému obsahujícího jeden nebo více ve vodě rozpustných akrylových monomerů jako gelační činidlo, methylen-bis-akrylamid a/nebo jeden nebo více mono- nebo bivalentních aldehydů jako síťovadlo, oxidačně redukční katalytický systém, obsahující persíran alkalického kovu a/nebo persíran amonný jako oxidační složku spolu s jednou nebo několika aminosloučeninami jako redukční složkou, dále s výhodou jeden nebo více ve vodě rozpustných polymerů k úpravě viskozity roztoku a/nebo modifikaci struktury gelu, vyznačený tím, že se gelotvorný systém nasycuje molekulárním kyslíkem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nasycování provádí plynným kyslíkem nebo plynnou směsí obsahující kyslík, s výhodou vzduchem.